



Producción de Hidrógeno mediante fotocatalisis de sulfuro de
cadmio impregnado con níquel

Hydrogen production by photocatalysis of cadmium sulfide impregnated with nickel

José Daniel Pascual Triana

Trabajo de Fin de Grado

Tutores:

Dr. D. Vicente Daniel Rodríguez Armas

Dr. D. Pedro Felipe Núñez Coello

Secciones de Física y Química

Universidad de La Laguna

La Laguna, 4 de septiembre de 2018

Contents

1	Abstract	4
2	Introducción	6
3	Objetivos	8
4	Metodología	9
4.1	Equipos	9
4.1.1	Equipos de uso general	9
4.1.2	Equipos para las síntesis	11
4.1.3	Equipos para la fotocatalisis	12
4.1.4	Otros utensilios	14
4.2	Procedimientos	15
4.2.1	Síntesis del Sulfuro de Cadmio (CdS)	15
4.2.2	Impregnación del CdS con Ni mediante fotodeposición	16
4.2.3	Calcinación del Ni/CdS 1%	17
4.2.4	Impregnación del CdS con NiS asistida por microondas	17
4.2.5	Síntesis del CdS impregnado con NiS en un reactor de acero inoxidable	18
4.2.6	Síntesis del CdS impregnado con NiS en un mismo recipiente (“One-pot Synthesis”)	19
4.2.7	Fotocatalisis del CdS y sus impregnaciones	20
5	Discusión de resultados	22
5.1	Síntesis y cantidades conseguidas	22
5.2	Análisis estructural	23
5.3	Fotocatalisis	26
6	Conclusiones	31
7	Bibliografía	32

Dr. D. **Vicente Daniel Rodríguez Armas**, con N.I.F. 42908716-P, Catedrático Titular de Universidad adscrito al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de La Laguna

y

Dr. D. **Pedro Felipe Núñez Coello**, con N.I.F.42033352-R, Catedrático Titular de Universidad adscrito al Departamento de Química de la Universidad de La Laguna

CERTIFICAN

que la presente memoria titulada:

“Producción de Hidrógeno mediante fotocatálisis de sulfuro de cadmio impregnado con níquel”

ha sido realizada bajo su dirección por D. **José Daniel Pascual Triana**, con N.I.F. 54112807-V.

Y, para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente y a los efectos oportunos firman la presente en La Laguna a 4 de Septiembre de 2018.

Agradecimientos,

A mi familia y amigos,
por toda la ayuda y el apoyo que me han prestado a lo largo de mi vida.

A D. Vicente Daniel Rodríguez Armas, D. Pedro Felipe Núñez Coello,
tutores de este trabajo, por la ayuda prestada en su desarrollo.

A D^a. Karina Rodríguez Espinoza y D^a. Ruth de la Pinta Madico,
por su ayuda y participación en todo el proceso.

1 Abstract

Most countries depend immensely on energy, and the demand for it is continuously increasing. Spain is one of them, and (according to data published by the Ministry of Industry, Commerce and Tourism) just 2 years ago the annual electric demand was of 233963 GWh, which has only increased from then. Only 17% of that energy came from renewable sources, ever so slightly above the European mean on that matter. However, this percentage is not nearly enough for the sustainability of the planet's resources, which makes it a dire need of getting energy from sustainable sources.

Of course, there have been new advancements regarding the usual renewable sources of energy. Not only is the technology improving, but it is also being introduced in new areas and territories. One example of this would be the "Gorona del viento" centre, located in the island of El Hierro, which uses different renewable energy sources to maintain an overall stable supply of electricity while covering the shortcomings of each of them. This way, the energy demand of the area around that emplacement is met.

However, to cover the current energy demand of wider areas conscientiously it is not enough with just the current energy systems, since often the sources of energy are localized. Thus, creating alternatives that might work in different environments is necessary.

The approach of this piece of work is to explore the energy that can be obtained from water-splitting, that is, the process which transforms molecules of water into hydrogen and oxygen molecules, using the reaction $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$.

In order to split the molecule, the water has to be supplied energy. Therefore, something has to donate that energy. In this study, this was made with photocatalysis, that is, adding catalysts to the water that get excited when they receive radiation of certain wavelengths, forming electron-hole pairs that can get the water molecules to split. In order to make this process closer to being a renewable source, the study was made with solar radiation in mind, using light in the visible and ultraviolet spectrum.

Even though there are multiple possible catalysts for this process, for the purposes of this study the chosen one was cadmium sulfide (CdS), both on its own and impregnated with nickel (Ni) or nickel sulfide (NiS). These materials are able to split water with those wavelengths, although the best combination of these materials for hydrogen production is unknown. The main objective of this paper is to synthesize these compounds and conduct the photocatalysis in a controlled manner, so as to be able to do a comparison of the results.

The tasks to complete to this end begin with the production of the cadmium sulfide itself, and its impregnations with different quantities of Ni and NiS, since the percentages of impregnation could change the results of the catalysis. Each synthesis for the impregnations involved using different amounts of the chemical ingredients, so they all were done separately.

In order to inform the reader of the specifications of the apparatus and other materials used for the different synthesis processes, a thorough description of the main devices that were used is included before starting to explain the procedures. These include heaters, stoves, an oven, stirrers, a microwave digester, a centrifuge and a mass spectrometer, along with several vessels and general laboratory material. On top of that, there is a homemade photocatalysis setup with an elliptic metallic structure inside, as well as a stirrer in one of its foci and two lamps (one for visible wavelengths and another one for the ultraviolet range) in the other one, so that all light goes to the reactor on top of the stirrer for the catalysis.

Regarding the synthesis processes, they are explained in great detail, both procedure and product-wise. For the CdS synthesis, the microwave digester was used, with ethylenediamine as medium. The Ni impregnations were done by photodeposition inside the wooden box, with water as medium. The calcination of one impregnated sample was made with an oven. The NiS impregnation, however, was done following 3 different methods: one with the microwave digester and ethylene glycol as medium,

another one inside a steel reactor (also with ethylene glycol as medium) and a one-pot synthesis using a glass flask and ethylenediamine as medium.

As for the photocatalysis, the CdS and the sacrifice agents and 0,5 liters of water were introduced in a jacketed double-layer flask on the stirrer. This flask was then connected to the mass spectrometer, a controlled flow of nitrogen as the reference gas and a water bath to control the temperature of the materials. With the box closed, and after a small period of time for stabilization, the data for 100 minutes with the visible lamp on and, afterwards, another 100 for the ultraviolet one, were recorded.

About the results obtained, the synthesis processes were successful, with a high degree of efficiency in the quantities produced. To discern whether the products were right, they underwent structural analysis through both X-ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy. The first one allowed to know the composite, as well as the mean crystal domain, whereas the second one allowed to check the geometry of the crystals and the spread of the impregnation. Although the CdS was correctly obtained and the impregnation quantities where right, the spread of the Ni impregnation of the sample was uneven.

The photocatalysis results showed that, from among the impregnations studied, the bare CdS samples produced the most hydrogen. From the Ni impregnations, the one with the best performance is the one with 1% Ni, followed by the ones with 2% and 0,5%, which are very similar. As for the NiS impregnations, the best results came from the 5% impregnation from the one-pot synthesis, followed from a distance by the 5% and 1% NiS impregnations from the microwave synthesis. The steel reactor one gave the lowest results.

2 Introducción

This chapter begins by explaining the current problems regarding energy consumption and generation, with renewable sources producing only a small percentage. Some examples of new ways to implement these sources are then presented, putting emphasis on water-splitting. A basic explanation of photocatalysis is also included, with some example materials from past papers, and then focusing on cadmium sulfide, the photocatalyst that will be used for the study.

Decir que en España existe una gran demanda energética no sorprendería a nadie. Como en la mayoría de países, la sociedad depende cada vez más de la energía, debido al crecimiento en el consumo. Según los datos del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo más recientes, los de 2016 [1], el consumo de energía eléctrica en España ascendió a 233936 GWh. De esa cantidad, sólo el 17% provino de energías renovables, lo cual estaba apenas por encima de la media europea [2]. El resto de la electricidad se obtuvo mediante métodos no renovables, y la mayoría fue obtenida en centrales térmicas o nucleares.

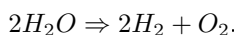
Claro está, este sistema de producción de energía conlleva graves problemas. Para empezar, como su propio nombre indica, las energías renovables son aquellas cuyos recursos se consiguen regenerar a un ritmo igual o superior al de su uso. En el otro lado del espectro están las energías no renovables, que son “finitas”; esto es, su uso no está asegurado en el tiempo debido al gasto de los recursos que necesitan. A esto hay que añadirle la alta producción de gases de efecto invernadero de las centrales térmicas, agravantes del calentamiento global que está sintiendo el planeta actualmente, o de otros residuos peligrosos (como los provenientes de las centrales nucleares).

Por tanto, pensando en un uso a largo plazo o, simplemente, más respetuoso con el planeta, se debe hacer más énfasis en las energías renovables. En España ya llevan en uso desde hace años varios métodos de obtención de energía de este tipo, como serían las instalaciones de energía solar fotovoltaica o solar térmica, la eólica, la geotérmica, la maremotriz, etc. Sin embargo, además de sus ventajas todas tienen también inconvenientes. Por ejemplo, la producción de muchas de ellas no es constante, depende en gran medida de la ubicación o del tiempo atmosférico o implican transformar grandes cantidades de terreno. Esto ha hecho que poco a poco se hayan desarrollado maneras alternativas a las convencionales para producir electricidad.

En lo que respecta a la situación de las energías renovables en Canarias [3], encontramos la presencia de varias plantas de producción de energía eólica (denominadas “parques eólicos”), situadas en zonas ventosas de las Islas, con perspectivas de construir varios más. También se cuenta con pequeñas agrupaciones de paneles fotovoltaicos para aprovechar la energía solar, a lo que hay que añadir el aprovechamiento cada vez mayor por parte de particulares que colocan paneles propios en sus viviendas para aprovechar la energía fotovoltaica o solar térmica y ahorrar en el recibo de la luz. Por otro lado estarían las centrales minihidráulicas de Tenerife y La Palma, aunque debido a la falta de saltos caudalosos naturales no se prevé una expansión en este ámbito.

Esta producción normalmente no es suficiente para abastecer a las distintas poblaciones de las islas, con la excepción del caso de Gorona del viento [4], que combina el uso de varias energías renovables (eólica e hidráulica) para suplirse entre sí y obtener una producción constante de energía. Es por ello que tal vez la solución esté en combinar varios métodos de producción limpia que sean compatibles entre sí y con la situación geográfica del área donde se sitúen. Diversos grupos de investigación de las islas están explorando, por ejemplo, el uso de la energía solar para generar hidrógeno, que pueda ser utilizado como combustible limpio[5].

En este trabajo nos centraremos en la producción de hidrógeno mediante “water-splitting” o separación del agua en hidrógeno y oxígeno, mediante la reacción



Para que se pueda dar esta reacción se necesita superar la barrera energética que mantiene los átomos de la molécula de agua unidos [6]. Esa energía necesaria es de 1,23 electronvoltios (eV). Una vez producido, este hidrógeno puede almacenarse para servir como combustible, con la reacción inversa, generando agua como resultado.

