



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Física Aplicada

**Control de la nanoestructura de fotocatalizadores
basados en CdS mediante síntesis solvotérmica y su
influencia en la fotoactividad para la producción de H₂**

Tesis Doctoral

Fernando Vaquero González



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2017

Fernando Vaquero González

**Control de la nanoestructura de fotocatalizadores
basados en CdS mediante síntesis solvotérmica y su
influencia en la fotoactividad para la producción de H₂**

Memoria para aspirar al grado de

DOCTOR EN QUÍMICA APLICADA

Directores:

Dr. José Luis García Fierro

Profesor de Investigación del CSIC

Dr. Rufino M. Navarro Yerga

Investigador Científico del CSIC

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2017



INFORME MOTIVADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS DOCTORAL

Dr. Rufino M. Navarro Yerga, Investigador Científico y Dr. José Luis García Fierro, Profesor de Investigación, ambos pertenecientes al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC),

INFORMAN

Que el presente trabajo, titulado: "Control de la nanoestructura de fotocatalizadores basados en CdS mediante síntesis solvotérmica y su influencia en la fotoactividad para la producción de H₂", presentado por D. FERNANDO VAQUERO GONZÁLEZ, Ingeniero Químico por la Universidad Rey Juan Carlos, ha sido realizado bajo su dirección en los laboratorios del Grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS) del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y que a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que así conste, a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Madrid, a 20 de junio de dos mil diecisiete.

Dr. Rufino M. Navarro Yerga

Dr. José Luis García Fierro

La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico prestado por la Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación a través del proyecto CTQ2013-48669-P, del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, y a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI) convocatoria 2011, por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

Agradecimientos

Me gustaría aprovechar estas líneas para mostrar mi agradecimiento a algunas personas que con su trabajo o apoyo han hecho posible esta tesis doctoral.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis, el Prof. José Luis García Fierro y el Dr. Rufino M. Navarro Yerga, por su confianza a la hora de incorporarme a su grupo de investigación, su ayuda inestimable y los sabios consejos que me han dado durante este largo periodo.

Me gustaría expresar mi gratitud al Catedrático Enrique Fatás Lahoz de la Universidad Autónoma de Madrid por haber aceptado ser tutor académico de este trabajo.

Quiero agradecer su inestimable ayuda a todos los servicios del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, en sus respectivas áreas, por su labor y ayuda siempre que lo he necesitado. Particularmente, me gustaría agradecer a la dirección del ICP, el personal de secretaría y administrativo, el personal de servicios, tanto de la unidad de apoyo a la investigación como de los diferentes talleres (vidrio, mecánico) y mantenimiento, en especial a Rosa, Conchi y Nieves por su simpatía y gran ayuda a lo largo de estos años.

También quiero agradecer a todo el personal técnico de la unidad del SIDI de la Universidad Autónoma de Madrid, y especialmente al Dr. Ramón Fernández-Ruiz, por la realización de los análisis TXRF.

Al resto de miembros del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, que por su acción directa o indirecta, me han ayudado a terminar esta tesis. En especial quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todos y cada uno de los integrantes del grupo de investigación "Energía y Química Sostenibles", al que he pertenecido todos estos años, de los que siempre he recibido ayuda y palabras de ánimo cuando las he necesitado. En especial, quiero agradecer la ayuda de la Dra. Noelia Mota, compañera infatigable del laboratorio 11, junto con la doctorando Erika Soto, compañera y amiga de mi época universitaria y consejera fiel durante toda mi tesis, gracias por todo tu apoyo. Asimismo,

quiero dar las gracias a Wapi, Noe y Gema por los buenos momentos que hemos pasado juntos y por estar ahí siempre que lo he necesitado.

No puedo dejar de mencionar a ciertas personas que han pasado por nuestro laboratorio, trabajando junto a nosotros y que han dejado algo de ellas en mi investigación. En especial, a Mohammed Aldossary, y Vanessa, sin vosotros nada habría sido igual.

A mis amigos, que han sabido disculpar mis ausencias y siempre me han animado a continuar este trabajo, en especial a Leti, por todas las llamadas que aún no le he devuelto.

Por último, quiero agradecer a mi familia de Madrid y de Córdoba, todo el apoyo y ánimo que he recibido para continuar con mi trabajo y los días que han entendido mi ausencia en momentos especiales. Por supuesto, no quiero olvidarme de los más importantes en mi familia, mis trece sobrinos y tres que vienen en camino.

A Pablo, por ser el principal responsable de que este trabajo llegara a buen puerto, estando incondicionalmente siempre a mi lado, en los buenos y malos momentos, animándome siempre a continuar. Le doy las gracias por todos los esfuerzos que ha hecho, por toda su ayuda y, principalmente, por hacerme feliz. Por todo eso y mucho más este trabajo también le pertenece.

A todos ellos, muchas gracias de corazón.

A Pablo.

A mi familia.

“El valor de una idea radica en el uso que se le da”

Thomas Alva Edison (1847-1931)

“El científico encuentra su recompensa en lo que Henri Poincare llama el placer de la comprensión, y no en las posibilidades de aplicación que cualquier descubrimiento pueda conllevar”

Albert Einstein (1879-1955)

“Si buscas resultados distintos, no hagas siempre lo mismo”

Albert Einstein (1879-1955)

ÍNDICE GENERAL

Resumen/Summary	17
Capítulo 1 Introducción	31
Capítulo 2 Objetivos.....	105
Capítulo 3 Materiales, procedimientos y técnicas experimentales	111
Capítulo 4 Efecto de la temperatura, relación agua/tiourea y eliminación del disolvente residual en las características y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica.....	175
Capítulo 5 Efecto de la sal de Cd en las características y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica.....	257
Chapter 6 Evolution of the structure and morphology of CdS with the solvothermal temperature and its effect on the photoactivity	311
Capítulo 7 Efecto de la fuente de S y la concentración de Cd ²⁺ en las características y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica	339
Chapter 8 Effect of the solvent on the characteristics and photoactivity of CdS prepared by solvothermal synthesis.....	429
Capítulo 9 Conclusiones/Conclusions	467
Anexos:	
Anexo I Acrónimos y simbología	487
Anexo II Índice de tablas	493
Anexo III Índice de figuras	499
Anexo IV Publicaciones y contribuciones a congresos derivados de la Tesis Doctoral	513
Anexo V Otras publicaciones y contribuciones a congresos relacionados con la investigación.....	517

Resumen/Summary

Resumen

Estructura de la Tesis doctoral

Con objeto de facilitar la lectura de la memoria se ha considerado oportuno incluir una descripción breve del contenido de la misma. La memoria se articula en nueve capítulos. El primer capítulo consiste en una introducción, que expone el planteamiento de los desafíos de mayor relevancia a los que se enfrenta esta investigación. El segundo capítulo recoge los objetivos marcados en esta investigación y la metodología a utilizar para alcanzarlos. En el tercer capítulo se enumeran los materiales y las técnicas experimentales, los equipos de caracterización y reacción utilizados, y se presenta una exhaustiva relación de los procedimientos y condiciones experimentales empleados en los diferentes ensayos. Los capítulos del cuarto al octavo son de resultados y discusión de los mismos, y constituyen el núcleo de la Tesis Doctoral y en sus distintos apartados se ha incluido una introducción o antecedentes concretos para centrar la temática que será objeto de estudio en cada uno de ellos. La Tesis Doctoral finaliza con un noveno capítulo en el que se recogen las principales conclusiones derivadas del trabajo desarrollado. Finalmente, se incluyen cinco anexos: i) un listado de los acrónimos y la simbología empleados en el manuscrito; ii) un índice con la relación de los títulos de las tablas; iii) un índice con la relación de los pies de las figuras; iv) una relación de las publicaciones y contribuciones a congresos derivados de la Tesis Doctoral, y v) una relación de otras publicaciones y contribuciones a congresos relacionados con la investigación.

Introducción

El modelo energético actual, basado en los combustibles fósiles, presenta serios problemas medioambientales y de sostenibilidad, resultando evidente la necesidad de buscar nuevas alternativas energéticas. Para la inclusión del hidrógeno en el modelo energético futuro es necesario el desarrollo y la utilización de procesos que permitan su producción cumpliendo criterios de sostenibilidad, competitividad económica,

protección medioambiental y seguridad del suministro. La tecnología de producción de hidrógeno a partir de la disociación de agua usando fotocatalizadores activos bajo luz solar es una tecnología emergente de indudable interés científico-técnico. Aunque en los diferentes estudios publicados en bibliografía se ha demostrado la viabilidad del concepto, los niveles de eficiencia y estabilidad bajo luz visible alcanzados por los diferentes fotocatalizadores desarrollados hasta la fecha no han alcanzado aún valores suficientes para su aplicación. Las propiedades electrónicas de los fotocatalizadores y sus características estructurales, morfológicas y superficiales son, de acuerdo al mecanismo de descomposición de agua que opera sobre los fotocatalizadores, parámetros fundamentales que determinan el comportamiento y eficiencia de los fotocatalizadores para la absorción de luz solar y su utilización para la disociación de la molécula de agua. Entre los diferentes fotocatalizadores capaces de disociar la molécula de agua a partir de la energía solar en el espectro visible (óxidos, nitruros y sulfuros metálicos), los fotocatalizadores basados en sulfuros metálicos son excelentes candidatos. El CdS es un fotocatalizador interesante, ya que tiene un *band gap* estrecho (2.4 eV) y una banda de conducción a potencial adecuado para reducir efectivamente el H⁺ a H₂. El control de la síntesis del CdS para ajustar su cristalinidad, estructura electrónica y morfología a escala nanométrica es de gran importancia ya que tiene un gran impacto en la fotoactividad. Para que el CdS presente elevada eficiencia fotocatalítica son necesarias nanoestructuras de CdS de elevada cristalinidad en fase hexagonal, distancias cortas de difusión interior-superficie para los pares fotogenerados e⁻/h⁺ y una elevada área superficial. Entre los métodos de síntesis para el control de la nanoestructura del CdS, el método solvotérmico es uno de los más utilizados para sintetizar nanocristales de CdS debido a su simplicidad para obtener nanoestructuras de CdS a baja temperatura y tiempos cortos de síntesis. Las variables solvotérmicas juegan un papel fundamental en la nanoestructura y morfología de los cristales de CdS preparados, y mediante un control cuidadoso de ellas es posible obtener nanocristales de CdS con un tamaño y forma bien controlados.

Objetivos

En este contexto, el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral ha sido el desarrollo de fotocatalizadores basados en CdS con nanoestructura controlada,

especialmente estructuras monodimensionales de elevada cristalinidad, utilizando la síntesis solvotérmica como método de preparación. Se ha planteado un estudio del efecto de diferentes variables de la síntesis solvotérmica (temperatura, sal de Cd, fuente de S, concentración de Cd^{2+} , disolvente y relación molar agua/tiourea) sobre la evolución estructural, nanomorfológica y cristalina de fotocatalizadores de CdS.

Metodología

Los fotocatalizadores de CdS utilizados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral se sintetizaron todos ellos siguiendo la metodología de síntesis solvotérmica. Se prepararon diferentes series de fotocatalizadores de CdS modificando variables como la temperatura de síntesis, la relación molar agua/tiourea, la naturaleza de la sal precursora de Cd, la fuente de S, la concentración inicial de Cd^{2+} y el disolvente.

Los fotocatalizadores preparados se caracterizaron utilizando: análisis químico por fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), análisis textural por isotermas de adsorción-desorción de N_2 y superficie específica (BET), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis y espectroscopia de fotoluminiscencia (PL).

Asimismo, se realizaron medidas de la actividad fotocatalítica de las muestras de CdS en la reacción fotocatalítica de producción de H_2 . Para ello, se empleó un reactor cilíndrico cerrado de vidrio *Pyrex* con una disolución acuosa que contiene 0.05 M Na_2S y 0.02 M Na_2SO_3 como agentes de sacrificio y un simulador solar con lámpara de arco de Xe de 150 W.

Principales resultados

En el **Capítulo 4** de la presente Tesis Doctoral se ha estudiado el efecto de dos variables de la síntesis solvotérmica, la temperatura y la relación molar agua/tiourea, en las características fisicoquímicas y fotoactividad de los fotocatalizadores de CdS. El incremento de la temperatura de síntesis favorece la formación de nanobarras de CdS

de mayor cristalinidad, longitud y anchura, pero de menor área superficial. La variación de la relación agua/tiourea también afecta a las características de las nanoestructuras de CdS pero en menor medida que la temperatura. Una mayor relación agua/tiourea se traduce en nanobarras de mayor cristalinidad, menor relación de aspecto y menor área superficial. Los fotocatalizadores de CdS preparados a diferente temperatura presentan similares valores de producción de H₂ normalizada por área superficial, lo que indica que la mejora debida al área superficial (asociada a la baja temperatura de síntesis) prevalece sobre la baja recombinación de los pares e⁻/h⁺ debida al elevado grado de cristalinidad (asociado a la elevada temperatura de síntesis). Los fotocatalizadores de CdS preparados con distinta relación agua/tiourea muestran similares valores de producción de H₂ normalizada por área, salvo el preparado con una relación agua/tiourea de 3.0 como consecuencia de la posible oxidación parcial de su superficie. Además, en este Capítulo 4 se ha estudiado la eliminación de la etilendiamina residual de la superficie de las nanoestructuras de CdS mediante extracción Soxhlet. La eliminación de etilendiamina produce importantes diferencias en la fotoactividad para producir H₂ de los fotocatalizadores, alcanzándose la mayor producción con el fotocatalizador tratado durante 80 h y con el mayor número de extracciones/hora. Estas diferencias de fotoactividad se asocian a los cambios en las propiedades texturales, la longitud y el grado de compactación de las nanoestructuras de CdS.

En el **Capítulo 5** se ha estudiado el efecto de la naturaleza de la sal precursora de Cd (nitrato, acetato y cloruro de Cd) sobre las características fisicoquímicas y fotoactividad del CdS preparado por el método solvotérmico. La solubilidad de las sales de Cd en etilendiamina y la naturaleza de sus aniones influyen notablemente en la génesis y crecimiento de las nanoestructuras de CdS. Las diferencias en la morfología también se derivan del efecto de los aniones por diferencias en su adsorción en la dirección de crecimiento de las nanoestructuras. El uso del nitrato de cadmio se traduce en nanoestructuras 1D más definidas, desarrolladas y de mayor área superficial. Sin embargo, son los fotocatalizadores preparados con acetato y cloruro de Cd los que presentan mayor fotoactividad de producción de H₂ como consecuencia de la presencia de pequeños nanocristales de CdS con un fuerte efecto

de confinamiento cuántico (CdS-SQE) en contacto directo con las nanobarras y/o nanoláminas de CdS.

En el **Capítulo 6** se investigó la evolución de la estructura y la morfología del CdS con la temperatura solvotérmica y su efecto sobre la fotoactividad. El incremento de la temperatura solvotérmica de 90 a 190 °C se tradujo en una evolución morfológica desde estructuras laminares compuestas de numerosas redes cristalinas dispuestas de forma aleatoria hasta la formación de nanobarras y nanohilos de elevada cristalinidad, longitud y anchura. El fotocatalizador de CdS con mayor actividad fue el preparado a 120 °C debido a la coexistencia de pequeños nanocristales de CdS con fuerte confinamiento cuántico (CdS-SQE) y nanobarras, lo que podría aumentar la deslocalización de los electrones desde las especies CdS-SQE hasta las nanobarras de CdS, garantizándose una separación de cargas más eficiente.

En el **Capítulo 7** se ha investigado el efecto de la fuente de azufre (tiourea, L-cisteína y azufre elemental) y la concentración inicial de Cd^{2+} , sobre la estructura, morfología y fotoactividad de las nanoestructuras de CdS. El uso de L-cisteína y azufre elemental favorece la formación de nanobarras, siendo las obtenidas con el azufre elemental las más cristalinas, desarrolladas y definidas, pero de menor área superficial. El uso de tiourea se traduce en la formación de pequeñas nanoláminas y nanobarras en contacto directo con nanoestructuras cristalinas CdS-SQE, siendo esta integración jerárquica de CdS-SQE y nanobarras la responsable de que este fotocatalizador sea el más activo en la producción fotocatalítica de H_2 . En este Capítulo, se realizó un estudio detallado del mecanismo de formación de las nanoestructuras de CdS en función de la fuente de S, estableciéndose que las diferentes velocidades de liberación del anión S^{2-} , que determinan las etapas de nucleación y crecimiento cristalino del CdS, influyen en la estructura, morfología y relación de aspecto de las nanoestructuras de CdS. En cuanto a la concentración inicial de Cd^{2+} , su incremento se traduce en nanoestructuras de menor área superficial, mayor cristalinidad, mayor definición, mayor longitud y anchura y con un menor número de moléculas de etilendiamina en superficie. Todos los fotocatalizadores preparados con distinta concentración de Cd^{2+} presentaron la combinación de nanoestructuras cristalinas CdS-SQE, siendo mayor su concentración cuanto mayor

era la concentración de Cd^{2+} empleada, y nanobarras de CdS, responsable de los elevados valores de producción de H_2 alcanzados. La mejor fotoactividad se alcanzó con la concentración de Cd^{2+} intermedia ya que combina nanoestructuras CdS-SQE con nanobarras de mayor área superficial.

