

Trabajo Fin de Grado

Materiales para Producción de Hidrógeno mediante Energía Solar

Modesto González Rodríguez

Tutores: Pedro F. Núñez Coello

Vicente D. Rodríguez Armas

Selene Díaz González

Dr. D. **Pedro Felipe Núñez Coello**, Catedrático de Universidad adscrito al Departamento de Química de la Universidad de La Laguna,

Dr. D. **Vicente Daniel Rodríguez Armas**, Catedrático de Universidad adscrito al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de La Laguna,

Y,

Dña. **Selene Díaz González**, Doctorando en Química adscrita al Departamento de Química de la Universidad de La Laguna,

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada:

“Materiales para la Producción de Hidrógeno mediante Energía Solar”

Ha sido realizada bajo su dirección por **Modesto González Rodríguez**, alumno de Grado en Química.

Y, para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente y a los efectos oportunos firman la presente en La Laguna a 16 de septiembre de 2019

Fdo: **Pedro F. Núñez Coello**

Fdo: **Vicente D. Rodríguez Armas**

Fdo: **Selene Díaz González**

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a **Pedro F. Núñez Coello** y a **Vicente D. Rodríguez Armas** la oportunidad que se me ha dado para realizar este trabajo bajo su dirección. Las continuas aclaraciones y explicaciones me han servido para reforzar conceptos, además de la orientación proporcionada, que me ha servido para iniciarme en el mundo de la investigación. Agradecer la financiación económica del proyecto MAT2016-80933 otorgado por MINECO

También me gustaría agradecer a **Selene Díaz González** la compañía y la ayuda recibida durante toda la realización de este trabajo.

Agradecer a los técnicos de laboratorio, en especial a **Luis Hernández González**, por su apoyo y predisposición a la hora de resolver los inconvenientes que surgen a diario.

Gracias a todos aquellos profesores que saben despertar el interés y captar la atención de los alumnos, porque gracias a ellos y a su forma de impartir docencia, el aprendizaje resulta mucho más fácil. Gracias a **Juan Carlos Ruiz Morales** por despertar mi interés hacia las energías renovables y los nuevos materiales.

Gracias en general a toda mi familia, en especial a mis primos que me han servido de apoyo y distracción en los momentos difíciles.

Gracias también a quien me ayudó a comenzar esta aventura y adentrarme en el mundo de la Química.

Sábado 14 de Septiembre de 2019

ÍNDICE

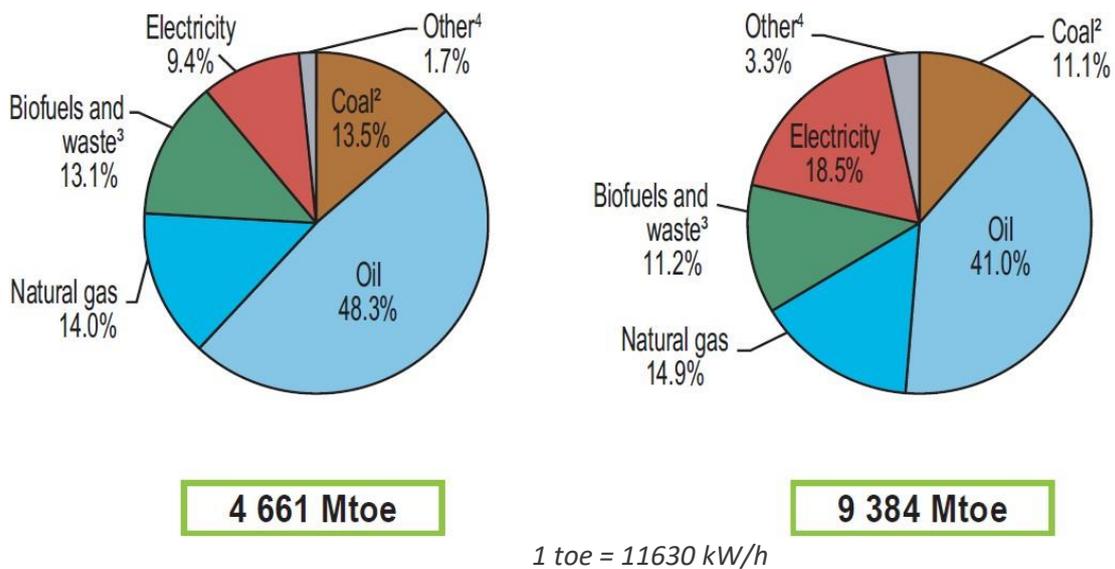
RESUMEN	5
INTRODUCCIÓN	6
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	8
Water Splitting fotocatalítico	12
Agentes de sacrificio.....	16
OBJETIVOS	18
INSTRUMENTACIÓN	19
Software	24
MÉTODOS PREPARATIVOS	25
Síntesis solvotermal asistida por microondas.....	25
Síntesis por reflujo.....	26
Método cerámico	27
Síntesis por liofilización	27
Técnica de “ <i>decorating</i> ”.....	28
CARACTERIZACIÓN	29
Difracción de rayos X.....	29
Determinación de Band Gap a partir de espectroscopía de reflectancia difusa.	32
Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	33
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	34
Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	35
Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-DTA).....	36
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	37
Síntesis de g-C ₃ N ₄	38
Síntesis de CdS	38
Síntesis de g-C ₃ N ₄ /CdS mediante “ <i>decorating</i> ”.....	39
Síntesis de La ₂ Mo ₂ O ₉	39
Síntesis de Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	41
Medida de fotocatalisis	42
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
CONCLUSIONES	60
BIBLIOGRAFÍA	62
ANEXO I	69
ANEXO II	71
ANEXO III	73
ANEXO IV	75

RESUMEN

El presente Trabajo de Fin de Grado se centra en el estudio de fotocatalizadores orientados a la producción de hidrógeno usando radiación solar como fuente de energía. Se han sintetizado y caracterizado catalizadores basados en sulfuro de cadmio (CdS) y nitruro de carbono con estructura gráfica (g-C₃N₄). Una vez producidos, los catalizadores han sido caracterizados mediante DRX, SEM, TEM, TG-ATD y ensayada su producción de hidrógeno por fotocátalisis. Así mismo, se trabajó en la adición de cocatalizadores como La₂Mo₂O₉ y Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} no habiéndose encontrado referencias previas de estos compuestos utilizados para tal fin. Exceptuando el catalizador g-C₃N₄ puro, el resto de los catalizadores superan la producción de hidrógeno generada por TiO₂, siendo este uno de los catalizadores más ampliamente estudiados que además se usa como referencia.

INTRODUCCIÓN

El final del siglo XX y principios del XXI ha estado marcado por la crisis medioambiental y de combustible [1], entre otros problemas económico-políticos. El crecimiento de la población mundial y el estilo de vida adoptado en la actualidad ha incrementado considerablemente la demanda energética mundial [2]. Gran parte de dicha demanda (Figura 1) se satisface mediante combustibles fósiles [3].



²La turba y pizarra bituminosa forman agregados con el carbón
³Los datos de biofuel y el consumo final de residuos se han estimado para varios países
³Incluye energías geotermal y termosolar

Fig 1. Datos de consumo de combustible en el año 1973 (izq) y 2015 (der).

Se espera que en 2050 el consumo energético mundial sea de 20.000 Mtoe como mínimo [4] (toe: tonnes of oil equivalent = 11630 kW/h) Es bien sabido que el uso de combustibles fósiles genera gases de efecto invernadero [5], tales como CO₂ [6], CH₄ o compuestos fluorados. En 1998, la Unión Europea y algunos países industrializados como EEUU o Rusia, llegaron a un acuerdo para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero [7]; la reducción debía de ser de al menos el 5% respecto a las emisiones de 1990. Desde entonces, las energías renovables se han postulado como una de las alternativas para cumplir con el acuerdo de frenar el cambio climático [8-9].

Existen dos tipos principales de fuentes de energía [10]:

Las primarias: son aquellas fuentes de energía que podemos aprovechar directamente. Dentro de este grupo se encuentran el sol, el viento, el carbón, etc

Las secundarias: son todo tipo de fuentes de energía que necesitan de una transformación para poder obtener energía aprovechable de ellas. Se consideran este tipo de fuente el petróleo, la energía eléctrica, etc

Las fuentes de energía que más interesan para cumplir el objetivo de reducir las emisiones son del tipo renovable, es decir, se regeneran al menos a la misma velocidad de lo que son consumidas; en algunos casos como la energía solar, pueden considerarse inagotables. Normalmente, las fuentes de energía renovable son también consideradas limpias, ya que la contaminación producida es muy baja (impacto visual de las instalaciones o contaminación auditiva) y además, no contribuyen al calentamiento global. Dentro del conjunto de energías limpias y renovables podemos encontrar [11]:

- Eólica: es una de las formas de obtención de energía eléctrica renovable más utilizadas, desarrolladas y que mejores resultados proporciona. Su implantación requiere de grandes extensiones de terreno, genera impacto visual y su uso está restringido a zonas no urbanas.
- Hidroeléctricas: aprovechan la energía cinética de grandes masas de agua para mover una turbina y generar corriente eléctrica. Es necesario construir una presa y normalmente se ven afectados el cauce de ríos. Genera impacto ecológico.
- Marinas: son un conjunto de tecnologías que aprovechan las características de los océanos. Entre ellas se encuentran la mareomotriz, la de las olas, la diferencia térmica entre la superficie y cierta profundidad.
- Solar fotovoltaica: Con este tipo de sistemas se convierte la energía solar directamente en energía eléctrica. El coste de producción ha ido disminuyendo y actualmente puede ser competitiva con otro tipo de fuentes de energía. El sistema lleva acoplado baterías por lo que su uso queda limitado a la capacidad y características de éstas.

- Hidrógeno: el hidrógeno puede ser usado como combustible tanto en procesos térmicos (que se basan en métodos de combustión) como en procesos eléctricos a través de las pilas de combustible. No genera gases de efecto invernadero.

Como se ha visto, es necesario el desarrollo de alguna fuente de energía que proporcione recursos que sean almacenables, limpios, continuos y renovables. Una de las fuentes de energía mejor posicionadas es la que emplea hidrógeno como combustible. El hidrógeno se puede obtener fácilmente por varios métodos, pero si su obtención se realiza con ayuda de la energía solar, se puede llegar a producir energía 100% renovable [12-13]. Si se tiene en cuenta la energía que llega a la superficie terrestre procedente del sol, bastaría con media hora de exposición para satisfacer la demanda energética total anual [14]. Sin embargo, la luz solar es una fuente de energía intermitente; está limitada a la cantidad de radiación que llega a la superficie terrestre, por lo que el clima, la situación geográfica o las estaciones son fenómenos que deben tenerse en cuenta a la hora de diseñar un sistema que utilice este tipo de fuente [15-16]. Otros de los defectos que presenta la energía solar es la baja densidad energética por unidad de superficie [17].

Aunque la obtención de hidrógeno mediante energía solar presenta una serie de inconvenientes, es un claro candidato para satisfacer parte de la demanda energética mundial, ya que su uso no genera gases de efecto invernadero, su obtención es relativamente sencilla y posee un alto valor energético [12].

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

El hidrógeno es un elemento químico, que en condiciones de presión y temperatura ambiente se encuentra en forma diatómica formando el gas dihidrógeno H_2 . Su peso atómico es de 1,00797 g/mol y cuando se presenta en forma molecular es inflamable, incoloro, inodoro, no metálico e insoluble en agua [18].

Es el elemento químico más abundante en el universo visible, constituyendo aproximadamente el 75% de éste [19]. Aunque el porcentaje de hidrógeno molecular del universo es alto, en la Tierra su presencia es bastante baja, entorno a 1ppm en volumen, siendo el decimoquinto elemento más abundante en nuestro planeta [20]. Debido a su bajo peso molecular, siente poca atracción por la gravedad terrestre, por

el contrario, los gases más pesados se encuentran más atraídos por el campo gravitatorio de la Tierra, desplazando al hidrógeno molecular hacia la capa más externa de la atmósfera. No obstante, el hidrógeno atómico forma parte de muchos compuestos químicos presentes en la Tierra y que son esenciales para la vida, tales como el agua o las proteínas [21].

Otra característica derivada de su bajo peso molecular es el volumen que ocupa. Si tenemos en cuenta la ecuación de los gases ideales [22]:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Donde P es la presión y es igual a 1 atm, V es el volumen en unidades de litros, n es el número de moles (1 mol de H₂ es igual a 2,01594 gramos), R es la constante de los gases ideales que tiene el valor de $0,08205746 \cdot \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, y T es el valor de la temperatura en grados Kelvin.

Para 2 gramos de H₂ se obtiene la expresión:

$$V = 24,04 \text{ [L]} = \frac{1 \cdot 0,08205 \cdot 293,15}{1} \quad (2)$$

Esto quiere decir que, dos gramos de Hidrógeno a 20°C ocupan un volumen de 24 litros aproximadamente. Si el hidrógeno se usara como combustible, harían falta grandes recipientes para transportar pequeñas cantidades de gas (en lo que respecta a número de moles). Por ejemplo, en el caso de un coche Mercedes Clase B F cell, tiene un consumo a los 100 km recorridos de aproximadamente 1 kg de hidrógeno. Una de las soluciones es licuar el gas y almacenarlo en estado líquido. Para ello es necesario enfriarlo hasta 20,28 K [23], o en su defecto, aplicarle una presión de 12,8 atm e introducirlo y conservarlo en un recipiente a esa temperatura o presión. Debido a las características de las moléculas de hidrógeno, éste es capaz de difundir a través del recipiente y puede formar una atmosfera rica en H₂, aumentando el riesgo de explosión en las proximidades del contenedor (una mezcla al 4% en volumen de H₂ en aire es inflamable [24]). El costo de mantener el hidrógeno a esa temperatura y los posibles riesgos que conlleva almacenar hidrógeno líquido, hacen que la generación in situ sea una de las técnicas más apropiadas.

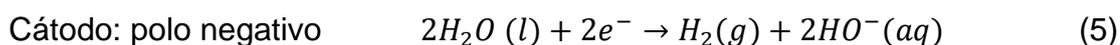
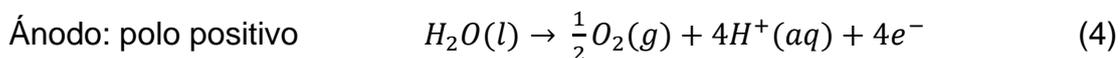
Existen numerosas formas de obtener hidrógeno [25]:

1. **Reformado de hidrocarburos:** Una de las principales técnicas de obtención de hidrógeno es el tratamiento de metano con agua a altas temperaturas y presiones. El gas natural (que contiene fundamentalmente metano) reacciona con vapor de agua en presencia de un catalizador de níquel según la siguiente reacción:



Debido a las impurezas presentes en el gas natural, tales como azufre, arsénico o hidrocarburos de cadena carbonada mayores a una unidad; es necesario un proceso de refinamiento previo que purifique el gas de entrada o que lo transforme. Si la purificación no se llevara a cabo previamente, la actividad catalítica disminuye de manera más rápida, además de que el hidrógeno obtenido tendría que ser refinado en una etapa posterior. Existen tratamientos multietapa en los que se incluyen procesos de adsorción/desorción que dan lugar a hidrógeno de 99,99% de pureza.

2. **Electrólisis del agua:** En 1800 los químicos William Nicholson y Anthony Carlisle utilizaron corriente eléctrica para descomponer el agua, dando lugar a hidrógeno y oxígeno molecular. Anteriormente, Jan Rudolph Deiman y Adriaan Paets realizaron una descarga eléctrica sobre agua, pero no fueron capaces de interpretar el fenómeno que habían producido [26]. La técnica consiste en introducir dos electrodos (ánodo y cátodo) en agua, a la que previamente se le ha añadido una sal con el objetivo de aumentar la conductividad eléctrica y se hace pasar corriente continua a través del sistema. Las reacciones principales que tienen lugar son:



Como se observa, se genera oxígeno e hidrógeno gaseosos. Cada uno de los gases se generan sobre la superficie del electrodo. Los gases generados no son de alta pureza por lo que es necesario un proceso de purificación posterior. Además, es necesario que la diferencia de potencial entre electrodos sea como

mínimo de 1,23V [27] (solo contribuye el potencial de reducción del oxígeno, debido a que la reacción real de reducción que tiene lugar es $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ que por definición se le asigna el valor 0,00V). Para que sea aprovechable industrialmente, se debe aplicar un sobrevoltaje, lo que incrementa considerablemente el coste. El proceso se ha optimizado produciendo la electrolisis del agua en fase vapor y con temperaturas de 1500K lo que reduce el gasto energético (para producir la electrolisis se debe vencer la fuerza electromotriz de la celda, y ésta decrece al aumentar la temperatura), aun así, sigue siendo una alternativa más cara que la producción de hidrógeno mediante tratamiento de hidrocarburos.

3. **Procesos térmicos:** La producción de hidrógeno también puede realizarse a partir de una fuente de calor renovable. En este tipo de procesos se lleva a cabo la descomposición de un sulfato metálico dando lugar al óxido metálico, además de SO_2 y O_2 . En una segunda etapa, el óxido metálico se calienta en presencia de agua y SO_2 y se vuelve a generar el sulfato metálico, además de hidrógeno molecular. Este tipo de procesos presentan un alto rendimiento (aproximadamente del 85%) y no generan CO_2 .

4. **Reformado de etanol y azúcares:** El hidrógeno también puede ser transportado a través de precursores como el etanol o los azúcares de bajo peso molecular. Para obtener hidrógeno es necesario llevar el precursor a estado líquido o hacerlo reaccionar en presencia de vapor de agua; en ambos casos es necesario el uso de un catalizador para llevar a cabo la reacción. El principal problema que plantea este tipo de obtención de hidrógeno es la facilidad con la que los catalizadores sufren desactivación por deposición de carbono, por lo que dificulta su utilización a nivel industrial.

5. **Procesos biológicos:** El hidrógeno también es producido mediante procesos biológicos, como los que tienen lugar en el alga verde *Scenedesmus* [27]. Esta alga es capaz de descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno molecular,

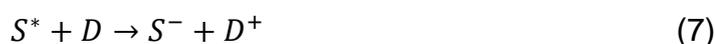
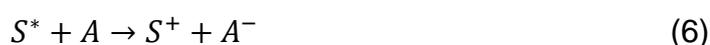
tanto en presencia, como en ausencia de luz. Algunas cianobacterias como la *Spirulina* [28] también presentan actividad en cuanto a la generación de hidrógeno. Si bien es cierto que los sistemas biológicos pueden generar este tipo de gas, la eficiencia de conversión de energía solar en energía eléctrica mediante hidrógeno procedente de esta fuente es de un 7%.

- 6. Procesos fotoquímicos:** En 1972, Honda y Fujishima [29] informaron que el agua podía dividirse en sus átomos elementales sobre un electrodo de TiO₂ mediante la técnica de water splitting [30]. Esta técnica consiste en romper las moléculas de agua en oxígeno e hidrógeno molecular utilizando la radiación UV y/o visible.

Water Splitting fotocatalítico

Por sus siglas en inglés “*water*”, agua y “*Splitting*” división, es una técnica que se basa en la ruptura de agua en sus componentes, es decir, la transformación de agua en hidrógeno y oxígeno. Este término va asociado a cualquier técnica que tenga como objetivo la obtención de hidrógeno u oxígeno a partir del agua. En este apartado describiremos los aspectos fundamentales de la técnica water splitting utilizando luz solar como fuente de energía.

La conversión de energía solar en producción de hidrógeno se realiza a través de procesos redox que ocurren entre el catalizador y la disolución en la que se halla inmerso. El proceso comienza con la absorción por parte del semiconductor, de un fotón; esta absorción provoca que un electrón situado en la banda de valencia promocione hacia la banda de conducción. Para que este fenómeno tenga lugar, la energía del fotón absorbido debe ser igual o superior al Band Gap que posea el semiconductor. El resultado de este fenómeno es un par electrón-hueco que se encuentra en el seno del semiconductor. Dependiendo de las especies (aceptora de electrones “A”, o dadora de electrones “D”) que se encuentre en disolución, pueden ocurrir dos fenómenos:



En el caso de la generación de hidrógeno el aceptor sería el protón H^+ que se encuentra en disolución, y que tras la reducción se enlazarían con otro átomo de hidrógeno y daría lugar a H_2 molecular. La especie dadora varía en función de si se utiliza agente de sacrificio o no. Puede darse el caso que las especies cargadas en disolución reaccionen y den lugar a las reacciones inversas de (6) y (7), pero estas reacciones son muy lentas, además de que existe un desplazamiento termodinámico hacia la formación de productos, ya que el hidrógeno generado se escapa del medio de reacción desplazando las reacciones en el sentido indicado.

Una de las condiciones importantes para que la generación de hidrógeno tenga lugar recae en el par electrón-hueco (e^-h^+). Estos deben migrar hacia la superficie del catalizador sin que den lugar a fenómenos de recombinación entre ambos (Figura 2). Los fenómenos de recombinación disminuyen la cantidad de electrones que llegan a la superficie del catalizador, por lo que disminuye su eficiencia [31]. El fenómeno de recombinación es una de las consecuencias de la tendencia que tienen los sistemas a disminuir los estados excitados, además el semiconductor puede disminuir la energía de dichos estados mediante fenómenos de conversión térmica (liberando calor) o con emisión de un fotón (dando lugar a fenómenos de fosforescencia). Una de las formas de disminuir la recombinación e^-h^+ es aplicar una diferencia de potencial entre diferentes partes del semiconductor; también se puede aplicar un “campo químico”, que no es más que la adición de una sal al medio de reacción. La diferencia de potencial entre el seno del catalizador y la superficie crea un campo eléctrico, que lleva asociada una dirección, por lo que al generarse el par e^-h^+ este puede separarse en función de dicho campo [32].