En concreto, para la producción se realizará el procedimiento llamado “water-splitting” fotocatalítico, esto es, aquel donde la energía necesaria para la rotura de los enlaces del agua viene dada al someter las partículas de un material semiconductor que actúa como catalizador a radiación de ciertas frecuencias, de forma que al incidir los fotones sobre su superficie se creen electrones y huecos que puedan reaccionar con el agua para separarla en sus componentes. Para estudiar el efecto al someterlo a luz solar, se decidió usar lámparas con espectro visible o ultravioleta.

Con el objetivo de obtener el catalizador óptimo para la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis, laboratorios de todo el mundo han estado realizando pruebas con distintos materiales que puedan romper el átomo de hidrógeno al recibir radiación. Ha habido numerosas pruebas con semiconductores, ya sea en forma iónica (por ejemplo, Si o Ge) como molecular (por ejemplo, óxidos como el TiO_2 , o sulfuros como el CdS) [6, 7].

En nuestro caso, se ha elegido actuar con el sulfuro de cadmio (CdS) y sus impregnaciones con níquel y sulfuro de níquel, para tratar de determinar la opción óptima con estas características. El níquel es un material que podría presentar mejoras con respecto al CdS sin impregnar, y el objetivo es descubrir en qué medida.

3 Objetivos

This chapter indicates the main objective of this paper, as well as other tasks necessary to accomplish that. The goal is to obtain photocatalysis data on cadmium sulfide solutions and on its impregnations with nickel and nickel sulfide, to compare them and obtain the optimal choice. For that purpose the materials have to be synthesised first.

El objetivo principal de este trabajo consiste en estudiar el sulfuro de cadmio (CdS) y sus impregnaciones con níquel (Ni) y sulfuro de níquel (NiS) como catalizadores en reacciones de fotocátalisis del agua.

Para poder llevarlo a cabo, hace falta cumplir otros subobjetivos.

1. El primero de ellos sería la síntesis de los distintos compuestos.
2. A esto hay que añadir también la impregnación de las diversas sustancias.
3. Este estudio se realizó con diversos porcentajes de cada impregnación, así como con distintos métodos de síntesis, luego otro de los objetivos sería vislumbrar si los resultados variaban en función de dichas situaciones y, de hacerlo, en qué medida.
4. Por último, se busca obtener datos sobre las diferencias de producción de hidrógeno en función de la frecuencia de la luz que incide sobre la disolución

4 Metodología

This chapter starts with the specification of the main materials and equipment necessary to perform the syntheses, the photocatalyses and all the processes they involve. Then the different procedures for the syntheses, impregnations and photocatalyses are described in detail, step by step, pointing the quantities of each reactive for each case and when they are used.

4.1 Equipos

En las diferentes pruebas se hizo uso de distintos artilugios especializados, que se listan a continuación. Se diferencian en 3 clases: los de uso general, los de síntesis y los de catálisis.

4.1.1 Equipos de uso general

Báscula granataria Nahita 5061: esta balanza cuenta con un plato de acero inoxidable, pies regulables, pantalla digital y función de calibración/tara [8]. Su margen de error es de 0,01g, pero admite pesar hasta 500g, por lo que se usó para las medidas de masas grandes que no necesitaban gran precisión (como a la hora de pesar los botes de centrifugado).

Balanza Sartorius Competence CP1245: esta balanza cuenta con bastantes más opciones que la anterior. También tiene una bandeja metálica, pero además cuenta con paredes retraíbles para evitar que el flujo de aire pueda modificar las medidas. Es muy precisa, con un error de 0,0001g, aunque admite una gran personalización a la hora de ajustar todos los parámetros de medida y, como en el otro caso, permite tarar [9]. No admite grandes cargas, pero debido a su alta precisión fue la pesa utilizada para las medidas de reactivos y productos.

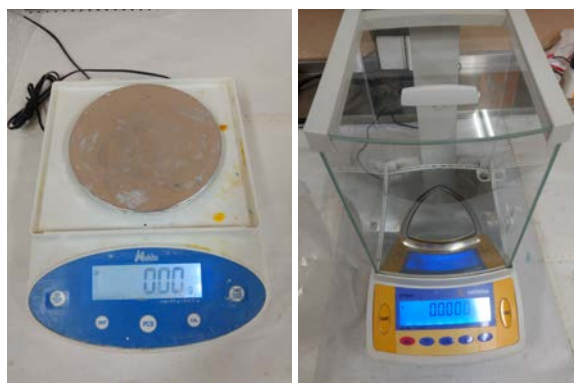


Figura 4.1.1.1: Las básculas utilizadas.

Centrifugadora Heraeus Megafuge 1.0R: este modelo cuenta con un compartimento en cuyo centro hay un rotor y 4 vasos balanceables metálicos, lo cual permite centrifugar varios vasos simultáneamente (siempre y cuando los de lados opuestos tengan masas similares)[10]. También comprende una gran personalización en los ciclos de centrifugado, pudiendo variar la velocidad de rotación, el tiempo o la temperatura, además de diversos accesorios para soportar diferentes envases. Se usó siempre que había que recuperar sólido de una disolución, siempre con una velocidad de 4300 rpm, pero con duración variable en función del tamaño del sólido en cuestión (10 minutos cuando era grueso, 20 si era fino).

Vasos de centrifugado: se usaron varios modelos, pero en cualquier caso la estructura es la misma: un bote de plástico translúcido donde introducir el sólido, una tapa de plástico hidrófobo y otra tapa

superior con rosca, para apretar la primera y sellar el cierre. Se procuró usar los botes pequeños siempre que fuera posible, suponiendo que fueran suficientes para centrifugar todo el volumen de la disolución (sin dividirla). De esta forma se minimiza la pérdida de sólido. Por otro lado, los botes grandes se reservaban para el centrifugado posterior a la fotocatalisis y fotodeposición, donde el volumen es demasiado para los pequeños, y tras el primer centrifugado (cuando el líquido se hubiera separado y sólo quedara el sólido) se pasaba a los pequeños. En cualquier caso, soportaban temperaturas de hasta 80°C por lo que se podían utilizar para secar el sólido en la estufa.



Figura 4.1.1.2: La centrifugadora y sus vasos, con sus diferentes características.

Estufa Selecta: esta estufa cuenta con 2 amplios compartimentos para colocar recipientes, así como con una rueda para regular la temperatura interior y un termómetro de mercurio en la parte superior exterior para poder comprobar la temperatura en cada momento. El cierre es de palanca, por lo que es apto para que no se escape el calor. Se usó solamente cuando era necesario tener 2 estufas a temperaturas diferentes, lo cual sólo pasó durante la síntesis en el reactor de acero inoxidable.

Horno Heraeus Thermo Scientific: este horno (usado como segunda estufa) cuenta también con varias baldas y es de mayor tamaño, por lo que permite calentar más recipientes de forma simultánea. También cuenta con una pantalla que muestra la temperatura en cada momento, así como una opción para elegir la temperatura a la que se quiere calentar las muestras (e irá acercándose paulatinamente a ella)[11]. Es más fiable que la anterior, tanto por construcción (el cierre es mejor, más hermético) como por sus capacidades y su exactitud. Es por ello que esta solía ser la opción predilecta, manteniéndola, en general, a los 60-80°C necesarios para secar las muestras.

Horno de pruebas Gallur: un horno eléctrico diseñado para pruebas de laboratorio, capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1300°C. Tiene resistencias tubulares al aire hechas de Kanthal A1 y conexiones reforzadas [12]. Está conectado a unos controladores Eurotherm [13], que permiten programar ciclos de subida, mantenimiento o bajada de la temperatura del horno. Se usaron en la prueba de calcinación, aunque sólo se buscaban temperaturas de 350°C.



Figura 4.1.1.3: La estufa y los hornos.

4.1.2 Equipos para las síntesis

Horno/estación microondas Milestone Ethos Touch Control: este dispositivo de digestión de muestras por microondas cuenta con un sistema de cierre por palanca para mayor seguridad, además de una pantalla para programar los ciclos y observar los resultados en unas gráficas en tiempo real. Cuenta con una gran cantidad de ciclos diferentes, a distintas temperaturas y con variadas duraciones. En el interior cuenta con un termopar, así como su protector para cuando no esté en uso, orificios para la conexión de tubos para gases y un pequeño soporte para ajustar accesorios. De esta forma, se pueden obtener medidas precisas de temperatura o presión. Se usó principalmente para la síntesis del sulfuro de cadmio, aunque también para la impregnación por microondas con sulfuro de níquel. En cualquier caso, su uso siempre iba unido a un recipiente especial.

Recipiente del horno microondas: consiste en un vaso de plástico hidrófobo donde se colocan las muestras en disolución. Este vaso se cierra con una tapa del mismo material y que cuenta con un tubo rígido interior y otro flexible exterior ajustable por rosca, ambos para gases. Luego se coloca en un tubo de recubrimiento grueso de otro material. Para un sellado correcto, se cuenta con dos discos para enganchar sobre la tapa, dejando un orificio para el termopar, y un soporte donde colocarlo todo y apretarlo con una llave mecánica. A la hora de introducirlo en el microondas, se busca dejar el soporte centrado y se conecta el tubo del gas al orificio dispuesto en el interior del aparato.



Figura 4.1.2.1: El horno microondas con sus accesorios.

Limpiador por ultrasonidos JKM: este aparato es principalmente metálico y cuenta con una cubeta con capacidad para varios litros de agua destilada (que debe estar a un cierto nivel para que funcione apropiadamente). La máquina puede generar ultrasonidos para que se propaguen por el agua, generando pequeñas ondulaciones que poco a poco agitan o limpian los objetos que se introduzcan. Dispone de varios controles, para modificar la potencia, la temperatura o la duración del ciclo. Se usó principalmente para diluir los materiales sólidos en el etilenglicol en la impregnación de sulfuro de cadmio con sulfuro de níquel (NiS/CdS) mediante microondas, introduciendo (no completamente) un vaso de precipitado con los materiales y sujetándolo con un soporte externo adecuado.

Reactor de acero inoxidable: este envase especial está compuesto de varios elementos. Para empezar, el recipiente interior, de un plástico hidrófobo, es donde va la disolución en cuestión y cuenta con una tapa de cierre a medida. Este recipiente se introduce entonces en el recipiente de acero inoxidable, que también cuenta con una pieza móvil en el inferior para la fácil retirada del envase interior (simplemente subiéndolo desde debajo). Sobre el envase de plástico y dentro del de acero se coloca un disco, también de acero inoxidable, que hará a la vez de peso (para ejercer presión y que no se abra) y de tapa. Por fuera del todo está la tapa de acero inoxidable, con rosca, que se encaja en la parte superior del recipiente metálico y cuenta con un orificio para, con la barra adecuada, hacer palanca para un mejor cierre y mantener el recipiente interior firmemente sellado. Este reactor soporta altas temperaturas (al menos 180°C), aunque hay que manejarlo con cuidado, tanto por el peso del mismo como por la temperatura que alcanza en el horno. Se utilizó principalmente en la síntesis del NiS/CdS, manteniendo el reactor a 160°C durante 48 horas en una de las estufas.