Finalmente, en el **Capítulo 8** se ha estudiado el efecto del disolvente (etanol, trietanolamina, etilendiamina y dietilentriamina) en las características fisicoquímicas y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica. El uso de etilendiamina favoreció la obtención de nanobarras de CdS de elevada cristalinidad y área superficial, mientras que el uso de dietilentriamina condujo a la obtención de láminas de CdS. En el caso de la trietanolamina, se obtuvieron partículas irregulares de baja cristalinidad, y con etanol se formaron cristales de CdS cúbico en forma de esferas. La fotoactividad para la producción de H_2 se ve fuertemente influenciada por la cristalinidad de las nanoestructuras de CdS, siendo los fotocatalizadores de CdS con fase hexagonal y elevada cristalinidad los que mostraron mejores resultados. A pesar de la baja producción de H_2 obtenida por el fotocatalizador preparado con trietanolamina, este fotocatalizador presentó la mayor producción de H_2 normalizada por área superficial, que podría derivarse de un mayor número de centros de adsorción para el H_2O y las especies $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ sobre su superficie, mejorando su interacción con los pares e^-/h^+ fotogenerados.

Summary

PhD Dissertation structure

In order to facilitate the reading of this Dissertation it has been considered appropriate to include a brief description of their content. The Dissertation is articulated in nine chapters. The first chapter focuses on the introduction, which sets out the approach to the most relevant challenges facing this research. The second chapter includes the objectives set in this research and the methodology used to achieve them. The third chapter lists the materials and experimental techniques, the characterization and reaction equipment used, and an exhaustive list of the experimental procedures and conditions used in the different tests. The chapters of the fourth to the eighth are results and discussion of them, and constitute the core of the PhD Thesis. The results chapters include a specific introduction to focus on the field studied in each chapter. The Dissertation ends with the chapter of conclusions derived from the work developed. Finally, five annexes are included: i) a list of the acronyms and symbology used in the memory; ii) an index of the table captions; iii) an index with the relation of the figures; iv) a list of publications and contributions to conferences derived from the PhD Thesis, and v) a list of other publications and contributions to congresses related to the research.

Introduction

The current energy model, based on fossil fuels, presents problems from a sustainable and environmental point of view, with the evident need to search new energy alternatives. For the introduction of hydrogen in the future energy model it is necessary to develop and use new processes which allow its production according to the criteria of sustainability, economic competitiveness, environmental protection and security of supply. The hydrogen production technology by water splitting using active photocatalysts under sunlight is an emerging technology of undoubted scientific and technical interest. Although the viability of the concept has been

demonstrated in different studies published in literature, the efficiency and stability levels achieved on the different photocatalysts developed to date under visible light have not yet reached values for their practical application. According to the mechanism of the photocatalytic decomposition of water, the electronic properties of the photocatalysts and their structural, morphological and surface characteristics are fundamental parameters that determine their behavior and efficiency for the absorption of sunlight for the water splitting. Among the different photocatalysts able to decompose water from the visible solar energy spectrum (oxides, nitrides and metal sulfides), the photocatalysts based on metal sulfides are excellent candidates. The CdS is an interesting photocatalyst, since it has a narrow band gap (2.4 eV) and a conduction band at suitable potential to effectively reduce H^+ to H_2 . The synthesis control of the CdS to adjust its crystallinity, electronic structure and morphology at nanometric scale has importance since it has a great impact on the photoactivity. CdS nanostructures with high crystallinity in hexagonal phase, minimum diffusion distances from the interior to the surface of the photogenerated e^-/h^+ pairs and a high surface area are required for high photocatalytic efficiencies of CdS. Among the synthesis methods for the control of the CdS nanostructure, the solvothermal method is one of the most used due to its simplicity to obtain CdS nanostructures at low temperature and short synthesis times. The solvothermal variables play a fundamental role in the nanostructure and morphology of the prepared CdS crystals, and by careful control of them it is possible to obtain CdS nanocrystals with a well-controlled size and shape.

Objectives

In this context, the main objective of this PhD Thesis has been the development of photocatalysts based on CdS with controlled nanostructure, especially monodimensional structures of high crystallinity, using the solvothermal synthesis as preparation method. A study of the effect of different solvothermal variables (temperature, Cd salt, S source, Cd^{2+} concentration, solvent and water/thiourea molar ratio) on the structural, nanomorphological and crystalline evolution of CdS photocatalysts has been presented.

Methodology

The CdS photocatalysts used in the development of this PhD Thesis were all synthesized following the methodology of the solvothermal synthesis. Different series of CdS photocatalysts were prepared by modifying variables such as the synthesis temperature, the water/thiourea molar ratio, the Cd precursor salt, the S source, the initial concentration of Cd²⁺ and the solvent.

The photocatalysts prepared were characterized using: Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF), adsorption-desorption isotherms of N₂ and specific surface (BET), X-Ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Thermogravimetric analysis (TGA), UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-vis DRS) and Photoluminescence spectroscopy (PL).

Also, photocatalytic activity measurements of the CdS samples in the photocatalytic reaction of H₂ production were performed. For this, closed cylindrical reactor of *Pyrex* glass was used with an aqueous solution containing 0.05 M Na₂S and 0.02 M Na₂SO₃ as sacrificial agents and a solar simulator with an arc lamp of Xe of 150 W.

Main results

In the **Chapter 4**, the effect of two solvothermal variables, temperature and water/thiourea molar ratio, on the physicochemical characteristics and photoactivity of the CdS photocatalysts has been studied. The increase in the solvothermal temperature favors the formation of CdS nanorods with higher crystallinity, length and width and smaller surface area. The change in the water/thiourea ratio also affects the characteristics of the CdS nanostructures but to a lesser extent than in the case of temperature. A higher water/thiourea ratio results in nanorods with higher crystallinity, lower aspect ratio and lower surface area. The CdS photocatalysts prepared at different solvothermal temperature show similar values of hydrogen production normalized per surface area. This indicates that the improvement due to the increase of surface area (associated to low synthesis temperature) prevails over

the low recombination of the e^-/h^+ pairs due to the high crystallinity degree (associated with high synthesis temperature). The CdS photocatalysts prepared with different water/thiourea ratio show similar surface-normalized hydrogen production values, except the photocatalyst prepared with a water/thiourea ratio of 3.0, as a consequence of the oxidation of its surface. In addition, the removal of the residual ethylenediamine from the surface of the CdS nanostructures by Soxhlet extraction has been studied in this Chapter. The ethylenediamine elimination produces important differences in the photoactivity of the photocatalysts. The highest H_2 production is achieved by the photocatalyst treated for the longest time (80 h) and the highest number of extractions/hour. The photoactivity differences between photocatalysts treated with Soxhlet extraction are due to changes in their textural characteristics, length, degree of compaction of their nanostructures, as well as the number of surface defects.

In the **Chapter 5** the effect of Cd precursor salt (Cd nitrate, acetate and chloride) on the physicochemical characteristics and photoactivity of the CdS prepared by solvothermal method was studied. The solubility of the Cd salts in ethylenediamine and the nature of its anions strongly influence on the genesis and growth of the CdS nanostructures. The differences in the morphology of the CdS nanostructures are also derived from the effect of the anions associated with their differences in the adsorption in the growth direction of the nanostructures. The use of cadmium nitrate results in more defined, developed and higher surface area 1D nanostructures. The photocatalysts prepared with Cd acetate and chloride present higher photoactivity as a consequence of the presence of small CdS nanocrystals with a strong quantum confinement effect (CdS-SQE) in direct contact with the CdS nanorods and/or nanosheets.

The **Chapter 6** was devoted to the study of the evolution of the structure and morphology of CdS with the solvothermal temperature and its effect on the photoactivity. The increase in the solvothermal temperature from 90 to 190 °C results in a morphological evolution from lamellar structures composed of many random arranged crystal lattices with short-range crystalline sizes to the formation of highly crystalline nanorods and nanowires with high diameter and length. The CdS

photocatalyst with higher activity was the sample prepared at 120 °C which showed the coexistence of small CdS nanocrystals with strong confinement effect (CdS-SQE) with nanorods, which could increase the delocalization of electrons from CdS-SQE species to CdS nanorods, ensuring by this way a more efficient charge separation.

In the **Chapter 7** the effect of the sulfur source (thiourea, L-cysteine and elemental sulfur) and the concentration of Cd²⁺ on the structure, morphology and photoactivity of the CdS nanostructures has been investigated. The use of L-cysteine and elemental sulfur favors the formation of nanorods, being those obtained with elemental sulfur the most crystalline, developed and defined, but with smaller surface area. The use of thiourea results in the formation of small nanosheets and nanorods in direct contact with CdS-SQE, being this hierarchical integration of CdS-SQE and nanorods the responsible of the higher photoactivity of this photocatalyst. In this chapter, a detailed study of the formation mechanism of the CdS nanostructures as function of the S source was also performed, establishing that changes in the structure, morphology and aspect ratio of the CdS nanostructures prepared with different S source are derived from the different release rates of the S²⁻ anion, which determines the nucleation and crystal growth of the CdS. As for the Cd²⁺ concentration, its increase in the solvothermal synthesis results in nanostructures of smaller surface area, higher crystallinity, definition, length and width, and lower number of surface ethylenediamine molecules. All the photocatalysts prepared with different Cd²⁺ concentration present the combination of CdS-SQE and nanorods structures. The concentration of CdS-SQE increases with the increase of the Cd²⁺ concentration and they are the responsible for the high H₂ production values. The best photoactivity is obtained on the sample prepared with the intermediate concentration of Cd²⁺, since it combines CdS-SQE nanostructures with nanorods of higher area.

Finally, in the **Chapter 8** the effect of the solvent (ethanol, triethanolamine, ethylenediamine and diethylenetriamine) on the physicochemical characteristics and photoactivity of the CdS prepared by solvothermal synthesis was studied. The use of ethylenediamine as solvent favors the formation of CdS nanorods with the highest crystallinity and surface area whereas sheets are produced in the case of diethylenetriamine solvent. The use of triethanolamine produces irregular particles of

Summary

poorly crystalline hexagonal CdS whereas in the case of ethanol leads to the formation of spherical cubic CdS crystals. The photoactivity results for hydrogen production are strongly influenced by the crystallinity of the CdS nanostructures, being the CdS photocatalysts with hexagonal phase and high crystallinity which showed better results. In spite of the low H₂ production rate obtained on the photocatalyst prepared using triethanolamine solvent, this photocatalyst shows the higher hydrogen production normalized per surface area that could be derived from the higher number of adsorption sites for H₂O and S²⁻/SO₃²⁻ on the photocatalyst surface which improve its interaction with the generated e⁻/hole carriers.

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1

Introducción

1.1. Situación energética actual	- 35 -
1.2. El hidrógeno como vector energético	- 38 -
1.3. Producción de hidrógeno.....	- 40 -
1.3.1. Métodos industriales de producción de H ₂	- 42 -
1.3.1.1. Reformado con vapor de agua de gas natural.....	- 42 -
1.3.1.2. Reformado autotérmico (Autothermal Reforming, ATR).....	- 43 -
1.3.1.3. Gasificación de carbón e hidrocarburos pesados.....	- 44 -
1.3.1.4. Electrólisis del agua.....	- 45 -
1.3.2. Métodos de producción de H ₂ a partir de energías renovables.....	- 45 -
1.3.2.1. Producción de H ₂ a partir de biomasa	- 46 -
1.3.2.2. Producción de H ₂ usando energía solar directa	- 50 -
1.4. Producción de H₂ mediante disociación del agua usando fotocatalizadores	- 56 -
1.4.1. Principios de la disociación fotocatalítica del agua	- 58 -
1.4.1.1. Concepto	- 58 -
1.4.1.2. Requerimientos energéticos	- 61 -
1.4.1.3. Propiedades semiconductoras y electroquímicas de los fotocatalizadores.....	- 65 -
1.4.2. Fotocatalizadores desarrollados para la disociación del agua.....	- 67 -
1.4.2.1. Fotocatalizadores activos bajo irradiación UV	- 68 -
1.4.2.2. Fotocatalizadores activos bajo irradiación visible.....	- 69 -
1.4.3. Estrategias para la mejora de la eficiencia de los fotocatalizadores.....	- 72 -
1.4.3.1. Ingeniería del bandas.....	- 72 -

1.4.3.2. Sensibilización con colorantes.....	- 77 -
1.4.4. Estrategias para mejorar la separación de las cargas fotogeneradas.....	- 77 -
1.4.4.1. Cocatalizadores.....	- 77 -
1.4.4.2. Nanodiseño: Control del tamaño y la forma	- 78 -
1.5. Control del tamaño y la forma de fotocatalizadores basados en CdS	- 80 -
1.5.1. Síntesis solvotérmica de fotocatalizadores basados en CdS	- 82 -
1.6. Bibliografía	- 84 -

1

Introducción

1.1. Situación energética actual

En el panorama energético actual, la energía es un problema sociopolítico fundamental [1, 2]. En la actualidad, los combustibles de origen fósil (petróleo, carbón y gas natural) son las fuentes energéticas primarias y satisfacen una parte preponderante de la demanda mundial de energía, aproximadamente el 81 %, como se muestra en la Figura 1.1 [3].

Estudios de prospección energética prevén que la demanda mundial de energía primaria aumente un 1.5 % anual entre los años 2010 y 2040 (Figura 1.2) [4]. La demanda y composición del mercado energético futuro estarán condicionadas principalmente por aspectos económicos y demográficos y por el precio de la energía, puesto que afectan a su producción, y a las tecnologías y los equipamientos requeridos para su uso.

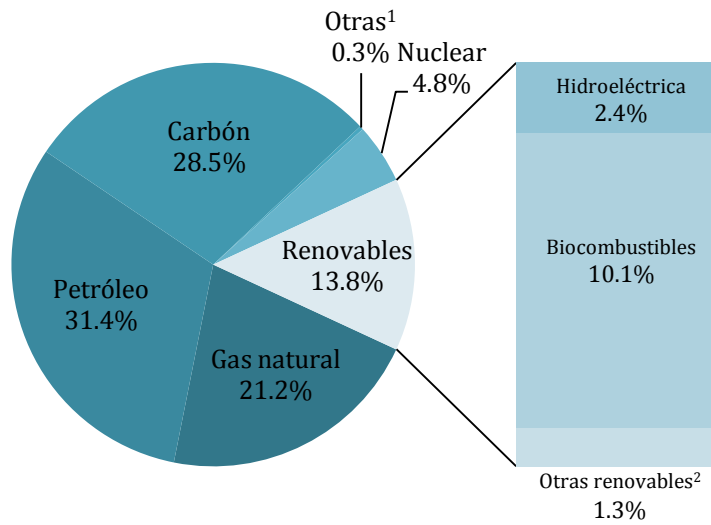


Figura 1.1. Distribución del suministro mundial de energías primarias en el año 2014. Adaptada de [3]. (1. Otras incluye la electricidad procedente de fuentes de energía no definidas anteriormente, como los residuos no renovables, la turba, el petróleo de esquistos y el calor químico. 2. Otras renovables incluye la energía geotérmica, eólica, solar y mareomotriz.).