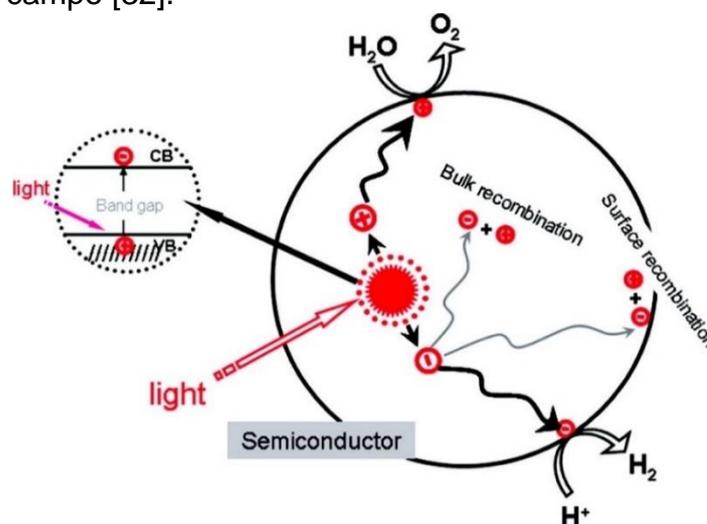


Fig 2. Imagen esquemática de un fotocatalizador

Para disminuir los posibles fenómenos de recombinación de los pares e^-h^+ , se lleva a cabo la adición de un cocatalizador (Figura 3), que no es más que una especie química (puede ser un metal pesado como platino o rodio; una fase altamente cristalina como sulfuro de molibdeno o cualquier sustancia o elemento) que localiza los electrones en la superficie y que favorece los fenómenos de separación de pares e^-h^+ .

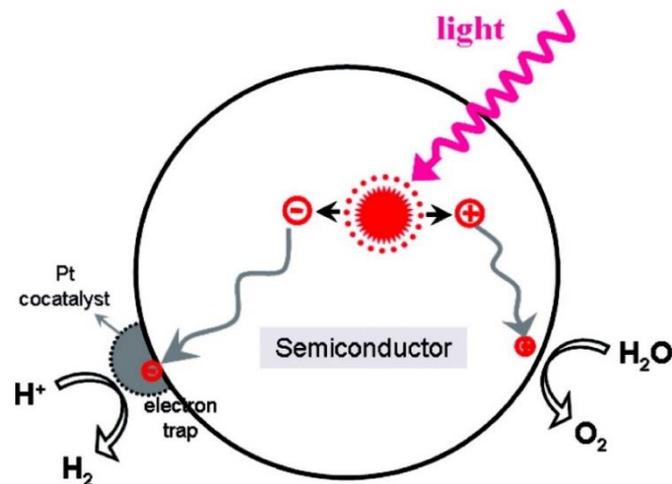


Fig 3. Esquema de un fotocatalizador con co-catalizador en la superficie

Puesto que en la superficie del semiconductor se producen las reacciones redox de interés, la mineralización del semiconductor es uno de los problemas para tener en cuenta a la hora de generar un catalizador eficiente. La mineralización, más conocido como foto-corrosión, conlleva una reducción de la superficie activa del catalizador, disminuyendo su eficiencia puesto que la actividad catalítica es proporcional a la superficie activa del catalizador.

Otro de los factores que influye de manera crucial es la cristalinidad del semiconductor; un semiconductor altamente cristalino favorece la separación de los pares, mientras que un semiconductor con demasiados defectos dificulta dicha separación, reduciendo también su eficiencia.

Ahora bien, para que el catalizador actúe debe tener un Band Gap superior a 1.23V (potencial necesario para que tenga lugar la rotura de la molécula de agua) (Figura 4). En el supuesto de la fotocatalisis, este valor de energía debe ser captado de la radiación solar, y corresponde a una longitud de onda de 1010 nm. Teniendo en cuenta el espectro solar (Tabla 1), el 70% de toda la radiación que nos llega es

superior en energía al valor mínimo necesario, por lo que, energéticamente, la técnica water splitting fotocatalítica es muy favorable [33].

Tabla 1. Distribución de la radiación electromagnética que llega a la superficie terrestre

Región	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)	Contribución total al espectro (%)
UV cercano	315-400	3,93-3,09	2,9
Azul	400-510	3,09-4,42	14,6
Verde/amarillo	510-610	2,42-2,03	16,0
Rojo	610-700	2,03-1,77	13,8
IR cercano	700-920	1,77-1,34	23,5
Infrarrojo	920- >1400	1,34- >0,88	29,4

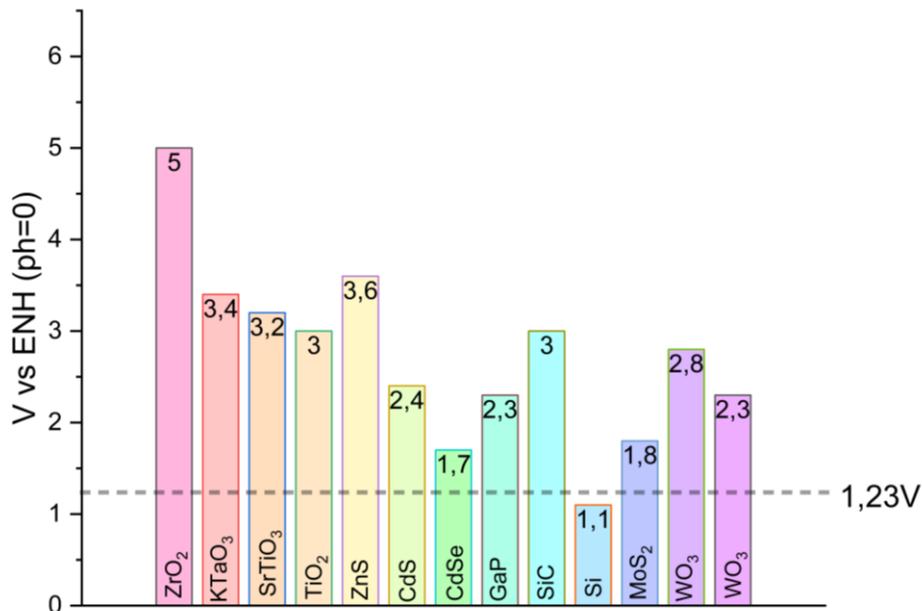


Fig 4. Energía de Band Gap para diferentes semiconductores

Agentes de sacrificio

Los agentes de sacrificio son especies químicas que se encuentran en disolución y que intervienen en los procesos de recombinación favoreciendo que los electrones fotogenerados no sufran procesos de recombinación con los huecos (Figura 5). Si introducimos en el medio de reacción un compuesto dador de electrones (por ejemplo, el anión S⁻²), los electrones se neutralizan con los huecos que llegan a la superficie, produciendo una recombinación e⁻h⁺, pero mantenido el electrón fotoexcitado [34]. El proceso contrario ocurre si añadimos al medio un aceptor de electrones, favoreciendo en este caso que los huecos se mantengan en la superficie.

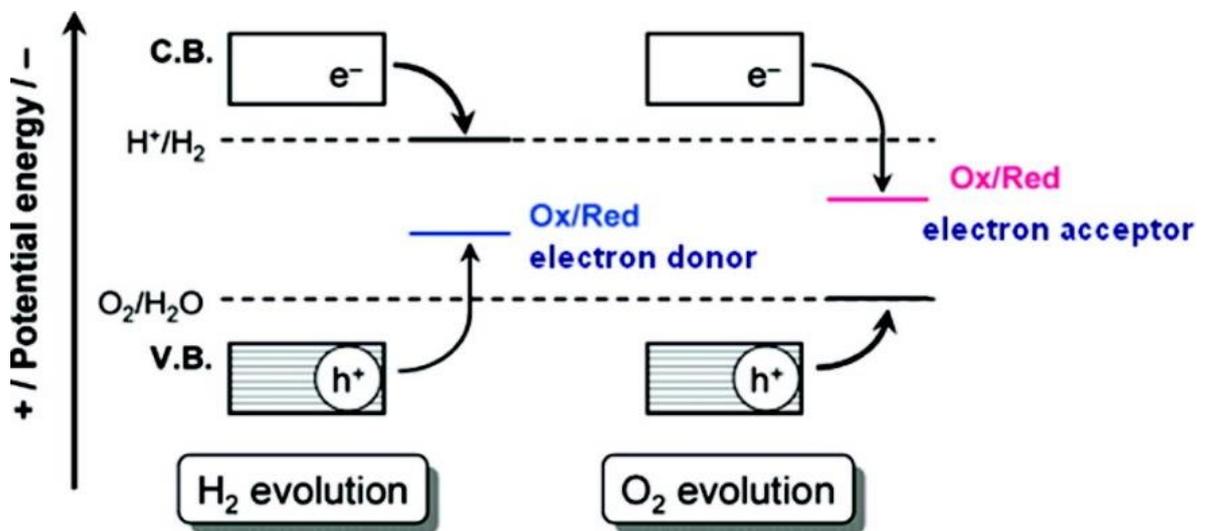
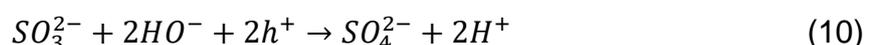
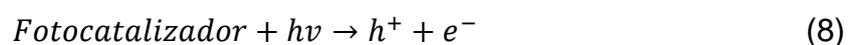


Fig 5. Diagrama de bandas para un semiconductor que muestra los posibles movimientos de electrones

Uno de los agentes de sacrificio más utilizados es el par Na₂S/Na₂SO₃. En este caso, tanto los iones S⁻², como los iones SO₃⁻² son dadores de electrones [35]. Sin embargo, cuando el S⁻² cede sus electrones, se convierte en polisulfuros del tipo S_n⁻², que presentan coloración amarilla, provocando una disminución de absorción de radiación por parte del fotocatalizador [36]. La adición de SO₃⁻² regenera los polisulfuros a iones S⁻² manteniendo la disolución incolora evitando así absorciones por especies no deseadas. Las reacciones que tienen lugar son [37]:





También se suele usar metanol (Figura 6), ácido sulfhídrico, iones metálicos como Fe^{2+} , glucosa (Figura 7) o ácido láctico (Figura 8) entre otros como agentes de sacrificio.

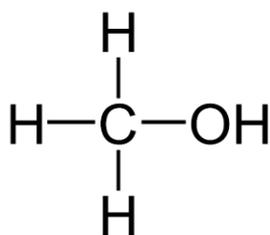


Fig 6. Molécula de metanol

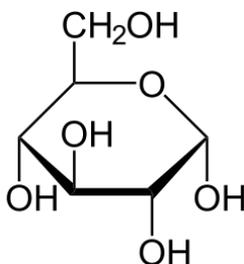


Fig 7. Molécula de glucosa

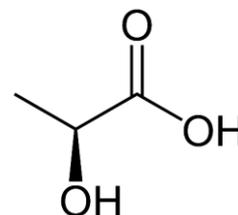


Fig 8. Ácido láctico

OBJETIVOS

La demanda energética mundial se ha disparado desde comienzos del siglo pasado. Actualmente la energía eléctrica proviene en sitios como Canarias, fundamentalmente de combustibles fósiles.

Por lo tanto, se hace necesaria la obtención de energía eléctrica mediante fuentes renovables evitando así problemas ambientales como el cambio climático, aumento del efecto invernadero o la lluvia ácida.

El objetivo principal de este trabajo es la obtención y caracterización de fotocatalizadores orientados a la producción de hidrógeno mediante radiación solar con el fin de desarrollar una forma de obtención de energía limpia, sostenible y respetuosa con el medio ambiente. El objetivo principal da lugar a los siguientes objetivos secundarios:

- Comparativa de diferentes métodos de síntesis
- Estudio de variables que afectan a la producción de hidrógeno.
- Desarrollo de nuevos materiales como potenciales cocatalizadores
- Puesta a punto de los equipos de medida
- Uso de diversas técnicas de caracterización de materiales semiconductores.

Por otra parte, desde el punto de vista de la formación académica y personal son también objetivos de este trabajo:

- Introducción a las técnicas de síntesis de materiales
- Introducción a las técnicas de caracterización de materiales
- Adquirir las metodologías orientadas al trabajo en investigación

INSTRUMENTACIÓN

Durante la fase experimental del presente trabajo se han utilizado diferentes equipos y herramientas. Las más importantes se detallan a continuación:

- **Horno:** un horno eléctrico diseñado para pruebas de laboratorio (Figura 9), capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1300°C. Tiene resistencias tubulares al aire hechas de Kanthal A1 y conexiones reforzadas [38]. Están conectados a controladores Eurotherm [39], que permiten programar ciclos de calentamiento, mantenimiento o enfriamiento del horno.



Fig 9. En la izquierda se muestra un horno marca Gallour y en la derecha su controlador

- **Estación microondas Milestone Ethos Touch Control:** El equipo utilizado en síntesis indicado para reacciones que necesiten aporte de energía en forma de calor y presión (síntesis solvotermal) (Figura 10). Con ayuda del controlador se pueden programar cualquier tipo de ciclo, controlando rampa de ascensión de temperatura, rampa de bajada, tiempo total y presión máxima, además permite observar los parámetros en tiempo real. En el interior del reactor se encuentra un termopar, así como de un sensor de que permite obtener valores precisos de temperatura y/o presión. El reactor consiste en un recipiente de teflón hidrófobo donde se coloca la muestra en disolución, que se cierra con una tapa del mismo material.



Fig 10. En la izquierda se muestra la estación microondas Milestone Ethos Touch Control y en la derecha un reactor (recipiente blanco) y el mecanismo de cierre (resto de componentes)

- **Equipo de fotocatalisis:** El equipo (Figura 11) ha sido diseñado y fabricado en la ULL. Consta de varios módulos independientes que trabajan de forma conjunta y permite obtener resultados reproducibles (en el Anexo I se muestran los detalles del conjunto).



Fig 11. Espectrómetro de masas (izq), sistema fotocatalítico (centro) y reactor (izq)

- **Espectrómetro de masas:** Se utilizó un espectrómetro de masas cuadrupolar modelo Omnistar de Pfeiffer Vacuum Co. (Aßlar, Germany) (Figura 12), es capaz de monitorizar gases con concentraciones inferiores a 10 ppb con rangos de masas disponible de 1 a 100 uma [40]. También puede medir de forma continua la señal en distintos canales para monitorizar simultáneamente la evolución temporal de distintos gases. Para su uso es necesario realizar una calibración (ver Anexo II).



Fig 12. Interior del espectrómetro de masas utilizado en el presente trabajo.

➤ **Sistema fotocatalítico:** está compuesto por:

1. **El reactor:** un matraz de borosilicato de doble pared (Figura 13), sellado con una tapa de teflón y un cierre de nylon. En la zona interna se produce la reacción fotocatalítica, mientras que en la zona intermedia se hace pasar una corriente de agua a temperatura controlada. La tapa que fue diseñada de modo que se puede conectar con varias tomas de entrada y salida de gases. En uno de sus laterales lleva acoplado un termopar en contacto directo con la disolución.

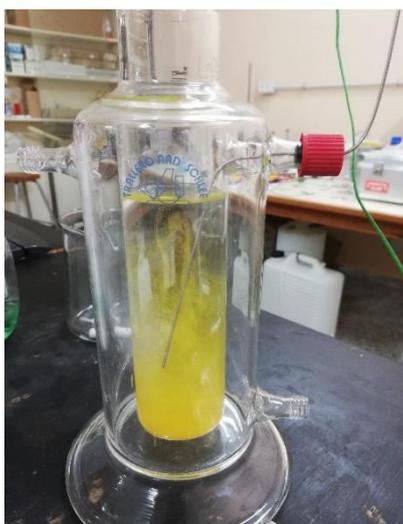


Fig 13. Reactor de borosilicato de doble pared instantes antes de comenzar el proceso de medida

2. Lámparas: el sistema está equipado con dos lámparas que se pueden intercambiar de forma independiente (Figura 14). La radiación visible se obtiene con una lámpara Leuci Classic Halógeno lineal, de 500W, y la radiación ultravioleta se obtiene con una lámpara Philips Hg, HPA Synergy de 300W.



Fig 14. Imagen de las lámparas Uv (izq) y visible (der)

3. Urna aisladora de radiación: tanto las lámparas como el reactor se encuentran dentro de una elipse cilíndrica de metal (Figura 15) que tiene como objetivo reflejar en las paredes toda la radiación producida en el foco 1 (lámpara) concentrándola en el foco 2.

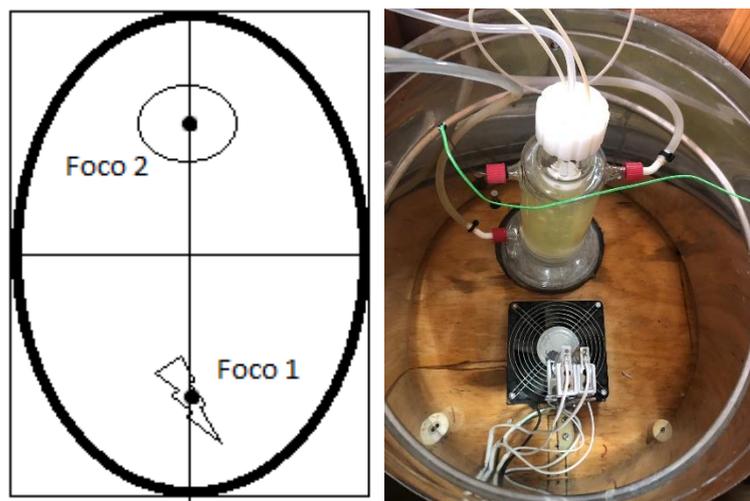


Fig 15. Esquema teórico de la distribución de focos (izq) montaje experimental (der)

- **Controlador de flujo másico (CFM):** es un dispositivo que permite controlar el caudal de gases que circular por una conducción (Figura 16). El caudal se ajusta con un programa informático y a través de una electroválvula el dispositivo es capaz de fijar el flujo. Estos controladores de flujo másico precisan de calibración (ver Anexo II).



Fig 16. Controlador de flujo másico utilizado para regular el caudal de nitrógeno

- **Liofilizador:** Este equipo permite deshidratar las muestras acuosas congeladas por sublimación. Para ello utiliza una bomba de vacío y cuenta con una zona de congelación a -57°C para retener el agua procedente de la muestra. Es posible conectar hasta doce recipientes en paralelo (Figura 17) donde se encuentran las disoluciones estequiométricas que han sido congeladas gota a gota en nitrógeno líquido.



Fig 17. Equipo de liofilización Heto Lyolab 3000

Software

Durante el transcurso del presente trabajo se ha aprendido a utilizar diversos softwares. En primer lugar, se aprendió a utilizar FULLProff, una herramienta indispensable en el tratamiento y visualización de difractogramas, de igual modo, se aprendió como utilizar el X'pert Highscore plus, un programa dedicado a la edición de difractogramas, así como a la identificación de fases con la ayuda de la base de datos PDF-4.

Para el tratamiento de datos se aprendió a utilizó el programa Origin2019. Origin es un programa de procesamiento de datos comúnmente utilizado en investigación y que presenta una serie de ventajas frente a Excel como mayor edición en las gráficas, realizar convolución de funciones, ajuste a diferentes ecuaciones paramétricas, etc

MÉTODOS PREPARATIVOS

Tanto el sulfuro de cadmio como el nitruro de carbono gráfico estudiados en este trabajo han sido sintetizados por diferentes rutas. A continuación, se describen las técnicas que se han empleado durante el estudio:

Síntesis solvotermal asistida por microondas

La síntesis solvotermal consiste en llevar a cabo una reacción en disolución a una temperatura superior a la que admite el disolvente en un sistema cerrado. Si la síntesis se produce en medio acuoso se denomina síntesis hidrotermal, mientras que el término solvotermal se reserva para otros disolventes.

La velocidad de una reacción se puede aumentar de varias formas, una de ellas es mediante la aplicación de calor, y otra mediante aumento de presión. Cuando se le aplica calor a una reacción, la energía cinética de los átomos en disolución aumenta, por lo que la interacción entre ambos también, aumentando el número de colisiones favoreciendo el transcurso de la reacción química. Por otro lado, el aumento de presión aumenta la energía y favorece la nucleación del producto forzando su precipitación.

En un sistema hidrotermal sencillo no se puede controlar la presión interior. Sin embargo, en nuestro sistema si es posible controlar la presión hasta un máximo de 10 bares. Por otra parte, el sistema de calentamiento mediante microondas es muy efectivo, es por esto, que los tiempos de síntesis se reducen considerablemente respecto a un sistema hidrotermal convencional llegando a disminuir en un 50% el tiempo de reacción. En la figura 18 se muestra una gráfica de la dependencia de la presión en función de la temperatura para distintos niveles de llenado cuando se utiliza agua como disolvente [41].