Calentador y agitador Jenway 1100: este aparato, como su nombre indica, tiene 2 ruedas de control que se utilizan para, respectivamente, calentar su soporte hasta una temperatura indicada y generar un campo magnético de entre 100 y 1200 rotaciones por minuto que permite agitar imanes dentro de un fluido, ya sea por mezclarlo o simplemente conseguir que la temperatura cambie de forma homogénea[14]. Tiene una base de aluminio y un soporte de cerámica, resistente a los químicos y de fácil limpieza. La función de agitación se usó en varias de las síntesis, mientras que la de calentador sólo fue usada en la síntesis “One-pot”.



Figura 4.1.2.2: El limpiador por ultrasonidos, el reactor de acero inoxidable y el calentador agitador.

4.1.3 Equipos para la fotocatalisis

Criotermostato de circulación “Frigiterm S-382” Grupo Selecta: este dispositivo permite regular la temperatura de una masa de agua de unos 8 litros, siendo similar al reciente modelo Frigiterm-TFT-30 [15]. Cuenta también con una bomba y dos orificios, de entrada y salida de líquido respectivamente, que una vez conectados a un reactor mediante sendos tubos de plástico, permiten crear una camisa que mantenga el interior a una temperatura controlada. Cuenta con varios botones para regular los parámetros y una pequeña pantalla para mostrar la temperatura a la que se encuentra el líquido. Se usó en las pruebas de fotocatalisis.

Espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum Omnistar™ GSD 301: este aparato es capaz de analizar la composición de los materiales a los que está conectado su detector (gases, en este caso). Dispone de un filamento, unido a un calentador capilar cuya temperatura es ajustable mediante unos botones y visible en una pequeña pantalla [16]. Ese filamento se calienta hasta la incandescencia, produciendo haces de electrones que separan las moléculas del gas cercano en iones. Al estar conectado al reactor, permite realizar este proceso para los gases que hay en él. Mediante la aceleración de los iones por medio de un campo eléctrico y la desviación que sufren mediante un campo magnético perpendicular, agrupándose las partículas según sus relaciones carga-masa, se consiguen medir las concentraciones de las partículas en los gases.

Su funcionamiento se puede controlar desde un ordenador mediante el uso del programa Pfeiffer Vacuum Quadstar™ 422 Setup, que a su vez tiene varios apartados. Puesto que el espectrómetro se mantiene siempre encendido, no hay que inicializarlo y sólo se reconfigura en el momento de comenzar la toma de medidas, cambiando la temperatura del capilar a 120°C desde 90°C y luego usando los subprogramas Measure, para tomar medidas, y Dispsav, para mostrar los valores que se van tomando. Se usó en las pruebas de fotocatalisis, para medir la producción de hidrógeno con respecto al gas de referencia (nitrógeno, que se incorporaba con un flujo constante y controlado).



Figura 4.1.3.1: El criotermostato y el espectrómetro de masas.

Sistema de fotocatalisis (caja de radiación, de fabricación en la ULL): consiste en una caja de madera con tapa del mismo material, unidas por bisagras. La caja cuenta con varios orificios, tanto para el paso de los cables de corriente y los tubos de circulación de agua como para permitir la presencia de varios dispositivos: un agitador, un ventilador y dos lámparas. Rodeando la parte interior, hay una estructura metálica de forma elíptica, con un soporte agitador para el reactor en un foco y dos lámparas (de luz visible, a la izquierda y luz ultravioleta, a la derecha, respectivamente) en el otro. De esta forma, por las propiedades de la elipse, la luz que salga de las lámparas se refleja en las paredes y llega a la muestra que haya en el reactor, sobre el agitador. Para mantener la temperatura de la muestra constante, se usan tanto el baño de agua (si está conectado y el reactor tiene camisa) como un ventilador (para solventar el aumento de temperatura debido a las lámparas cuando se mantienen encendidas). Todos estos aparatos se controlan desde fuera de la caja, con botones para encender o apagar las distintas partes y varias fuentes de alimentación.

Reactor de vidrio de doble pared: este recipiente cuenta con 2 partes, separadas por una pared de vidrio intermedia. El recipiente interior es un tubo de vidrio con un orificio de salida (permanentemente sellado), donde se puede meter una disolución y un imán recubierto de plástico para agitación. La pared exterior de vidrio rodea a la interior, con un espacio intermedio y 2 orificios que pueden conectarse a tubos externos para crear un baño térmico y, así, mantener controlada la temperatura del recipiente interior. La base del reactor es más ancha que el resto del mismo, para obtener una mayor superficie de soporte y evitar posibles balanceos. El cuello del reactor tiene una rosca para poder ajustar una tapa y, desde ella, otros tubos de medición o circulación de gases. Se utilizó en las fases de fotodeposición y fotocatalisis del CdS e impregnaciones, procesos donde el reactor se colocaba en la caja de radiación sobre el agitador y, en ese segundo proceso, con un baño térmico controlado.



Figura 4.1.3.2: La caja de radiación y el reactor de vidrio de doble pared.



Figura 4.1.3.3: Disposición de los elementos para la fotocatalisis.

4.1.4 Otros utensilios

Además de estos aparatos y utensilios específicos, también se hizo un uso general de otros útiles más comunes:

- Papel especial, con un recubrimiento para que los materiales deslicen.
- Cucharas con espátula, de distintos tamaños.
- Vasos de precipitado, de diversos tamaños.
- Cuentagotas.
- Probetas.
- Botellín de de vidrio con capacidad de medio litro.
- Botellas de plástico con agua destilada o etanol y un tubito para generar presión al apretar, para los lavados.
- Termómetro.
- Cámara desecadora.
- Papel de aluminio.
- Frascos de vidrio, con sus correspondientes tapas y etiquetas.
- Viales de plástico con cierre para muestras, con sus etiquetas.
- Soportes metálicos con brazos ajustables.
- Balón de vidrio.
- Tubo condensador de vidrio.

4.2 Procedimientos

4.2.1 Síntesis del Sulfuro de Cadmio (CdS)

Para esta primera síntesis harán falta dos reactivos: el cloruro de cadmio hidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y la tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$). Ese primer compuesto aportará el cadmio necesario para el producto final y será el factor limitante de la reacción, mientras que el segundo aportará el azufre y estará en claro exceso. Esto se puede comprobar, usando que el peso molecular del cloruro de cadmio hidratado es de 201,33g/mol y que el de la tiourea es de 76,12g/mol:

$$n_{Cd} = n_{\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{PM_{\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = \frac{4,62\text{g}}{201,33\text{g/mol}} = 2,295 \cdot 10^{-2} \text{ moles de Cd.}$$

$$n_S = n_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}} = \frac{M_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}}}{PM_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}}} = \frac{4,62\text{g}}{76,12\text{g/mol}} = 6,069 \cdot 10^{-2} \text{ moles de S.}$$

Como se puede observar, se pueden lograr, a lo sumo, $2,295 \cdot 10^{-2}$ moles de sulfuro de cadmio (CdS), o lo que es lo mismo (si se usa que el peso molecular del CdS es de 144,46 g/mol):

$$M_{\text{CdS}} = n_{\text{CdS}} \cdot PM_{\text{CdS}} = 2,295 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot 144,46\text{g/mol} = 3,3150\text{g de CdS.}$$

Para empezar el proceso de síntesis, se preparan 2 trozos de papel especial, doblando dos lados contiguos apropiadamente para formar unas pestañas que no permitan que se caiga sólido en los transportes. Se coloca una en la balanza de precisión, se tara el valor y se va colocando con una cucharilla $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hasta que marque 4,62 gramos. Se retira con cuidado el papel con el sólido y se repite lo mismo con 4,62 gramos de tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), utilizando el otro papel y otra cucharilla diferente. Una vez pesados, se vierten los dos compuestos en un mismo vaso de precipitado y se muelen ligeramente con una de las cucharas si hubiera trozos muy grandes.

Se lleva lo anterior a la campana del laboratorio y se enciende. Ahí debajo, se miden 60 mililitros de etilendiamina en una probeta (pues es volátil, y no conviene respirarla) y se incorpora al vaso de precipitado, mezclando un poco. Hecho esto, se trasvasa todo al vaso del termopar y se coloca la tapa.

Se saca el vaso de la campana y se lleva a la sala del microondas. Se coloca en el soporte y se ajusta el cierre apropiadamente. Se conecta el cable que une el vaso del termopar con el horno hidrotermal asistido por microondas, y se introduce el termopar en su orificio. Hecho eso, se programa un ciclo de 120+20 minutos a 150°C, vigilando que la presión dentro del vaso no sobrepase los 5 bares durante el proceso (o podría llegar a explotar).

Cuando acaba el ciclo, se deja enfriar varias horas (normalmente 12) hasta que sea manejable su tratamiento, sin desconectar los tubos todavía. Como se dijo anteriormente, la etilendiamina es volátil, y a mayor temperatura y presión que el ambiente podría empezar a salir del recipiente,

Una vez se encuentre a temperatura ambiente, se desconecta del horno, se saca y guarda el termopar y se retira del soporte, para llevarlo rápidamente bajo la campana. Una vez allí, se abre el vaso y se vierte su contenido en uno de los botes de centrifugado, usando agua destilada para arrastrar todo el material desde el vaso hidrofóbico. Se cierra el bote de centrifugado con la tapa doble y se comprueba que está bien sellado. Para poder usar la centrifugadora correctamente, se debe además preparar otro bote del mismo tipo con la misma masa de agua que el inicial. También es buena práctica preparar dos botes más, de haberlos, con pesos iguales entre sí (pero que no tienen por qué pesar lo mismo que los primeros). La razón es que la centrifugadora cuenta con 4 soportes para los botes, formando una cruz, y hay que mantenerla nivelada, por lo que se colocan los botes de mismo peso en extremos opuestos.

Habiendo colocado correctamente los botes en la centrifugadora, programamos un ciclo de 10 ó 15 minutos (normalmente es suficiente con 10, pero si después del ciclo la decantación no ha sido buena se reintroduce todo en el bote y se repite el proceso con 15 minutos), a 4300 revoluciones por minuto. Se sacan el recipiente con los compuestos y su pareja y se llevan bajo la campana. Se abre el que tiene

el CdS y se vacía el líquido dentro de un vaso de precipitado vacío, comprobando que el sólido quede en el fondo. Se introduce poco a poco agua destilada en el bote, el suficiente para despegar el sólido del fondo y diluirlo, usando si fuera necesaria una cuchara para un primer lavado. Se vacía el vaso de precipitado en la garrafa de residuos, pues podemos seguir usándolo en los lavados. Se reajusta el peso del bote que le hacía de pareja, añadiendo o sacando agua según sea necesario y se vuelve a centrifugar, repitiendo el proceso. Se vuelve a repetir el procedimiento para un segundo lavado con agua destilada, y luego con dos lavados usando etanol, comprobando que no queden grumos blancos (residuos).

Finalmente, se seca el compuesto resultante en una estufa/horno durante al menos 12 horas a 60-80°C (no hace falta sacarlo del bote, que soporta esas temperaturas). Cuando se saque el bote, se puede obtener el compuesto, que si está seco se separará sin grandes problemas del bote con la ayuda de una cuchara, raspando el fondo con cuidado. De ahí se pasa a un mortero, donde se muele hasta formar un polvo fino, antes de almacenarlo en un frasco de vidrio, que se sella y etiqueta apropiadamente con el nombre del compuesto, el nombre del fabricante (pues somos varias personas produciendo CdS) y la fecha de envasado.