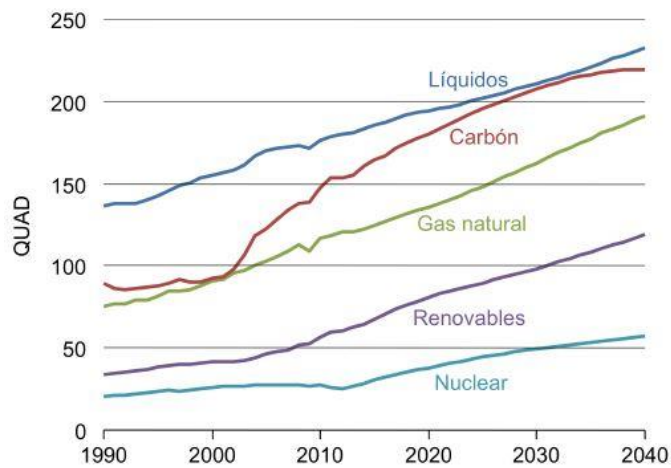


Figura 1.2. Distribución del suministro mundial de energías primarias en el periodo 1990-2040 (QUAD: 10^{15} Btu). Adaptada de [4].

Las estimaciones de la demanda de energía (Figura 1.2) indican que en las primeras décadas del siglo XXI los intensos incrementos del consumo de combustibles fósiles, conducirán en un plazo no muy lejano a dificultades en su disponibilidad debido a las limitaciones de las reservas y la capacidad de extracción [5]. Este descenso en las reservas de combustibles fósiles, unido a la desigual distribución de estos recursos en el planeta, ha dado lugar a una considerable preocupación acerca de la seguridad en el abastecimiento de recursos energéticos y el coste económico que conllevará en las próximas décadas [6]. Por otro lado, existen preocupaciones medioambientales asociadas al uso intensivo del petróleo y de otros combustibles de origen fósil como fuentes de energía. Las emisiones de gases contaminantes generadas por el aprovechamiento de las fuentes fósiles mediante procesos de combustión, generan problemas medioambientales a nivel local y global, fundamentalmente el *smog* fotoquímico, la lluvia ácida y el efecto invernadero causado por las emisiones de CO₂, que contribuyen al cambio climático [5, 7]. Si se pretende cumplir el objetivo de limitación del aumento de la temperatura mundial a 2 °C, hasta 2050 no se podrá consumir más de un tercio de las reservas probadas de combustibles fósiles, a menos que se generalice el uso de la tecnología de captura y almacenamiento de CO₂ [4, 8]. En este escenario de limitación de emisiones, el sector de la energía será determinante en el cumplimiento de los objetivos climáticos, ya que es el responsable de las dos terceras partes de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero.

Puesto que el modelo energético actual, basado en los combustibles fósiles, presenta serios problemas medioambientales y de sostenibilidad, resulta evidente la necesidad de buscar nuevas alternativas energéticas [9, 10]. Los modelos energéticos alternativos se deben basar en el uso de fuentes primarias de energía que sean accesibles, no agotables y respetuosas con el medioambiente en su generación y uso [11, 12]. En este escenario energético de futuro, el hidrógeno usado como vector portador energético tendrá un papel clave, debido tanto a las diferentes posibilidades de generación a partir de recursos renovables como a la facilidad de su almacenamiento, transporte y conversión en calor o potencia sin emisiones contaminantes [13-16]. La necesaria evolución de los sistemas de producción de

hidrógeno, para la transformación del sistema energético actual, plantea importantes retos tecnológicos a los que se deben dar respuesta.

1.2. El hidrógeno como vector energético

Un desarrollo compatible con el respeto al medioambiente está demandando por un lado la mejor utilización de los recursos existentes (aumento de la eficiencia energética) y, por otro, la utilización de productos energéticos no contaminantes. Entre las vías energéticas sostenibles que han emergido en los últimos tiempos, el sistema basado en hidrógeno como vector energético portador ha recibido especial atención. Este sistema energético se considera una opción viable para proporcionar servicios energéticos de forma eficiente y segura, y sin generación de emisiones contaminantes.

El hidrógeno presenta elevada energía por unidad de masa (Figura 1.3), es posible generarlo a partir de una amplia variedad de tecnologías y recursos renovables [17-22], y obtener calor o potencia de él sin emisiones contaminantes [15]. El hidrógeno ofrece, a largo plazo, la posibilidad de establecer un escenario de ciclo energético cerrado sostenible basado en el agua y las energías renovables. Se trata de usar agua, separarla en sus componentes (oxígeno e hidrógeno) mediante electricidad de origen renovable, almacenar el hidrógeno, transportarlo, distribuirlo y, finalmente, al utilizarlo siguiendo procesos térmicos convencionales (motores de combustión interna o turbinas), o electroquímicos (pilas de combustible), devolveríamos a la naturaleza el agua que previamente habíamos usado. La oxidación térmica del hidrógeno tiene limitaciones por aspectos termodinámicos que disminuyen su eficiencia [22] y emite óxidos de nitrógeno (aunque en una proporción muy inferior a los emitidos con los combustibles fósiles), mientras que las pilas de combustible, transforman la energía química almacenada en las moléculas de H₂ en electricidad y calor, generando en el proceso únicamente vapor de agua como subproducto [23-26]. Una ventaja adicional de las pilas de combustible viene determinada por la mayor eficiencia de utilización de la energía, respecto a la obtenida por medio de los actuales motores de combustión interna [13, 22, 23].

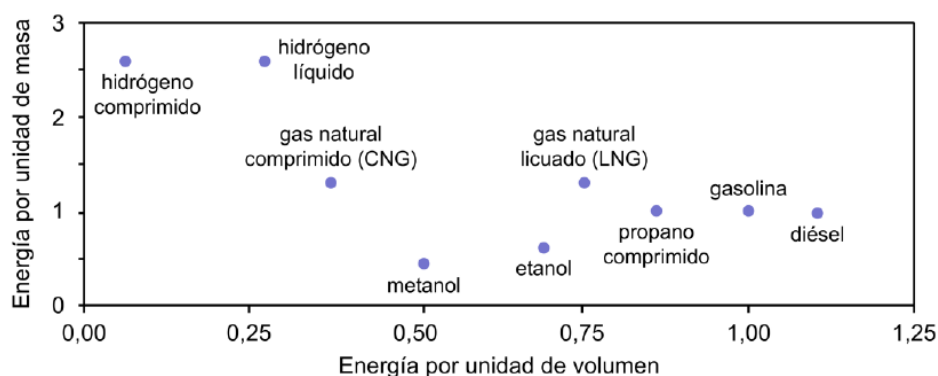


Figura 1.3. Energía por unidad de masa y volumen de diferentes combustibles referida a la presentada por la gasolina (Fuente: *U.S. Energy Information Administration*, <http://www.eia.gov>).

Con energías renovables y agua y utilizando como vectores energéticos el hidrógeno y la electricidad, sería posible atender a todas las necesidades energéticas con una mínima emisión de elementos contaminantes. Asimismo, se fortalecerían la robustez y flexibilidad del sistema energético al interconectarse diferentes partes del sistema energético. La apuesta por el uso del H₂ como vector energético deberá resolver dificultades técnicas, económicas y sociales, puesto que el H₂ es un elemento cuyo manejo requiere tecnologías avanzadas y no está exento de ciertos riesgos en su uso cotidiano. La transición desde el sistema energético actual, basado en combustibles fósiles, hacia el escenario energético futuro, basado en hidrógeno y electricidad como vectores energéticos, no se realizará de forma inmediata y en un solo paso, sino que, se realizará de forma progresiva. En los últimos años se han desarrollado numerosos programas estratégicos para el impulso de las tecnologías energéticas del hidrógeno [22].

1.3. Producción de hidrógeno

Al ser el hidrógeno un vector energético, su producción es el primer paso. La etapa de producción de hidrógeno influye en gran medida en sus huellas medioambientales y de carbono puesto que el hidrógeno puede obtenerse de cualquiera de las fuentes primarias: fósil, nuclear o renovable [2, 17]. La extracción o producción de hidrógeno a partir de las moléculas que lo contienen conlleva el procesado químico de las mismas con aporte de energía. Son varios los procesos existentes para la producción de hidrógeno, los cuales se encuentran en diferentes fases de desarrollo. Todos estos procesos de producción de hidrógeno se pueden agrupar en tres categorías principales: métodos termoquímicos, electroquímicos y biológicos [19-22]. En la Figura 1.4 se muestran los procesos de producción de hidrógeno incluido en cada uno de ellos.

Métodos termoquímicos	Métodos electroquímicos	Métodos biológicos
<ul style="list-style-type: none">• Reformado con vapor• Oxidación parcial• Reformado autotérmico• Gasificación• Pirólisis• Ciclos termoquímicos	<ul style="list-style-type: none">• Electrólisis• Fotoelectroquímicos	<ul style="list-style-type: none">• Biofotólisis• Fotofermentación• Fermentación anaerobia

Figura 1.4. Principales métodos de producción de hidrógeno [21].

En función de la fuente primaria empleada, existen dos grandes grupos de producción de hidrógeno: rutas de producción de H₂ no renovable (Figura 1.5) y rutas de producción de H₂ renovable (Figura 1.6) [2, 22, 27, 28].

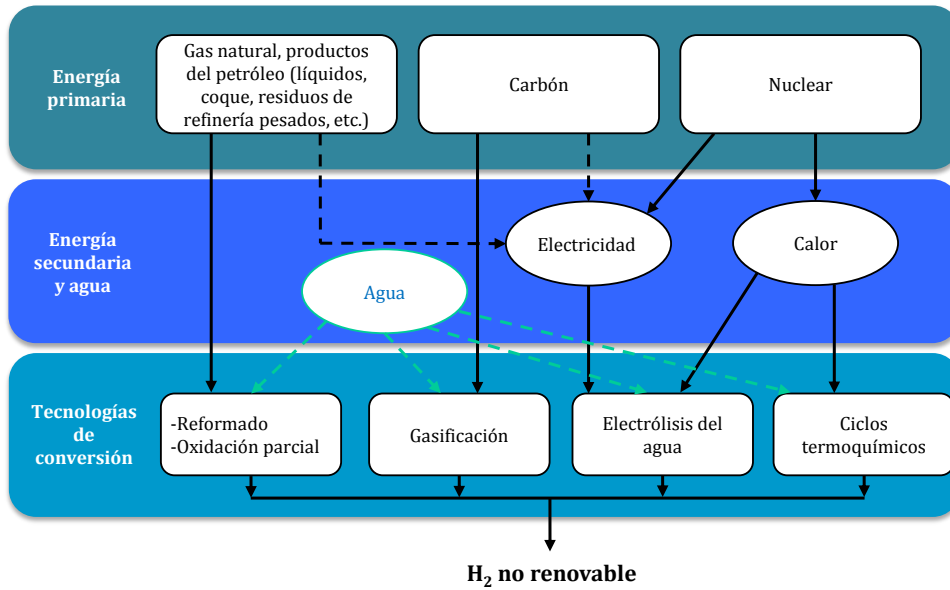


Figura 1.5. Esquema de las principales rutas de producción de hidrógeno no renovable Adaptada de [2].

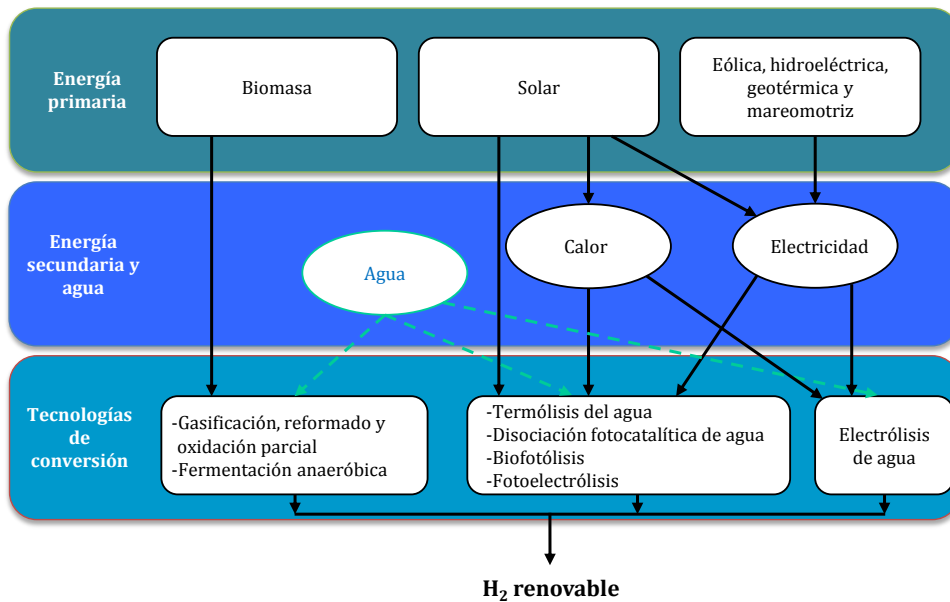


Figura 1.6. Esquema de las principales rutas de producción de hidrógeno a partir de energías renovables. Adaptada de [2].

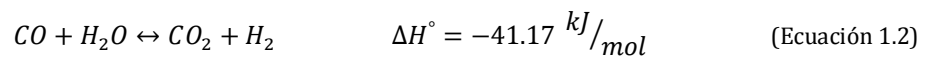
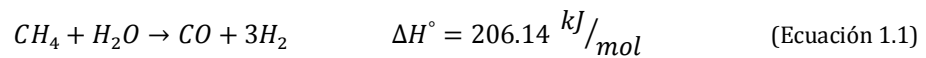
En los siguientes apartados se describen brevemente las principales tecnologías de producción empleadas a nivel industrial, así como las tecnologías en desarrollo que tendrán mayor importancia en los sistemas de generación del futuro.

1.3.1. Métodos industriales de producción de H₂

Actualmente, las plantas industriales producen a nivel mundial alrededor de 55 millones de toneladas de hidrógeno por año, con una demanda creciente anual de alrededor del 5% [17, 29]. A nivel industrial, aproximadamente la totalidad del hidrógeno (96 %) se genera directamente a partir de fuentes de energía fósil [22]. Casi el 50 % de la producción mundial de hidrógeno proviene del reformado con vapor (*Steam Reforming*, SR) del gas natural, un 30 % adicional a partir del reformado de fracciones pesadas de refinerías e industrias químicas, el 18 % de la gasificación del carbón, el 3.9 % de la electrolisis del agua y una fracción muy baja de alrededor del 0.1 % de otras fuentes [2, 30].

1.3.1.1. Reformado con vapor de agua de gas natural

El reformado con vapor de agua de gas natural (*Steam Methane Reforming*, SMR) es la tecnología más utilizada actualmente para la producción de hidrógeno a nivel industrial, por ser el proceso de mayor eficiencia energética y rentabilidad en su aplicación a gran escala [17, 20-22, 31]. En el reformado con vapor tiene lugar la deshidrogenación del metano con vapor de agua (Ecuación 1.1) y la reacción de desplazamiento de gas de agua (*Water-Gas Shift*, WGS) (Ecuación 1.2):



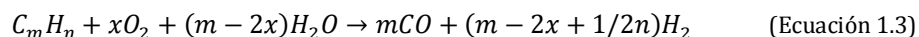
El gas obtenido en el reformado es un gas rico en H₂ con CO₂, restos de agua, CO y CH₄. La corriente gaseosa se purifica en un sistema de separación de membranas o de adsorción-desorción (*Pressure Swing Adsorption*, PSA) de donde se obtiene H₂ con una pureza de 99.999 % [17, 31-33]. El rendimiento del proceso de reformado

de gas natural con vapor de agua se sitúa aproximadamente en el 80–85 % (medido respecto a los poderes caloríficos inferiores del hidrógeno producido y del gas natural consumido) [5, 17, 29, 34].

El proceso es fuertemente endotérmico, y se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 700 y 800 °C [35-37]. Los catalizadores activos contienen metales de los grupos 8,9 y 10 (Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Ru, Rh, etc.) como fases activas sobre diferentes tipos de soportes y combinaciones de estos (Al₂O₃, La₂O₃, CeO₂, ZrO₂, MgAl₂O₄, etc.) [38-51]. A nivel industrial se utilizan exclusivamente los basados en Ni como fase activa.

1.3.1.2. Reformado autotérmico (*Autothermal Reforming, ATR*)

El reformado autotérmico (*Autothermal Reforming, ATR*) es un proceso bien estudiado y aplicado industrialmente en grandes unidades centralizadas y pequeños equipos de producción. Se trata de un proceso que combina los procesos de reformado con vapor y oxidación parcial (Ecuación 1.3), de modo que el calor liberado en el último se aproveche para el primero, dando lugar a un balance neto nulo o ligeramente exotérmico [20, 31, 52]. Por tanto, se consigue una mayor eficiencia en el intercambio de calor y un mayor control sobre la temperatura de operación [20, 53]. Otras ventajas a señalar son la menor complejidad del diseño del equipo, reduciéndose el tamaño y peso del reactor, los menores tiempos de respuesta en la puesta en marcha y en la parada que en el reformado con vapor, y concentraciones de hidrógeno más elevadas que en la oxidación parcial. Además, presenta una mejor respuesta frente a cambios dinámicos de la demanda de producción de hidrógeno [20, 53].