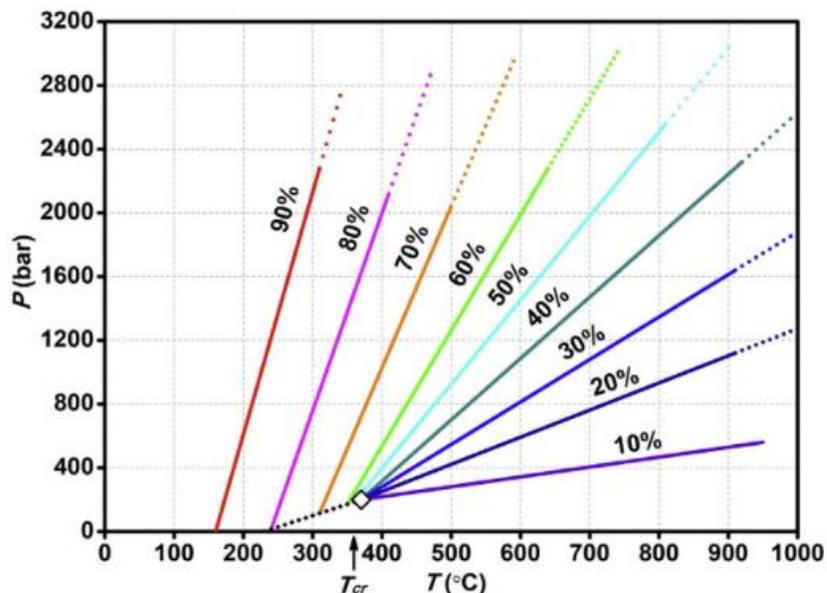


Fig 18. Diagrama de presión en función de la temperatura en medio acuoso para diferentes niveles de llenado

Síntesis por reflujo

Los reactivos y disolventes se introducen en un matraz de fondo redondo que a su vez se acoplan a refrigerante. Con el sistema de reflujo se consigue elevar la temperatura de la reacción durante largos periodos de tiempo evitando que el disolvente se evapore [42] (Figura 19). Esta técnica permite aumentar la temperatura hasta la temperatura de evaporación del disolvente empleado.



Fig 19. Imagen de un montaje experimental acorde a un reflujo

Método cerámico

Este método en estado sólido es muy simple, se calientan los reactivos molidos y mezclados íntimamente a una determinada temperatura para forzar una transformación química [43] (Figura 20). En nuestro caso la síntesis se realizó en un horno convencional de mufla, aunque se pueden usar hornos tubulares.

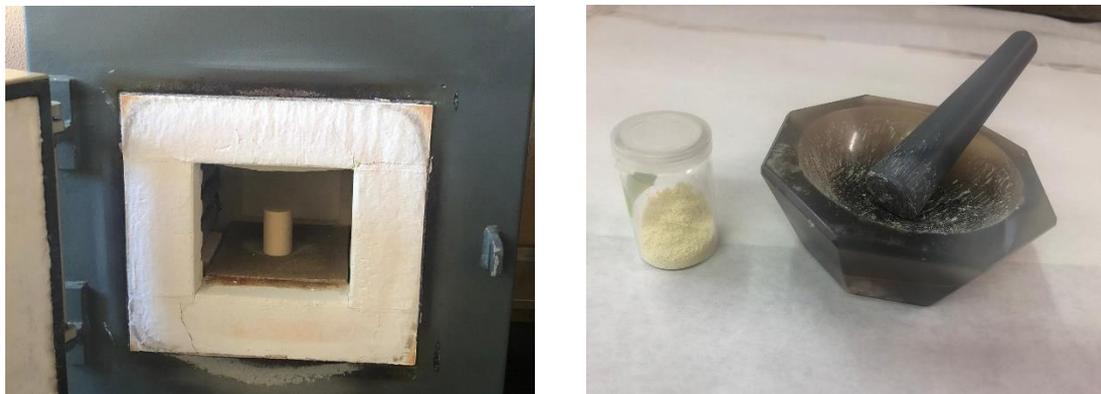


Fig 20. Horno con un crisol de alúmina en su interior (izq) y mortero de ágata junto al producto molido (der)

Síntesis por liofilización

Este método proporciona un tamaño de grano muy pequeño. La técnica consiste en sublimar el agua congelada mediante la aplicación de vacío [44]. En primer lugar, se prepara una disolución estequiométrica de los iones que van a componer el producto final, y una vez disueltos y estabilizados a pH neutro o ligeramente básico, la disolución se congela con ayuda de nitrógeno líquido. Una vez la disolución se ha congelado, se vierte en un recipiente y éste se conecta a vacío por un periodo suficiente de tiempo hasta la completa eliminación del agua (para un volumen de 200ml de agua se puede tardar unas 72h). Una vez eliminada el agua, el polvo resultante, altamente higroscópico se introduce en un horno a 350 °C durante 2 horas con el fin de eliminar la materia orgánica residual (Figura 21) (normalmente se parte de sales a base de carbonatos o nitratos que se eliminan fácilmente por calentamiento).



Fig 21. a) Disolución congelada, b) inicio de la liofilización, c) producto al finalizar el proceso de liofilización y d) tratamiento térmico

Técnica de “decorating”.

Es una técnica a caballo entre la síntesis y el procesado de las muestras. El objetivo es conseguir que un determinado compuesto se encuentre enlazado y distribuido de manera homogénea en la superficie de un sustrato [45]. En nuestro caso se ha utilizado para realizar las distintas deposiciones de CdS sobre láminas de g-C₃N₄. Esto se consigue introduciendo el polvo de g-C₃N₄ en el matraz de reacción del CdS; a medida que se va formando, el CdS se deposita sobre la superficie del nitruro (*one-step*). Al mantener la agitación constante durante el proceso, la deposición se hace de manera uniforme.

CARACTERIZACIÓN

A lo largo del tiempo se han desarrollado diferentes métodos que nos proporcionan información sobre la estructura y la morfología de los catalizadores sintetizados. A continuación, se describen las técnicas de caracterización utilizadas en este estudio.

Difracción de rayos X

Existen diversas técnicas que hacen uso de fenómenos de difracción a partir de los cuales podemos obtener información, estructural y morfológica [46].

La radiación X corresponde a una longitud de onda muy pequeña (de 0,4 Å a 2,5Å), dando lugar a un índice de refracción muy bajo, que imposibilita que pueda converger o divergir por medio de lentes. La lámpara más común (y la empleada en nuestro estudio) tienen como cátodo metálico cobre, que proporciona una radiación de emisión $K_{\alpha 1} = 1,54060 \text{ \AA}$. La emisión de radiación es consecuencia de la relajación de un electrón que ha sido excitado, ahora bien, los electrones pueden tener dos estados de espín: +1/2 o -1/2, esto da lugar a una segunda radiación de emisión $K_{\alpha 2} = 1,54433 \text{ \AA}$, Cuya relación de intensidad es 2:1 siendo mayoritaria la $K_{\alpha 1}$. Es necesario eliminar la $K_{\alpha 2}$ que se realiza con un monocromador primario. Además, en los procesos de emisión, también se genera radiación K_{β} que es eliminada mediante un filtro de níquel metálico.

La difracción de Rayos X se basa en un fenómeno denominado dispersión o *scattering*; cuando un haz de luz es dispersado por partículas que son pequeñas respecto a su λ , la radiación dispersada tiene la misma intensidad en todas las direcciones. Sin embargo, cuando es dispersada por partículas grandes respecto a su λ , entonces la radiación dispersada de diferentes regiones estará en fase solo en la dirección de la luz, esto se debe a que la intensidad de *scattering* decae rápidamente con el ángulo [47] (Figura 22). La radiación X es dispersada por los electrones (Figura 22-b), mientras que los neutrones son dispersados por el núcleo del átomo (Figura 22-a) que es varios órdenes de magnitud que la longitud de onda de los neutrones.

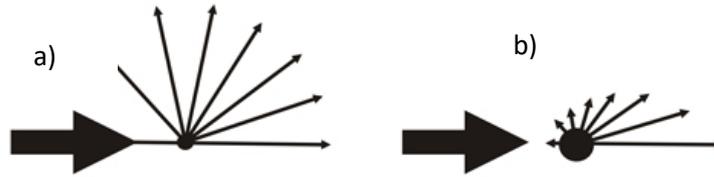


Fig 22. a) Procesos de scattering para $\lambda >$ partícula y b) procesos para $\lambda <$ partícula

Los fenómenos de difracción de rayos X tienen que cumplir la ley de Bragg, que se puede resumir en lo siguiente: Para que el haz de rayos X incidente y el difractado estén en fase se tiene que cumplir que la distancia EF + EG sea igual a un múltiplo de la longitud de onda (Figura 23). Por geometría, se tiene que cumplir que $EF = EG = d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta$, de donde se deduce la ley de Bragg (14):

n = número entero
 λ = longitud de onda
 d_{hkl} = distancia entre planos
 $\text{sen}\theta$ = seno del ángulo difractado

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (14)$$

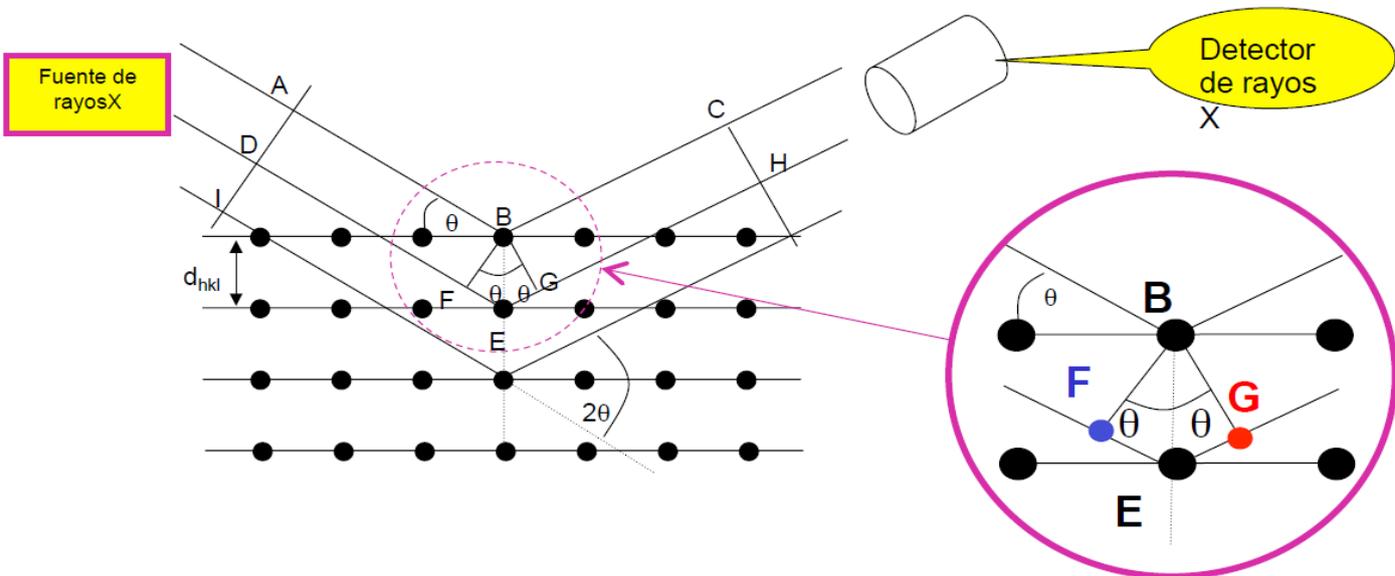


Fig 23. Esquema de la superficie de un cristal y la reflexión de la radiación incidente

La difracción de rayos X puede realizarse tanto en polvo como en monocristal. En general, con un monocristal adecuado se puede determinar la estructura cristalina más fácilmente que en polvo, pero no siempre es posible obtener un monocristal relativamente grande, por lo que a partir de un polvo, se hace la suposición de que existe un gran número de pequeños monocristales orientados al azar (se debe tener cuidado con cristales con tendencia a orientaciones preferenciales como puede ser el caso de g-C₃N₄) y por lo tanto, la radiación reflejada recogerá todos los planos de reflexión, que aparecerán a diferentes valores del ángulo 2θ .

Preparación de la muestra:

1. La muestra se debe moler hasta obtener un polvo lo más fino y homogéneo posible.
2. Se introduce la cantidad suficiente en el porta muestras que debe tener una superficie perfectamente plana. Para evitar orientaciones preferenciales se utiliza un portamuestras de retrocarga
3. Se puede realizar una identificación de la fase o fases con ayuda de la base de datos PDF-4



Fig 24. Difractómetro Empyrean PANalytical (izq) y cargador automático de muestras (der)

Determinación de Band Gap a partir de espectroscopía de reflectancia difusa.

Las sustancias que pueden interactuar con la radiación electromagnética de diferentes formas siempre y cuando se den ciertas condiciones (los cambios de energía entre estados electrónicos o vibracionales deben ser igual a la radiación que incide; condiciones necesarias para que una sustancia sea activa en espectroscopia Vis-UV [48]. En los procesos espectroscópicos, se aprovecha la absorción y emisión de energía por parte de la materia, para obtener información valiosa sobre la misma, tales como concentración, niveles energéticos, cambios en la conductividad, etc.

La absorción de energía da lugar a un cambio de la transmitancia que también se puede ser expresado como absorbancia, que hace referencia a la fracción de intensidad que es absorbida por la muestra.

La reflectancia difusa es una espectroscopía que usa radiación Vis-Uv que incide sobre la superficie del sólido y puede ser absorbida, dispersada, reflejada, reemitida etc. Cuando la luz incidente es reflejada con el mismo ángulo, se denomina luz reflejada especularmente, en cambio, si la luz se refleja en distinto ángulo se denomina reflexión difusa [49]. Por lo tanto, se puede definir la reflexión difusa como una porción de radiación que es absorbida por la materia y que posteriormente es reemitida por la muestra [50]. Sólo este tipo de emisión es la que puede darnos información sobre la muestra, como, por ejemplo, el Band Gap.

Preparación de la muestra:

1. Con ayuda de un mortero se muele bien cierta cantidad de polvo. Debido a que las cantidades de muestra necesarias para la medida son relativamente grandes, se puede utilizar BaSO₄ como soporte, ya que este no interfiere en la medida (presenta absorción a bajas longitudes de onda; en nuestro estudio no afecta a los resultados)
2. La muestra en polvo homogeneizado se introduce en el porta muestras, prestando especial atención a que toda la superficie está cubierta.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión nos da una imagen visual, prácticamente a escala atómica (0,24 nm) de una determinada muestra. Inicialmente la muestra es radiada con un haz de electrones (procedentes de un cristal de hexaboruro de lantano calentado a 2000°C; siendo este material el más común ya que proporciona un haz de electrones estable y constante) que interacciona con el núcleo y los electrones de la muestra, o por el contrario atravesar la muestra sin ningún tipo de interacción [51]. Con un detector situado al otro lado de la muestra, se recogen los distintos haces y se genera una imagen de la muestra. Se debe tener en cuenta que la muestra debe tener un espesor menor a 500 Å. La imagen, vendrá dominada por la presencia de átomos pesados, ya que el factor de dispersión del haz se ve más influenciado a medida que el valor Z aumenta. Una de las limitaciones que presenta la técnica, es la dificultad de obtener imágenes tridimensionales, puesto que la reconstrucción se realiza a partir de las proyecciones de los haces [52]. Otros de los defectos que presenta esta técnica son las condiciones a las que son sometidas las muestras: es necesario un alto vacío (moléculas orgánicas se pueden volatilizar) y los impactos que producen los electrones acelerados.

Sin embargo, esta técnica tiene la ventaja de que permite estudiar los defectos producidos en una estructura, así como la disposición de los átomos en la estructura. Otra información valiosa que proporciona es la distribución de los dominios dentro de una muestra además de identificar las fases presentes en una muestra. Esto es de gran importancia si se quieren preparar disoluciones sólidas y existe el riesgo de que cristalicen en diferentes fases.

Preparación de la muestra:

1. Se muele la muestra hasta obtener un polvo lo más fino posible.
2. Se dispersa una cierta cantidad de muestra molida en una probeta que contiene etanol/acetona
3. Con la ayuda de una pipeta se toma una porción de la suspensión y se coloca en un porta muestras de cobre.

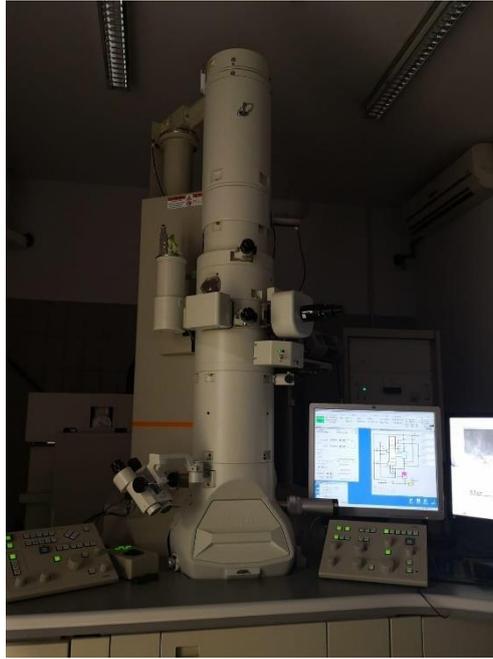


Fig 25. Microscopio TEM JEOL JEM-2100 ubicado en el SEGAI

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Este tipo de técnica utiliza los electrones de baja energía emitidos por la superficie de la muestra para generar una imagen. Como en el caso anterior, la muestra es bombardeada con un haz de electrones, pudiendo ser focalizado en zonas de 20 Å de diámetro, además puede ser dirigido (deflectado) por bobinas mediante campos magnéticos. En este caso, los electrones son detectados por encima de la muestra. Para facilitar la emisión de los electrones, la muestra se suele recubrir con una delgada capa metalizada (por ejemplo, oro o plata) o por una capa de carbono. Este tipo de técnicas da información muy útil sobre la morfología de la muestra (por ejemplo, visualizar morfologías tipo *decorating*) [53]. Una de las ventajas que aporta sobre la técnica TEM es el uso de un barrido de electrones para generar la señal, por lo que se reduce el daño por impacto de éstos.

Este tipo de técnicas permite hacer análisis composicionales de la muestra. Para ello se analizan los electrones emitidos. Con ayuda de un software informático y teniendo en cuenta la energía de ionización de los elementos presentes se puede asociar la emisión a cada uno de los elementos químicos (EDX). La técnica tiene la limitación de: 1) si la muestra contiene átomos metálicos situados en las proximidades del oro o la plata, su señal se verá camuflada por ésta, dando lugar a determinaciones

inexactas, 2) dependiendo del grado de profundidad (respecto de la superficie de la muestra) del análisis, factores como los equilibrios sólido-vapor pueden afectar a la medida.



Fig 26. Microscopio SEM ZEISS EVO 15 con resolución de 2 nm

Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

Como en el caso de las anteriores, este tipo de técnica nos muestra información de la morfología y estructura de la muestra. El funcionamiento es similar al de una báscula de muelle. El quipo posee un brazo palanca que lleva adherido una punta muy afilada (unos pocos nanómetros) y que recorre la superficie de la muestra. La punta interacciona con los átomos de la muestra produciendo fuerzas de atracción o repulsión (Figura 27). Estas fuerzas, hacen que el brazo se flexione, esta flexión puede ser registrada por un haz de luz. Si se hace pasar la punta afilada por una determinada superficie de la muestra, obtendremos una imagen de su superficie [54]. Debido a que se necesita un contacto entre la muestra y la punta, las superficies pueden verse afectadas considerablemente en este tipo de medidas, además de producirse el desgaste de la punta. Para solucionar este tipo de problemas se han planteado diversos métodos dinámicos que minimizan el contacto de la punta con la muestra [55].

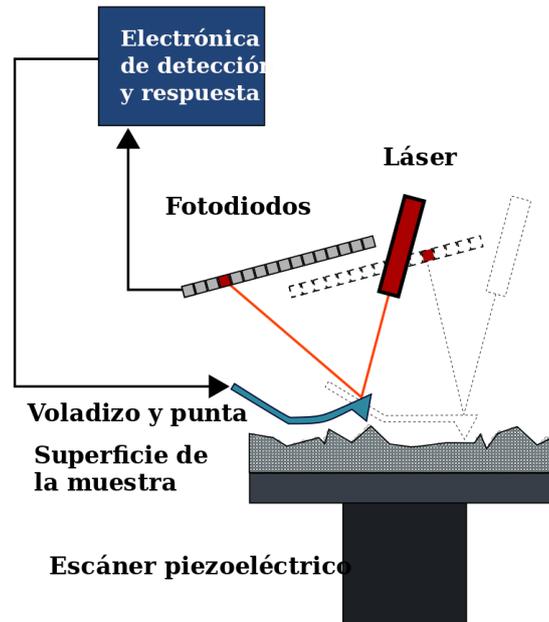


Fig 27. Esquema básico del funcionamiento de un microscopio de fuerzas atómicas

Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-DTA)

La termogravimetría se centra en el estudio del cambio de masa que tiene lugar en una muestra cuando se somete a un cambio de temperatura. Los cambios de masa se registran con ayuda de una termobalanza. El sistema está compuesto por un horno que lleva acoplado una microbalanza y dispuestos de tal manera que se puedan realizar variaciones de temperatura y se pueda medir la masa de manera simultánea. Dependiendo del tipo de análisis que se quiera realizar, la temperatura de la muestra se puede aumentar de manera gradual, mantener constante (isoterma) o enfriar [56].