4.2.2 Impregnación del CdS con Ni mediante fotodeposición

Se toma un vaso de precipitado pequeño, se pone sobre una pesa y se tara para medir 16,02 gramos de metanol.

Se coloca una probeta (de, por ejemplo, 100 mililitros de capacidad) sobre una pesa y se tara. Se vierten 16,02g de metanol (CH_3OH), midiendo la masa, pues si bien otra forma sería hacerlo sería mediante volumen, con una densidad de 0,7918 gramos por mililitro, implicaría medir 20,23 ml (menos exacto). Se rellena el resto de la probeta con agua destilada y se vierte la mezcla en un botellín de vidrio. En otra pesa, se coloca una hoja del papel especial, se tara y se pesan 0,5 gramos de CdS, que seguidamente se introducen en el botellín. Se vuelve a llenar varias veces la probeta anterior con agua destilada, vertiendo siempre el contenido en el botellín, hasta tener 0,5 litros de disolución. Se cubre el recipiente con papel de aluminio (para que no le llegue luz antes de empezar el proceso) y se introduce en la caja de radiación, sin encender las lámparas, y se cierra la caja.

Se añade al botellín un pequeño imán pequeño recubierto de una capa de plástico y se coloca sobre el agitador, es decir, un soporte que puede generar un campo magnético variable con el que el imán giraría y removería constantemente la mezcla a una velocidad ajustable. Se tapa la botella con un cierre especial, de vidrio, con 2 orificios que la conectan a sendos tubos de plástico que permiten un flujo controlado de hidrógeno. Se activa un flujo de 100 mililitros por minuto durante media hora.

Cerca de cumplirse los 30 minutos, se toma una hoja de papel especial, se tara y se pesan la cantidad adecuada de níquel 2 nitrato 6 hidrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Por ejemplo, para una impregnación del 2%, es decir, para obtener Ni/CdS 2% en masa:

$$M_{Ni} = 0,02 \cdot M_{CdS} = 0,02 \cdot 0,5g = 0,01g \text{ de Ni.}$$

$$n_{Ni} = \frac{M_{Ni}}{PM_{Ni}} = \frac{0,01g}{58,6934g/mol} = 1,704 \cdot 10^{-4} \text{ moles de Ni} \Rightarrow 1,704 \cdot 10^{-4} \text{ moles de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}.$$

$$M_{Ni(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = n_{Ni(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot PM_{Ni(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 1,704 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot 290,81g/mol = 0,0495g.$$

De la misma forma, se puede ajustar para otros porcentajes:

% Impregnación Ni	$M_{Ni(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$
1%	0,0248g
2%	0,0495g
5%	0,1238g

Tabla 4.2.2.1: Cantidades de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para cada impregnación de Ni.

Se destapa momentáneamente la disolución y se introduce el $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pesado, con cuidado para que entre sin quedarse pegado en el cuello del botellín. Se vuelve a tapar seguidamente, se retira el papel de aluminio y se vuelve a colocar sobre el agitador. Se cierra la caja de radiación y se encienden desde fuera el ventilador y la lámpara de luz ultravioleta. En los primeros 30 minutos se mantiene el flujo de hidrógeno a 100 ml/min, aunque una vez pasado ese tiempo se reduce hasta 10ml/min durante hora y media (con lo que el proceso total dura 2 horas).

Al terminar ese tiempo, se apagan la lámpara ultravioleta, el ventilador y el flujo de hidrógeno. También se envuelve el frasco en papel de aluminio (oscuridad), pues la luz podría revertir el proceso de impregnación. Para recuperar el sólido de la disolución, se centrifuga como antes, y posteriormente se le realizan 2 lavados con agua destilada y se deja secar al menos 12 horas en la estufa, a 60-80°C. El resultado se raspa del bote, se muele en el mortero y se almacena debidamente etiquetado. En todo momento conviene mantener el material a oscuras dentro de la medida de lo posible.

4.2.3 Calcínación del Ni/CdS 1%

El proceso de calcínación se realiza sometiendo el sólido a altas temperaturas durante un cierto período de tiempo, lo cual puede dar resultados diferentes a la hora de realizar la fotocátalisis del sólido. Para ello, se prepara un tarro de cerámica que soporte altas temperaturas (350°C como mínimo). Se toma un trozo de papel especial y se pesa la cantidad que se quiera de Ni/CdS 1% (manteniendo el sólido a oscuras). El sólido se introduce en el vaso de cerámica, que a su vez se mete en el horno. Se enciende el horno a 80°C y se programa un ciclo en el que se sube la temperatura 5°C cada minuto, hasta alcanzar los 350°C, se mantiene a esa temperatura 8 horas, para volver a bajar a 5°C por minuto hasta los 80°C iniciales. Se retira el vaso del horno con cuidado y se raspa el sólido, se muele en el mortero y se almacena debidamente etiquetado, para su posterior uso como catalizador.

4.2.4 Impregnación del CdS con NiS asistida por microondas

En este caso, como en el proceso anterior, se va a realizar una impregnación, aunque esta vez con un material distinto (el sulfuro de níquel, o NiS). Este material no se tiene en el laboratorio, por lo que hay que sintetizarlo también, pero se puede hacer durante el propio proceso de impregnación. Dependiendo del grado de impregnación deseado, habrá que usar distintas cantidades de los componentes.

Se parte de dos compuestos: el níquel 2 nitrato 6 hidrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de peso molecular 290,81g/mol, y la tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), de peso molecular 76,12g/mol. En cualquier caso, se planea utilizar una cantidad fija de CdS (previamente sintetizado), que en este caso será de 0,5 gramos. Las cantidades de los otros compuestos vendrán dadas por esta cantidad fija, en función del porcentaje en masa de la impregnación. El nitrato será el factor limitante en la producción de NiS, mientras que la tiourea estará en exceso (con un factor de 2 a 1 en moles). Por ejemplo, para una impregnación del 5%:

$$M_{NiS} = 0,05 \cdot M_{CdS} = 0,05 \cdot 0,5g = 0,025g \text{ de NiS.}$$

$$n_{NiS} = \frac{M_{NiS}}{PM_{NiS}} = \frac{0,025g}{90,76g/mol} = 2,755 \cdot 10^{-4} \text{ moles de NiS} \Rightarrow$$

Se necesitan $2,755 \cdot 10^{-4}$ moles de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$$M_{Ni(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = n_{Ni(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot PM_{Ni(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 2,755 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot 290,81g/mol =$$

0,0801g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$$n_{CH_4N_2S} = 2 \cdot n_{Ni(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 2,755 \cdot 10^{-4} \text{ moles} = 5,509 \cdot 10^{-4} \text{ moles de } CH_4N_2S.$$

$$M_{CH_4N_2S} = n_{CH_4N_2S} \cdot PM_{CH_4N_2S} = 5,509 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot 76,12 \text{ g/mol} = 0,0419 \text{ g de } CH_4N_2S.$$

De la misma forma, se puede ajustar para otros porcentajes:

% Impregnación NiS	$M_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$	$M_{CH_4N_2S}$
1%	0,0160g	0,0084g
2,5%	0,0401g	0,0210g
5%	0,0801g	0,0419g

Tabla 4.2.4.1: Cantidades de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y CH_4N_2S para cada impregnación de NiS.

Se preparan 3 trozos del papel especial, doblando los lados como en el proceso anterior. Se coloca uno sobre la balanza de precisión, se tara y se pesa la cantidad adecuada de nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Se repite el proceso para medir la cantidad apropiada de tiourea (CH_4N_2S) y 0,5 gramos de CdS.

Se toma una probeta y se miden 35 mililitros de etilenglicol ($C_2H_6O_2$) y se pasan a un vaso de precipitado pequeño. Se sujeta el vaso con una pinza, y se coloca en un soporte de altura variable. Se prepara la máquina de ultrasonidos, rellenándola con agua hasta que alcance el nivel adecuado. Se ajusta la altura y distancia horizontal del soporte de manera que el vaso quede lo suficientemente sumergido para que el nivel del agua supere al del etilenglicol, pero con cuidado para que no esté tan alto para que entre en el vaso. Se van introduciendo el nitrato y la tiourea, removiendo un poco para que se disuelvan rápidamente. Finalmente, se añade el sulfuro de cadmio y se activan los ultrasonidos. Se programan 30 minutos de ciclo, durante el cual se vigila que la mezcla se realice apropiadamente.

Cuando termine el ciclo, se pasa la mezcla al recipiente del horno hidrotérmico asistido por microondas. Como en la preparación del CdS, se coloca el vaso del microondas en el soporte, se ajusta el cierre, se conecta el cable y se introduce el termopar en su orificio. Análogamente, se programa un ciclo de 2 horas a $150^\circ C$. En este ciclo la presión dentro del recipiente no aumentará tanto, tanto por el punto de ebullición del etilenglicol (más alto que el de la etilendiamina del otro proceso) como por la menor cantidad de fluido.

Una vez acabado el proceso, se realiza un centrifugado y 2 rondas de lavado con agua destilada. Se deja secar en la estufa a $60-80^\circ C$ durante al menos 12 horas. Finalmente, se raspa el sólido del bote, se muele en el mortero y se almacena debidamente etiquetado.

4.2.5 Síntesis del CdS impregnado con NiS en un reactor de acero inoxidable

En este proceso se parte de los mismos reactivos y cantidades que en el anterior para un mismo producto final. Por ejemplo, para la síntesis del NiS/CdS al 5% se usan 0,0801 gramos de níquel 2 nitrato 6 hidrato y 0,0419 gramos de tiourea, junto con 0,5g de CdS previamente sintetizado. También se utiliza la misma cantidad de etilenglicol, esto es, 35 mililitros, y también se mezclan con ultrasonidos. La diferencia entre las dos síntesis no son los materiales, sino el recipiente en el que se lleva a cabo la impregnación.

En este caso, se hace uso de un reactor de acero inoxidable, que consta de un recipiente interior de plástico hidrófobo, con su tapa, un disco que hace de peso y una tapa con rosca que se ajusta haciendo palanca para obtener un cierre muy hermético. La disolución se introduce en el recipiente de plástico, que se cierra y se introduce como hemos comentado en el reactor de acero inoxidable.

Una vez esté correctamente cerrado, se lleva e introduce el reactor en una estufa a $160^\circ C$, donde se deja actuar durante 48 horas. Una vez acabado ese tiempo, se toman unos guantes aislantes y se retira el recipiente del horno, dejándolo enfriar en el suelo u otra superficie que no se estropee con el calor y señalizando la zona apropiadamente para evitar accidentes. Una vez alcance una temperatura manejable, se abre el reactor haciendo palanca, se retira el disco y se saca el recipiente plástico.

Manteniéndolo en oscuridad, se retira la disolución, que se pasa a uno de los vasos de centrifugado. Se realizará un centrifugado y 2 rondas de lavado con agua destilada. Se deja secar en la estufa a 60-80°C durante al menos 12 horas. Finalmente, se raspa el sólido del bote, se muele en el mortero y se almacena debidamente etiquetado.