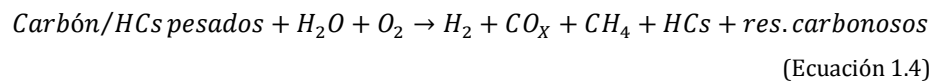


El mecanismo del ATR es complejo y consta de un gran número de reacciones homogéneas en fase gas y sobre la superficie de los catalizadores, siendo posible que todas las reacciones se den simultáneamente. Al combinar las reacciones de reformado con vapor y oxidación parcial, los catalizadores empleados son los mismos que los utilizados en ambas reacciones, principalmente metales soportados

de los grupos 8, 9 y 10, especialmente Ni, Co, Pt, Pd, Rh y Ru [41, 50, 51]. Los metales nobles (Pt, Pd, Rh y Ru) son más activos que los no nobles (Ni, Co), debido a que presentan una capacidad superior para la activación de los enlaces C-C y C-H, y son menos susceptibles a la formación de depósitos carbonosos. Como soportes se han empleado principalmente CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃ y TiO₂ [48, 54-57]. De entre estos soportes, los basados en Al₂O₃ han sido ampliamente estudiados porque aportan una elevada área superficial y buena resistencia térmica y mecánica. Las relaciones H₂O/C y O₂/C en la alimentación son parámetros críticos que permiten controlar la temperatura de operación, y maximizar la producción de hidrógeno en la corriente de reformado, además permiten prevenir la formación de puntos calientes y depósitos carbonosos [20, 53, 58]. Los valores de las relaciones de reactivos alimentados se encuentran comúnmente en intervalos comprendidos entre 1 y 3 para H₂O/C y, entre 0.2 y 1 para O₂/C [58].

1.3.1.3. Gasificación de carbón e hidrocarburos pesados

Además del reformado con vapor de gas natural e hidrocarburos líquidos y de hidrocarburos pesados procedentes del petróleo, un 18 % de la producción mundial de hidrógeno proviene de la gasificación del carbón [2, 30]. El proceso de gasificación consiste en un reformado termoquímico con defecto de oxígeno en la que se obtiene CO, CO₂, H₂ y CH₄, en proporciones diversas según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso (Ecuación 1.4) [17, 22].

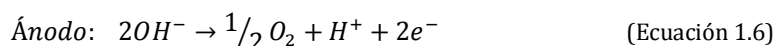
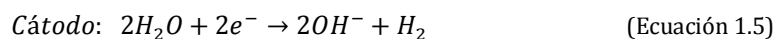


El oxígeno se limita entre un 10 y un 50 % del estequiométrico, la temperatura oscila entre 900 y 1.200 °C y se emplean presiones moderadas (5-10 bar) [17, 19]. La gasificación puede realizarse con o sin catalizador en reactor de lecho fijo o de lecho fluidizado, conduciendo éste último a un mejor rendimiento [17, 31]. Para la producción de hidrógeno, se necesita la separación del oxígeno del aire para ser usado como oxidante puro en el gasificador, la cual se realiza generalmente de forma criogénica. La presencia de oxígeno en el proceso de gasificación promueve la

oxidación parcial sobre reacciones de pirólisis. En condiciones de gasificación se produce una combinación de pirólisis, oxidación parcial y/o reacciones SR de alcanos gaseosos y residuos carbonosos [17, 59]. Aunque los productos gaseosos H_2 y CO_x se obtienen principalmente, las reacciones de pirólisis también pueden producir bioaceites, alquitranes (hidrocarburos aromáticos) y residuos carbonosos.

1.3.1.4. *Electrólisis del agua*

La electrólisis alcalina del agua es uno de los métodos más sencillos de producción de hidrógeno aunque se trata de una tecnología con un coste de producción elevado, razón por la que tan solo representa el 3.9 % de la producción mundial de hidrógeno [2, 30]. Si se requieren cantidades relativamente pequeñas de hidrógeno, la electrólisis *in situ* del agua puede resultar más económica que otros métodos [20-22]. Esta técnica es muy limpia y produce gas hidrógeno de pureza superior al 99.989 %. Usualmente se emplea un medio alcalino (25-30 % de KOH). Las reacciones electrolíticas de oxidación y reducción que se producen en cada electrodo se representan en las siguientes ecuaciones [17]:



Los electrolizadores actuales tienen una tensión de celda de 1.8-2.2 V y funcionan entre 70 y 90 °C, lo que significa una eficiencia de tensión del 68-80 %.

1.3.2. **Métodos de producción de H_2 a partir de energías renovables**

Para la inclusión del hidrógeno en el modelo energético futuro es necesario el desarrollo y la utilización de procesos que permitan su producción cumpliendo criterios de sostenibilidad, competitividad económica, protección medioambiental y seguridad del suministro [2, 60-62]. A nivel mundial se están realizando estudios de investigación y desarrollo de procesos de obtención de hidrógeno a partir de

recursos renovables, como son la biomasa y el agua, además de las vías que emplean la electricidad generada mediante fuentes de energía renovables [17, 20-23, 31, 63]. La aplicación de los procesos de producción de hidrógeno a partir de recursos renovables, tendrá lugar en paralelo con los procesos que emplean combustibles fósiles como fuente de hidrógeno, combinados con la captura y el secuestro de CO₂ [13, 32, 64-69].

1.3.2.1. Producción de H₂ a partir de biomasa

La biomasa es una alternativa atractiva a las materias primas fósiles, ya que puede considerarse como un precursor de H₂ renovable. La biomasa está disponible en una gran variedad de fuentes, tales como residuos sólidos municipales, residuos de cultivos, desechos agrícolas, serrín, plantas acuáticas, papel usado, maíz y muchos otros [70]. El hidrógeno puede producirse mediante la conversión de la biomasa mediante gasificación, pirólisis de bioaceites, reformado con vapor de los alcanos y alcoholes pesados derivados de la biomasa y reformado en fase acuosa (*Aqueous Phase Reforming*, APR) de los hidrocarburos oxigenados (Figura 1.7) [17]. El uso de la biomasa para la producción de hidrógeno no contribuye al aumento de los gases de efecto invernadero, dado que el balance de emisiones de CO₂ a la atmósfera es neutro.

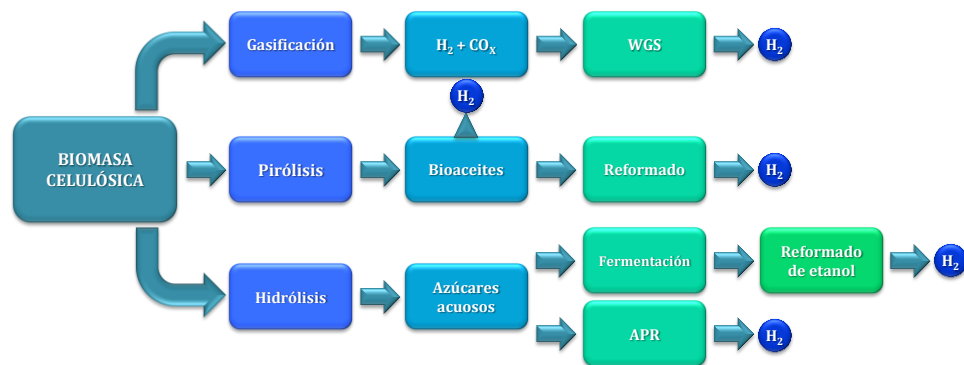


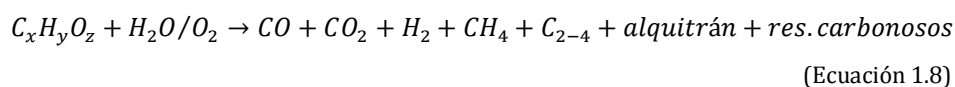
Figura 1.7. Principales vías de producción de H₂ a partir de la biomasa. Adaptado de [17].

La naturaleza de los hidrocarburos presentes en la biomasa (baja relación H/C y presencia de compuestos aromáticos) hace de la extracción de hidrógeno de ellos un

proceso difícil y complejo, lo que se traduce en que en la actualidad su nivel de desarrollo no esté aún implementado a nivel industrial [17, 20, 22, 31, 63]. En los siguientes apartados se ofrece una breve descripción de los principales procesos de producción de hidrógeno basados en la biomasa.

1.3.2.1.1. *Gasificación de biomasa*

Las estructuras poliméricas de la biomasa se pueden descomponer con vapor y/u oxígeno en unidades moleculares más pequeñas, hidrógeno y óxidos de carbono, de acuerdo al proceso termoquímico de gasificación [17, 29, 70]. El proceso de gasificación (Ecuación 1.8) es endotérmico y requiere aporte de energía para su realización [17].



Los productos directos de la gasificación son los gases, alquitranes, residuos carbonosos y ceniza. La incorporación de vapor y/u oxígeno en el proceso de gasificación da como resultado la producción de gas de síntesis con una relación de H₂/CO cercana a 2 [71]. Si el H₂ es el producto deseado, se debe incorporar un reactor WGS para aumentar la concentración de hidrógeno seguido de un proceso de separación para producir hidrógeno puro [72].

1.3.2.1.2. *Reformado de productos derivados de la biomasa*

Reformado de bioaceites

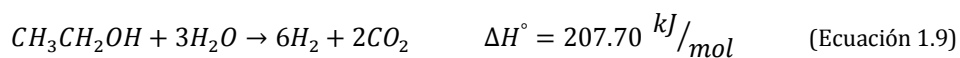
Un método de transformación de la biomasa es la pirólisis, que consiste en la descomposición termoquímica de la biomasa a temperaturas en el rango de 400-580 °C en ausencia de oxidante [17, 31]. El proceso de descomposición libera especies volátiles, mientras que los sólidos, no volátiles, se recogen como carbón y cenizas. Parte de los volátiles gaseosos condensan en un líquido negro y viscoso denominado bioaceite. Aunque la pirólisis no es apropiada para la producción de hidrógeno, el reformado del bioaceite es mucho más atractivo [73], ya sea mediante reformado con vapor [74] o autotérmico [75]. En el reformado de bioaceites,

principalmente se emplean catalizadores basados en Ni y catalizadores de metales nobles soportados [75]. De entre ellos, los catalizadores basados en Ni, como Ni/Al₂O₃, Ni/CNTs, Ni/MCM-41, Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ y Ni-CeO₂/γ-Al₂O₃, se usan comúnmente por sus altas actividades y elevados rendimientos de gas hidrógeno [76-78].

Recientemente también se ha propuesto una metodología de producción de H₂ a partir de bioaceites basada en su craqueo secuencial [75]. El craqueo secuencial del bioaceite implica dos etapas en las que el craqueo catalítico de la alimentación se alterna con una etapa de regeneración del catalizador. Durante la etapa de craqueo, el bioaceite se descompone en la superficie de un catalizador metálico, normalmente un metal del grupo Pt, para producir H₂ y carbón sólido en la superficie metálica. Durante la etapa de regeneración, el coque depositado sobre la superficie metálica se quema o gasifica para producir CO₂ a la vez que se limpia la superficie. La ventaja de este proceso es que los productos H₂ y CO₂ se recogen en etapas separadas, ahorrando así la energía requerida para purificar el H₂ [17].

Reformado de bioetanol

El bioetanol, producido de forma renovable por fermentación de biomasa, es un compuesto muy atractivo para producir H₂ debido a su contenido relativamente alto de hidrógeno, su disponibilidad y su inocuidad en su almacenamiento y manipulación [63]. El hidrógeno se puede obtener directamente del etanol mediante un proceso de reformado con vapor de agua (*Steam Reforming of Ethanol*, SRE, Ecuación 1.9) [17].



El reformado con vapor de etanol es una reacción compleja en la que están implicadas reacciones simultáneas y consecutivas, como son SR, deshidrogenación, deshidratación, descomposición, reacción de Boudouard y WGS [74, 79]. Por lo tanto, los catalizadores del proceso SRE para producir H₂ selectivamente deben ser capaces de: (i) deshidrogenar etanol; (ii) romper los enlaces C-C de los intermedios superficiales para producir CO y CH₄ y (iii) reformar estos productos C₁ para generar

hidrógeno. Para cumplir estos requisitos, es esencial una selección apropiada tanto del metal como de los constituyentes del soporte de los catalizadores. Diferentes catalizadores de tipo óxido [80], catalizadores metálicos no nobles (Ni, Co, Ni/Cu) [81-83] y catalizadores basados en metales nobles (Pt, Pd, Rh) [84-86] han demostrado ser activos en la reacción de reformado con etanol.

1.3.2.1.3. Reformado en fase acuosa (*Aqueous Phase Reforming, APR*)

Este proceso consiste en la conversión de hidrocarburos oxigenados derivados de la biomasa con una relación C:O de 1:1, tales como metanol, etilenglicol, glicerol, glucosa y sorbitol, en H₂, CO, CO₂ y alcanos ligeros, utilizando para ello catalizadores metálicos heterogéneos [87-90]. El APR se lleva a cabo dentro del intervalo de temperaturas de 200-250 °C y presiones de 10-50 bares [29]. La reacción general del APR a partir de compuestos oxigenados, cuya relación carbono-oxígeno es 1, está representada en la Ecuación 1.10 [17]:



El APR presenta una serie de ventajas entre las que se incluyen: (i) temperatura y presión de reacción moderadas que favorecen la reacción de WGS en el mismo reactor; (ii) un bajo nivel de CO en la corriente de gas (100-1000 ppm), que es ideal para la aplicación en pilas de combustible y (iii) un menor requerimiento energético en comparación con el SR porque la alimentación de hidrocarburo oxigenado y agua están en fase líquida [17, 90, 91]. Las vías de reacción implicadas en la formación de H₂, CO, CO₂ y alcanos en la reacción de reformado en fase acuosa de etilenglicol son similares a las del SR. Una vez que se produce la ruptura del enlace C-C, el CO producido permanece adsorbido en la superficie metálica y mediante la reacción WGS se produce H₂ y CO₂. La vía de reacción para la producción de H₂ y CO₂ por APR de hidrocarburos oxigenados implica la escisión de enlaces C-C, así como de los enlaces C-H y/u O-H para formar especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Por lo tanto, un buen catalizador para la producción de H₂ por APR debe ser altamente selectivo en la ruptura del enlace C-C y favorecer la eliminación de las especies de CO adsorbidas por la reacción de WGS. Sin embargo, el catalizador no

debe catalizar la ruptura de los enlaces C-O y la hidrogenación de CO y CO₂ en CH₄. Muchos catalizadores metálicos tales como Pt, Pd, Rh, Sn, Ni, Co, Cu y Zn, así como sus combinaciones son activos en la reacción de producción de H₂ mediante APR de compuestos oxigenados [91].

1.3.2.2. Producción de H₂ usando energía solar directa

La cantidad de energía procedente del Sol se estima en torno a $1.74 \cdot 10^{14}$ kW/año [92], mientras que la cantidad de energía fósil (petróleo, gas natural y carbón) consumida durante 2012 fue de $2.66 \cdot 10^9$ kW [64]. Atendiendo a estos datos, la cantidad de energía que llega a la Tierra en forma de radiación solar es entre cuatro y cinco órdenes de magnitud mayor que la consumida en forma de energía fósil. Sin embargo, la utilización de la luz solar como fuente de energía depende de su captura, conversión, almacenamiento y distribución. Las discrepancias fundamentales en los tiempos y lugares del suministro de energía solar y las demandas de energía se pueden superar convirtiendo la radiación solar en un portador de energía como el hidrógeno.

La conversión de la energía solar en un vector energético como el H₂ es la tecnología más prometedora para el futuro, pero también es uno de los mayores desafíos a los que se enfrentan los científicos en el siglo XXI. La energía solar en forma de calor (termoquímico), luz (fotoelectroquímica o fotocatalítica) o electricidad (electrólisis), se puede utilizar para producir hidrógeno a partir de la disociación de agua. Entre éstos, los procesos termoquímicos, fotoelectroquímicos o fotocatalíticos son los más eficientes puesto que evitan las ineficiencias asociadas a la conversión de energía solar a electricidad necesaria para los procesos de electrólisis. No obstante, todas estas metodologías solares de producción se encuentran en un estado de madurez todavía incipiente, y no pueden considerarse una alternativa real en el presente, pero lo constituirán en un futuro a medio/largo plazo [93]. En la Figura 1.8 se describen las tecnologías de producción de hidrógeno, actualmente en fase de investigación, que utilizan energía solar directa a partir de materiales renovables (agua principalmente), haciendo distinción entre aquellos

procesos que utilizan la radiación solar como foco de alta temperatura, y las que utilizan la radiación visible y/o ultravioleta de su espectro [18].