El análisis térmico diferencial se centra en el estudio de la diferencia de temperatura entre un material de referencia y la muestra, siendo sometido ambos al mismo tratamiento térmico. Si se establece una diferencia de temperatura entre ambos, quiere decir que hay evento térmico teniendo lugar, que puede ser exotérmico o endotérmico. Si la temperatura de la muestra es mayor que la de referencia el evento es exotérmico, por el contrario, si la temperatura es menor, el evento es endotérmico. El área bajo el evento térmico está relacionada directamente con la entalpía del evento. Este tipo de análisis es especialmente útil cuando se quieren identificar cambios de fase en una muestra, temperaturas de descomposición o determinar el número de moléculas de agua de hidratación.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados en este estudio se emplearon sin ningún método de purificación adicional (Ver Anexo IV). Se han sintetizado diversos catalizadores:

- g-C₃N₄
- CdS
- La₂Mo₂O₉
- Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}

Ahora bien, la mayor parte del estudio se centra en catalizadores basados en CdS con diferentes proporciones de g-C₃N₄ cuyo rendimiento están en torno al 70%. En la tabla 2 se muestran los diferentes catalizadores sintetizados dentro de este grupo.

Tabla 2. Proporción molar de distintos catalizadores estudiados

Composición (%mol)	
CdS	g-C₃N₄
99	1
98	2
96	4
94	6
92	8
60	40
50	50
40	60
30	70

Independientemente del método empleado, cualquier sólido obtenido de la síntesis se lava 3 veces con agua destilada. La separación del sólido respecto de las aguas de lavado se realiza mediante centrifugación debido a que el producto obtenido es muy fino y no se puede filtrar en placa porosa. El proceso de secado final se realiza en estufa a 80°C durante 12 horas.

Síntesis de g-C₃N₄

En primer lugar, se sintetiza g-C₃N₄ [57]. Partiendo de la melamina de color blanco, se realiza un tratamiento térmico que consiste en:

- Se calienta a 5°C por minuto hasta 550°C
- Se mantiene la temperatura constante a 550°C durante 4 h
- Se enfría hasta temperatura ambiente

El producto de color amarillo obtenido se ha identificado por rayos X. Una vez comprobado que el producto era el deseado, se lleva a cabo la delaminación [58] del producto obtenido. Para ello, se introduce una porción de muestra previamente molida en el reactor hidrotermal asistido por microondas en medio amoniacal concentrado y se calienta a 100°C durante 90 minutos.

Síntesis de CdS

La síntesis del sulfuro de cadmio se realizó por dos métodos:

a) solvólisis asistida por microondas: para esta síntesis se utiliza tiourea y cloruro de cadmio [59]. Las sales se disuelven en etilendiamina y son introducidas en el reactor. Se calienta en el reactor asistido por microondas durante 2 horas 150°C.

b) síntesis por reflujo: para sintetizar el CdS mediante este método se parte de CdCl₂ y CS₂ [58]. El procedimiento es el siguiente:

1. Se disuelve la sal CdCl₂ en una mezcla de 5ml de agua y 15 de butanol.
2. Una vez disuelto, se añade a un matraz de fondo redondo con agitación constante.
3. Se añaden 30 ml de etilendiamina gota a gota.
4. Se añade CS₂ gota a gota
5. Una vez añadidos los reactivos se conecta el refrigerante y se inicia el reflujo durante 1 hora.

Al añadir la etilendiamina se forma de manera instantánea un precipitado de color blanco, que podría ser un hidróxido metálico, que con el reflujo conduce a la formación del producto deseado.

En las síntesis iniciales no se aprecia reacción violenta a la hora de añadir el CS_2 , por el contrario, a medida que se avanza en el estudio, las posteriores síntesis si reaccionan de manera violenta al añadir el reactivo, por lo que se recomienda añadir lentamente y gota a gota y esperando varios segundos entre adición.

Síntesis de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ mediante “decorating”

Se sintetizaron varios catalizadores en distintas proporciones. El procedimiento utilizado es el mismo que en el caso de las síntesis por reflujo (Figura 28), pero se añade la cantidad correspondiente de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ una vez la sal de cadmio se ha disuelto por completo, es decir, entre el paso 2 y 3. Una vez se ha suspendido y homogeneizado el nitruro, se continua con el paso 4 hasta completar la síntesis.



Fig 28. Síntesis de catalizador $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ al comiendo del reflujo (izq), al cabo de 40 minutos (centro) y al finalizar el reflujo (der)

Síntesis de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Esta síntesis se llevó a cabo mediante el método de liofilización [61]. Se pesaron cantidades estequiométricas de los correspondientes óxidos con el objetivo de obtener 2,5 gramos. Se procede del siguiente modo:

1. Se disuelve 1,3272 g óxido de lantano en 25ml de agua y 7 ml de ácido nítrico concentrado calentando en placa calefactora.
2. Se disuelve 1,1717 g óxido de molibdeno en 7ml de amoníaco concentrado y 18 ml de agua y se calienta
3. Se disuelve 4,7577 g de EDTA en 25 ml de agua, añadiendo la suficiente cantidad de amoníaco hasta completa disolución. El

- EDTA actúa como complejante evitando la formación del hidróxido metálico al subir el pH
4. Se vierte la disolución de molibdeno sobre la de EDTA.
 5. Se añade la disolución de lantano sobre la mezcla de reacción.
 6. Se añade agua hasta un volumen de 200ml.
 7. Se congela la disolución por adición lenta y gota a gota en nitrógeno líquido y mantiene en el liofilizador durante 3 días con el fin de eliminar toda el agua
 8. Una vez finalizada la liofilización se realiza inmediatamente el siguiente tratamiento térmico dado que el producto liofilizado es altamente higroscópico:
 - Se calienta a 10°C por minuto hasta 550°C
 - Se mantiene 5 horas a 550°C
 - Se enfría a 10°C por minuto

Durante el proceso de síntesis se forma un precipitado de color blanco entre los pasos 3 y 4. Por ello, se añade suficiente cantidad de amoníaco hasta la completa redisolución y se continua con el paso 5. Según experiencias previas, la síntesis por liofilización da mejores resultados cuando el pH es ligeramente básico.

El $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ es un sólido de color blanco (Figura 29). Tras el primer tratamiento térmico se obtiene un sólido de color negro, con un rendimiento del 150% y que no corresponde con el compuesto esperado debido a que la materia orgánica a 550°C no se ha eliminado completamente. Posteriormente al aplicar un segundo tratamiento térmico, a una temperatura de 1000°C se obtiene un sólido de color blanco tal y como es de esperar y con un rendimiento del 87%.

De manera alternativa, se ha propuesto la síntesis del mismo compuesto, pero a través del método hidrotermal asistido por microondas. Se ha realizado el mismo procedimiento hasta el paso 6 ajustando las cantidades para un volumen final de 60 ml. Posteriormente se introduce en el reactor, donde se aplica un tratamiento térmico de 2h a 150°C. Tras este proceso, la disolución obtenida es completamente transparente y no se obtiene ningún producto sólido.

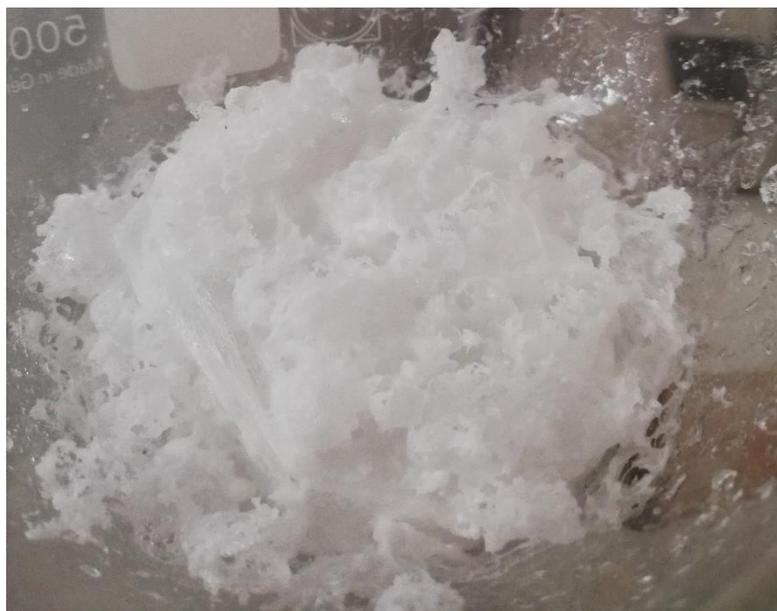


Fig 29. $La_2Mo_2O_9$ sólido justo después del proceso de liofilización.

Síntesis de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-5}$

Al igual que en el caso anterior, esta síntesis se lleva a cabo por liofilización. El método es similar al anterior:

1. Se disuelve 0,9233 gramos de nitrato de hierro en 50 ml de agua
2. Se disuelve 1,6723 gramos de nitrato de cobalto en 50 ml de agua.
3. Se disuelve 1,2073 gramos de nitrato de estroncio en 50 ml de agua.
4. Se disuelve 1,4933 gramos de nitrato de bario en 50 ml de agua.
5. Se mezclan las disoluciones (Figura 30) anteriores en un único vaso.
6. Se añade 6,6 gramos de EDTA y la suficiente cantidad de amoníaco hasta la completa disolución.
7. La disolución se congela desde un embudo de decantación, lentamente y gota a gota en nitrógeno líquido y se mantiene en el liofilizador durante 3 días.
8. Una vez finalizado el proceso de liofilización se aplica un tratamiento térmico similar al descrito anteriormente.

El sólido es de color negro tal y como se espera, aun así, se realiza un segundo tratamiento térmico similar al anterior, pero elevando la temperatura hasta los 1000°C. No se aprecia ningún cambio de color en el sólido.



Fig 30. Disolución de iones metálicos que dará lugar al compuesto BSCF.

Medida de fotocatalisis

El proceso de medida se realiza siempre de la misma manera. En un experimento típico se añadieron 0,200 gramos de fotocatalizador al reactor que contiene 200 ml de una disolución 0,35M en Na₂S y 0,25M en Na₂SO₃, que actúan como agentes de sacrificio. Esta mezcla se mantiene en agitación continua durante todo el proceso.

Para realizar la medida, en primer lugar, se purga el reactor que contiene la disolución durante el tiempo necesario hasta que la medida de hidrógeno sea estable tomando este valor como *background*. En una primera etapa, se hace pasar un caudal de nitrógeno de 100 ml/min durante varios minutos para eliminar el posible oxígeno disuelto en la disolución; posteriormente el caudal de nitrógeno se reduce a 10ml/min. A continuación, se inicia el registro de la medida de producción de hidrógeno con radiación visible durante 100 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se conmuta la radiación visible por ultravioleta y se continua el experimento otros 100 minutos más. El tratamiento de datos se detalla en el Anexo III.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El patrón de DRX de g-C₃N₄ (Figura 31) es el siguiente:

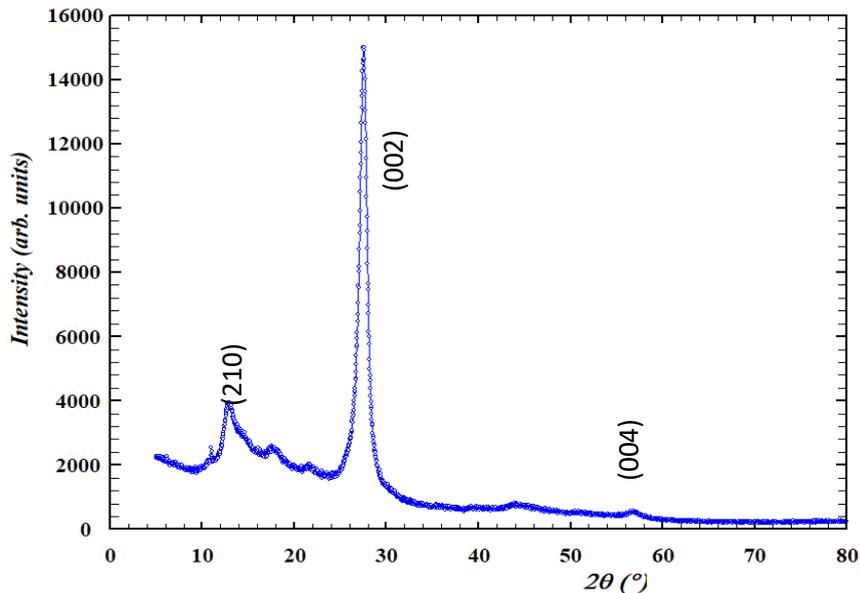


Fig 31. Patrón DRX de la muestra g-C₃N₄ indexado con estructura “melon”

La síntesis del compuesto se realizó con éxito [62]. Según diversos autores [63-64] se propone que g-C₃N₄ cristaliza en el sistema hexagonal con el grupo espacial $P\bar{6}m2$. El pico principal a $2\theta = 27,4^\circ$ identificado como el plano (002) corresponde a un espaciado entre planos de 0,326 nm. Por otro lado, también se le ha asignado la estructura “melon” [65] cuyo grupo espacial es P2₁2₁2 de simetría ortorrómbica. Para el uso como catalizador se sugiere que se delamine el *bulk* [66], para ello se ha realizado un tratamiento hidrotérmal con amoníaco concentrado. Mediante el análisis AFM de la muestra (Figura 32), se ha demuestra que el producto se ha delaminado correctamente habiendo conseguido estructuras de 3 o 4 capas de espesor:

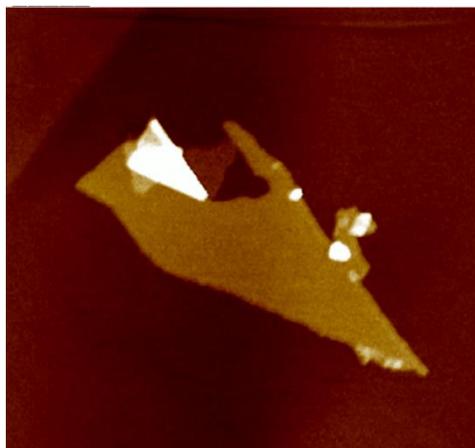


Fig 32. Imagen AFM donde se muestran varias capas de g-C₃N₄

Además del análisis de AFM del material delaminado, también se realizó un análisis TEM de la muestra en bruto (Figura 33). En la Figura 33-a) se observa un grano del compuesto. En la imagen de la Figura 33-b) se puede observar la superficie más de cerca. A partir de esta imagen se puede asegurar que el material es poroso. En la imagen c) se refleja la estructura laminar del compuesto. En la imagen d) se pueden diferenciar capas superficiales además de algunas cavidades.

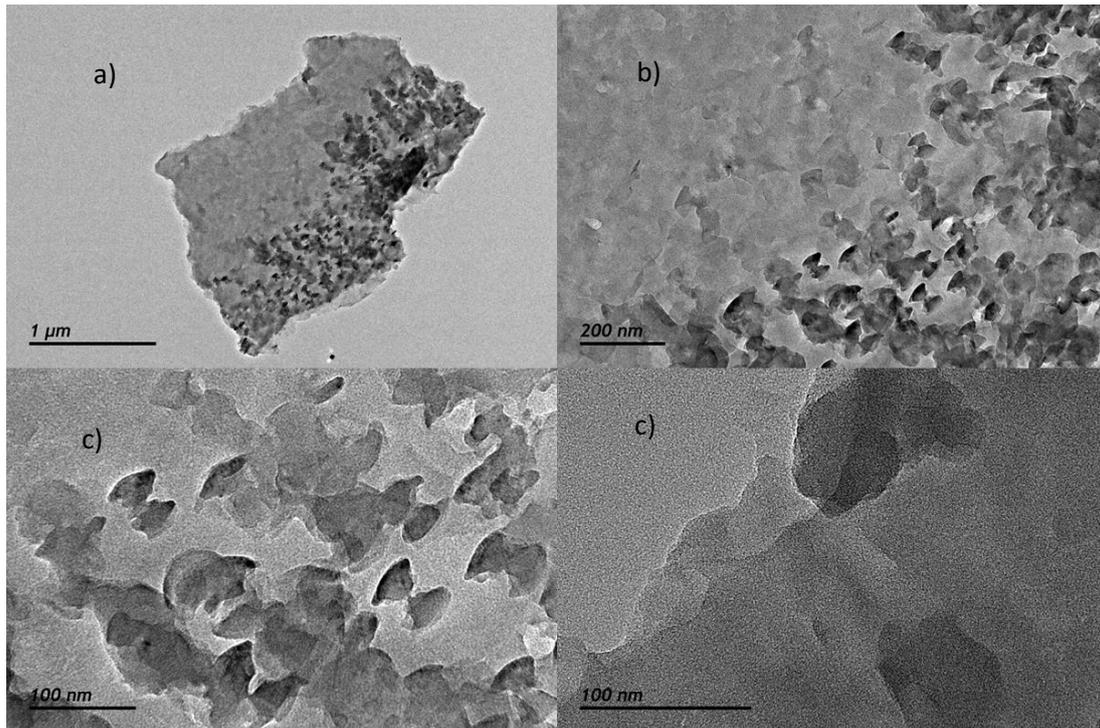


Fig 33. Imagen TEM donde se muestra la morfología de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ bulk

En la figura 34 se compara la producción de hidrógeno de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en bruto y delaminado. A partir de la gráfica mostrada en la figura 34 se puede afirmar que el catalizador se comporta diferente. Cuando el *bulk* es irradiado con luz visible, no presenta producción de hidrógeno (los valores negativos en la producción de hidrógeno confirman que el proceso que está teniendo lugar es la reacción (6) inversa), por el contrario, el compuesto delaminado si produce hidrógeno con este tipo de radiación. Una vez que el tipo de radiación se conmuta a ultravioleta, el *bulk* comienza a producir hidrógeno, llegando a superar al material $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en estado delaminado, además tras los 200 minutos de medida, el compuesto tiene la tendencia

a seguir aumentando la producción. Por esta razón, se ha decidido investigar este material en forma *bulk* en posteriores estudios.

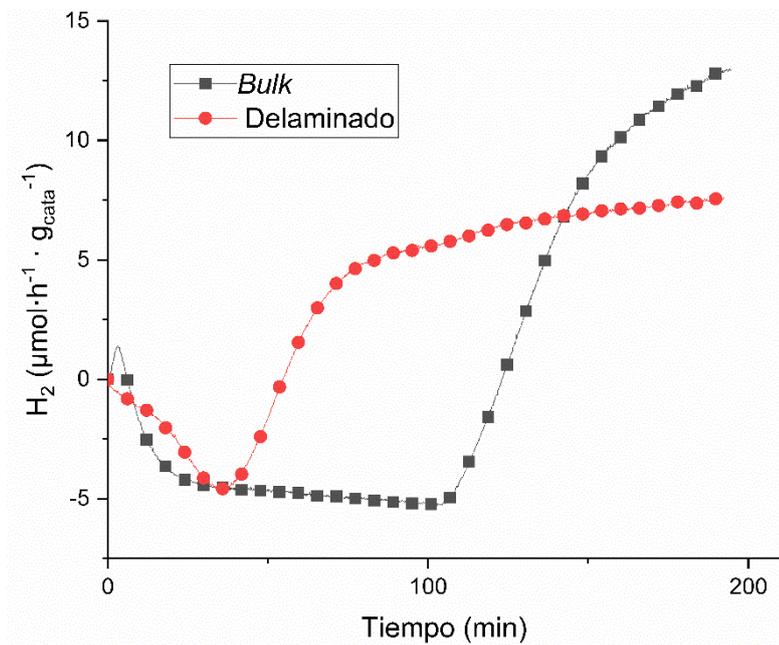


Fig 34. Producción de hidrógeno para g-C₃N₄ delaminado y en forma de bulk

Con el fin de estudiar la estabilidad térmica del compuesto, se ha realizado un análisis térmico de la muestra con morfología *bulk*. En la figura 35, se muestran las gráficas TG-DTG y la correspondiente al ATD.