4.2.6 Síntesis del CdS impregnado con NiS en un mismo recipiente (“One-pot Synthesis”)

Al contrario que con los anteriores procesos de impregnación, en este caso no se hará uso de sulfuro de cadmio previamente sintetizado, sino que se realizarán al mismo tiempo la síntesis del sulfuro de cadmio, del sulfuro de níquel y la impregnación de ambos compuestos. Por tanto, se necesitan compuestos que aporten níquel, azufre y cadmio en las proporciones adecuadas. Como en el proceso de impregnación anterior, el material “donante” de azufre estará en exceso, mientras que los materiales que proporcionan el níquel y el cadmio necesitarán cantidades exactas pues son los elementos limitantes. Los materiales elegidos fueron el CS₂, de masa molecular 76,14 g/mol, níquel 2 nitrato 6 hidrato (Ni(NO₃)₂·6H₂O), de peso molecular 290,81g/mol, y el CdCl₂·H₂O, de peso molecular 201,33 g/mol.

En cada caso, se buscó generar 1 gramo de sulfuro de cadmio, que a su vez se impregnaba con un cierto porcentaje de NiS en masa. Por ejemplo, para la síntesis del NiS/CdS 5%, fue necesario realizar los siguientes cálculos.

Para CdS:

$$n_{CdS} = \frac{M_{CdS}}{PM_{CdS}} = \frac{1g}{144,46g/mol} = 6,922 \cdot 10^{-3} \text{ moles de CdS} \Rightarrow \text{Se necesitan } 6,922 \cdot 10^{-3} \text{ moles de Cd y S.}$$

$$M_{CdCl_2 \cdot H_2O} = n_{CdCl_2 \cdot H_2O} \cdot PM_{CdCl_2 \cdot H_2O} = 6,922 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 201,33g/mol = 1,3937g \text{ de CdCl}_2 \cdot H_2O.$$

$$M_{CS_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{CdS} \cdot PM_{CS_2} = \frac{1}{2} \cdot 6,922 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 76,14g/mol = 0,2635g \text{ de CS}_2.$$

Para NiS:

$$M_{NiS} = 0,05 \cdot M_{CdS} = 0,05 \cdot 1g = 0,05g \text{ de NiS.}$$

$$n_{NiS} = \frac{M_{NiS}}{PM_{NiS}} = \frac{0,05g}{90,76g/mol} = 5,509 \cdot 10^{-4} \text{ moles de NiS} \Rightarrow \\ \text{Se necesitan } 5,509 \cdot 10^{-4} \text{ moles de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O.$$

$$M_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = n_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \cdot PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 5,509 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot 290,81g/mol = \\ 0,1602g \text{ de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O.$$

$$n_{CS_2} = 0,5 \cdot n_{NiS} = 0,05 \cdot 1g = 2,755 \cdot 10^{-4} \text{ moles de CS}_2.$$

$$M_{CS_2} = n_{CS_2} \cdot PM_{CS_2} = 2,755 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot 76,14g/mol = 0,0210g \text{ de CS}_2.$$

En definitiva, las cantidades totales serán 1,3937g de CdCl₂·H₂O, 0,1602g de Ni(NO₃)₂·6H₂O y, como mínimo, 0,2845g de CS₂ (se tomaron 0,6 gramos, pues es muy volátil a temperatura ambiente, por lo que una parte se evapora antes de ser añadida con los otros reactivos).

Para otras impregnaciones se usarían:

% Impregnación NiS	$M_{CdCl_2 \cdot H_2O}$	$M_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$	M_{CS_2}
5% (tras añadir 1g CdS)	1,109g	0,1602g	0,6g
5%	1,3937g	0,1602g	0,6g

Tabla 4.2.6.1: Cantidades de CdCl₂·H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O y CS₂ para la impregnación de NiS.

Inicialmente se preparan 2 trozos del papel especial doblando los lados como en el proceso anterior. Se coloca uno sobre la balanza de precisión, se tara y se pesa la cantidad adecuada de cloruro de cadmio hidratado. Se repite el proceso para medir la cantidad apropiada de nitrato de níquel hexahidratado.

Por otro lado, bajo la campana, se miden en una probeta 16 mililitros de n-butanol (o 1-butanol) y 8 mililitros de agua destilada. Se coloca también dentro un balón de vidrio de dos cuellos en el brazo de un soporte metálico, ajustándolo con la pinza para que no se mueva, y se introducen los líquidos anteriores por el cuello vertical. Por el otro cuello, se introduce un termómetro, el cual hay que ajustar apropiadamente para evitar fugas durante el proceso. Se añade también un pequeño imán recubierto de plástico por el cuello vertical.

Se toma un vaso de vidrio más ancho que alto y se le añade una cantidad generosa de aceite, el suficiente para poder sumergir algo más de la mitad de el balón. Se le añade un imán largo recubierto de plástico y se coloca el vaso sobre un agitador con función de ajuste de temperatura que hay bajo la campana. Se coloca el brazo del soporte del balón de forma que éste quede sumergido hasta algo más de la mitad, cambiando la longitud y altura apropiadamente. Hecho esto, se activa la agitación y se comprueba que el balón no choca con el agitador del vaso y que el interior del balón se está mezclando. Tras esperar un poco, se empiezan a introducir los sólidos que ya se habían pesado.

Se toma otra probeta y se miden 36 mililitros de etilendiamina (también podría ser etilenglicol). Se van introduciendo por el orificio del balón, poco a poco, utilizando un cuentagotas.

Una vez se termine de meter, se toma un vaso pequeño de precipitado, se lleva a la pesa, se tara y se miden 0,6 gramos de CS_2 (utilizando un segundo cuentagotas, pues es líquido). Este proceso se debe llevar a cabo rápida y cuidadosamente, pues con un punto de ebullición bajo ($46,3^\circ\text{C}$), es volátil. Una vez medido, se lleva el vaso a la campana y se introduce el líquido mediante goteo. En cuanto se ha introducido todo, se coloca un tubo condensador en el cuello vertical del balón y se activa el flujo de agua por él, para enfriar los gases que pudieran salir y causar el reflujo.

Con el planteamiento listo, se activa la temperatura, manteniendo en todo momento la agitación tanto del aceite como del balón. Hay que llevar la disolución a $90\text{-}110^\circ\text{C}$, comprobándolo regularmente con el termómetro que habíamos introducido, y mantenerla en ese rango durante 1 hora. Debido al “baño María” que proporciona el aceite, la temperatura de la base es bastante mayor que la del interior del balón (casi el doble), hay que regularla manualmente hasta encontrar el valor adecuado.

Una vez terminado el proceso, se desconectan la temperatura, el flujo de agua y la agitación. Se desconecta el tubo condensador, se saca el balón del aceite con cuidado para no quemarse y, tras esperar un poco a que se enfríe, se introduce la disolución en un bote de centrifugado (usando agua para arrastrar los sólidos restantes si fuera necesario). Se realiza un centrifugado y 2 rondas de lavado con agua destilada. Se deja secar en la estufa a $60\text{-}80^\circ\text{C}$ durante al menos 12 horas. Finalmente, se raspa el sólido del bote, se muele en el mortero y se almacena debidamente etiquetado.

4.2.7 Fotocatálisis del CdS y sus impregnaciones

Se preparan 3 trozos del papel especial, doblando los lados como en el proceso anterior. Se coloca uno sobre la balanza de precisión, se tara y se pesan 5,463 gramos de sulfuro de sodio (Na_2S). Se repite el proceso para medir 6,302 gramos de sulfito de sodio (Na_2SO_3) y 0,2 gramos de CdS (o la impregnación que se quiera estudiar) con en sus respectivos trozos de papel. Esas 2 primeras sustancias harán de agentes de sacrificio, mientras que el CdS nos servirá de catalizador de la reacción.

Se toma también una probeta y se miden 100 mililitros de agua destilada. Se toma un reactor de vidrio de doble pared (la pared interior es para poner la disolución, mientras que la exterior es para el baño térmico) y se introduce primero el sulfuro de sodio, seguido de 50 mililitros de agua destilada, aproximadamente, con cuidado para arrastrar el sólido que pueda haberse quedado pegado a las paredes del reactor. Se añade un pequeño imán de agitación y se coloca el reactor sobre el

agitador, para realizar la mezcla. Cuando esté disuelto, se añade el sulfito de sodio con los otros 50 mililitros de agua destilada, igual que antes. Mientras se mezclan, se miden otros 100 mililitros de agua destilada. Se introduce el sulfuro de cadmio y el resto del agua, igual que antes (en total, se deben usar 200 ml de H₂O, se puede variar un poco la cantidad de agua usada en cada etapa mientras el total se mantenga).

Se programa el espectrómetro de masas a 120°C y se introduce el reactor en la caja de radiación, colocándolo sobre el agitador. Se conectan los 2 tubos laterales para el baño térmico y la tapa del reactor, que a su vez tiene 3 tubos (uno con un cilindro que va a parar al interior de la mezcla y que sirve para medir la producción de hidrógeno, y los otros dos para el flujo de nitrógeno como gas de referencia). Se activa el agitador, de forma que el imán de dentro del reactor no choque con las paredes, y se cierra la caja. También se activan el motor y el refrigerador del baño térmico, se abre la llave del nitrógeno y se programa el flujo de nitrógeno, que por ahora será de 100 ml/min, en uno de los ordenadores.

Se enciende el ordenador principal y se abre el programa Measure, que permite tomar medidas de la presencia de diversos materiales. Para empezar a tomar mediciones, se activan el control de emisiones, el SEM y también el botón 1 de DO. Se indica que se busca una gráfica de evolución con respecto al tiempo y se empieza a grabar el ciclo de datos, guardando sólo las medidas. Hecho esto, se abre también el programa Dispsav asociado, lo cual permite observar las medidas.

Para empezar el proceso, dejamos el flujo de nitrógeno a 100 ml/min unos minutos (al menos 10), hasta que se estabilicen las medidas. De esta forma, se desplaza el aire contenido en la instalación para que no afecte a las medidas indebidamente. Una vez sean estables, se baja el flujo a 10 ml/min y se vuelve a esperar hasta que se estabilice de nuevo (10 min mínimo). Hecho esto, se encienden el ventilador de la caja y la lámpara de luz visible, tomando datos de producción de hidrógeno en el rango visible durante 100 minutos. En cuanto acaba el tiempo, se apaga la lámpara de luz visible y se enciende la ultravioleta, dejándola actuar otros 100 min. Para controlar las etapas en las gráficas posteriores, es práctico tomar las medidas de hidrógeno en el momento exacto de cambiar los parámetros.

Una vez acabado el proceso de catálisis, se recupera el sólido mediante centrifugado, luego se hacen 2 rondas de lavado con agua destilada y se deja secar en la estufa a 60-80°C durante al menos 12 horas. Finalmente, se raspa el sólido del bote, se muele en el mortero y se almacena debidamente etiquetado (añadiendo las siglas "DR", para indicar que es el recuperado después de la reacción).

5 Discusión de resultados

This chapter discusses the results obtained. Firstly, the results of the syntheses are compared to the theoretical values, to show a high level of efficiency. Then the structure of the crystals is studied, using X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy, which revealed that the cadmium sulfide is well formed but the impregnation of nickel is uneven. Lastly, the results of the photocatalysis are presented, with the bare cadmium sulfide obtaining the best results.