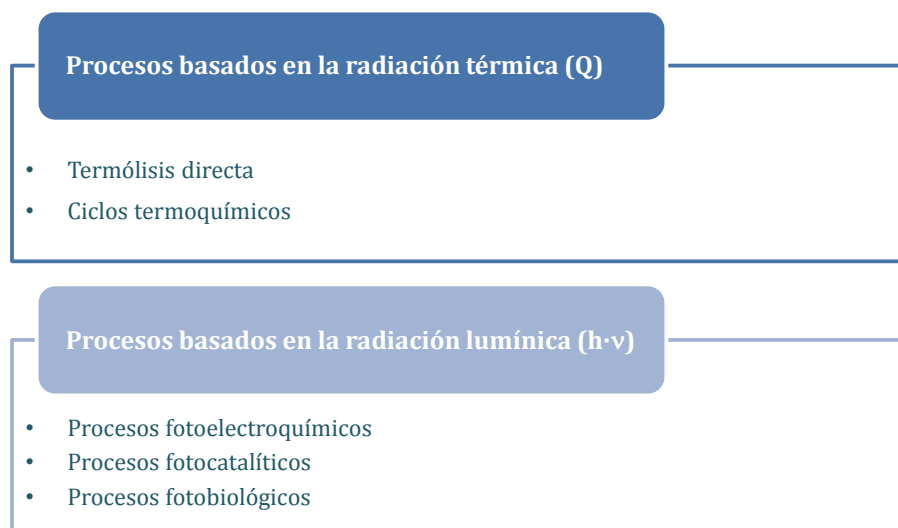


Figura 1.8. Principales tecnologías de producción de hidrógeno a partir del uso de energía solar directa.

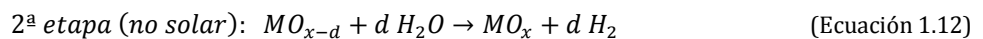
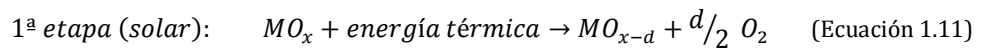
1.3.2.2.1. *Termólisis directa del agua*

La descomposición térmica del agua puede producirse a temperaturas superiores a 2200 °C. Actualmente, no existen plantas piloto que sean capaces de llevar a cabo la reacción de descomposición de vapor de agua, salvo reactores de investigación vinculados a plantas termosolares de concentración y a circuitos de refrigeración de reactores nucleares de cuarta generación (Gen IV). Las conversiones alcanzadas a 1 bar de presión se sitúan en torno al 10 % a 2500 °C y al 64 % a 2700 °C [93, 94]. Estas temperaturas no sólo requieren concentraciones solares extremadamente altas (x38.000 para 50% de eficiencia), sino que la selección de material para la construcción del reactor a estas temperaturas resulta un reto. Además, la termólisis directa produce una mezcla de H₂ y O₂ que requiere una separación a alta temperatura basada en el uso de membranas cerámicas porosas. Debido a las limitaciones de los materiales a consecuencia de las altas

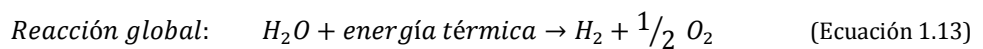
temperaturas requeridas, no se espera que la descomposición térmica directa del agua sea económicamente viable en un futuro próximo.

1.3.2.2.2. Ciclos termoquímicos

La termólisis directa de agua resulta muy compleja debido a las condiciones extremas necesarias para llevar a cabo el proceso. Para atenuar parcialmente los requerimientos energéticos, puede recurrirse al empleo de ciclos termoquímicos que utilizan, generalmente, óxidos metálicos como los de Fe, Ti, Mn, Co, Mg, Zn, Ce y óxidos mixtos de estos mismos metales (incluidas algunas perovskitas) [95-98]. Los ciclos de disociación de agua en dos etapas usando pares redox de óxidos metálicos son los ciclos más atractivos para aplicaciones solares prácticas, teniendo en cuenta su sencillez y eficiencia [99, 100]. En la Figura 1.9 se muestra un ciclo termoquímico típico en dos etapas basado en reacciones redox de óxidos metálicos [17]. Este ciclo termoquímico comienza con una etapa endotérmica de reducción térmica solar del óxido metálico, obteniéndose el metal o el óxido de menor valencia correspondiente (Ecuación 1.11). A continuación, tiene lugar una segunda etapa exotérmica y no solar, correspondiente a la hidrólisis del metal/óxido de menor valencia para formar H₂ y regenerar el óxido metálico (Ecuación 1.12).



La reacción global del proceso es la recogida en la Ecuación 1.13:



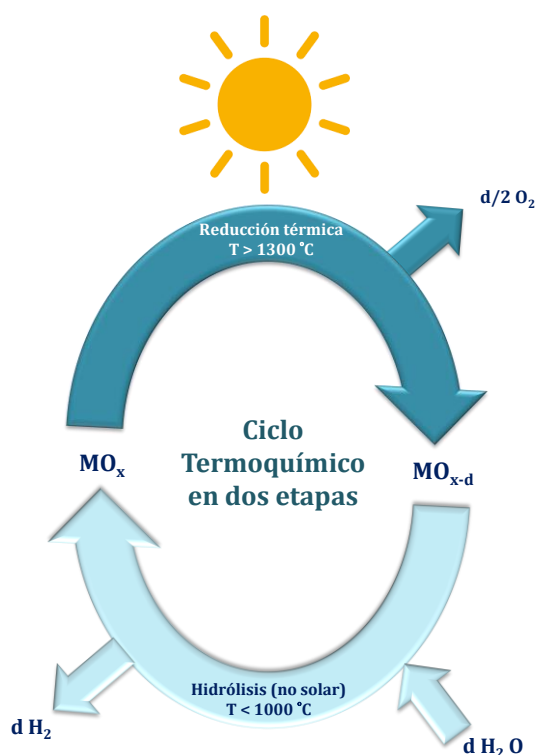


Figura 1.9. Esquema de la reacción de disociación de la molécula de agua a partir de un ciclo termoquímico en dos etapas basado en reacciones redox de óxidos metálicos (MO_x : óxido metálico, MO_{x-d} : óxido metálico reducido). Adaptado de [17].

Este ciclo fue originalmente propuesto por Nakamura en 1977 [101] usando el par redox $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, por lo que los ciclos basados en estos óxidos de hierro son los más estudiados. Estos sistemas constituyen procesos relativamente simples, que no requieren productos corrosivos ni tóxicos. A diferencia de la termólisis directa de agua, el hidrógeno formado puede ser separado sin dificultad ya que no hay posibilidad de recombinación con O_2 , que se ha producido previamente en la etapa de reducción (1ª etapa, alta temperatura) [21, 29, 96]. Los desafíos técnicos de la disociación del agua por ciclos termoquímicos están asociados con la elevada temperatura necesaria para la reducción térmica de los sólidos redox, lo que conlleva inversiones importantes en materiales e instalaciones y bajas eficiencias [17, 20-22]. [102]. En consecuencia, el progreso en la ciencia de los materiales y la ingeniería aplicada al desarrollo de materiales con menor temperatura de reducción

y alta capacidad de separación del agua sigue siendo un desafío en esta área científica.

1.3.2.2.3. *Procesos fotoelectroquímicos*

Estos procesos engloban los sistemas de producción de hidrógeno a partir de la disociación del agua por medios electrofíticos (Ecuaciones 1.5-1.7) [103-105]. En estos procesos la energía eléctrica necesaria para llevar a cabo la disociación del agua es proporcionada por un fotoelectrodo semiconductor que al ser iluminado por la radiación solar reduce el uso de energía eléctrica externa [5, 18]. Estos procesos se realizan en celdas fotoelectroquímicas (*Photoelectrochemical, PEC*) (Figura 1.10) que constan de dos electrodos sumergidos en un electrolito acuoso, de los cuales uno es un fotocatalizador expuesto a la luz (fotoánodo) [104, 106]. Los pares e^-/h^+ fotogenerados, producidos como resultado de la absorción de la luz en el fotoánodo, se separan mediante un campo eléctrico externo en la celda. Por un lado, los huecos fotogenerados migran a la superficie del semiconductor, donde oxidan las moléculas de agua en oxígeno, y por otro lado, los electrones fotogenerados circulan a través del circuito eléctrico al cátodo donde se produce la reducción de los H^+ a hidrógeno [107].

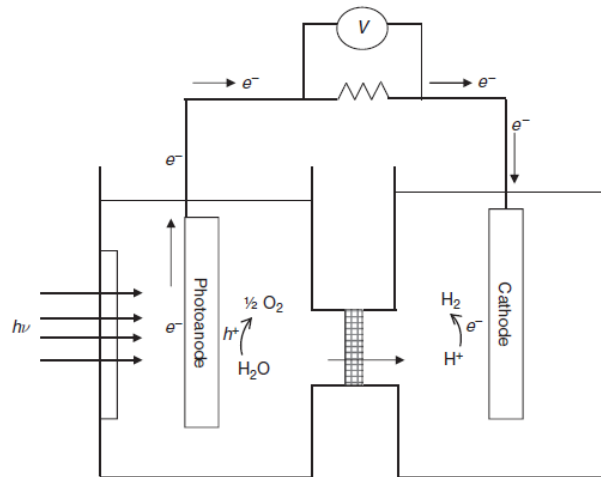


Figura 1.10. Diagrama de una celda fotoelectroquímica (PEC) para la disociación de agua [106].

La separación del agua utilizando una celda fotoelectroquímica fue reportada por primera vez por Fujishima y Honda [108, 109] utilizando un sistema electroquímico que consistía en un electrodo semiconductor de TiO_2 eléctricamente conectado a un cátodo de platino. Un sistema fotoelectroquímico alternativo se basa en el uso de materiales semiconductores como fotoelectrodos [110]. En este caso, materiales de tipo n y p se utilizan como fotoánodo y fotocátodo, respectivamente. La ventaja de este sistema es que los fotovoltajes se generan en ambos electrodos, produciéndose como consecuencia un incremento sustancial de la conversión de la energía solar, y la generación de un fotovoltaje que es suficiente para la descomposición del agua sin la necesidad de la aplicación de un campo eléctrico externo. Sin embargo, el mayor inconveniente es el incremento de la complejidad del dispositivo derivado del hecho de que las fotocorrientes a través de los dos electrodos deben obviamente ser iguales.

Una relación extensa sobre los materiales utilizados como electrodos (óxidos puros, binarios y ternarios, con o sin dopantes), sus características y la eficiencia energética alcanzada (en torno al 15 %), así como las bases teóricas en las que se inspira esta técnica, pueden consultarse en el trabajo recopilatorio de Rajeshwar et al. [93], y en el trabajo de Wang et al. [111]. Los procesos fotoelectroquímicos presentan una eficiencia un 30 % mayor que la electrólisis realizada con células fotovoltaicas, y en laboratorio se ha obtenido una eficiencia de conversión sol- H_2 de hasta el 16% [5]. Estos valores de eficiencia y unos costes prometedores postulan a este proceso como una tecnología prometedora aunque se encuentra todavía en fase de desarrollo experimental [112].

1.3.2.2.4. *Procesos fotocatalíticos en suspensión*

A diferencia de los procesos fotoelectroquímicos, la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis se basa en la utilización de un fotocatalizador semiconductor suspendido en disolución acuosa. En este sistema, el fotocatalizador absorbe fotones de la radiación solar y genera pares electrón/hueco que realizan la reducción y oxidación de la molécula de agua en H_2 y O_2 . Al tratarse del proceso de producción

de H₂ usado en la Tesis Doctoral, su descripción se trata de forma amplia en los próximos apartados de la Introducción.

1.3.2.2.5. *Procesos fotobiológicos*

Los procesos fotobiológicos permiten obtener hidrógeno a partir del agua empleando microorganismos [12, 21, 113]. Entre estos procesos se encuentran la biofotólisis directa, la biofotólisis indirecta y la fotofermentación. En la biofotólisis directa se produce el hidrógeno directamente del agua usando la fotosíntesis de microalgas (algas verdes y cianobacterias) que usan la enzima *hidrogenasa* para la producción de hidrógeno a partir de H⁺ [21, 114-119]. La biofotólisis indirecta se compone de dos etapas, una primera etapa de fotosíntesis que da lugar a la glucosa, y una segunda etapa, en la que la glucosa y el agua dan H₂ y CO₂ mediante el proceso inducido por la luz solar [12]. Varias algas verdes y cianobacterias pueden fijar el nitrógeno de la atmósfera y producir enzimas que catalizan la segunda etapa de generación de H₂ [120, 121]. En la actualidad, la eficiencia práctica es de sólo un 1-2 % [122-125]. La fotofermentación es una conversión de sustratos orgánicos o biomasa en condiciones deficientes de oxígeno y cantidad limitada de amoníaco por un grupo diverso de bacterias fotosintéticas (con la enzima *nitrogenasa*) que utilizan la luz solar para convertir compuestos orgánicos en H₂ y CO₂ [21, 126, 127]. Este proceso tiene baja eficiencia de conversión y requiere elaborados fotobiorreactores anaeróbicos [128].

1.4. **Producción de H₂ mediante disociación del agua usando fotocatalizadores**

Aproximadamente 120.000 TW de energía solar llegan continuamente a la Tierra [129], siendo el 5 % de esta radiación en el rango ultravioleta (UV, con una longitud de onda inferior a 400 nm), y el 49 % dentro del espectro visible (longitudes de onda de 400-750 nm) [104]. Entre las distintas formas de emplear la luz solar para producir hidrógeno, la más eficiente es la producción de hidrógeno mediante la disociación de la molécula de agua (Ecuación 1.14) usando fotones ya

que no tiene las ineficiencias asociadas con las transformaciones térmicas o con la conversión de energía solar a electricidad propia de la electrólisis.



La reacción de disociación del agua en H_2 y O_2 es una reacción altamente endotérmica y no ocurre de forma espontánea puesto que implica un cambio de energía libre de Gibbs estándar (ΔG°) mayor de 237 kJ/mol (Figura 1.11), equivalente a 2,46 eV por molécula (1 eV/molécula = 96,1 kJ/mol). Esta energía se corresponde con la energía de los fotones con longitud de onda inferior a 1010 nm. Dado que el agua pura no absorbe la radiación solar, la disociación del agua necesita un fotocatalizador capaz de absorber la energía solar y luego dividir la molécula de manera indirecta. Debido a que la descomposición electroquímica de agua a hidrógeno y oxígeno es un proceso en el que están implicados dos electrones, es posible utilizar materiales fotoconductores capaces de absorber energía solar para generar electrones y huecos que pueden, respectivamente, reducir y oxidar las moléculas de agua adsorbidas en su superficie.

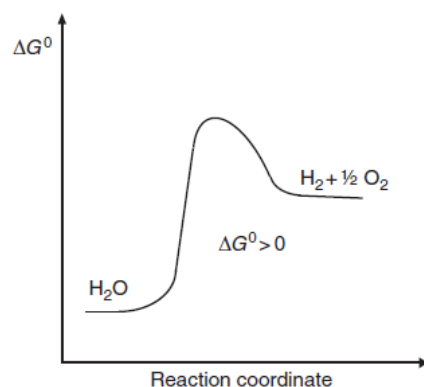


Figura 1.11. Cambio en la energía libre de Gibbs para la fotodisociación del agua (*uphill reaction*) [130].