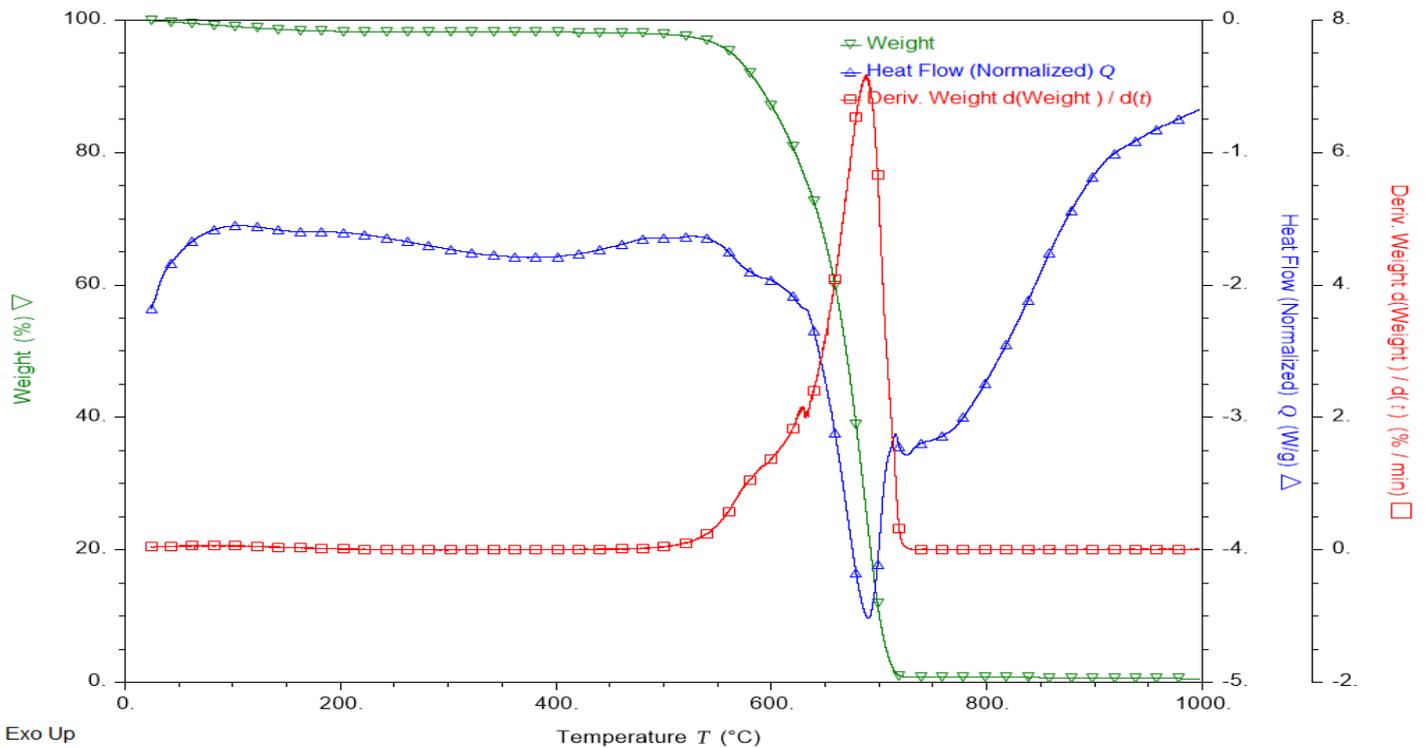


Fig 35. Análisis térmico de la muestra bulk de g-C₃N₄

La línea representada en color verde refleja la variación de la masa en función de la temperatura. En la gráfica solo se aprecia un evento térmico bien diferenciado, que se asocia a la descomposición de g-C₃N₄. Se observa que, a partir de los 550 grados, la muestra comienza a perder masa rápidamente, hasta su completa desaparición a aproximadamente 750°C. Teniendo en cuenta estos resultados, las muestras que contengan g-C₃N₄ no podrán ser sometidos a tratamientos térmicos superiores a 550°C ya que descompone.

Una vez determinadas las condiciones máximas de producción de hidrógeno respecto a g-C₃N₄, se sintetiza CdS por el método de reflujo y por el método solvotermal.

En primer lugar, el catalizador se sintetizó vía solvotermal. Una vez finalizada la síntesis el sólido resultante presenta dos capas con diferentes tonalidades



Fig 36. Sólido resultante de la síntesis después del proceso de lavado (izq) vista del sólido mediante lente de aumento una vez llevado a sequedad

Este tipo de síntesis se realiza sin agitación, por lo que existe el riesgo de que la reacción no se lleve a cabo de manera homogénea dando lugar a gradientes de concentración. Otro de los factores que se deben tener en cuenta es el tamaño de grano, pues éste puede influir en gran medida en el color/tonalidad del compuesto. Con el objetivo de solucionar esta limitación y la que supone añadir un sólido insoluble al medio, se planteó realizar la síntesis añadiendo un dispersante (Figura 37) que garantice la suspensión del nitruro durante el mayor tiempo posible. Para ello, se utilizó Triptón X y se estudió el tiempo de decantación de una cierta cantidad de nitruro para diversos porcentajes de dispersante.



Fig 37. Estudio de tiempo de suspensión de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a diferentes concentraciones de Trypton X

La proporción elegida fue del 5% en peso de Trypton X. Se repitió la síntesis en las nuevas condiciones, y de manera similar a la anterior, pero no se obtuvo un sólido homogéneo. Por este motivo, los catalizadores $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ se sintetizaron mediante reflujo.

El compuesto de CdS que se ha obtenido mediante este procedimiento posee estructura tipo wurzita (Figura 38). La imagen muestra el difractograma obtenido experimentalmente (negro) sobrepuesto sobre el difractograma teórico (rojo).

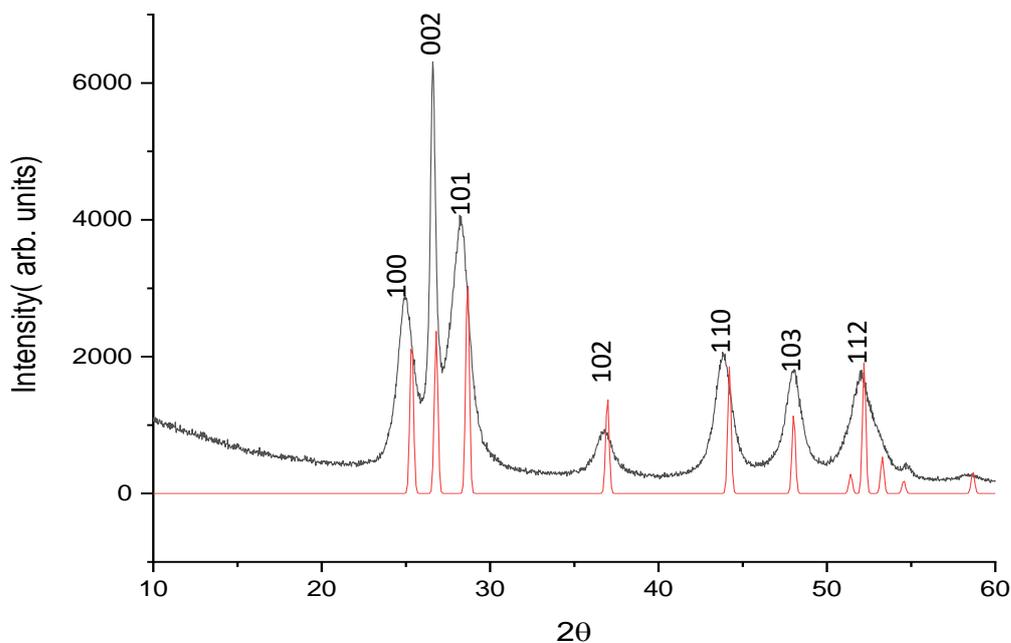


Fig 38. Difractograma experimental de CdS en estructura wurzita, comparado con un difractograma de la base de datos ICSD

Los compuestos de azufre que cristalizan en esta estructura presentan morfología alargada y hexagonal, en forma de aguja. Los cristales obtenidos mediante esta síntesis presentan este hábitat como se ilustra en la figura 39. En la figura 40 se muestran los diferentes dominios en una determina región de un cristal microscópico.

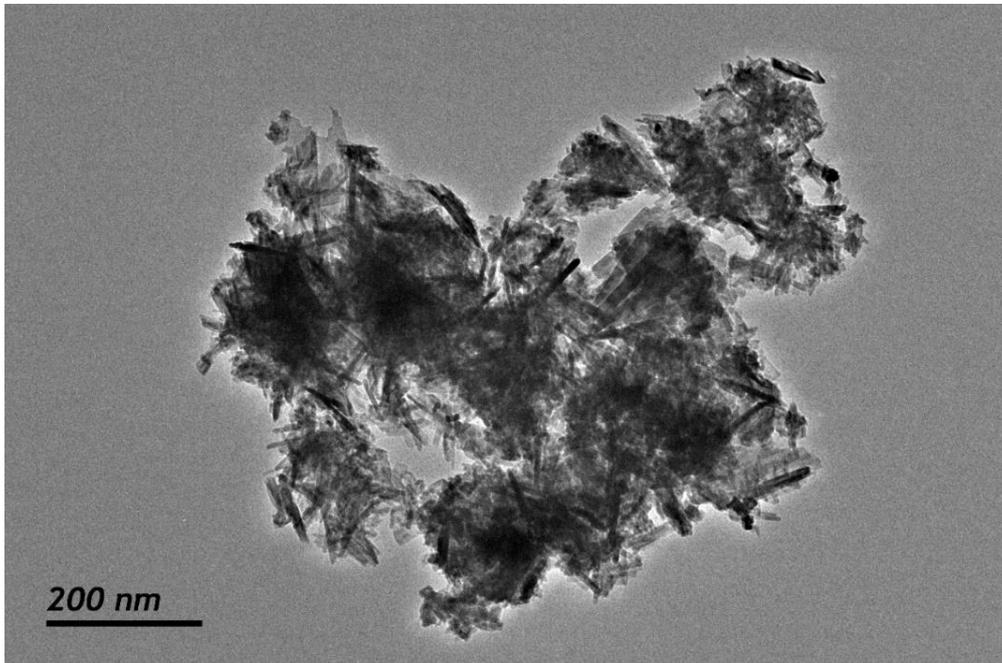


Fig 39. Imagen TEM tomada a un cristal de CdS

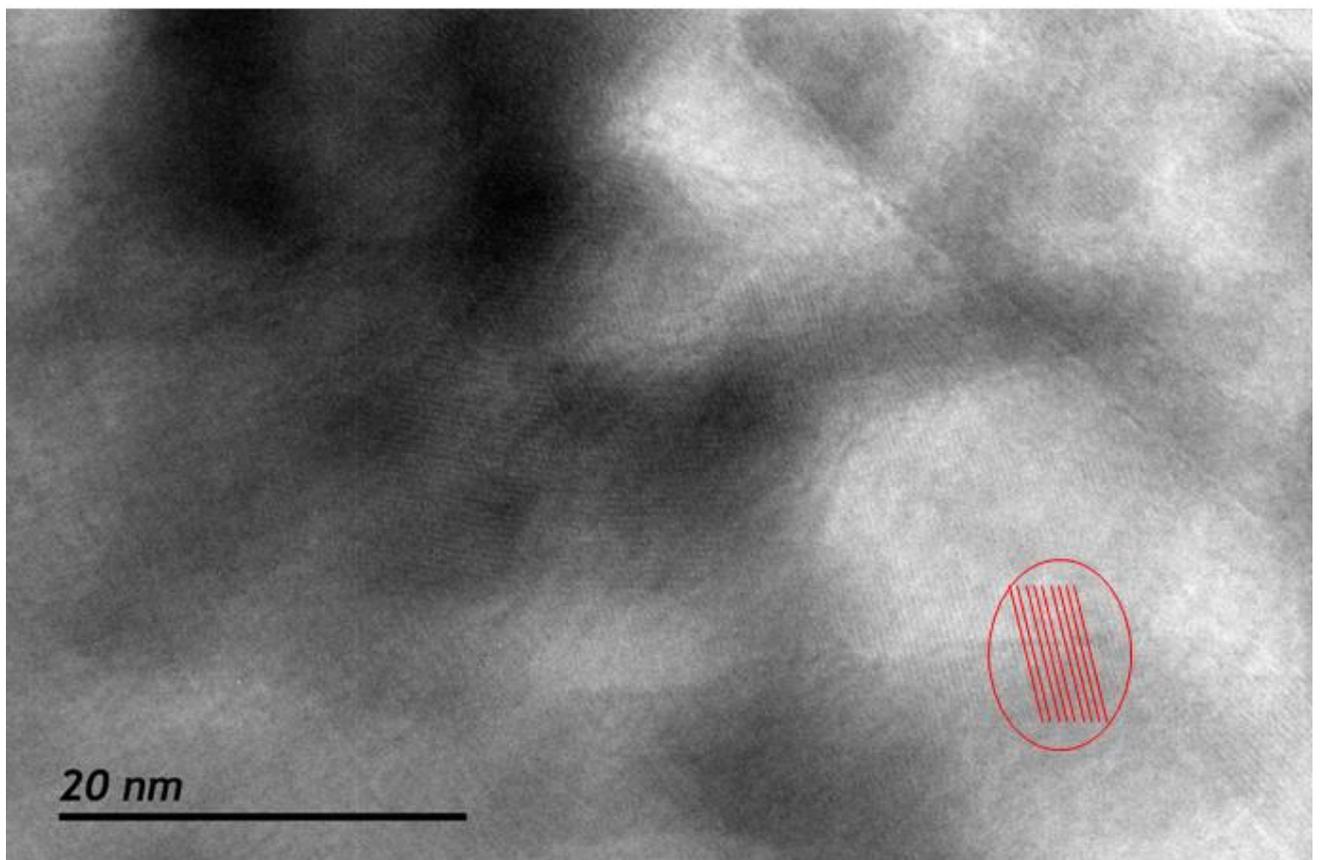


Fig 40. Identificación de diferentes dominios en una región de la muestra de CdS

Las líneas paralelas de diferente contraste (escala de grises) muestran los dominios de una muestra. Para facilitar la observación se han identificado en rojo los planos que forman los dominios en esa región. Teniendo en cuenta la escala a la que ha sido tomada la fotografía y el número de líneas se puede calcular la distancia entre planos, que para este caso es de 0,307 nm

Para calcular el band gap de se puede aplicar el modelo propuesto por Kubelka-Munk [67] y la representación gráfica de Tauc [68]. Para aplicarlo basta con conocer la reflectancia de la muestra a diferentes longitudes de onda y realizar una representación de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (el exponente varía en función de si el semiconductor es de tipo directo o indirecto, en este caso el CdS es de tipo directo). Para nuestra muestra el valor de Band gap calculado es de 2,49 eV (Figura 41), lo que está en buen acuerdo con la bibliografía, que es de 2,42 eV [69].

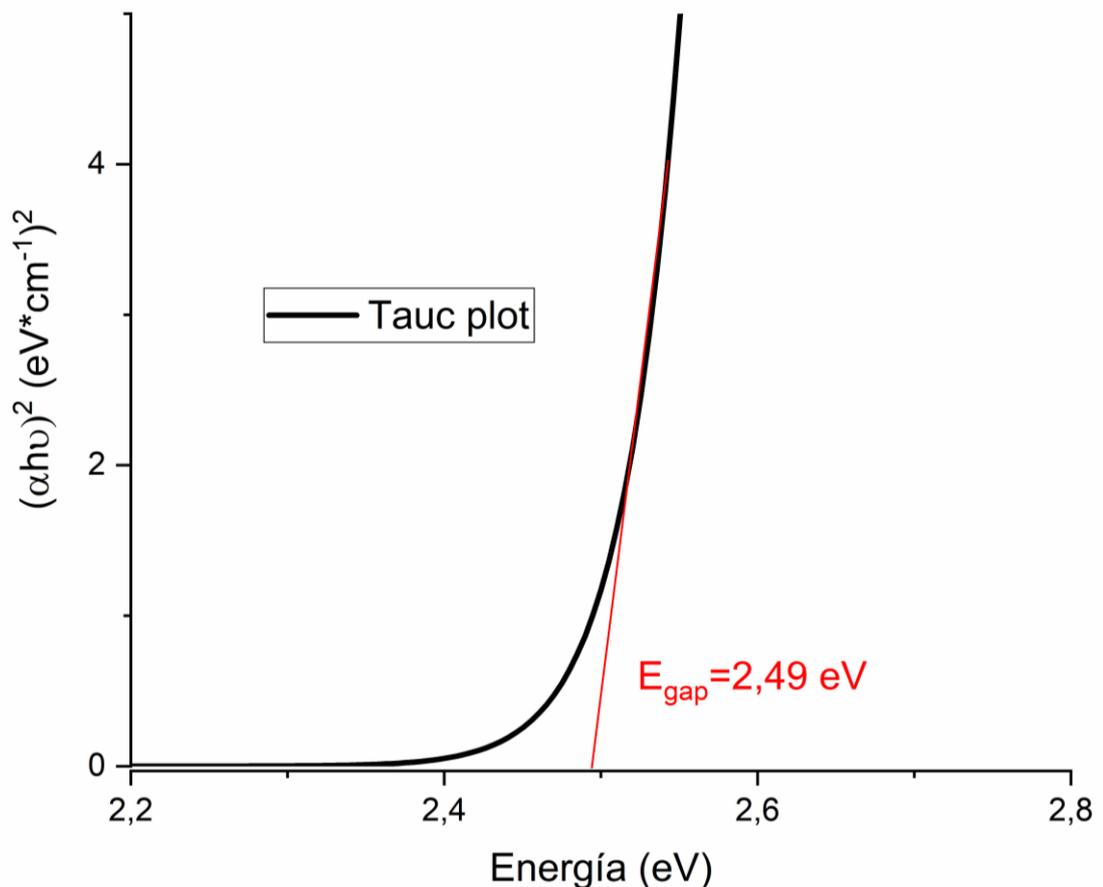


Fig 41. Gráfica resultante de aplicar el modelo de Tauc: $E_{\text{gap}} = 2,49 \text{ eV}$

Una vez bien caracterizado el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y el CdS, se procede a realizar una deposición mediante la técnica de *decorating*. El nitruro de carbono es un compuesto altamente insoluble, por lo que no es posible disolverlo. En este caso, la técnica consistió en hacer crecer nanocristales de CdS sobre su superficie. El presente este estudio se ha realizado con diferentes proporciones de nitruro/Sulfuro de cadmio

Con el fin de estudiar la morfología de los catalizadores ensayados (Figura 42), se ha realizado un estudio SEM.

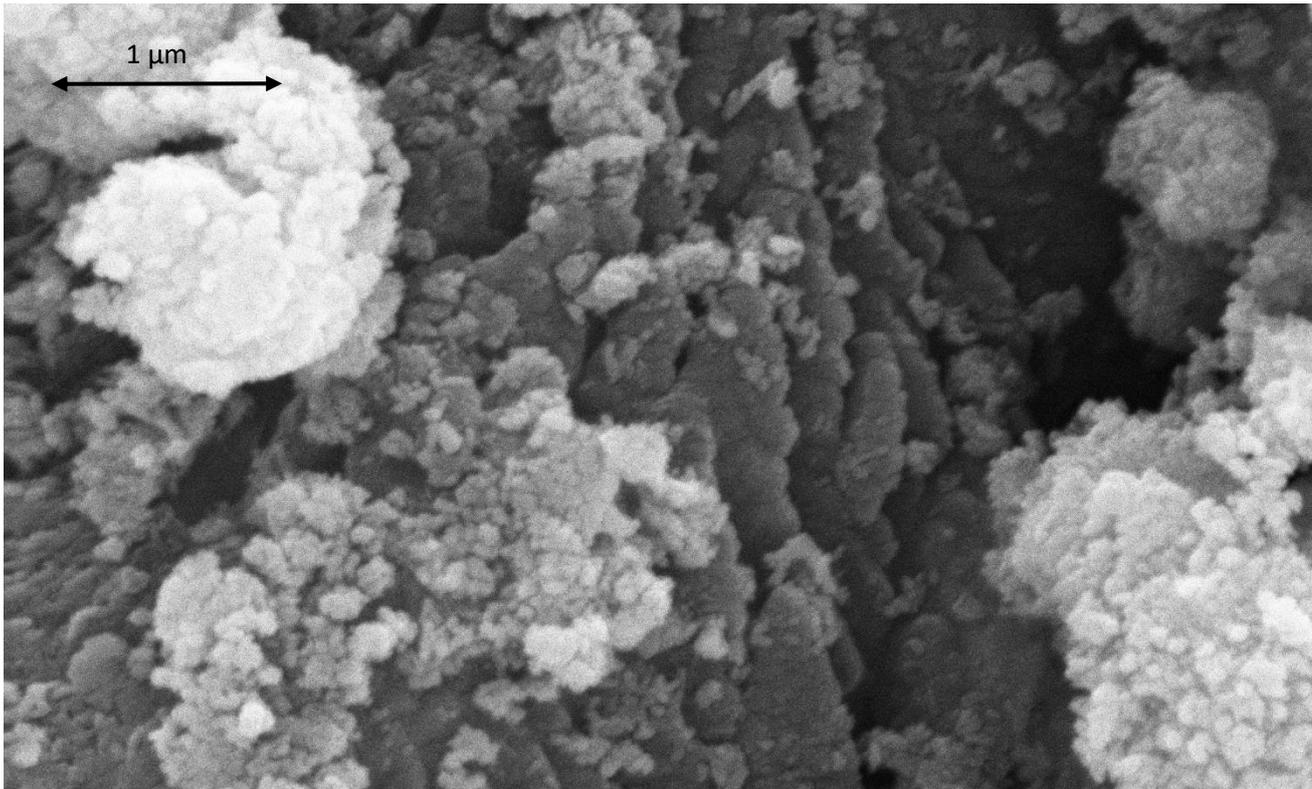


Fig 42. Imagen SEM donde se observa el CdS decorado sobre el bulk de $g\text{-C}_3\text{N}_4$

En la imagen se aprecian las distintas capas que forman los granos de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y sobre la superficie se haya depositado el CdS. Si bien es cierto que la estructura del CdS es del tipo aguja, cuando se deposita sobre las láminas de nitruro no lo hace con acuerdo a su morfología típica. Del mismo modo, se ha realizado un análisis EDX sobre una región de la muestra con el fin de estudiar la composición elemental cuyos resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Composición de una determinada región de una muestra g-C₃N₄/CdS

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
Carbono	8,38	16,84
Nitrógeno	2,83	9,57
Sulfuro	18,87	27,9
Cadmio	69,92	29,48

A partir del análisis elemental se confirma que la relación cadmio/sulfuro es 1. La leve diferencia de valores puede deberse a errores experimentales. De igual modo, el porcentaje relativamente alto de carbono se debe a la delgada capa con la que ha sido tratada la muestra.