5.1 Síntesis y cantidades conseguidas

A la hora de sintetizar el CdS con el método explicado en el apartado 4.2.1, se hicieron 4 repeticiones, obteniendo una media de 3,2844 gramos de CdS. Esa cantidad es ligeramente inferior a la esperada de 3,3150 gramos, como cabría esperar, debido a pérdidas en el centrifugado, lavado y posterior raspado. Sin embargo, la eficiencia es alta, pues hay muchas fuentes de pérdidas de material (en el papel especial, en la cuchara, en los recipientes o, directamente, levantada por el aire al verter el sólido), por lo que cabe la posibilidad de que hubiera adquirido algo de humedad al tardar por realizar un raspado a conciencia. El material es de un color amarillo-anaranjado y, tras ser molido, forma un polvo muy fino.



Figura 5.1.1: Sulfuro de cadmio en polvo.

Con respecto a las impregnaciones con Ni, vista en el apartado 4.2.2, se realizaron síntesis para los porcentajes de impregnación siguientes: 0,5%, 1% y 2%, que deberían haber producido 0,5025, 0,505 y 0,51 gramos de Ni/CdS, respectivamente. La diferencia es muy baja, debido al bajo porcentaje de impregnación en masa. En esta ocasión se procuró realizar el raspado de forma más rápida, aunque exhaustiva. Esta vez se obtuvo una media de 0,4666 gramos entre las 3 producciones. Como puede observarse, esta cantidad está por debajo de la teóricamente esperada, aunque supera el 90% de eficiencia en la producción. Este porcentaje parece más lógico, pues es casi imposible lograr una eficiencia tan alta. No hay diferencias apreciables en la apariencia del sólido.

Para la calcinación (apartado 4.2.3) sólo se realizó una prueba, tomando una pequeña parte de la producción de Ni/CdS al 1%, superior a los 0,2 gramos para poder realizar la fotocatalisis posteriormente. El material resultante es un poco más oscuro, casi castaño.

En cuanto a las impregnaciones con NiS, de los apartados 4.2.4 al 4.2.6, se realizaron varias síntesis también. Inicialmente se probó con impregnaciones del 1% y el 5%, usando el método de microondas (4.2.4), pero luego se decidió repetir la síntesis del 5% por los otros dos métodos para ver si en la fotocatalisis se obtenían resultados diferentes. En el caso del procedimiento visto en el apartado 4.2.6, hubo que realizar 2 intentos de síntesis, pues en el primero el material no tuvo el tiempo suficiente de secado y, al quedar húmedo, se pegaba a las superficies del recipiente (en menor medida) y de la cuchara de raspar, el mortero y el mazo (en gran medida), lo cual causó que no se pudiera recuperar una cantidad suficiente de sólido para realizar la fotocatalisis. Por tanto, las cantidades finales de los intentos exitosos fueron de:

Impregnación de NiS en el CdS	Procedimiento	Cantidad recuperada (g)	Cantidad esperada (g)
1%	Microondas	0,4435	0,5050
5%	Microondas	0,4450	0,5250
5%	Reactor	0,4547	0,5250
5%	Balón	1,7382	2,1000

Tabla 5.1.1: Cantidades de CdS recuperadas después de cada procedimiento de impregnación.

Como se puede observar, la eficiencia es un poco inferior a la obtenida para la impregnación con Ni, pero sigue estando por encima del 80%, por lo que resulta aceptable. Cabe mencionar también que la apariencia del sólido no varía con respecto a los anteriores, excepto en el generado en el balón que es de un tono ligeramente más claro.

5.2 Análisis estructural

Para comprobar que la estructura de los materiales es la adecuada se han llevado a cabo dos procedimientos: el estudio mediante Difracción por Rayos X (DRX) y el mediante Transmisión Electromagnética (TEM) en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna (SEGAI [18]).

Esta primera prueba nos permite saber, mediante los patrones de difracción al incidir sobre la muestra haces de radiación X, no sólo la estructura cristalina del compuesto, sino también el tamaño medio del dominio cristalino. Para poder conocer la pureza de la muestra hay que estudiar los patrones de difracción, cuyas gráficas tendrán unos picos determinados, mientras que el tamaño de los cristales que forman la muestra se puede obtener mediante la ecuación de Scherrer [17]. Esta ecuación es la siguiente:

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

donde τ es el tamaño medio de los cristales, k es una constante de forma (que se puede aproximar por 0,9), λ es la longitud de onda de los rayos X (unos 1,54 ángstrom, o 0,154 nm), β es el ancho del pico principal a la mitad de su altura, y θ el ángulo entre el rayo incidente y el plano de dispersión.

Se realizó el estudio para las distintas síntesis de CdS, obteniendo en todos los casos una gráfica como la inferior, con los mismos patrones y alturas relativas de los picos.

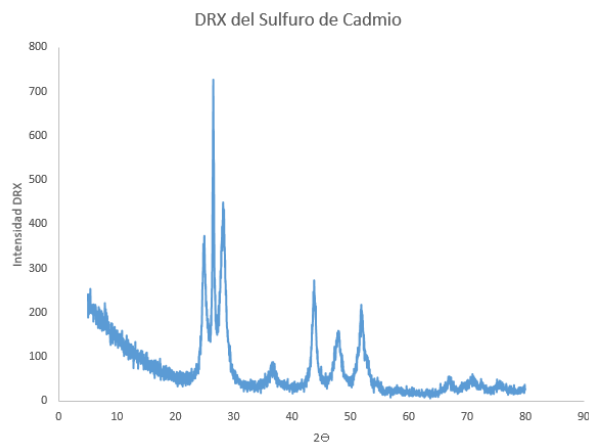


Figura 5.2.1: Resultados de la Difracción de Rayos X del CdS.

Este patrón es el que cabría esperar del sulfuro de cadmio, como se puede comprobar en la base de datos JCPDS [19].

Este procedimiento se repitió también para muestras impregnadas con Ni y NiS, obteniendo gráficas como las siguientes.

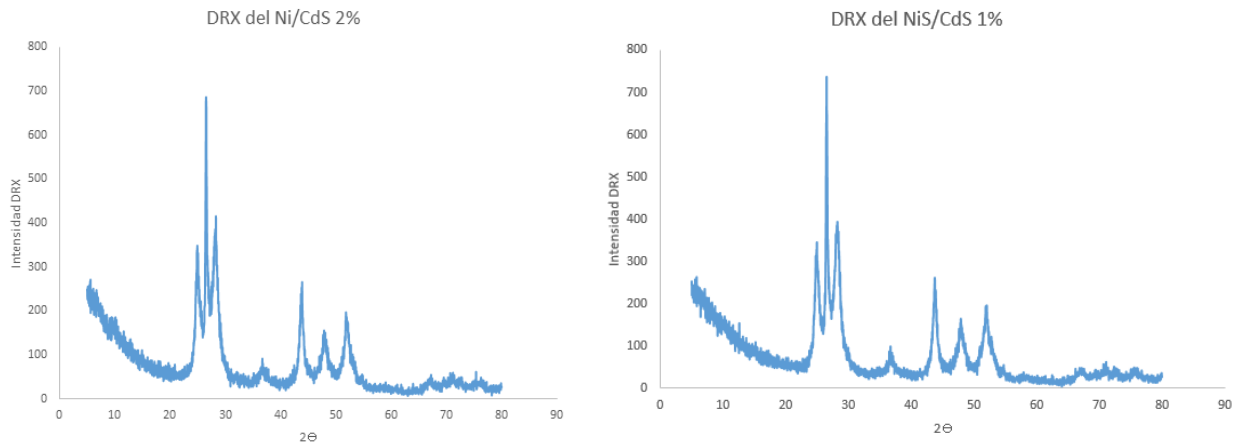


Figura 5.2.2: Resultados de la Difracción de Rayos X del Ni/CdS 2% y del NiS/CdS 1%.

Como se puede observar, no hay apenas diferencia con respecto a lo obtenido en las muestras de CdS, con la excepción de la altura del pico principal.

En lo que respecta al tamaño de los cristales, en la tabla siguiente se recogen los datos relativos a las muestras (o la media de ellos, en el caso de haber varias pruebas del mismo material):

Material	$\theta(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\tau(\text{nm})$
CdS	26,49407246	0,31512678	25,88887472
Ni/CdS 0,5%	26,54659359	0,31512678	25,89167111
Ni/CdS 1%	26,52033302	0,31512678	25,89027216
Ni/CdS 2%	26,52033302	0,341387345	23,89871276
NiS/CdS	26,52033302	0,288866215	28,24393327

Tabla 5.2.1: Ancho del pico, ángulo de dispersión y tamaño medio de los cristales para distintos materiales .

En lo que respecta a la segunda prueba, se hizo uso de un microscopio electrónico de transmisión. Este aparato bombardea una muestra muy fina con electrones y, en función del patrón en el que se transmiten, permite observar imágenes de objetos con una resolución mucho mayor que con los microscopios ópticos, en torno a un millón de aumentos.

La prueba se realizó tanto para CdS simple y para una impregnación de níquel al 1% (del método de microondas). En cada muestra se pudieron observar distintos cristales, según cuántas motas del polvo en cuestión se hubieran introducido. Esto permite ver si la estructura es homogénea, independientemente de si es una partícula de mayor o menor tamaño, y en comparación con las demás. Algunas imágenes pueden observarse a continuación:

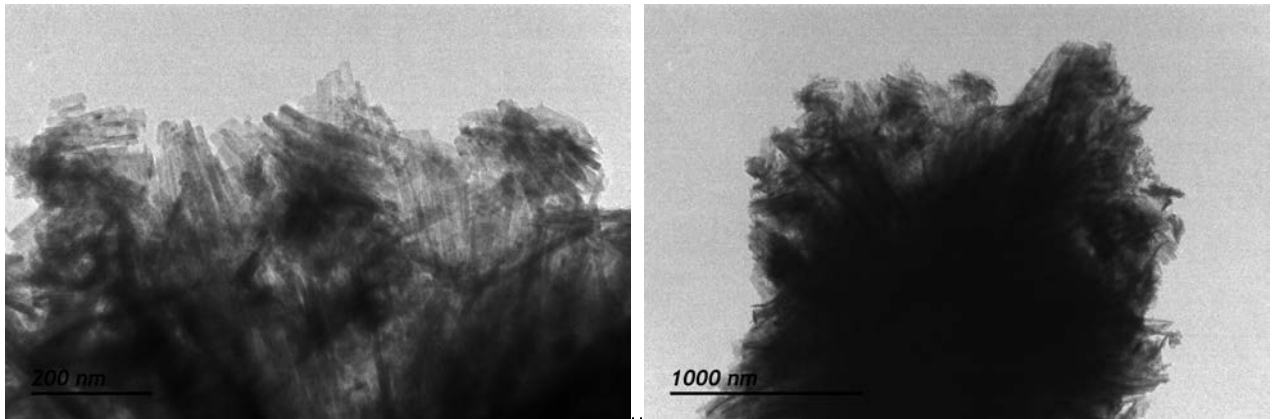


Figura 5.2.2: Ejemplos de cristales de CdS, formando barras y aglomerados.