El trabajo pionero de Fujishima y Honda en 1972 [108] demostró que la generación de hidrógeno a través de la disociación de la molécula de agua era posible con fotocatalizadores basados en semiconductores capaces de absorber la

energía de la luz. Este trabajo estimuló la investigación de la disociación del agua utilizando fotocatalizadores particulados, que se realizó por primera vez en 1980 por Lehn et al. [131], Sato y White [132], y Domen et al. [133]. En los últimos 40 años, se han reportado muchos tipos de fotosemiconductores (más de 130 formulaciones que incluyen óxidos, nitruros, sulfuros, carburos y fosfuros) como fotocatalizadores eficientes en el proceso de producción de hidrógeno mediante la disociación del agua. Desafortunadamente, la mayoría de los fotocatalizadores sólo son activos bajo irradiación con luz UV (aproximadamente el 5 % de la irradiación solar) y su actividad bajo luz visible es bastante limitada. Hasta el momento, la eficiencia cuántica aparente máxima (rendimiento de hidrógeno por número de fotones incidentes) registrada para la disociación total de la molécula de agua sobre fotocatalizadores particulados irradiados con luz visible es de tan solo un 5.9%, correspondiente a los fotocatalizadores $Rh_{2-y}Cr_yO_3/(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}Zn_x)$ bajo irradiación visible [134]. Los valores de eficiencia alcanzados todavía se encuentran lejos del valor marcado como punto de partida inicial para la aplicación práctica de esta tecnología, que es del 10 %. En consecuencia, el desarrollo de fotocatalizadores semiconductores eficientes es uno de los principales desafíos en el desarrollo de una economía del hidrógeno solar [129, 134-141].

1.4.1. Principios de la disociación fotocatalítica del agua

1.4.1.1. Concepto

La disociación fotoquímica del agua, al igual que otros procesos fotocatalíticos, se inicia cuando un fotosemiconductor absorbe fotones de luz con energías superiores a la energía de su banda prohibida o *band-gap* (E_g). Esta absorción genera fotoelectrones (e^-) excitados en la banda de conducción (BC) y huecos (h^+) en la banda de valencia (BV) de los semiconductores, como se representa esquemáticamente en la Figura 1.12.a.

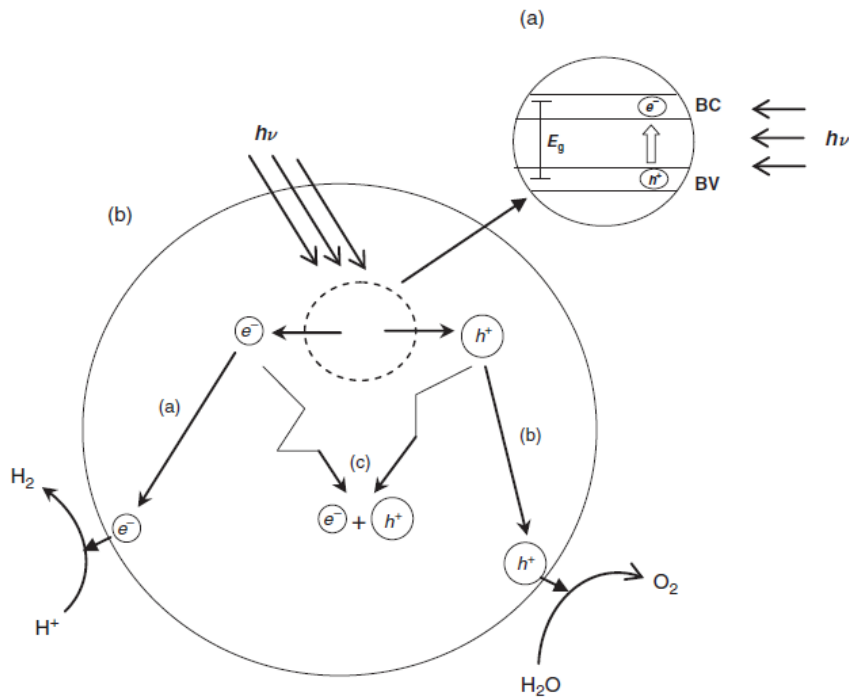
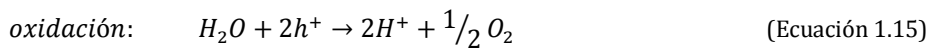


Figura 1.12. Principio de la disociación fotocatalítica del agua: (a) excitación fotoelectrónica en la generación de pares electrón/hueco y (b) los procesos de recombinación, oxidación y reducción que ocurren en la superficie de las partículas de fotocatalizador [142].

Como se indica en la Figura 1.12.b, una vez fotogenerados los pares electrón/hueco, éstos se separan y migran a la superficie (vías a y b en la Figura 1.12.b), compitiendo con el proceso de recombinación electrón/hueco (ruta c en Figura 1.12.b) que consume las fotocargas generándose calor. En la superficie del semiconductor, los electrones y huecos fotoinducidos reducen y oxidan el agua adsorbida en la superficie para producir oxígeno e hidrógeno gaseoso de acuerdo a las siguientes reacciones (descritas para la disociación de agua en medio ácido):



El principio de la disociación fotoquímica del agua puede ser aplicado en sistemas de producción que utilizan semiconductores fotocatalíticos en forma de partículas o polvo en suspensión en medio acuoso [143, 144]. En este sistema, cada partícula de fotocatalizador funciona como un microfotodiodo realizando la oxidación y reducción del agua en su superficie (Figura 1.13).

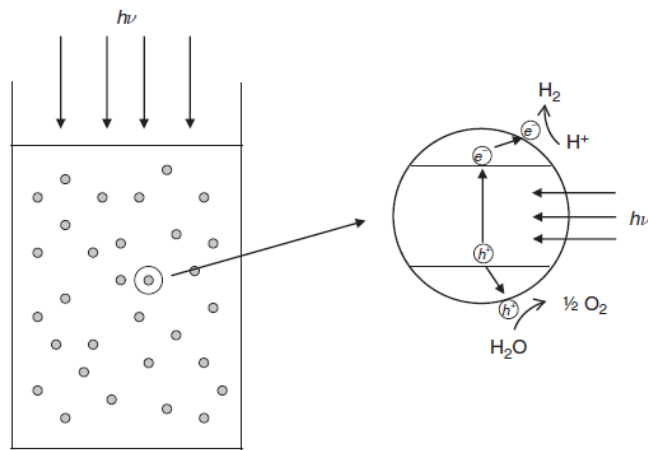


Figura 1.13. Esquema de la fotodisociación del agua con fotocatalizadores particulados suspendidos en medio acuoso.

Estos sistemas de partículas en suspensión tienen la ventaja de ser, comparados con las celdas fotoelectroquímicas, mucho más simples y menos costosos de desarrollar y usar. Por otra parte, la eficiencia de absorción de la luz cuando se trata de fotocatalizadores particulados en suspensión puede ser muy elevada debido a la alta superficie específica de los semiconductores expuesta a la luz. Por ejemplo, 100 mg de un fotocatalizador en polvo de diámetro de partícula de $\sim 0.1 \mu\text{m}$ consta de más de 10^{11} partículas suspendidas en movimiento e independientes entre sí. Sin embargo, los sistemas fotocatalíticos particulados también tienen desventajas debidas, fundamentalmente, a que la separación de portadores de carga no es tan eficiente como en un sistema con fotodiodo, y que además, existen dificultades relacionadas con la separación efectiva de la mezcla estequiométrica de oxígeno e hidrógeno para evitar la reacción inversa.

1.4.1.2. *Requerimientos energéticos*

Para lograr la disociación del agua, los requerimientos energéticos implican que el nivel energético de la banda de conducción (BC) del fotocatalizador debe estar situado a un potencial más negativo que el potencial de reducción de H^+/H_2 (0.0 V frente al electrodo normal de hidrógeno, NHE, a pH = 0, Figura 1.14), mientras que el nivel energético de la banda de valencia (BV) debe posicionarse a un potencial más positivo que el potencial de oxidación de H_2O/O_2 (+1.23 V vs. NHE, a pH = 0, Figura 1.14).

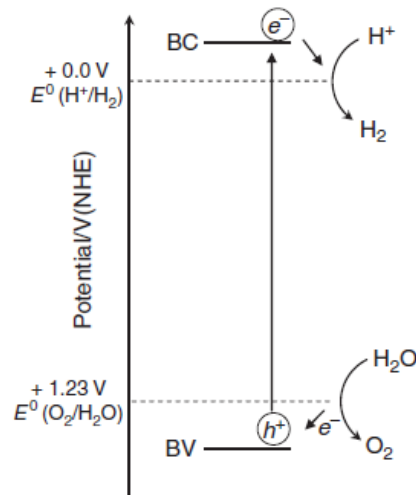


Figura 1.14. Diagrama de energía potencial para la disociación fotocatalítica del agua usando un sistema simple de semiconductor [130].

La Figura 1.15 muestra la irradiancia espectral global solar representativa bajo la condición global de AM1.5. La radiación AM1.5 corresponde a una situación en la que el sol está en un ángulo cenital de 48.19°, y es representativa de las latitudes templadas del hemisferio norte. La distribución de energía en el espectro solar AM1.5 de la radiación solar se recoge en la Tabla 1.1.

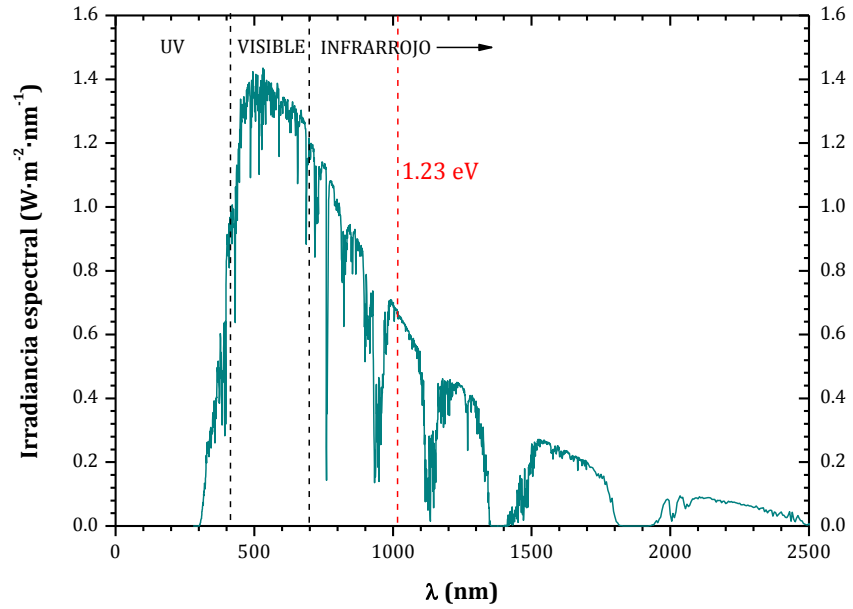


Figura 1.15. Irradiancia del espectro solar (AM1.5) en términos de energía de radiación frente a longitud de onda fotónica. Adaptada de [145].

Tabla 1.1. Distribución de energía en el espectro solar terrestre (AM1.5).

Región espectral	Intervalos		Irradiancia solar	
	λ (nm)	Energía (eV)	W/m^2	Porcentaje del total
UV cercano	315-400	3.93-3.09	26	2.9
Azul	400-510	3.09-2.42	140	14.6
Verde/amarillo	510-610	2.42-2.03	153	16.0
Rojo	610-700	2.03-1.77	132	13.8
IR cercano	700-920	1.77-1.34	208	23.5
Infrarrojo	920->1400	1.34-<0.88	283	29.4

La eficiencia para convertir la energía solar en energía química (H_2) será el factor determinante de los costes de producción fotocatalítica de hidrógeno. El potencial termodinámico de la disociación del agua requiere un mínimo de energía de 1.23 eV por fotón. Esta energía es equivalente a la energía de un fotón con una longitud de onda inferior a 1010 nm, y por lo tanto, aproximadamente el 70 % de todos los fotones solares son teóricamente útiles para la disociación del agua (véase fracción de la energía por encima de 1.23 eV en la Tabla 1.1). Sin embargo, los procesos fotocatalíticos implican pérdidas de energía que en la práctica implican valores de energía por fotón más altos que el límite teórico de 1.23 eV. Las pérdidas de energía asociadas con la conversión de energía solar mediante fotocatalizadores incluyen los siguientes efectos: (i) el transporte de los pares e^-/h^+ desde la posición de su generación hasta la interfase fotocatalizador-agua, (ii) existen procesos irreversibles de pérdida de energía asociados a la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados, (iii) los fotones solares con energía mayor que el *band gap* del fotocatalizador pueden ser absorbidos, pero el exceso de energía ($E_{\text{fotón}} - \text{band gap}$) se pierde en forma de calor y, en consecuencia, sólo una fracción de la energía del fotón es aprovechada para la conversión, y (iv) la energía del estado excitado en el fotocatalizador es termodinámicamente una energía interna y no energía de Gibbs (sólo una fracción (alrededor del 75 %, [146]) de la energía del estado excitado puede ser utilizado para disociar el agua). Teniendo en cuenta estas pérdidas, los cálculos de eficiencia realizados en bibliografía [147, 148] de los procesos fotónicos involucrados en la fotodisociación de la molécula del agua sobre un fotocatalizador pasa de los 1.23 eV teóricos a 2.0-2.2 eV con una eficiencia máxima alcanzable en la transformación del 17 % [148].

Otros factores, aparte de la energía del *band gap*, como la separación de cargas, la movilidad y la vida de los electrones y huecos fotogenerados también juegan un papel importante en la actividad de los fotocatalizadores. La generación y separación de los electrones y huecos fotogenerados dependen tanto de la presencia de cocatalizadores en la superficie de los fotocatalizadores como de sus propiedades estructurales y electrónicas. Como regla general, los materiales altamente cristalinos con una baja densidad de defectos, que actúan como centros de recombinación de electrones y huecos, son beneficiosos para la reacción de disociación del agua. El uso

de cocatalizadores apropiados sobre los fotocatalizadores también facilita las reacciones redox que tienen lugar en sus superficies [149-151]. Los cocatalizadores usualmente utilizados están basados en metales nobles (por ejemplo, Pt, Rh) u óxidos metálicos (por ejemplo, NiO, RuO₂) depositados en la superficie en forma de nanopartículas, cuyo papel principal es reducir la recombinación electrón-hueco y reducir la energía de activación para la producción de hidrógeno.

1.4.1.2.1. *Uso de agentes de sacrificio*

La reacción de disociación de la molécula de agua es, generalmente, difícil de llevar a cabo de forma práctica debido a la recombinación del oxígeno y el hidrógeno generados. Para evitarlo, la actividad fotocatalítica de los sistemas a veces ha sido analizada en presencia de agentes reductores (alcoholes, sulfuros, sulfitos, EDTA) u oxidantes (persulfatos, Ag⁺, Fe³⁺...) para facilitar las semi-reacciones de oxidación o reducción del agua. El principio básico de la reacción de disociación fotocatalítica de la molécula de agua con agentes de sacrificio (o reactivos redox) se muestra esquemáticamente en la Figura 1.16. Cuando la reacción fotocatalítica se lleva a cabo en una disolución acuosa que contiene agentes de sacrificio de fácil reducción, tales como alcoholes y sulfuros, los huecos fotogenerados oxidan al agente de sacrificio en lugar del agua, lo que facilita la semi-reacción de reducción del agua en hidrógeno por los electrones de la BC, como se muestra en la Figura 1.16.a. Por otro lado, aceptores de electrones tales como Ag⁺ o Fe³⁺ consumen los electrones fotogenerados en la BC, mejorando así la reacción de evolución de O₂, como se muestra en la Figura 1.16.b. Las reacciones empleando agentes de sacrificio no son reacciones "completas" de disociación de agua, pero se suelen realizar como reacciones test para la evolución fotocatalítica del H₂ o el O₂ [152-155]. Sin embargo, los resultados obtenidos con los agentes de sacrificio no garantizan la actividad para la reacción completa de disociación del agua empleándose agua pura.