Con el objetivo de comparar los valores obtenidos en nuestro sistema de producción de hidrógeno, se realizó una medida utilizando TiO₂ como fotocatalizador, comercializado como P25 (Figura 43). Las propiedades catalíticas del óxido de titanio han sido ampliamente estudiadas [70-72] y normalmente es usado como catalizador de referencia.

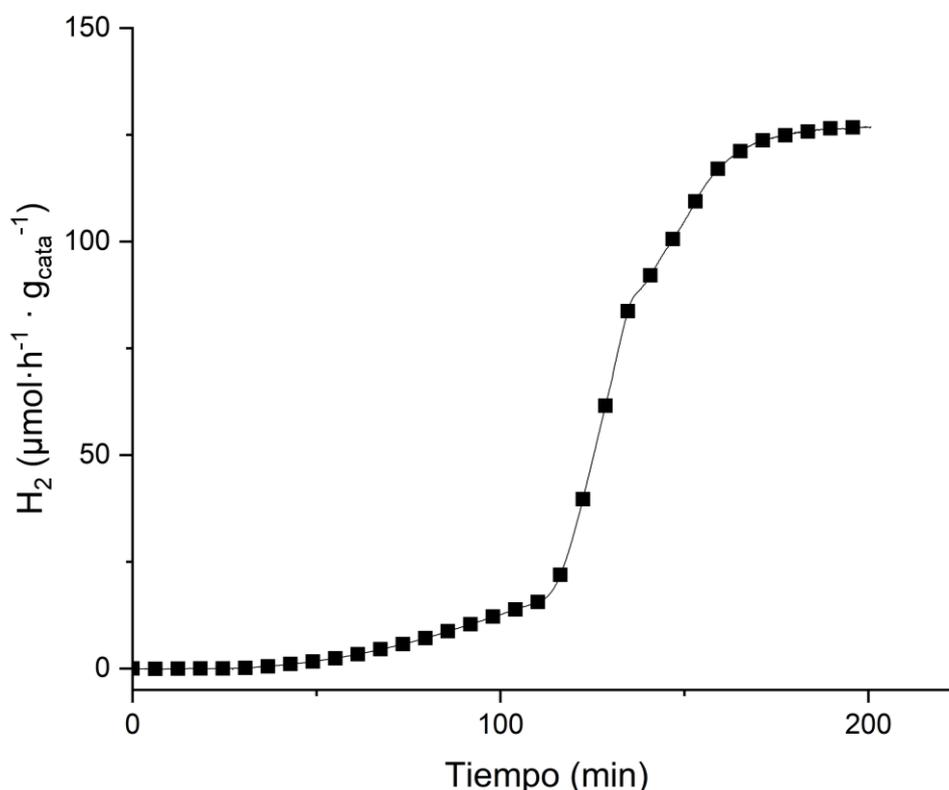


Fig 43. Gráfica de la producción de hidrógeno en función del tiempo para TiO₂ realizado en nuestro sistema

También se llevó a cabo un estudio de agentes de sacrificio (Figura 44), comparando el uso de metanol y una disolución de sulfuro/sulfito:

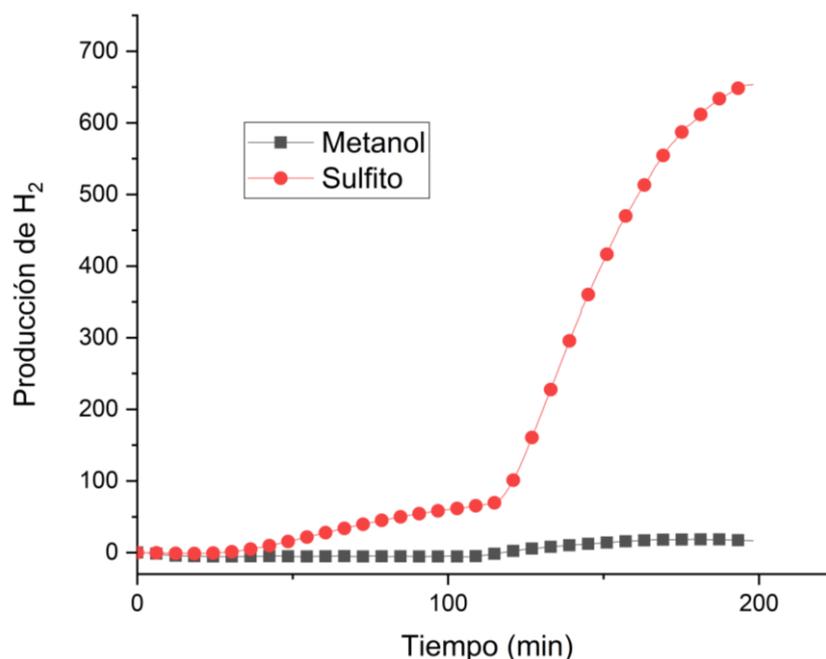


Fig 44. Gráfica de la producción de hidrógeno en función del agente de sacrificio para una misma muestra de CdS

Del estudio de agentes de sacrificio se puede concluir que para catalizadores basados en sulfuro de cadmio el uso de sulfito/sulfuro proporciona mejores resultados que el metanol. Por esta razón, hemos empleado sulfuro/sulfito como agente de sacrificio en este trabajo.

En la figura 45 se muestra una gráfica de producción de hidrógeno para los diferentes catalizadores a distintas proporciones (bajas relaciones molares de g-C₃N₄). La velocidad de respuesta de la producción de hidrógeno aumenta cuando el catalizador contiene nitruro de carbono e incide radiación ultravioleta sobre él. Sin embargo, la producción máxima de hidrógeno es menor respecto al CdS puro, por lo tanto, se deduce que la adición de g-C₃N₄ a proporciones inferiores al 10%, no aumenta sensiblemente la producción de hidrógeno de CdS puro.

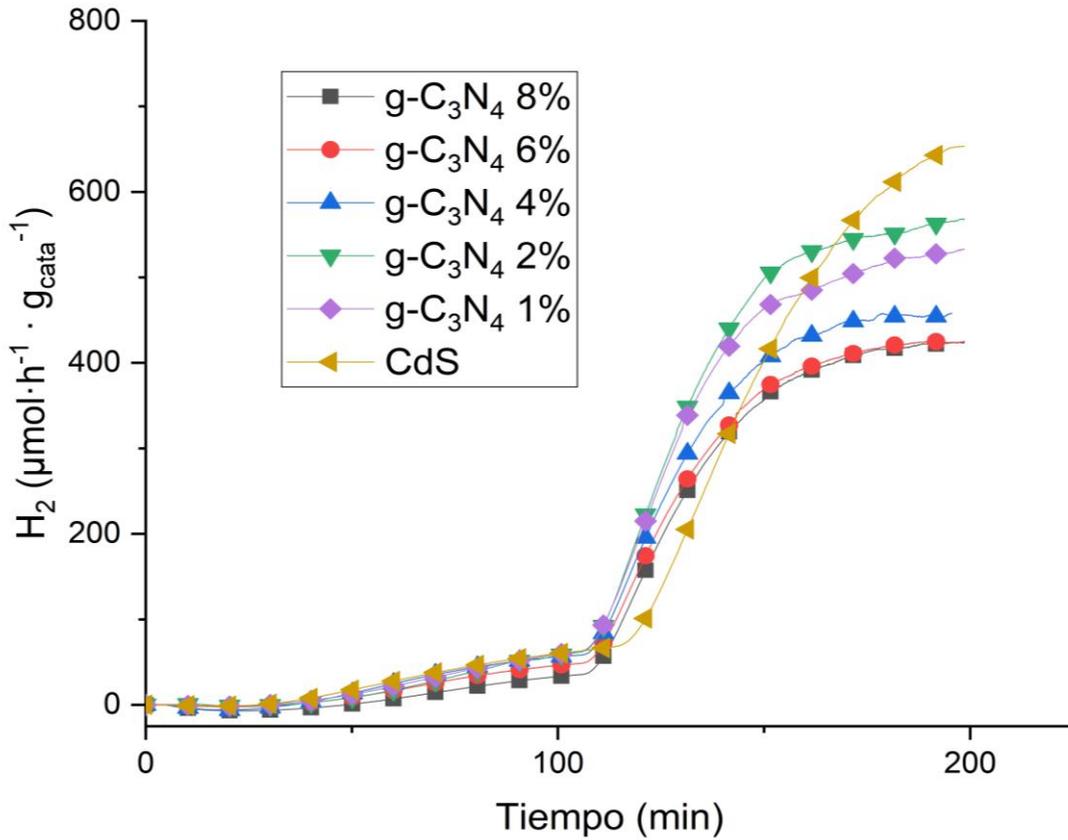


Fig 45. Gráfico de la producción de hidrógeno para diversos catalizadores

Si bien es cierto que la producción de hidrógeno disminuye con la adición de nitruro, la disminución no se realiza de manera lineal, tal y como muestra la figura 46.

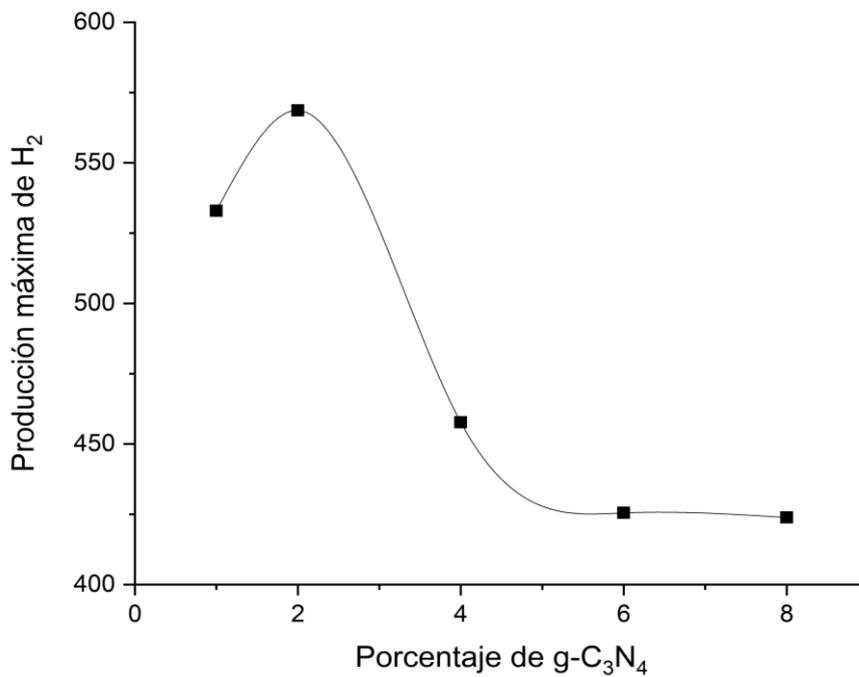


Fig 46. Gráfico que muestra la producción de hidrógeno máxima a bajas proporciones de nitruro

Por otro lado, también se han ensayado catalizadores a base de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y CdS, pero a mayores relaciones molares de nitruro. Los datos obtenidos de producción de hidrógeno se muestran en la figura 47.

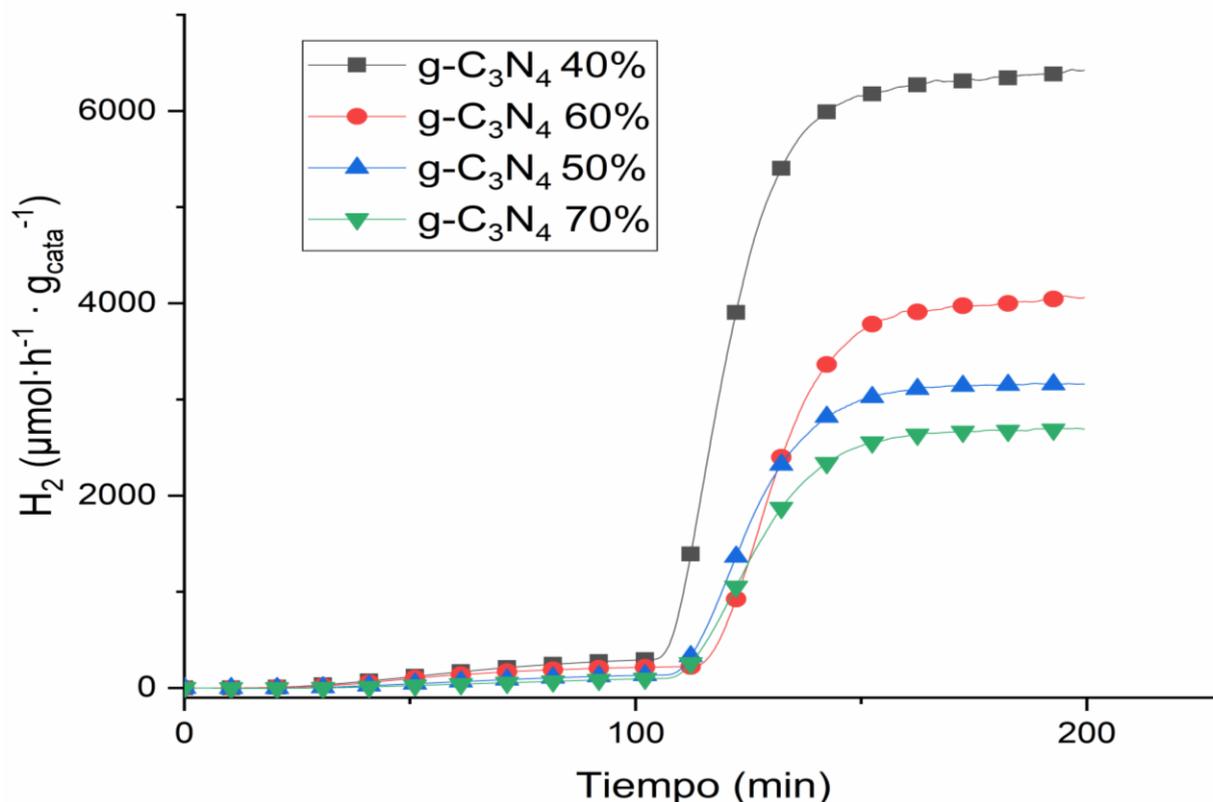


Fig 47. Gráfica de la producción de hidrógeno a moderadas proporciones molares de nitruro en función del tiempo

De la gráfica anterior se puede deducir que si se aumenta la proporción de nitruro hasta un valor en torno al 40 por ciento, la producción de hidrógeno se ve incrementada considerablemente, llegando hasta 6400 micromoles por gramo de catalizador por hora, lo que supone un aumento de 10 veces la producción obtenida por el CdS puro y 500 veces la producida por $g\text{-C}_3\text{N}_4$ *bulk solo*. En la figura 48 se representa la producción máxima de hidrógeno frente a las proporciones de nitruro.

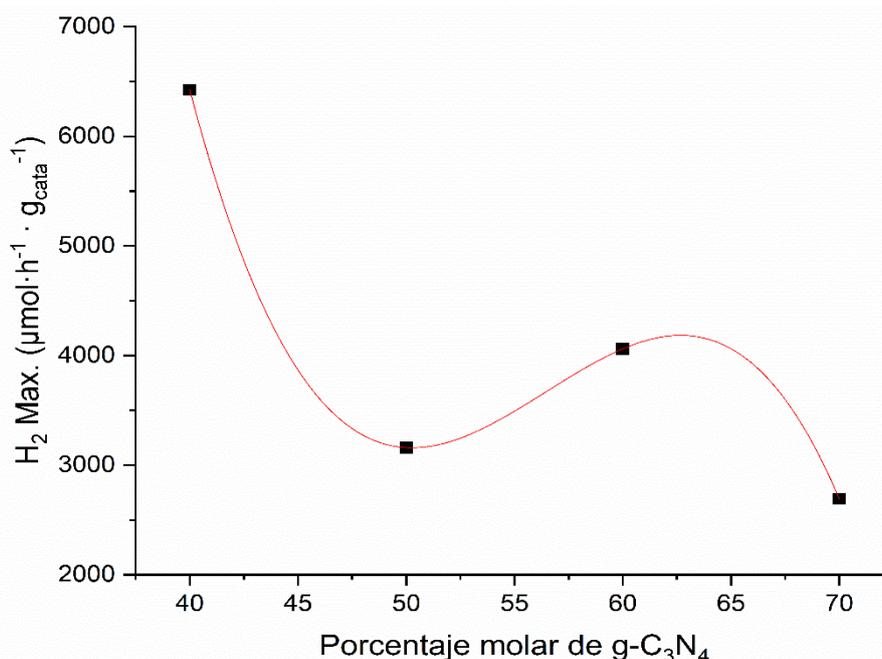


Fig 48. Gráfica muestra la producción de hidrógeno máxima a moderadas proporciones de nitruro

En el gráfico se aprecia como la producción de hidrógeno decae al aumentar la proporción de nitruro. La producción generada por la proporción del 50 debe ser despreciada, ya que al finalizar la medida se detectó una avería en el equipo (rotura del cátodo que genera ionización de las moléculas) siendo necesario repetirla para obtener un valor fiable. Como consecuencia de la avería, no se ha podido completar el estudio hasta la obtención de la relación g-C₃N₄/CdS óptima. En la tabla 4 se muestra la producción de hidrógeno de catalizadores similares a los utilizados en este trabajo.

Tabla 4. Se muestra la producción de hidrógeno y los diferentes catalizadores sintetizados por otros autores

Fotocatalizador	Co-Catalizador	Producción de Hidrógeno (μmol·h ⁻¹ ·g _{catalyst} ⁻¹)	Agente de sacrificio	Referencia
CdS	MoS ₂	5400	Ácido láctico	73
CdS	WC	1350	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	74
CdS: In/Cu	Pt	2456	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	75
CdSe	-	436	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	76
g-C ₃ N ₄	Pt	107	AgNO ₃	77
C ₃ N ₄ : S _x	Pt	750	TEA	78
C ₃ N ₄ mesoporous	Pt	1490	TEA	79
g-C ₃ N ₄ /CdS	rGO	4801	TEA	80

En la tabla se comparan diferentes catalizadores a base de CdS que utilizan cocatalizadores como MoS₂ o carburo de wolframio [73-74]. La producción de hidrógeno para el material que contiene sulfuro de molibdeno es de 5400 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Por otro lado, algunos autores han estudiado catalizadores que incluyen indio y cobre en su estructura e incluyen platino como cocatalizador [75] produciendo 2450 micromoles de hidrógeno. De los estudios que utilizan nitruro de carbono grafítico donde se añade platino como cocatalizador [77], polisulfuros [78] o nitruro de carbono grafítico mesoporoso [79], el que mayor producción de hidrógeno genera es el nitruro de carbono mesoporoso dopado con platino [79], que alcanza una producción de 1490 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Además, el uso de g-C₃N₄/CdS como catalizador [80] con óxido de grafeno en la superficie conduce a un valor inferior al obtenido por nosotros, 4800 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ frente a 6400 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Cabe destacar que los materiales con platino, al ser un metal precioso y muy caro, aumentan el costo de fabricación del catalizador y muestran una producción de hidrógeno inferior a la obtenida en este trabajo de final de grado.

Uno de los defectos que presenta el uso de CdS es la degradación [81]. Se realizaron medidas de larga duración (20 horas) (Figura 49) con el objetivo de estudiar la estabilidad de la actividad catalítica.

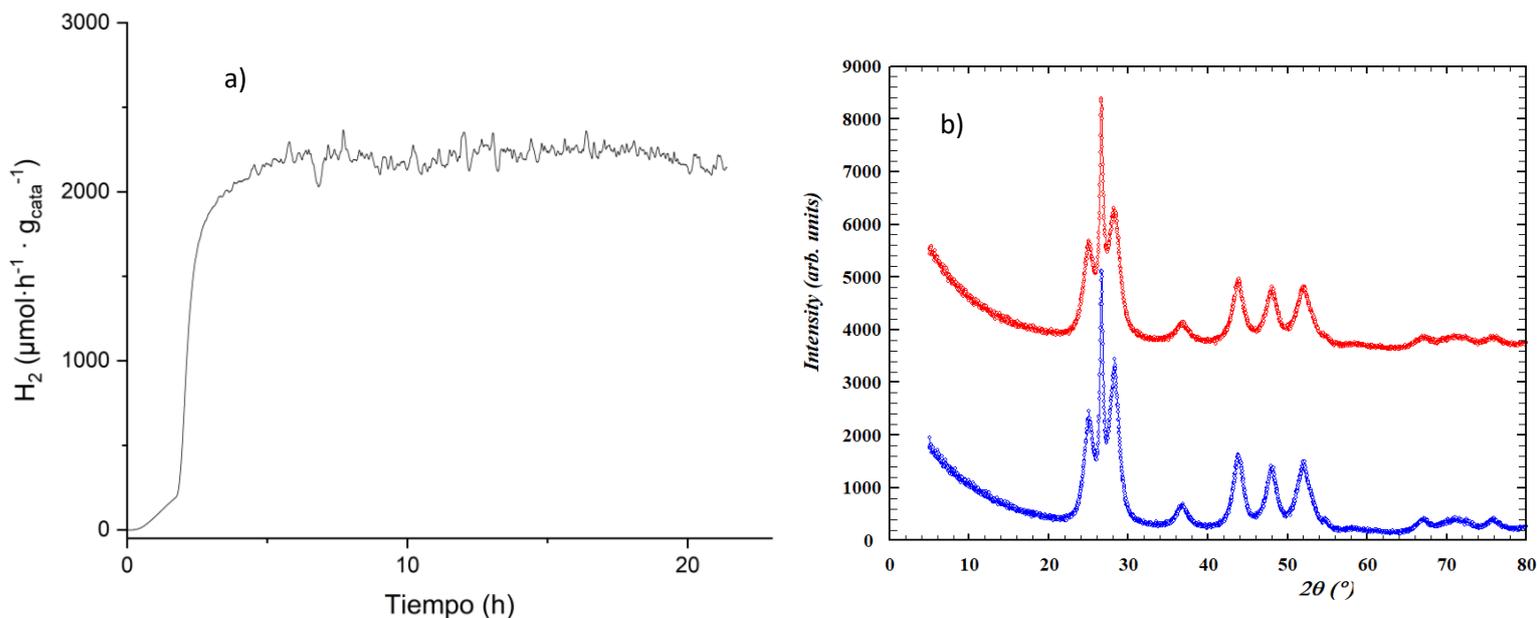


Fig 49. a) Producción de hidrógeno en medida de larga duración y b) patrones DRX antes (azul) y después (rojo) de la medida de fotocatalisis.