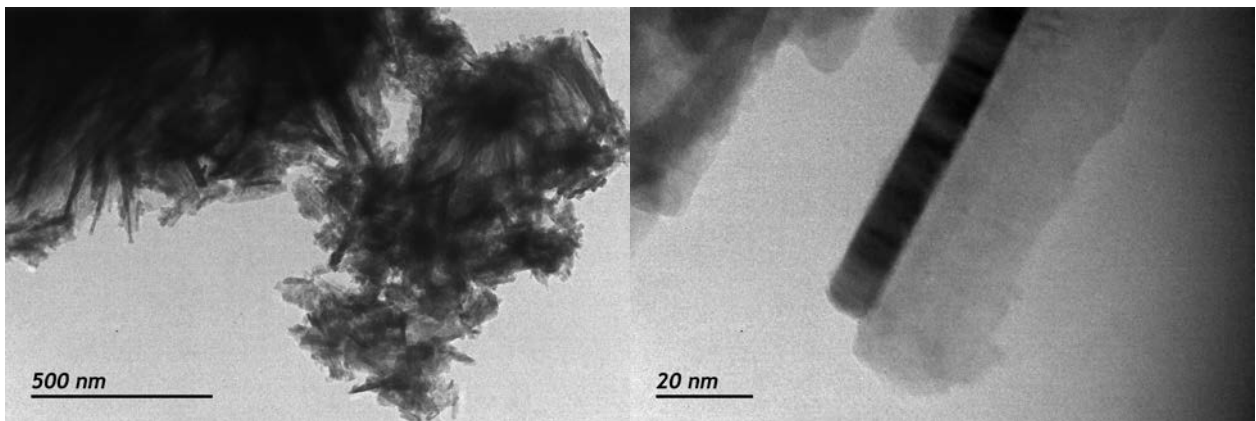


Figura 5.2.3: Aglomerado de CdS, sin mucho orden, y estratos de formación de una barra de CdS.

Con esta microscopía se puede obtener también la composición de diferentes áreas del cristal. Las muestras de CdS simple tenían cantidades de Cd y de S en torno al 50%, desviándose sólo ligeramente (lo cual entra dentro del posible margen de error de las medidas).

Elemento	% Masa	% Átomos	Elemento	% Masa	% Átomos
S	20,53	47,52	S	22,09	49,85
Cd	79,47	52,48	Cd	77,91	50,15

Tabla 5.2.2: Composición de distintas áreas del cristal de CdS.

Por otro lado, las medidas del Ni/CdS 1% son muy variables, como puede verse en la siguiente tabla y, especialmente, en la figura siguiente:

Área 1			Área 2		
Elemento	% Masa	% Átomos	Elemento	% Masa	% Átomos
S	21,91	48,15	S	21,51	48,34
Ni	5,09	6,11	Ni	2,31	2,84
Cd	72,99	45,75	Cd	76,18	48,83

Tabla 5.2.3: Composición de dos áreas distintas del cristal de CdS impregnado con Ni.

La razón de esta discrepancia puede observarse claramente en la siguiente imagen, y es que el reparto del níquel no es homogéneo. Hay zonas de los cristales carentes de Ni, y otras donde se encuentra muy concentrado.

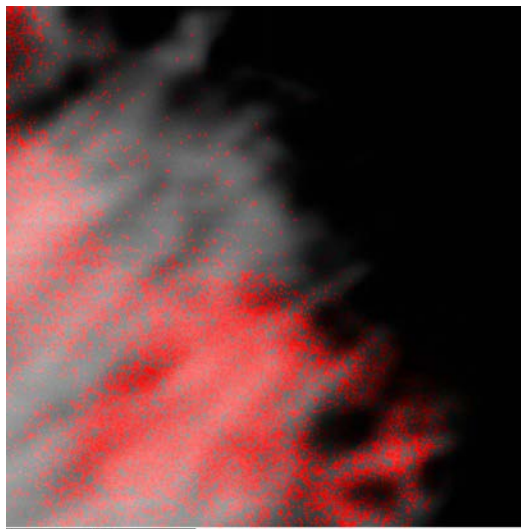


Figura 5.2.3: Distribución del Ni (en rojo) sobre un cristal de CdS (gris), claramente heterogénea.

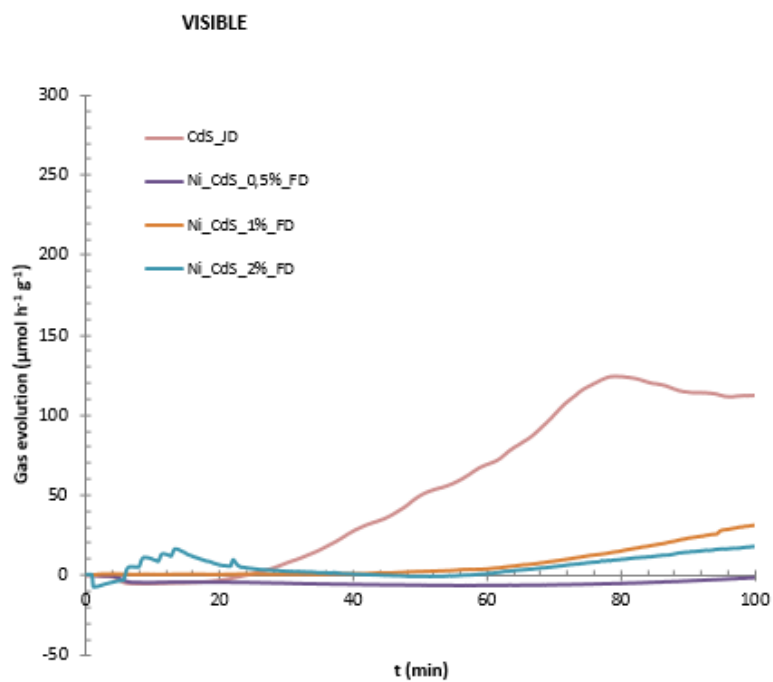
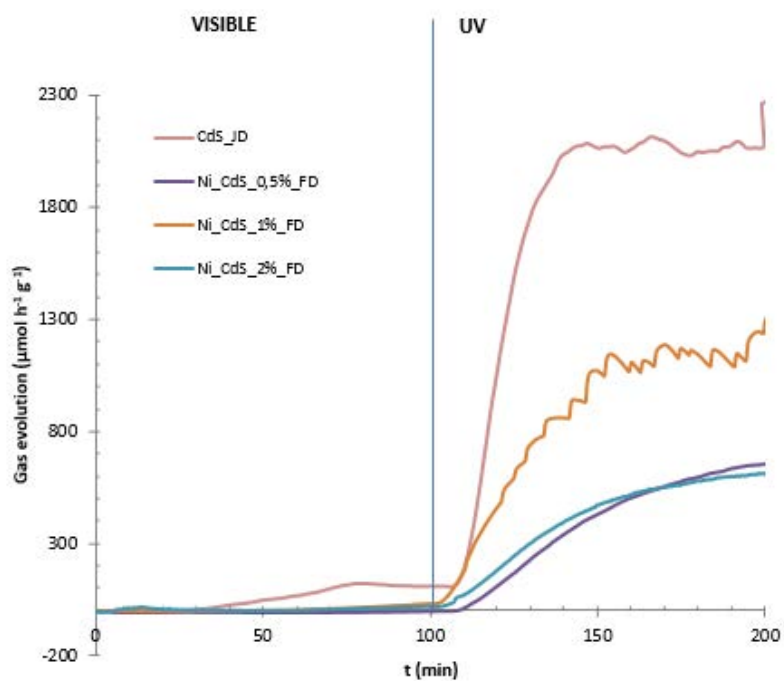
5.3 Fotocatálisis

Se hicieron pruebas de fotocatálisis para todas las síntesis ya especificadas, y en algunos casos también se hicieron repeticiones con un mayor lapso de tiempo para comprobar la evolución en el caso de una exposición prolongada. Las siguientes gráficas indican la producción de hidrógeno frente al tiempo durante los ciclos de luz visible y ultravioleta. Primero se presenta la gráfica completa, para luego dividirla por ciclos, de forma que se puedan observar mejor las diferencias.

En primer lugar, se presentan los resultados del CdS frente a sus impregnaciones con Ni. Es sencillo ver que, excepto en una primera zona de inestabilidad, el CdS sin modificar es mucho mejor que sus impregnaciones ante luz en el rango visible. De las impregnaciones, el mejor resultado en visible lo aporta la del 1% de Ni, seguida por la del 2% y, por último, la del 0,5%. En lo que respecta al ciclo de luz ultravioleta, la situación de prevalencia de estos dos mejores compuestos se mantiene, pero los dos peores (2% y 0,5%) empiezan en el mismo orden de prevalencia pero en torno al minuto 170 la impregnación del 0,5% supera a la del 2%, que prácticamente deja de aumentar. Esto contrasta con los resultados obtenidos en otros estudios con Ni [20], donde el mejor resultado también se daba para el 1% de concentración en masa pero superaba la productividad del CdS sin impregnar en un factor de 15. Esta diferencia debe ser resultado de la impregnación desigual en las distintas áreas del sólido.

Código	Muestra
CdS_JD	CdS sin impregnar
Ni_CdS_0,5%_FD	Ni/CdS con impregnación del 0,5% por fotodeposición
Ni_CdS_1%_FD	Ni/CdS con impregnación del 1% por fotodeposición
Ni_CdS_2%_FD	Ni/CdS con impregnación del 2% por fotodeposición

Tabla 5.3.1: Leyenda para las gráficas del Ni/CdS.