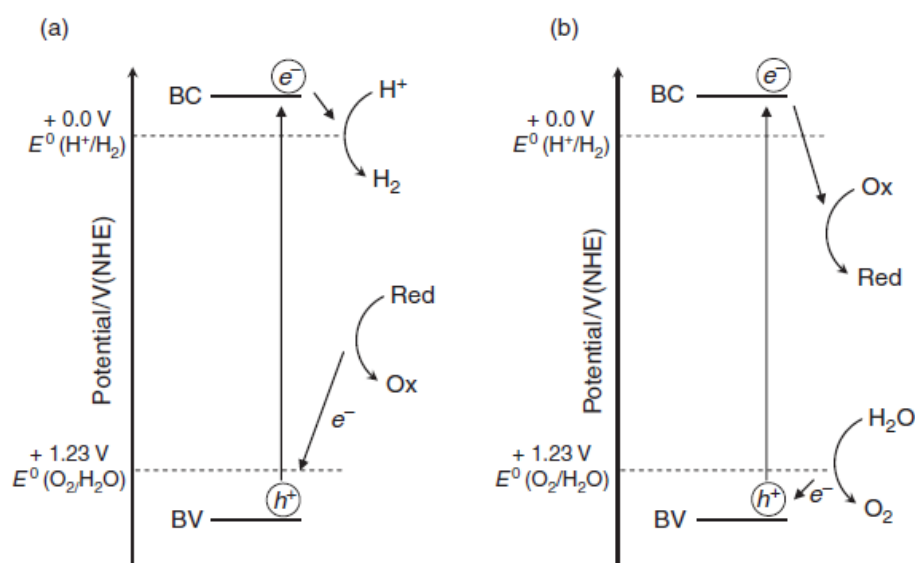


Figura 1.16. Diagrama esquemático de la disociación fotocatalítica del agua en presencia de agentes de sacrificio: (a) agente reductor (Red) para la producción de H_2 y (b) agente oxidante (Ox) para la producción de O_2 [156].

1.4.1.3. Propiedades semiconductoras y electroquímicas de los fotocatalizadores

Los fotocatalizadores utilizados para la reacción de disociación del agua deben satisfacer varios requisitos funcionales con respecto a las propiedades semiconductoras y electroquímicas [104]: (i) absorción de luz visible apropiada con un *band gap* en torno a 2.0-2.2 eV y potenciales de borde de banda adecuados para la disociación del agua; (ii) capacidad de separar los electrones fotoexcitados de los huecos reactivos una vez formados; (iii) minimización de las pérdidas energéticas relacionadas con el transporte y la recombinación de los pares e^-/h^+ ; (iv) estabilidad química frente a la corrosión y foto-corrosión en medios acuosos; (v) propiedades adecuadas de transferencia cinética de electrones y huecos de la superficie de los fotocatalizadores al agua; y (vi) bajo coste de producción.

La estructura electrónica es, sin duda, el principal parámetro que determina la capacidad de captación de luz del fotocatalizador. La Figura 1.17 muestra las posiciones de banda de diferentes semiconductores respecto a los potenciales (NHE)

para los procesos de oxidación/reducción del agua [104, 157, 158]. Desde la perspectiva de las posiciones de las bandas, entre los semiconductores representados en la Figura 1.17, sólo KTaO_3 , SrTiO_3 , TiO_2 , ZnS , CdS y SiC cumplen los requisitos termodinámicos para la disociación total del agua. Sin embargo, es importante destacar que el potencial de la estructura de bandas de los semiconductores es sólo un requisito termodinámico. Como se ha comentado anteriormente, hay una barrera de activación en el proceso de transferencia de carga entre el fotocatalizador y las moléculas de agua derivada de las pérdidas de energía asociadas a la conversión de energía solar en fotocatalizadores: pérdidas termodinámicas, transporte de e^-/h^+ , recombinación de pares e^-/h^+ , y pérdidas cinéticas. La existencia de estas pérdidas de energía aumenta el *band gap* óptimo para los fotocatalizadores desde el valor teórico de 1.23 a 2.0-2.2 eV [159].

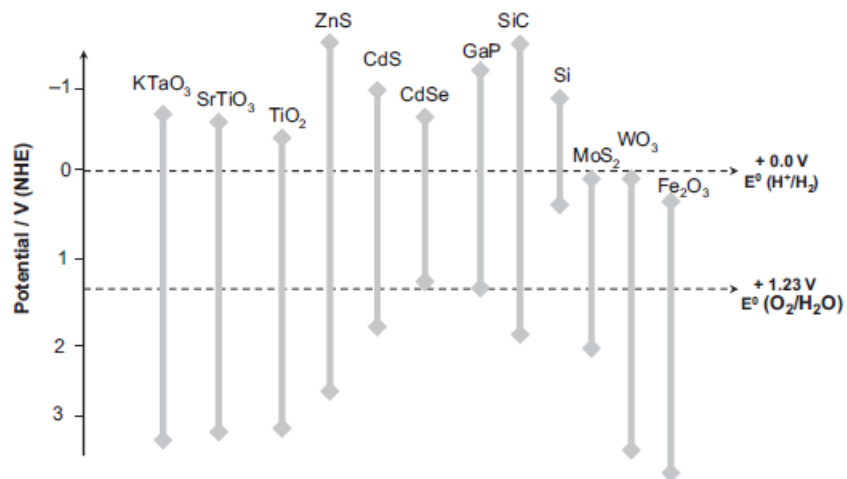


Figura 1.17. Energía y posición relativa de la banda prohibida (*band gap*) de diferentes fotocatalizadores con respecto a los potenciales (NHE) de las reacciones de oxidación/reducción del agua. Adaptada de [158].

Otro requisito esencial que debe cumplir el fotocatalizador es estabilidad química frente a los procesos de fotocorrosión y disolución [160], que pueden resultar en una degradación de sus propiedades. Un gran número de fotocatalizadores que exhiben propiedades semiconductoras adecuadas para la conversión de energía solar (CdS , GaP , TaON) no son estables en la reacción de

oxidación del agua debido a que los aniones se oxidan más fácilmente que el agua causando su degradación [161, 162].

Las reacciones de disociación del agua en la interfase del fotocatalizador ocurren si los portadores de carga generados por la luz absorbida son capaces de llegar a la interfase sólido-líquido durante su vida útil, y además, son capaces de reaccionar con las moléculas de agua en la superficie. Por esa razón, la generación y la separación de los portadores fotoexcitados con una tasa de recombinación baja es también una condición esencial que deben cumplir los fotocatalizadores. El transporte de los pares e^-/h^+ fotogenerados depende en gran medida de las propiedades microestructurales y superficiales del fotocatalizador. Como regla general, la fotoactividad aumenta en los fotocatalizadores de elevada cristalinidad debido a que la densidad de defectos causados por los límites de grano, que actúan como centros de recombinación de los pares e^-/h^+ , disminuye al aumentar la cristalinidad de las partículas [163-165]. El área superficial, determinada por el tamaño de las partículas del fotocatalizador, también influye en la eficiencia del transporte de los portadores de carga. Un transporte de carga eficaz implica necesariamente longitudes de difusión mayores que el tamaño de las partículas. Por lo tanto, la posibilidad de que el portador de carga alcance la superficie aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula de los fotocatalizadores [166]. Sin embargo, la mejora en la eficiencia asociada a un alto grado cristalino del fotocatalizador prevalece sobre la mejora de eficiencia asociada con una bajo tamaño de cristal [167].

1.4.2. Fotocatalizadores desarrollados para la disociación del agua

El número de formulaciones de fotocatalizadores que muestran actividad fotocatalítica para la disociación del agua es limitado. Los fotocatalizadores pueden ser óxidos metálicos, sulfuros metálicos, oxisulfuros, oxinitruros y combinaciones de los mismos. La mayoría de los fotocatalizadores basados en óxidos metálicos, sulfuros y nitruros están constituidos por cationes metálicos con configuraciones d^0 y d^{10} . Desafortunadamente, la mayoría de los materiales fotosemiconductores son sólo activos bajo luz UV mientras que los activos bajo luz visible son más limitados.

1.4.2.1. Fotocatalizadores activos bajo irradiación UV

Varios tipos de óxidos metálicos semiconductores actúan como fotocatalizadores eficientes en la reacción de disociación de agua en fase gaseosa o líquida en H_2 y O_2 bajo irradiación con luz ultravioleta (UV). Los fotocatalizadores que son activos bajo radiación UV se pueden dividir en cuatro grupos: TiO_2 y titanatos; tantalatos y niobatos; óxidos metálicos d^{10} y materiales que no son óxidos. La disociación del agua utilizando TiO_2 [132] y $SrTiO_3$ [133] bajo irradiación de luz UV se reportó por primera vez en 1980. Al fusionar el TiO_2 con óxidos metálicos, por ejemplo La_2O_3 , Sm_2O_3 , pueden obtenerse titanatos metálicos con *band gaps* intermedios. Los titanatos de perovskita (La_2TiO_5 , La_2TiO_3 y $La_2Ti_2O_7$) y los titanatos $R_2Ti_2O_7$ (R = Y, Eu, Ga, La) han sido descritos como materiales con una elevada actividad fotocatalítica bajo irradiación UV [168-170]. Los tantalatos y niobatos con estructura octaédrica MO_6 con esquina compartida (M = Ta, Nb) son muy activos para la disociación del agua incluso sin cocatalizadores, pero sólo bajo radiación UV debido a su alto *band gap* (4.0-4.7 eV) [171-175]. La alta actividad de estos compuestos está relacionada con la fácil migración y separación de los pares e^-/h^+ fotogenerados a través de la esquina compartida de las unidades MO_6 [176]. Diversos óxidos metálicos con configuración d^{10} (In^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+}) son eficaces en la reacción de disociación del agua bajo luz UV, destacando los fotocatalizadores $B-Ga_2O_3$, $CaIn_2O_4$, $SrIn_2O_4$, $BaIn_2O_4$, $CaSb_2O_6$, Zn_2GeO_4 y $ZnGa_2O_4$ por su considerablemente elevada actividad fotocatalítica [177-182]. Los fotocatalizadores basados en sulfuros, nitruros y fosfuros que poseen un *band gap* amplio y una BV a potenciales relativamente negativos comparados con los óxidos también han sido reportados como semiconductores para el proceso de fotocátalisis con radiación UV. Destaca el ZnS por su elevada actividad en la producción de hidrógeno a partir de soluciones de SO_3^{2-} bajo irradiación UV [165]. El InP ha sido el único fosfuro recogido en bibliografía capaz de producir hidrógeno a partir de soluciones acuosas de sulfito [183]. Los nitruros con metales de transición como cationes con configuración electrónica d^{10} (Ga^{3+} , Ge^{4+}) son otro tipo de fotocatalizadores que pueden disociar la molécula del agua de forma eficiente bajo luz UV [184, 185].

1.4.2.2. *Fotocatalizadores activos bajo irradiación visible*

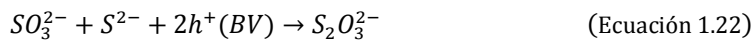
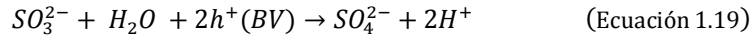
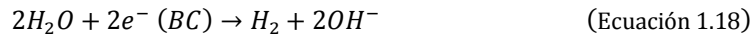
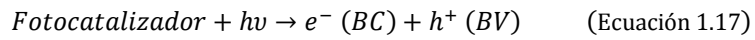
El número de materiales de una única fase activos bajo irradiación visible para la disociación del agua es bastante limitado. Los fotocatalizadores activos bajo luz visible se pueden dividir en tres grupos: óxidos, sulfuros y otros materiales.

1.4.2.2.1. *Óxidos*

El $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, una perovskita de fase Aurivillius, actúa como fotocatalizador en la producción de H_2 u O_2 a partir de soluciones acuosas con agentes de sacrificio bajo luz visible [153]. También el óxido monofásico $\text{LiCr}(\text{WO}_4)_2$ mostraba actividad fotocatalítica para la producción de H_2 bajo irradiación de luz visible [186]. La perovskita $\text{RbPb}_2\text{Nd}_3\text{O}_{10}$ de fase Dian-Jacobson es también un óxido monofásico que muestra actividad fotocatalítica bajo luz visible [155]. Li y Ye [187] desarrollaron los niobatos de plomo binarios $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ y $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, que son fotocatalizadores sensibles a la luz visible, como consecuencia de la hibridación de los orbitales Pb 6s y O 2p.

1.4.2.2.2. *Sulfuros*

Los fotocatalizadores basados en sulfuros metálicos, que tienen un estrecho *band gap* y las bandas de valencia ubicadas a potenciales relativamente más negativos que las de los óxidos, son buenos candidatos para la reacción de disociación del agua bajo radiación visible. Sin embargo, estos fotocatalizadores no son estables debido a que los aniones S^{2-} son más susceptibles a la oxidación que el agua, causando con ello la fotodegradación del sólido [161, 162]. Un método común para la reducción de la fotocorrosión de estos sulfuros bajo irradiación es por medio del uso de agentes de sacrificio adecuados. La fotocorrosión puede suprimirse eficazmente mediante el uso de una mezcla de $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ como agente de sacrificio [165, 188]. Empleando esta solución mixta de agentes de sacrificio, la reacción fotocatalítica transcurre por las siguientes etapas, evitando la degradación del fotocatalizador:



De entre los diferentes sulfuros metálicos semiconductores, el CdS es un fotocatalizador muy interesante, ya que tiene un *band gap* estrecho (2.4 eV) y un potencial de BC adecuado para reducir efectivamente el H⁺ a H₂ [188-190]. El CdS dopado con Pt como cocatalizador registra una muy alta eficiencia en la absorción de luz y la producción de hidrógeno bajo irradiación de luz visible (Eficiencia cuántica aparente = 25 %, [191]).

También han sido investigados como fotocatalizadores para la reacción de disociación del agua con luz visible otros sulfuros ternarios formados por In³⁺ y un catión de un metal de transición del tipo Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cu⁺. Sin embargo, la eficiencia lograda con estos fotocatalizadores en la disociación del agua con luz visible ha sido muy baja. A modo de ejemplo, una eficiencia cuántica de sólo el 3.7 % a 420 nm fue reportada para el fotocatalizador Na₁₄In₁₇Cu₃S₃₅ [192].

1.4.2.2.3. Otros materiales

Una nueva clase de semiconductores de titanio, siliciuro de titanio (TiSi₂), que absorbe un rango amplio del espectro solar, han sido también estudiados como fotocatalizadores para la reacción de disociación del agua [193]. Este fotocatalizador presenta dos fases de evolución del hidrógeno cuando la reacción es llevada a cabo bajo condiciones específicas. A tiempos de reacción cortos, el sistema muestra una dependencia no lineal para la evolución H₂, mientras que tiene lugar una dependencia casi lineal a tiempos de reacción más largos. La primera parte de la

curva evolución de H_2 vs. tiempo se interpreta en términos de la oxidación superficial del $TiSi_2$, mientras que la parte lineal observada a tiempos de iluminación más largos se atribuye a la disociación del agua.

El nitruro de carbono grafítico ($g-C_3N_4$, Figura 1.18) con un *band gap* de 2.7 eV ha sido también descrito como un prometedor fotocatalizador para la producción de hidrógeno u oxígeno a partir de agua bajo irradiación de luz visible con la ayuda de agentes de sacrificio [194]. El $g-C_3N_4$ logró una producción estable de H_2 a partir de una disolución acuosa que contenía trietanolamina como donador de electrones bajo irradiación de luz visible.

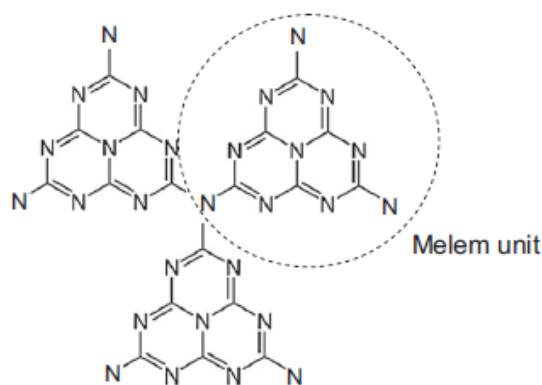


Figura 1.18. Esquema de la estructura de una lámina perfecta de nitruro de carbono grafítico constituido por unidades Melem. Adaptada de [194].

Algunos semiconductores de fosfato también se reportan como fotocatalizadores activos para la disociación de la molécula de agua bajo radiación visible. Se demostró que el material $Li_9Fe_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ es un fotocatalizador activo para la producción de H_2 bajo irradiación de luz visible utilizando I^- como donador de electrones [195].

El óxido de grafeno como fotocatalizador semiconductor, con un *band gap* de 2.4-4.3 eV, también puede producir H_2 a partir de una disolución acuosa de metanol (MeOH) o agua pura bajo irradiación de luz visible, como ha reportado recientemente Yeh et al [196].

1.4.3. Estrategias para la mejora de la eficiencia de los fotocatalizadores

Las principales estrategias seguidas para el desarrollo de fotocatalizadores más eficientes y activos para la disociación del agua son: (i) encontrar nuevas formulaciones de materiales, (ii) ajustar la energía del *band gap* de fotocatalizadores (ingeniería de bandas), (iii) modificar la superficie de los fotocatalizadores mediante el depósito de cocatalizadores para reducir la energía de activación para la evolución del gas, y (iv) el control de la síntesis de materiales para ajustar la cristalinidad, la estructura electrónica y la morfología de los materiales a escala nanométrica, ya que tienen un gran impacto en la fotoactividad.