Tanto la producción de hidrógeno como el difractograma *post mortem* muestran que el catalizador de CdS no ha sufrido el suficiente deterioro como para ser detectado. Si se observa el gráfico de producción de hidrógeno (Figura 49-a) se puede afirmar que, en términos generales, la producción de hidrógeno no disminuye significativamente después de 20 horas. Del mismo modo, en análisis DRX de una muestra ensayada no muestra diferencia significativa respecto al catalizador original. También se puede concluir que el agente de sacrificio se encuentra en suficiente concentración después de un largo periodo de tiempo.

El uso de ciertos cocatalizadores como platino y rodio incrementan la producción de hidrógeno. En el presente trabajo se planteó utilizar $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y BSCF como cocatalizadores. Sintetizar catalizadores que contengan los compuestos mencionados plantea un reto interesante, puesto que no se ha encontrado bibliografía donde se use este tipo de óxidos para tal fin.

En primer lugar, se han sintetizado por el método hidrotermal asistido por microondas. Para el compuesto $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, no se obtiene ningún sólido, sin embargo, para el BSCF sí. La muestra obtenida de BSCF se caracterizó por DRX, pero se observa que el difractograma obtenido no corresponde con lo reflejado en la bibliografía. Un segundo paso ha sido realizar la síntesis por el método de liofilización.

Con el fin de poder utilizar estos materiales en presencia de catalizadores que no soportan altas temperaturas, una vez finalizada la liofilización se les ha aplicado el mismo tratamiento térmico que para la síntesis del nitruro. Esto se hace con la intención de estudiar la viabilidad de síntesis de catalizadores a base de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ que contengan cocatalizadores y que pueda realizarse en un solo paso. Ahora bien, una vez aplicado el tratamiento térmico, los difractogramas que se obtienen son mostrados en la figura 50.

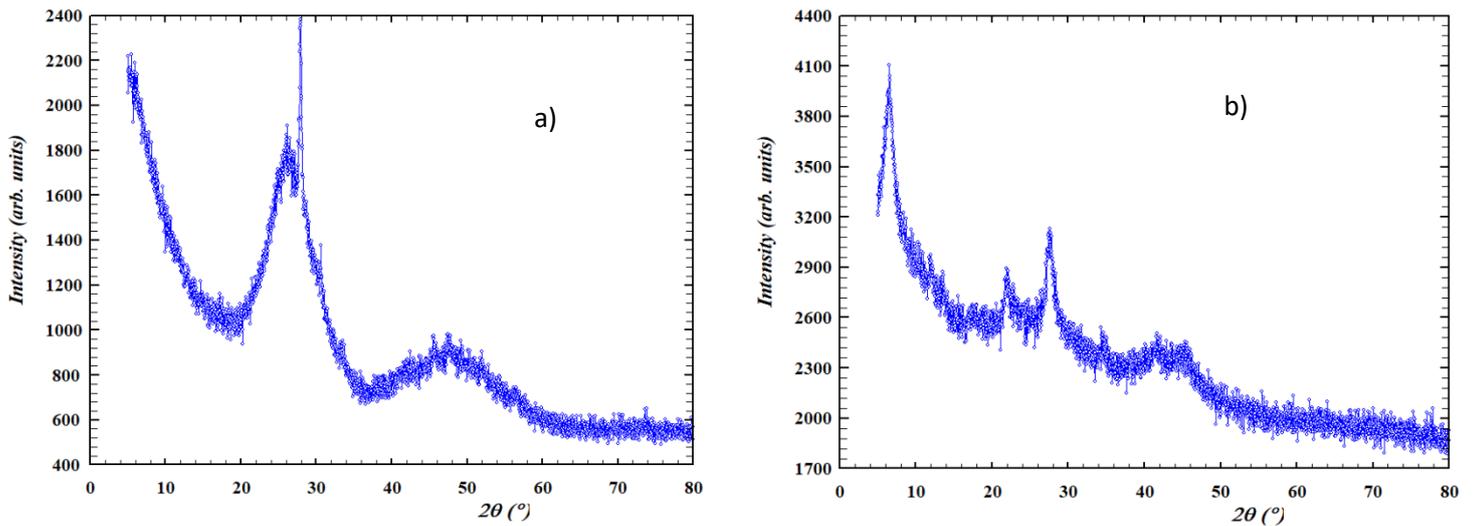


Fig 50. a) Patrón DRX de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y b) Patrón DRX de BSCF, ambos tras el primer tratamiento térmico

Los difractogramas obtenidos evidencian que el producto resultante es amorfo o de baja cristalinidad. Este resultado no debería sorprender, pues no se ha aplicado el tratamiento a temperatura suficientemente alta y durante el tiempo necesario para que se forme la fase correspondiente. Por lo tanto, se realiza un segundo tratamiento térmico a mayor temperatura (1000°C) durante 5 horas. Esta vez, los productos obtenidos sí obedecen a fases altamente cristalinas (Figura 51) y concuerdan con los difractogramas esperados.

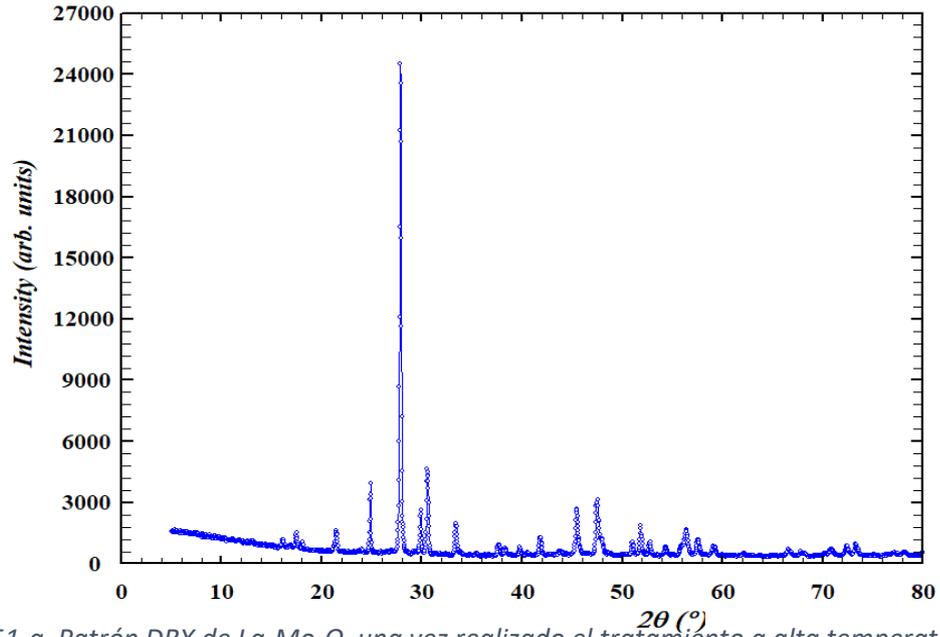


Fig 51-a. Patrón DRX de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ una vez realizado el tratamiento a alta temperatura

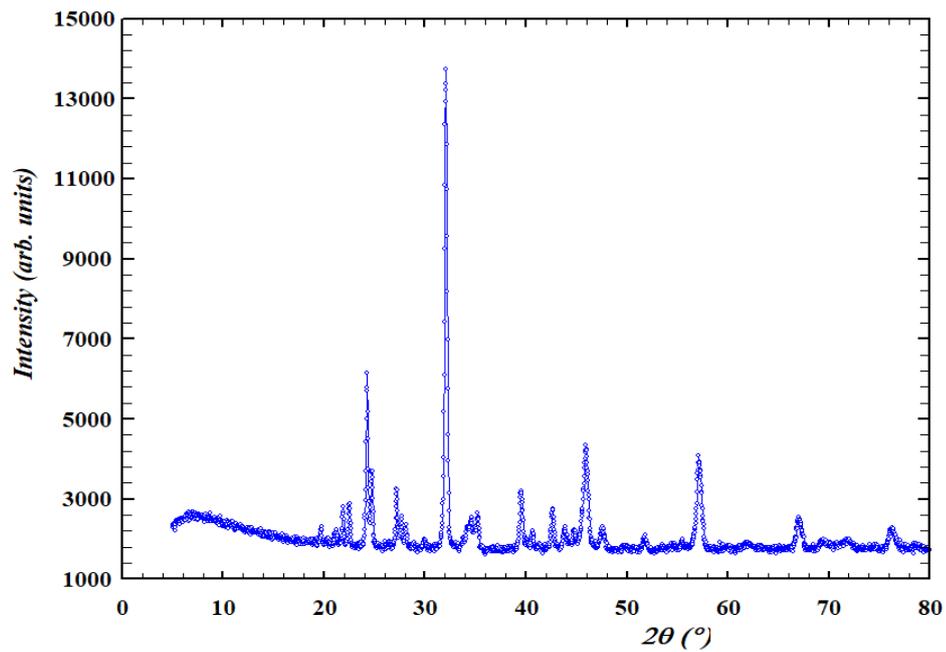


Fig 51-b. Patrón DRX de BSCF, una vez realizado el tratamiento a alta temperatura

CONCLUSIONES

Se han estudiado previamente diversos métodos de síntesis para CdS y valorado la optimización. Se ha decidido trabajar con los métodos de reflujo ya que por síntesis solvotermal asistida por microondas presenta el inconveniente de la ausencia de homogeneidad en el producto final. La síntesis de g-C₃N₄, se ha realizado por policondensación de la melamina a temperatura intermedia de 550°C

Del estudio realizado a los agentes de sacrificio, se puede concluir que para catalizadores que contienen CdS en su estructura, el agente de sacrificio que mejores resultados proporciona es una mezcla Na₂S/Na₂SO₃. Además, en la concentración utilizada en este experimento 0,35M y 0,25M respectivamente, no se aprecia decaimiento de la producción después de 20 horas de experimento. También, se ha realizado un estudio de la degradación de fotocatalizador no encontrándose diferencias significativas en la morfología antes y después del ensayo.

Así mismo, se han sintetizado catalizadores en diferentes proporciones de CdS/g-C₃N₄. En las proporciones inferiores al 8% en moles de g-C₃N₄, no se observan variaciones significativas en la producción de hidrógeno con respecto al CdS. Por el contrario, cuando la proporción molar alcanza el 40% la producción de hidrógeno se ve aumentada en 10 veces respecto al CdS puro. Debido a contratiempos con los equipos de medida, no se ha podido determinar la composición que produce la máxima cantidad de hidrógeno.

Del mismo modo, se ha propuesto la síntesis de La₂Mo₂O₉ y BSCF con el objetivo de ser usados como cocatalizadores, no habiéndose encontrado antecedentes para tal fin. Mediante síntesis solvotermal no se obtuvo el material deseado, siendo la liofilización el método que mejor resultados ofrece. Debido a las condiciones utilizadas en la liofilización, es necesario calentar hasta 1000°C para conseguir un material altamente cristalino. Se plantea para futuros trabajos el diseño de una ruta sintética alternativa con el objetivo de poder incluir este tipo de compuestos en la superficie de catalizadores a base de CdS o en general, sobre cualquier catalizador.

A partir de los resultados anteriormente expuestos se puede afirmar que se han sintetizados diversos catalizadores que superan la producción de hidrógeno generada por el catalizador de referencia TiO₂. Los materiales sintetizados en este trabajo

mejoran hasta un 550% respecto a TiO_2 . Cabe destacar que la cantidad de hidrógeno que se ha obtenido es superior a la publicada por otros autores utilizando catalizadores que contienen CdS o g- C_3N_4 .

Además, se ha realizado la calibración de los instrumentos de medida, especialmente del sistema de fotocátalisis para la producción de hidrógeno, obteniendo una idea general de los procedimientos y dinámicas de trabajo comúnmente empleados en la investigación científica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Baykara SZ. Hydrogen as fuel: A critical technology?; *Int J Hydrogen Energy*, (2005) 30(5):545–53,
- [2] Pao, H.-T.; Tsai, C.-M. CO2 emissions, energy consumption and economic growth in BRIC countries. *Energy Policy* (2010), 38, 7850–7860
- [3] Key world energy statistics, International Energy Agency, (2017). Disponible en www.iea.com (25/08/2019)
- [4] Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. *J Photochem Photobiol C - Photochem Rev* (2011); 12:237–68.
- [5] Dodman, D. Blaming cities for climate change an analysis of urban greenhouse gas emissions inventories. *Environ. Urban.* (2009), 21, 185–201
- [6] Davis, S.J.; Caldeira, K. Consumption-based accounting of CO2 emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* (2010), 107, 5687–5692
- [7] Naciones Unidas «Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático» (1998).
- [8] Byrne, J.; Hughes, K.; Rickerson, W.; Kurdgelashvili, L. American policy conflict in the greenhouse: Divergent trends in federal, regional, state, and local green energy and climate change policy. *Energy Policy* (2007), 35, 4555–4573
- [9] Solomon, S.; Plattner, G.-K.G.; Knutti, R.; Friedlingstein, P. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* (2009), 106, 1704–1709.
- [10] José Roldán Vilorio; Fuentes de energía. Ed.Paraninfo (2008)
- [11] Asociación de Empresas de Energías Renovables. APPA
- [12] Turner, J. A; Sustainable hydrogen production. *Science* (2004), 305, 972–974
- [13] Clarizia L.; Spasiano D.; Di Somma I.; Marotta R.; Andreozzi R.; Dionysiou D. Copper modified-TiO2 catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review; *International Journal Of Hydrogen Energy* (2014), 39, 16812-16831
- [14] Dincer, I.; Zamfirescu, C.; Dinçer, I.; Zamfirescu, C.; Dincer, I.; Zamfirescu, C. Sustainable Energy Systems and Applications; *Springer Science & Business Media*: (2011); Volume 6.
- [15] Parida, B.; Iniyar, S.; Goic, R. A review of solar photovoltaic technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2011), 15, 1625–1636

- [16] Xie, W.T.; Dai, Y.J.; Wang, R.Z.; Sumathy, K. Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses: A review. *Energy Rev.* (2011), 15, 2588–2606
- [17] Zamfirescu, C.; Dincer, I.; Naterer, G.F.; Banica, R. Quantum efficiency modeling and system scaling-up analysis of water splitting with Cd_{1-x}Zn_xS solid-solution photocatalysts. *Chem. Eng. Sci.* (2013), 97, 235–255
- [18] Christen, Hans Rudolf (1977). *Química general*. Reverte. (1986)
- [19] Palmer, David; Hydrogen in the Universe. NASA. Post disponible en www.nasa.gov (15/08/2019)
- [20] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Química Inorgánica*. Vol. 1. Segunda edición. Reverté. (1997)
- [21] Miessler, G. L., Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry* 3rd ed. *Pearson Prentice* (2004).
- [22] Peter J. Mohr, and Barry N. Taylor, "CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 1998", *Rev. Mod. Phys* (2000), Vol 72, No. 2
- [23] van Itterbeek, A.; Verbeke, O.; Theewes, F.; Staes, K.; de Boelpaep, J., *The Difference in Vapour Pressure Between Normal and Equilibrium Hydrogen. Vapour Pressure of Normal Hydrogen Between 20 °K and 32 °K*, *Physica* (1964), 30, 6, 1238-1244
- [24] Carcassi, M. N.; Fineschi, F. «Deflagrations of H₂–air and CH₄–air lean mixtures in a vented multi-compartment environment». *Energy* (2005) (8): 1439-1451.
- [25] José Luis G. Fierro. El hidrógeno: metodologías de producción. Fundación general del CSIC. Post disponible en www.csic.com
- [26] Levie, R. "The electrolysis of water". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. (1999) **476** (1): 92–93.
- [27] Aikaterini Papazi, Efthimios Andronis, Nikolaos E. Ioannidis, Nikolaos Chaniotakis, Kiriakos Kotzabasis; High Yields of Hydrogen Production Induced by Meta-Substituted Dichlorophenols Biodegradation from the Green Alga *Scenedesmus obliquus*. *plos one* (2012) 7(11): e49037
- [28] Mahfoud Ainas, Selma Hasnaoui Rabah Bouarab, Nadia Abdi, Nadjib Drouichea, Nabil Mameri; Hydrogen production with the cyanobacterium *Spirulina platensis*; *International Journal of Hydrogen Energy* (2017), Volume 42, Issue 8, 23, Pages 4902-4907
- [29] Fujishima, A., & Honda K. Electrochemical Photolysis of Water One and Two dimensional Structure of Poly (L Alanine) shown by Specific Heat Measurements at Low. *Nature*; (1972) 238:37 8.

- [30] Bard AJ. Photoelectrochemistry.; (1980) 207(4427):139–44,
- [31] Linsebigler, Amy L. Lu, Guangquan; Yates, John T. Jr. Chemical Reviews; Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* (1995), 95 (3), 735-58
- [32] Xiaobo Chen, Shaohua Shen, Liejin Guo, and Samuel S. Mao; Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation, *Chemical Reviews* (2010) 110 (11), 6503-6570
- [33] Navarro Yerga, R. M., Álvarez Galván, M. C., del Valle, F., Villoria de la Mano, J. A., & Fierro, J. L. G. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation. *ChemSusChem*, (2009) 2(6), 471–485.
- [34] Maeda, Kazuhiko; Domen, Kazunari; New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light; *Journal of Physical Chemistry C* (2007), 111 (22), 7851-7861
- [35] Shen, Shaohua; Guo, Liejin; Structural, textural and photocatalytic properties of quantum-sized In₂S₃-sensitized Ti-MCM-41 prepared by ion-exchange and sulfidation methods; *Journal of Solid State Chemistry* (2006), 179 (8), 2629-2635
- [36] Koriche, N.; Bouguelia, A.; Aider, A.; Trari, M; Photocatalytic hydrogen evolution over delafossite CuAlO₂; *International Journal of Hydrogen Energy* (2005), 30 (7), 693-699
- [37] Bao, Ningzhong; Shen, Liming; Takata, Tsuyoshi; Domen, Kazunari; Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light; *Chemistry of Materials* (2008), 20 (1), 110-117
- [38] Especificaciones del horno Gallur: Disponible en <http://hornosgallur.com> (20/08/2019)
- [39] Especificaciones del controlador Eurotherm de temperatura del horno: Disponible en www.eurotherm.es/products (20/08/2019)
- [40] Características del espectrómetro de masas cuadrupolar modelo Omnistar de la marca Pfeiffer Vacuum Co. Disponible en <http://www.vtcmag.com> (20/08/2019)
- [41] S.-H.FengG.-H.Li; Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses; *Handbook of Nanoparticles* (2017)
- [42] Aditha, Sai Kiran & Kurdekar, Aditya & Chunduri, Avinash & Patnaik, Sandeep & Kamiseti, Venkataramaniah. Aqueous based reflux method for green synthesis of nanostructures: Application in CZTS synthesis. *MethodsX*. (2015). 3.