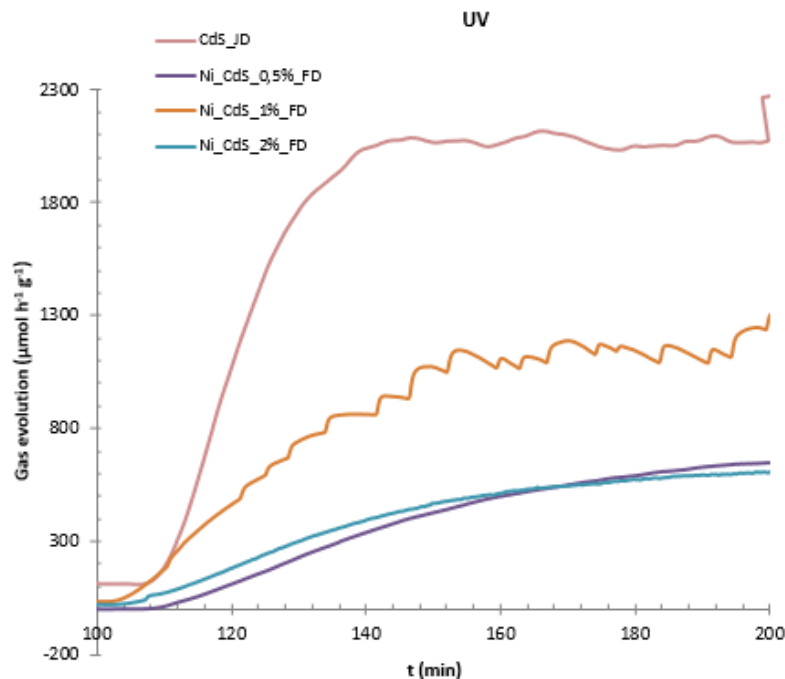
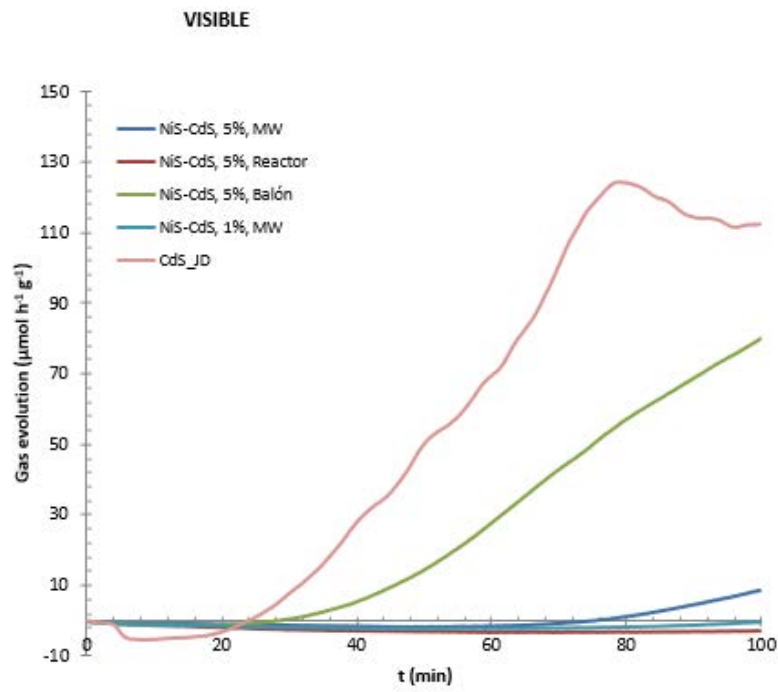
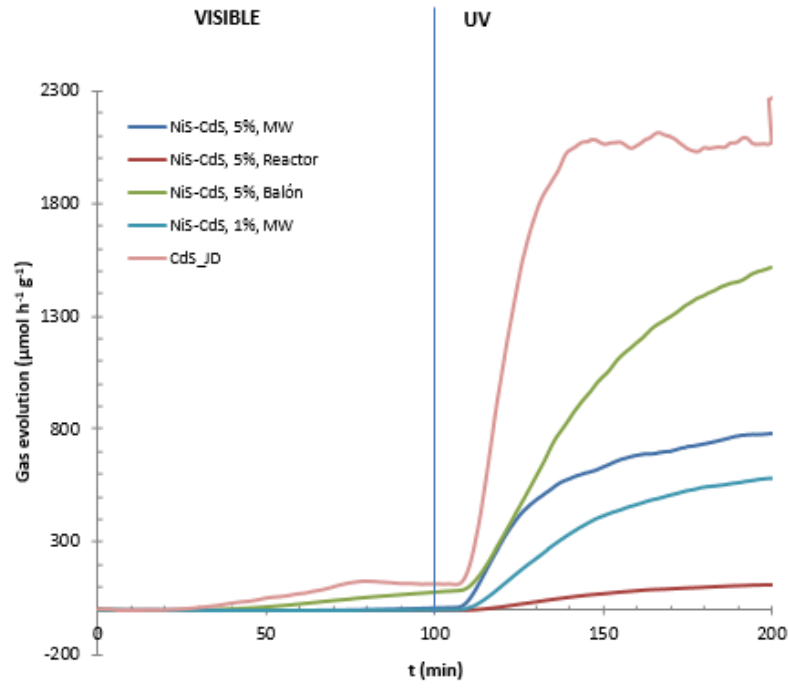


Figura 5.3.1: Resultados de la fotocatalisis del CdS y sus impregnaciones con Ni, en luz visible y ultravioleta.

En segundo lugar, se presentan los resultados del CdS frente a sus impregnaciones con NiS. También en este caso el mejor resultado se obtiene con el CdS sin modificar, tanto en luz visible como en ultravioleta. En lo que respecta a las impregnaciones, se observan grandes cambios en los resultados en función del procedimiento de síntesis. En este caso, el mejor resultado por impregnación de NiS (con diferencia) se obtuvo para el generado en la síntesis del balón, de 5% de NiS. Le siguen las impregnaciones del 5% y del 1% hechas mediante microondas, en ese orden, y, por último, la impregnación del 5% del reactor de acero inoxidable (que apenas produjo hidrógeno). Además, estas diferencias se mantienen tanto para luz visible como para ultravioleta. Es posible que, de aumentar el grado de impregnación en el método del balón, se pudiera obtener un mejor resultado fotocatalítico, como el obtenido en otros estudios [21].

Código	Muestra
NiS_CdS, 5%, MW	NiS/CdS con impregnación del 5% por método de microondas
NiS_CdS, 5%, Reactor	NiS/CdS con impregnación del 5% por el método del reactor de acero inoxidable
NiS_CdS, 5%, Balón	NiS/CdS con impregnación del 5% por el método del balón (“ <i>one-pot</i> ”)
NiS_CdS, 51%, MW	NiS/CdS con impregnación del 1% por método de microondas
CdS_JD	CdS sin impregnar

Tabla 5.3.2: Leyenda para las gráficas del NiS/CdS.



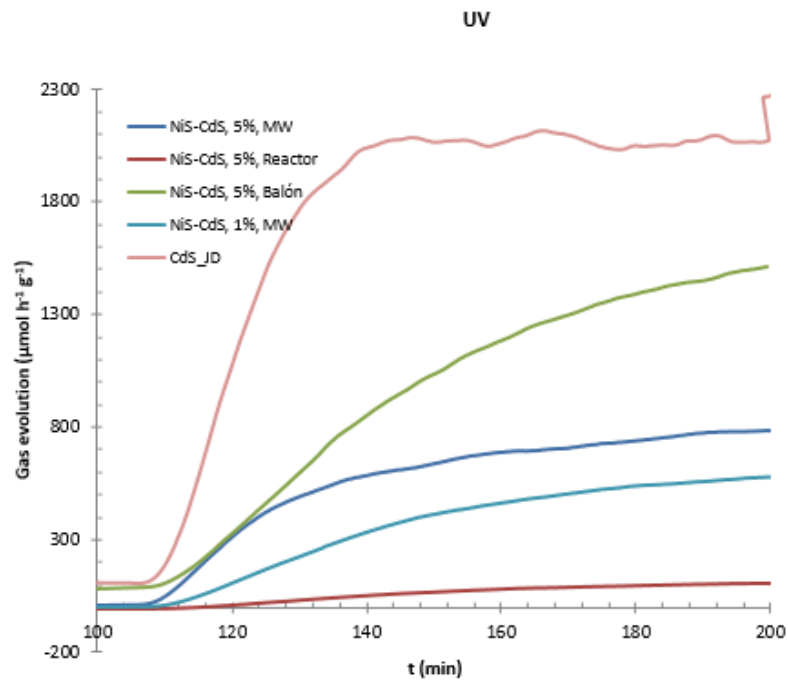


Figura 5.3.1: Resultados de la fotocatalisis del CdS y sus impregnaciones con NiS, en luz visible y ultravioleta.

6 Conclusiones

This chapter summarises the main conclusions, as well as suggestions for further work.

- El rendimiento obtenido en las síntesis fue muy alto, en general.
- Los mejores resultados se obtuvieron para el CdS sin modificar, por lo que la incorporación de níquel o sulfuro de níquel supone un empeoramiento en la producción fotocatalítica. Esto puede haberse debido a la falta de homogeneidad en la dispersión del Ni sobre la superficie de los nanocristales de CdS.
- El método de síntesis puede cambiar radicalmente los resultados obtenidos, por lo que es necesario determinar el método óptimo para la producción de los materiales. En el caso de los probados, el mejor resultado lo dio el método “one-pot” (ver 4.2.6).
- Habría que seguir realizando pruebas a mayor impregnación siguiendo el procedimiento one-pot, para conseguir superar la producción de hidrógeno del CdS sin modificar.

7 Bibliografía

References

- [1] Ministerio de Industria, Energía y Turismo, “*La energía en España*”, Madrid, 2016
- [2] R. Palen, F. Díaz-Alonso, “*Share of renewables in energy consumption in the EU reached 17% in 2016*”, Eurostat Press Office, 25 January 2018
- [3] Información sobre sistemas de generación de energía en Canarias: www.gobiernodecanarias.org/medioambiente/piac/temas/energia/mas-informacion/sistemas-generacion-energia/
- [4] Información sobre Gorona del Viento: www.goronadelviento.es/index.php
- [5] Información sobre MAGECC: www.names-ull.es/index.php/magecc
- [6] K. Takanaabe, “*Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design*”, ACS Catal, 2017, 7, 8006-8022.
- [7] A. García, M.C. Cotto, J. Ducongé, F. Márquez, “*Nuevos Fotocatalizadores para la Producción de Hidrógeno*”, Ambientis 2014, 2-13.
- [8] Especificaciones de la balanza Nahita: <https://domequip.com/tienda/balanzas-de-precision/balanza-nahita-5061/>
- [9] Especificaciones de la balanza Sartorius: www.dataweigh.com/media/3637/wcp5001-e02072.pdf
- [10] Especificaciones de la centrifugadora Megafuge: https://www.djblab-care.co.uk/djb/data/sheet/206958403/Heraeus_Megafuge_1_0R-Brochure.pdf
- [11] Especificaciones de la estufa Thermo: www.thermo.com.cn/Resources/200802/product-PDF_31123.pdf
- [12] Especificaciones del horno Gallur: http://hornosgallur.com/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=46&Itemid=76
- [13] Especificaciones del controlador Eurotherm de temperatura del horno: www.eurotherm.es/products/programmable-automation-controller-system
- [14] Especificaciones del calentador agitador Jenway: www.keison.co.uk/jenway_11001200hotplate-stirrer.shtml
- [15] Especificaciones del criotermostato de circulación Selecta: www.grupo-selecta.com/pdfs/es/cats/catpdf_es_10.pdf
- [16] Especificaciones del espectrómetro de masas Pfeiffer: www.americaninstrument.com/pdf/2647-GC.pdf
- [17] A. Patterson, “*The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*”, Phys. Rev. 56, 1939, (10): 978–982.
- [18] Información sobre el SEGAI: <https://www.ull.es/servicios/segai/>
- [19] Información sobre la base de datos JCPDS para DRX: www.icdd.com/

- [20] S. Oros-Ruiz, A. Hernández-Gordillo, C. García-Mendoza, A.A. Rodríguez, R. Gómez, J. Chem, “*Comparative activity of CdS nanofibers superficially modified by Au, Cu, and Ni nanoparticles as co-catalysts for photocatalytic hydrogen production under visible light*” Technol. Biotechnololy, 2016, 91, 2205–2210.
- [21] C. Li, H. Wang, S. Bonabi Naghadeh, J. Zhong Zhang, P. Fang, “*Visible Light driven hydrogen evolution by photocatalyticreforming of lignin and lactic acid using one-dimensional NiS/CdS nanostructures*”, Applied Catalysis B: Environmental 227, 2018, 229-239.