- [43] Min Fu, Junmin Pi, Fan Dong, Qiuyan Duan, and Huan Guo; A Cost-Effective Solid-State Approach to Synthesize g-C₃N₄ Coated TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity; *International Journal of Photoenergy*; (2013)
- [44] GR.Nireesha, L.Divya, C.Sowmya, N.Venkateshan, M. Niranjan abu and V.Lavakumar; Lyophilization/Freeze Drying - An Review; *international journal of novel trends in pharmaceutical sciences* (2013) 3, number 4
- [45] Cao, J., Qin, C., Wang, Y., Zhang, H., Sun, G., & Zhang, Z. Solid-State Method Synthesis of SnO₂-Decorated g-C₃N₄ Nanocomposites with Enhanced Gas-Sensing Property to Ethanol. *Materials*, (2017). 10(6), 604
- [46] Wai-Kee Li, Gong-Du Zhou, Thomas Chung Wai Mak. Advanced structural inorganic chemistry; *Oxford University Press*, (2010).
- [47] William Clegg; Crystal structure determination. *University Press, cop.* (1998)
- [48] Skoog D.A.; Leary J.J., Holler F. James; Principios de análisis instrumental, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill (1998)
- [49] Murray, I. In: Davies, Baker, Grant and Laidlaw Forage Analysis by Near Infra-Red Reflectance Spectroscopy; Sward Measurement Handbook, Second Ed., *British Grassland Soc*, (1993) pp:285-312.
- [50] Thomas A. Blake, Timothy J. Johnson, Russell G. Tonkyn, et al; Methods for quantitative infrared directional-hemispherical and diffuse reflectance measurements using an FTIR and a commercial integrating sphere. *Applied optics* (2018) 57(3): 432–446
- [51] Grahame Lawes; Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Editorial: *Chichester* (1987)
- [52] Paolo Samorí, Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging, Ed. *Wiley-VCH* (2006)
- [53] Graham Lawes, John Wiley & Sons; Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, *Springer* (1987)
- [54] Enrique A. López, Santiago D. Solares; El microscopio de fuerzas atómicas: métodos y aplicaciones; *Revista de la universidad de Guatemala* (2018), nº28
- [55] García R, San Paulo A; Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy; *Phys Rev B* (1999): 60: 4961
- [56] Weller, M. et al. Inorganic Chemistry, 7th Edition; *Oxford University Press*, (2018)

- [57] Chengkong Fan, Jilin Miao, Guangqing Xu, Jiaqin Liu, bc Jun Lv ac and Yucheng Wu; Graphitic carbon nitride nanosheets obtained by liquid stripping as efficient photocatalysts under visible light; *RSC Adv.*(2017) 017, 7, 37185
- [58] Pengxiang Qiu, a Huan Chen, Chenmin Xu, Ning Zhou, Fang Jiang, Xin Wang b and Yongsheng Fub; Fabrication of an exfoliated graphitic carbon nitride as a highly active visible light photocatalyst; *J. Mater. Chem. A*, (2015), 3, 24237
- [59] Feroz A. Mira, Indrajit Chattarjeeb, Aijaz A. Darc, K. Asokand, G.M. Bhata; Preparation and characterizations of cadmium sulfide nanoparticles; *Optik 126* (2015) 1240–1244
- [60] Socorro Oros-Ruiz, Agileo Hernández-Gordillo, Cinthia García-Mendoza, Arturo A Rodríguez-Rodríguez and Ricardo Gómez, Comparative activity of CdS nanofibers superficially modified by Au, Cu, and Ni nanoparticles as co-catalysts for photocatalytic hydrogen production under visible light, *J Chem Technol Biotechnol* (2016); 91: 2205–2210,
- [61] Juan Peña Martínez; Síntesis y caracterización de materiales con estructura tipo perovskita para pilas de combustible de oxido solido de temperatura intermedia. mayo 2007; Tesis doctoral, Universidad de La Laguna
- [62] Federica Fina, Samantha K. Callear, George M. Carins, and John T. S. Irvine Structural Investigation of Graphitic Carbon Nitride via XRD and Neutron Diffraction; *Chem. Mater.* (2015), 27, 2612–2618
- [63] Yan, S. C.; Li, Z. S.; Zou, Z. G; Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine; *Langmuir* (2009), 25 (17), 10397–10401.
- [64] Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G. Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light; *Nat. Mater.* (2009), 8 (1), 76–80.
- [65] Lotsch, B. V.; Döblinger, M.; Sehnert, J.; Seyfarth, L.; Senker, J.; Oeckler, O.; Schnick, W; From Triazines to Heptazines: Novel Nonmetal Tricyanomelaminates as Precursors for Graphitic Carbon Nitride Materials; *Chem. – Eur. J.* (2007), (17), 4969–4980. (17).
- [66] Surendar Tonda, Santosh Kumar, Yogesh Gawli, Monika Bhardwaj Satishchandra Ogale; g-C₃N₄ (2D)/CdS (1D)/rGO (2D) dual-interface nano-composite for excellent and stable visible light photocatalytic hydrogen generation; *Hydrogen Energy Publications LLC.* (2016); 0360-3199
- [67] Edreva -Kardjieva, R. ChemInform Abstract: Diffuse Reflectance Spectroscopy - A Useful Tool in Heterogeneous Catalysis; *ChemInform.* (2010) 25.

- [68] IA.B.Murphy; Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting; *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2007) Volume 91, Issue 14, 6) Pages 1326-1337
- [69] D. Lincot, Gary Hodes; Chemical Solution Deposition of Semiconducting and non-Metallic Films; Ed. *International Symposium The Electrochemical Society*, 2006
- [70] Kulbir Kaur Chandra Veer Singh; Amorphous TiO₂ as a Photocatalyst for Hydrogen Production: A DFT Study of Structural and Electronic Properties; *Energy Procedia*, (2012) Volume 29, Pages 291-299
- [71] G.L.Chiarello, M.V.Dozzi, E.Selli; TiO₂-based materials for photocatalytic hydrogen production; *Journal of the American Chemical Society* (2017), Volume 26, Issue 2, , Pages 250-258
- [72] Meng Ni, Michael K.H, Leung Dennis Y.C, Leung K.Sumathy; A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production; *Econpapers*, (2007), Volume 11, Issue 3, Pages 401-425
- [73] 782 Zong, X.; Yan, H.; Wu, G.; Ma, G.; Wen, F.; Wang, L.; Li, C; Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as Cocatalyst under visible light irradiation; *J. Am. Chem. Soc.* (2008), 130, 7176
- [74] Jang, J. S.; Ham, D. J.; Lakshminarasimhan, N.; Choi, W.; Lee, J. S. Functionalized nanostructures for enhanced photocatalytic performance under solar light; *Appl. Catal., A* (2008), 346, 149.
- [75] Ren, L.; Yang, F.; Deng, Y. R.; Yan, N. N.; Huang, S.; Lei, D.; Sun, Q.; Yu, Y; Enhanced photocatalytic activity and stability of semiconductor by Ag doping and simultaneous deposition: the case of CdS; *Int. J. Hydrogen Energy*, (2010), 35, 3297.
- [76] Frame, F. A.; Carroll, E. C.; Larsen, D. S.; Sarahan, M.; Browning, N. D.; Osterloh, F. E. First demonstration of CdSe as a photocatalyst for hydrogen evolution from water under UV and visible light; *Chem. Commun.* (2008), 19, 2206.
- [77] Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M; A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light; *Nat. Mater.* (2008), 8, 76.
- [78] Liu, G.; Niu, P.; Sun, C.; Smith, S. C.; Chen, Z.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. J. Am. Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C₃N₄; *Chem. Soc.* (2010), 132, 11642.

- [79] Wang, X.; Maeda, K.; Chen, X.; Takanabe, K.; Domen, K.; Hou, Y.; Fu, X.; Antonietti, M; Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light; *J. Am. Chem. Soc.* (2009), 131, 1680.
- [80] Surendar T, Santosh K, Yogesh G, Monika B, Satishchandra O; Facile fabrication of RGO/N-GZ mixed oxide nanocomposite for efficient hydrogen production under visible light; *International Journal of Hydrogen Energy*, (2017) Volume 42, Issue 92, Pages 5971-5984
- [81] Wen Wu, Yawen Xuan, Yu Jin, Ximeng Liang, Suci Meng, Min Chen; Construction of Novel CdS/SnNb₂O₆ Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Degradation Activity Under Visible Light; *J. Inorg. Chem.* (2018), 4812–4818

ANEXO I

Parámetros que afectan a la medida

En la Figura A.1-a se presenta una gráfica de la radiación en el rango visible que incide sobre la disolución que contiene el fotocatalizador, en la Figura A.1-b se representa el espectro de la lámpara ultravioleta. Se observa que la intensidad de radiación decae cuando nos alejamos de la superficie del reactor. Este hecho es consecuencia de la absorción de radiación por el catalizador situado en la superficie; estas condiciones conducen a que la mayor parte del hidrógeno generado lo hará en esta región. Otra conclusión que se puede extraer es que la radiación UV prácticamente no incide sobre el seno de la disolución, tanto menos cuanto más hacia el centro del reactor nos situamos, siendo un factor crítico en la producción de hidrógeno.

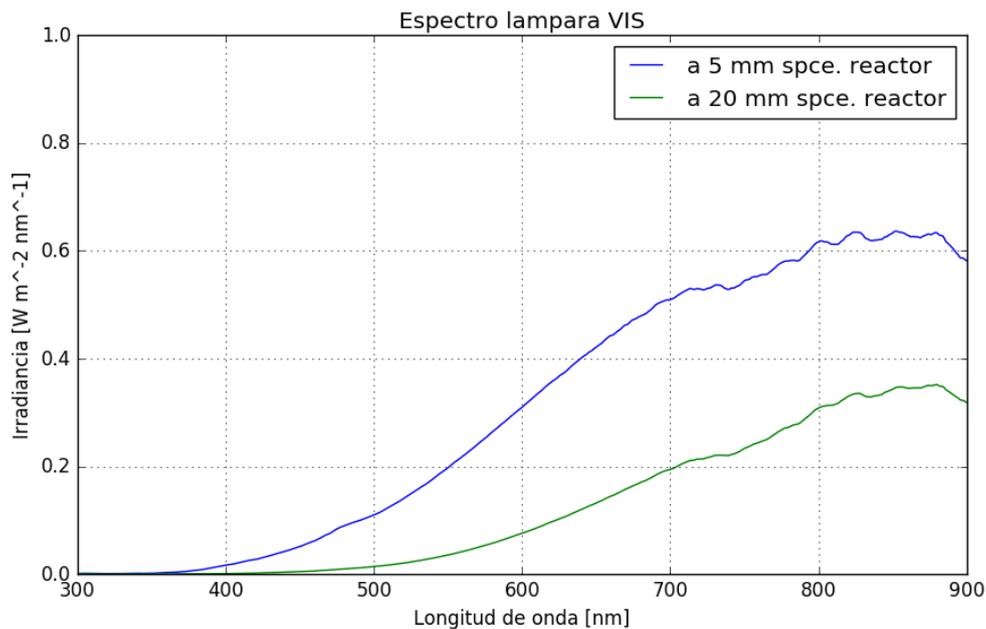


Fig A1.1-a. Espectro de irradiancia de la radiación visible

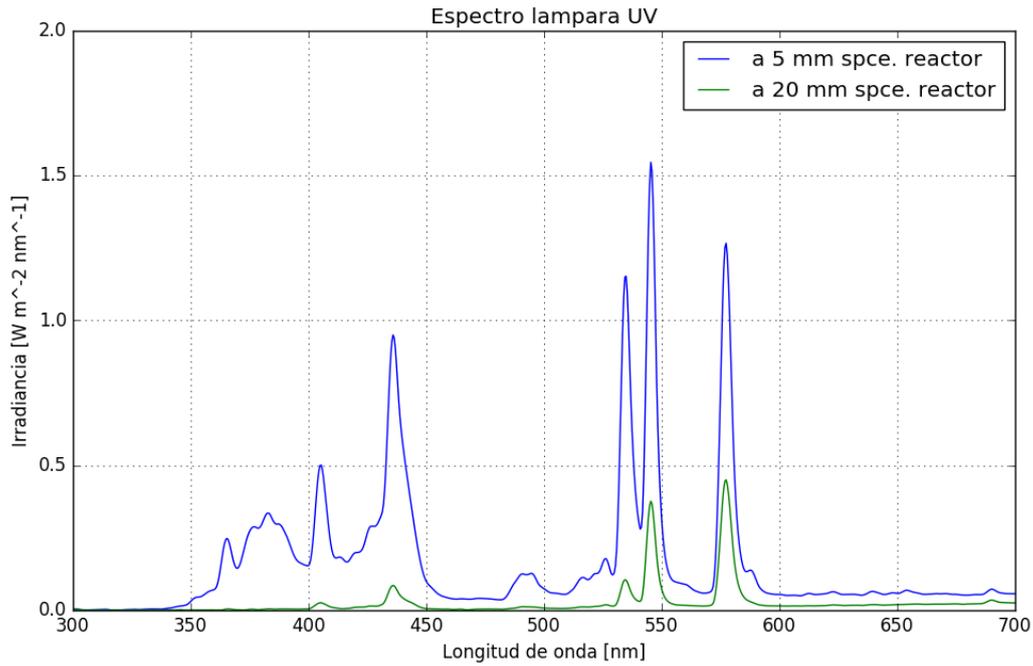


Fig A1.1-b. Espectro de irradiancia de la radiación ultravioleta

Otros de las limitaciones que presenta el equipo de fotocatalisis es la formación de gotas de agua en la tubería de salida de los gases (entrada al espectrómetro de masas) debido a la condensación del vapor de agua procedente del reactor. En el momento que se forma la gota, puede generarse un bloqueo en la tubería que afecta directamente en la medida (Figura A1.2)

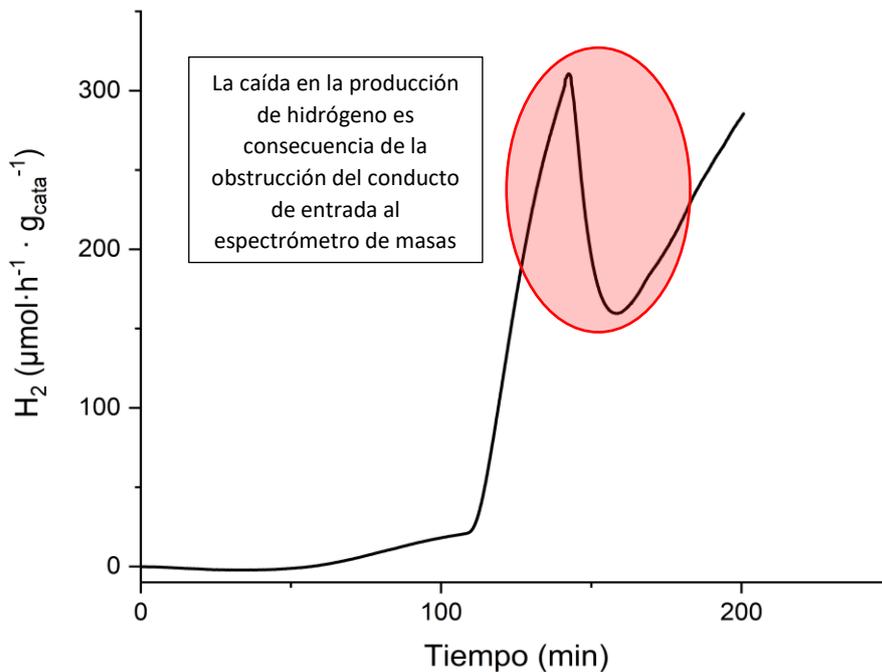


Fig A1.2 Gráfica de la producción de hidrógeno donde se ha obstruido el conducto de salida del reactor

ANEXO II

Calibración flujo de gas

Antes de comenzar las medidas es necesario realizar una calibración de los equipos que asegure la veracidad de los datos obtenidos. Para calibrar el controlador de flujo másico, es decir, hallar el coeficiente que correlaciona el caudal marcado y el caudal real. Se pasaron diferentes corrientes de nitrógeno, y se midieron experimentalmente usando un caudalímetro de pompas de jabón. Midiendo el tiempo que tarda en desplazarse una pompa de jabón en un volumen determinado se obtiene el caudal de gas. Se tomaron 5 medidas para cada uno de los 4 flujos (5, 10, 15 y 20 ml/min) que se muestran en la Tabla A2.2

Tabla A2.2. Medidas para la calibración del controlador de flujo másico									
Q teórico (ml/min)	T1	T2	T3	T4	T5	T _m (seg)	T _m (min)	Q exp	Factor de conversión (F)
5	67.01	66.92	66.37	68.01	68.2	67.30	1.122	8.915	1.783
10	40.93	41.03	41.53	41.64	41.44	41.31	0.6886	14.52	1.452
15	29.47	29.41	29.65	29.3	29.54	29.47	0.4912	20.36	1.357
20	22.61	22.95	22.95	22.78	22.83	22.82	0.3804	26.29	1.314

El caudal experimental se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$Q_{exp} = \frac{V}{T}$$

donde T es la media de las medidas expresadas en minutos y V es el volumen en ml que ha recorrido la pompa durante la medida (10 ml en todas las medidas). Por otro lado, el factor de conversión (F) se calcula dividiendo el caudal experimental entre el teórico. El factor F es necesario ya que nos da información del caudal real que está circulando por el equipo siendo necesario para el tratamiento de los datos de producción de hidrógeno. Se toma como factor F la media aritmética de los distintos factores calculados, que en este caso toma el valor de 1.477. Se hace necesario comentar que la diferencia entre factores F para los diferentes caudales es relativamente grande debido a que, en las condiciones de medida, el menor caudal

utilizado se halla en el límite inferior de regulación que permite el controlador, por lo que el error cometido es mayor.

De modo similar al anterior y sabiendo que el controlador de flujo másico debe ser calibrado para cada gas, también se realizó la calibración de otro controlador cuyo objetivo ha sido regular el caudal de hidrógeno. El factor de corrección resultante para este gas es de 1,38

Calibración del espectrómetro de masas

Del mismo modo que el controlador de flujo másico se debe calibrar, el equipo de medida, es decir, el espectrómetro de masas también se debe calibrar. En este caso, se hacen pasar diferentes corrientes de gases con diferentes proporciones N₂/H₂ y teniendo en cuenta el factor calculado para el controlador de flujo masico podemos determinar la cantidad de hidrógeno que el equipo mide y relacionarlo con la cantidad real de hidrógeno que circula. Los datos recopilados se muestran en la Tabla A2.1

Tabla A2.1 Medidas para la calibración del espectrómetro de masas						
Q_{teórico} N₂ (ml/min)	Q_{exp} N₂ (ml/min)	Q_{teórico} H₂ (ml/ml)	Q_{exp} H₂ (ml/min)	% medido	% calculado	Factor (C)
10	14.52	2.5	3.29	10.3	22.7	2.21
10	14.52	5	6.40	19.5	44.1	2.26
10	14.52	10	12.7	39.0	87.2	2.23

El factor C será la media aritmética de los factores determinados anteriormente. Este factor es de gran importancia ya que nos relaciona la medida que proporciona el espectrómetro de masas con la cantidad de hidrógeno real que se genera en el reactor. En este caso, el factor C toma el valor de 2.23.

ANEXO III

Toma y tratamiento de los datos

Una vez se ha dispuesto el catalizador junto al agente de sacrificio en el interior del reactor, se hace pasar un caudal de 100 ml/min de nitrógeno con la finalidad de eliminar los restos de hidrógeno que hayan podido quedar procedentes del aire ambiente. Una vez realizada la purga de 100 ml/min, se realiza una segunda purga con un caudal de 10 ml/min (caudal que se mantendrá durante todo el experimento) y se mantiene durante 30 minutos aproximadamente. Tras haber realizado las dos purgas, debemos tener un valor de hidrogeno constante (producido de manera espontánea por la presencia de agua), este valor se debe anotar y tener en cuenta como *background* en el tratamiento de los datos. Para obtener los valores de producción de hidrógeno se procede de la siguiente manera:

- Se debe obtener un valor de caudal a partir de las medidas de concentración de hidrógeno (se debe tener en cuenta la medida de *Background* tomada al inicio de la medición), para ello se multiplica el caudal nominal de nitrógeno ($Q_{\text{Nitrógeno}}$) por el factor $F=1.477$ calculado en la primera parte de la calibración, a continuación se multiplica el factor $C=2.23$ por el porcentaje de hidrogeno que nos da la interfaz de medida. Por último, se multiplican ambos resultados.

$$QH_2 \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right) = Q_{H_2} \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right) \cdot F \cdot C \cdot (\%H_2)$$

- Se pasa el caudal de hidrógeno a $\mu\text{mol/h}$, para ello se multiplica el resultado del paso anterior por $60 \cdot 10^6$ y se multiplica por 0,00004156 (factor para pasar de ml/ moles, se calcula a partir de la ecuación de gases ideales $PV=nRT$).

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 0.001}{0.08206 \cdot 293.15} \approx 0.00004156 \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right)$$

P= atm

V= l

R= (atm·l)/(mol·K)

$$Q_{H_2} \left(\frac{\mu\text{mol}}{h} \right) = Q_{H_2} \left(\frac{ml}{min} \right) \cdot 0.00004156 \left(\frac{mol}{ml} \right) \cdot 1000000 \left(\frac{\mu\text{mol}}{mol} \right) \cdot 60 \left(\frac{min}{h} \right)$$

3. Por último, se divide por la cantidad de gramos de fotocatalizador que se utiliza para la medida, en todos los casos la cantidad de catalizador introducida es de 0.2 gramos.

$$Q_{H_2} = \frac{Q_{N_2}}{0.2_g}$$

$$Q_{H_2} = \frac{\mu\text{mol}}{h \cdot g_{cat}}$$

$$Q_{N_2} = \frac{ml}{min}$$

Una vez realizado este tratamiento de los datos, se tiene la cantidad de hidrógeno producida en unidades de $\frac{\mu\text{mol}}{h \cdot g_{cat}}$, siendo esta la medida mas frecuente encontrada en la bibliografía y que es usada para comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los resultados otros autores.

ANEXO IV

Los reactivos empleados en el presente trabajo han sido:

Cadmium chloride hydrate (ALDRICH) 98%, 1-Butanol purísimo (PANREAC) 99,5%, ethylenediamine, synthesis grade (SCHARLAU), Carbon disulfide (MERCK) 99,5%, Sodium sulfide hydrate (SIGMA-ALDRICH) 60%, Sodium sulphite anhydrous (VWR chemicals) 95%, Molybdenum (VI) oxide (SIGMA-ALDRICH) 99,5%, Lanthanum oxide (SIGMA-ALDRICH) 99,5%, Cobalt (II) nitrate hexahydrate (MERCK) 98%, Iron (III) nitrate monohydrate (SIGMA-ALDRICH) 98%, Barium nitrate (MERCK) 99,99% y Strontium nitrate (MERCK) 99,99%