1.4.3.1. Ingeniería del bandas

En el desarrollo de fotocatalizadores activos con luz visible, es esencial controlar su estructura electrónica. Las principales estrategias para controlar la estructura energética de los fotocatalizadores se pueden clasificar en tres tipos: (i) dopado catiónico o aniónico, (ii) el uso de materiales compuestos de semiconductores, y (iii) el uso de soluciones sólidas.

1.4.3.1.1. Dopado catiónico o aniónico

La sustitución de cationes o aniones en la red de un semiconductor de *band gap* amplio es una técnica frecuentemente utilizada para mejorar la respuesta a la luz visible de los fotocatalizadores activos bajo radiación UV. Ejemplos de ello son el dopado de TiO_2 y SrTiO_3 con Sb o Ta y Cr [197, 198], ZnS dopado con Cu o Ni [199, 200], o TiO_2 con C [201].

La sustitución de cationes en la estructura cristalina de un semiconductor de amplio *band gap* puede crear niveles energéticos intermedios dentro del *band gap* del fotocatalizador ocasionados por impurezas, los cuales facilitan la absorción en el rango visible, como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.19.

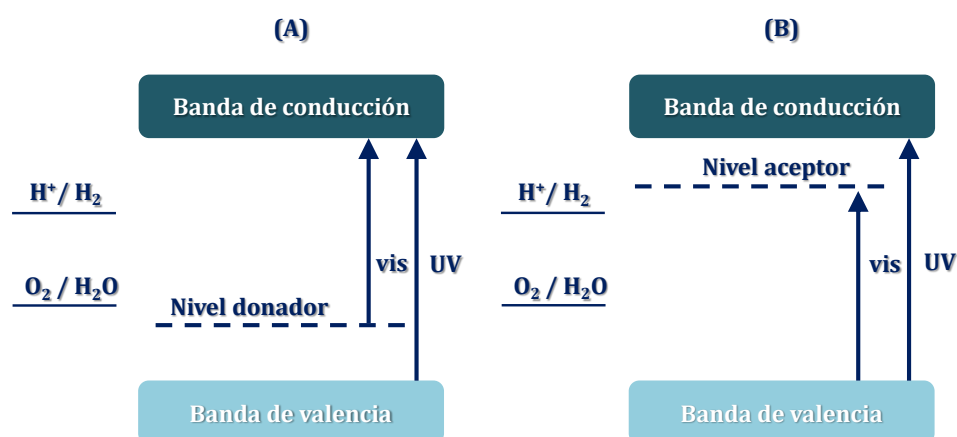


Figura 1.19. Estructura de bandas de un fotocatalizador con dopado catiónico con respuesta en el visible a partir de un fotocatalizador con respuesta en el UV (nivel donador (A) o nivel aceptor (B)). Adaptada de [130].

Aunque los fotocatalizadores con dopado catiónico pueden inducir una respuesta bajo radiación visible, la mayoría de estos fotocatalizadores no tienen fotoactividad puesto que los dopantes en los fotocatalizadores no sólo actúan como centros de absorción de luz visible, con un coeficiente de absorción que depende de la densidad de dopantes, sino también como sitios de recombinación entre los electrones y huecos fotogenerados [148, 202]. Por lo tanto, es importante controlar al máximo el contenido y la profundidad de la sustitución de cationes en la estructura del fotocatalizador [203, 204].

El dopado aniónico es otro método para mejorar la respuesta a la luz visible de fotocatalizadores con amplio *band gap* y activos en el UV. En los fotocatalizadores basados en óxidos con amplio *band gap*, la parte superior de la BV consiste en orbitales atómicos O 2p. En los últimos años, se han publicado interesantes investigaciones sobre el desarrollo de fotocatalizadores activos bajo radiación visible mediante el dopado con aniones tales como nitrógeno [205, 206], azufre [207] o carbono [201], sustituyendo parcialmente al oxígeno en la estructura del óxido. En estos fotocatalizadores dopados con aniones, la mezcla de los estados p del anión dopante (N, S o C) con los estados O 2p desplaza la posición de la BV hacia

potenciales inferiores y reduce la energía del *band gap* del fotocatalizador como se muestra en la Figura 1.20.

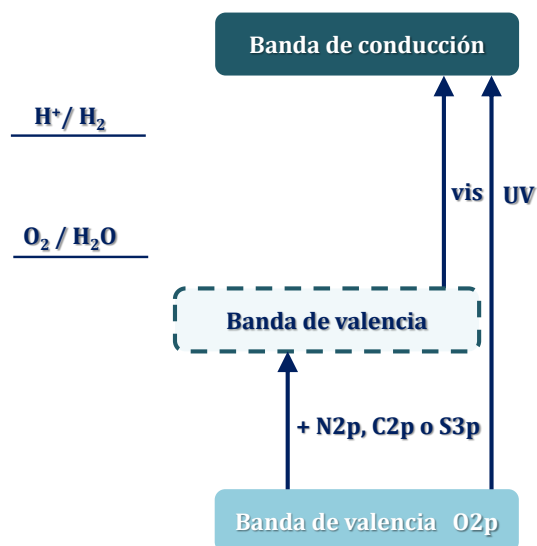


Figura 1.20. Estructura de bandas de un fotocatalizador con dopado aniónico con respuesta en el visible a partir de un semiconductor con respuesta en el UV. Adaptada de [167].

En contraste con la técnica de dopado catiónico, la sustitución aniónica, por lo general, forma menos centros de recombinación de pares e^-/h^+ , y por lo tanto, es más eficaz para mejorar la actividad fotocatalítica. Sin embargo, el control de los defectos de oxígeno, originados por la diferencia en el estado de oxidación formal del oxígeno y el elemento dopante, es esencial ya que estos defectos actúan como centros de recombinación que pueden reducir la eficiencia del fotocatalizador dopado con aniones.

1.4.3.1.2. Sistemas compuestos

El uso de una mezcla de semiconductores (compuesto) es otra estrategia para el desarrollo de fotocatalizadores con respuesta en el visible a través de fotocatalizadores con un amplio *band gap*. Esta estrategia se basa en el acoplamiento de un semiconductor de amplio *band gap* (Semiconductor 2 en la Figura 1.21) con un semiconductor de *band gap* más estrecho y con un nivel más negativo de BC (Semiconductor 1 en la Figura 1.21). De esta manera, los electrones de la BC pueden

ser inyectados desde el semiconductor 1 de menor *band gap* a la BC del semiconductor 2 de *band gap* mayor, ampliando así la capacidad de absorción del fotocatalizador compuesto (Figura 1.21).

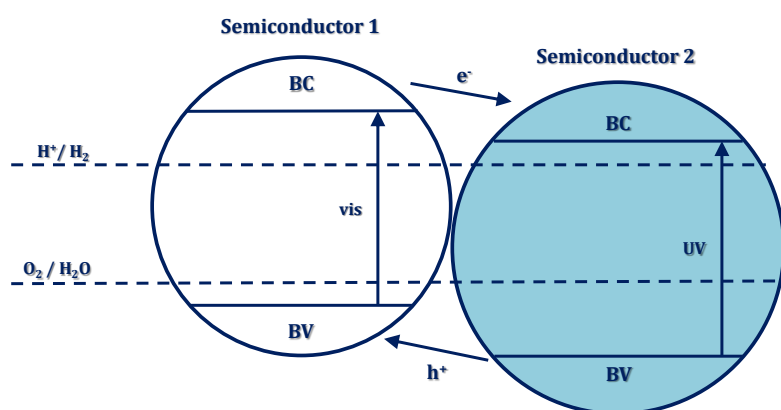


Figura 1.21. Estructura de bandas de un sistema compuesto mediante el acoplamiento de un fotocatalizador de *band gap* amplio y otro de *band gap* estrecho [158].

Ejemplos de semiconductores compuestos los encontramos en la mejora de la respuesta bajo luz visible del TiO_2 y ZnO mediante su combinación con CdS [109, 208, 209]. En estos sistemas compuestos, los electrones fotogenerados se mueven del CdS a los semiconductores conectados, mientras que los huecos fotogenerados permanecen en el CdS . Esta separación de portadores de carga detiene la recombinación de las cargas, mejorando así la actividad fotocatalítica del TiO_2 y ZnO bajo luz visible. De forma similar, el óxido mixto $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ mostró una actividad fotocatalítica mejorada para la generación de hidrógeno en comparación con TiO_2 [210].

La encapsulación de un fotocatalizador huésped en semiconductores micro/mesoestructurados es otra alternativa para la separación efectiva de las cargas fotogeneradas. Se han incorporado semiconductores de *band gap* estrecho, como el CdS , en TiO_2 nanotubular obteniéndose fotocatalizadores compuestos con una alta eficiencia para la producción de hidrógeno (43.4 % a 420 nm) a partir de soluciones acuosas que contienen iones sulfuro y sulfito como sumideros de huecos [211].

1.4.3.1.3. Soluciones sólidas

La tercera estrategia para el desarrollo de fotocatalizadores activos en el visible consiste en hacer soluciones sólidas, entre semiconductores de *band gap* ancho y estrecho con estructura cristalina isomorfa, como se muestra gráficamente en la Figura 1.22. En estos sistemas, el *band gap* se puede modificar por medio de cambios en la composición de la solución sólida.

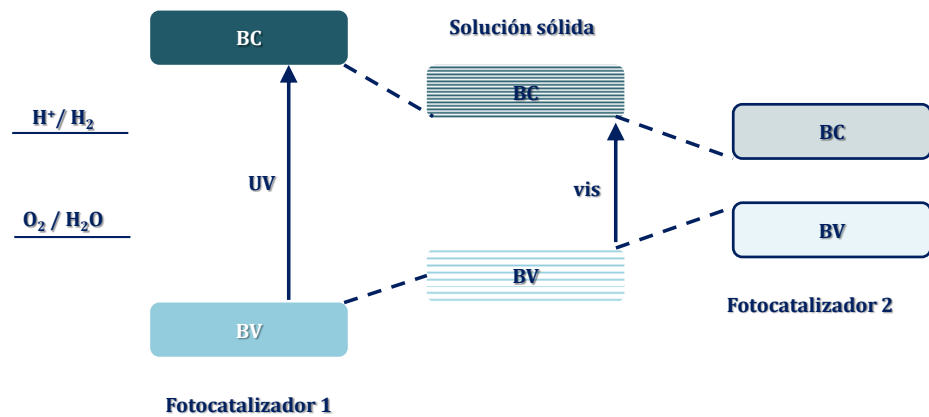


Figura 1.22. Estructura de bandas de una solución sólida obtenida mediante la mezcla de un fotocatalizador de *band gap* amplio y otro de *band gap* estrecho. Adaptada de [167].

Un ejemplo de solución sólida es la combinación del ZnS con el CdS, ya que juntos forman una serie continua de soluciones sólidas ($Cd_{1-x}Zn_xS$) donde los átomos de metal son mutuamente sustituidos en la misma red cristalina [212, 213]. Valle et al. [214] investigaron las propiedades fotocatalíticas y fotofísicas de las soluciones sólidas $Cd_{1-x}Zn_xS$ con diferentes concentración de Zn ($0.20 < x < 0.35$). La solución sólida entre el CdS y el ZnS mostró un desplazamiento de la banda de absorción hacia el azul con el aumento de la concentración de Zn. La actividad fotocatalítica de las muestras aumentó gradualmente cuando la concentración de Zn aumenta de 0.2 a 0.3.

1.4.3.2. Sensibilización con colorantes

La fotosensibilización de fotocatalizadores de *band gap* ancho, como el TiO₂, por la adsorción de colorantes, se ha estudiado desde finales de los años 60 [215, 216]. La recolección de luz puede mejorarse incorporando un sistema multicomponente que posee varios componentes moleculares cromóforos. Este tipo de sistema de antena absorbe la luz incidente y canaliza la energía de excitación a un centro aceptor-reacción común. Las porfirinas, los principales cromóforos de la fotosíntesis natural, han sido los candidatos indiscutibles para el diseño de sistemas de antenas artificiales. Otras series de interés de especies polinucleares de gran nuclearidad, que por su forma pueden denominarse "dendrímeros" o "arbores", se han obtenido usando Ru(II) y/o Os(II) como centros metálicos, ligandos tipo bis-bipiridina como grupos puente y ligandos terminales tipo bipiridina [217, 218].

1.4.4. Estrategias para mejorar la separación de las cargas fotogeneradas

Aparte de las propiedades electrónicas de los fotosemiconductores, el diseño preciso de las propiedades másicas y de superficie del fotocatalizador es esencial para mejorar su eficiencia. El control de la síntesis del material para adaptar su cristalinidad y morfología a escala nanométrica es muy importante, porque estas propiedades tienen una influencia importante en la velocidad de la reacción de disociación del agua [219].

1.4.4.1. Cocatalizadores

Aunque algunos de los fotocatalizadores desarrollados hasta la fecha (CdS, tantalatos, compuestos en láminas) pueden descomponer el agua sin cocatalizadores, la mayoría requiere la carga de un cocatalizador adecuado para obtener velocidades de producción de hidrógeno razonables. El depósito de metales nobles (por ejemplo, Pt, Rh, Ru o Ir) o de óxidos metálicos (por ejemplo, NiO, RuO₂) en la superficie del fotocatalizador es una forma efectiva de mejorar la actividad fotocatalítica del mismo [149-151]. El cocatalizador ha demostrado que mejora la eficiencia de los fotocatalizadores (Figura 1.23) como consecuencia de: (i) la captura

de electrones de la BC o huecos de la BV de los fotocatalizadores [220], reduciendo así la posibilidad de recombinación e^-h^+ y, (ii) la transferencia de electrones y huecos a la superficie de las moléculas de agua, reduciendo así la energía de activación para la reducción (Figura 1.23.a)/oxidación (Figura 1.23.b) del agua [221]. La eficiencia de los cocatalizadores depende en gran medida de la cantidad de cocatalizador depositado sobre la superficie del fotocatalizador. Cuando la cantidad excede un límite crítico, el cocatalizador actúa como centro de recombinación de los pares electrón-hueco, lo que reduce la eficiencia del fotocatalizador.

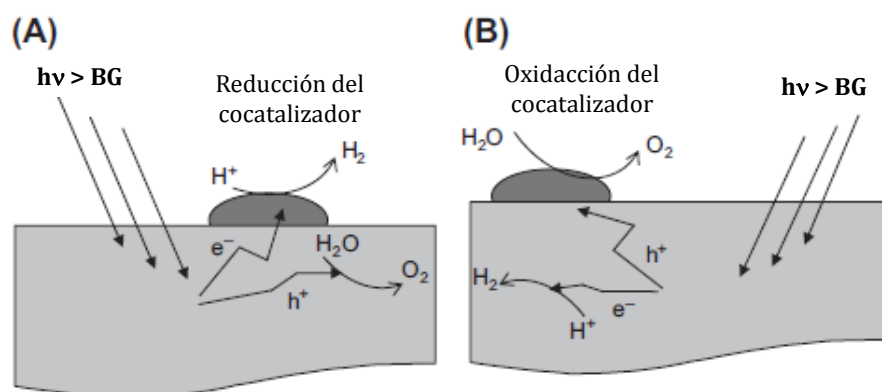


Figura 1.23. Modificación de la superficie de un fotocatalizador por la adición de un cocatalizador que facilita la evolución de hidrogeno (a) o de oxígeno (b) en la reacción de disociación del agua. Adaptada de [158].

1.4.4.2. Nanodiseño: Control del tamaño y la forma

La reacción de disociación de agua en la interfase del fotocatalizador se produce si los portadores de carga (electrones y huecos) generados en el fotocatalizador pueden alcanzar la superficie durante su vida útil y además, son capaces de reaccionar con las moléculas de agua en la superficie. El transporte de portadores de carga está determinado por el tamaño del cristal, la estructura cristalina, la naturaleza y el número de defectos estructurales y las propiedades superficiales de los fotocatalizadores. Para tener una dinámica de portadores de carga eficiente, la longitud de difusión de los portadores de carga debe ser mayor que el tamaño de partícula.

Un alto grado cristalino del fotocatalizador tiene un efecto positivo en el transporte de los portadores de carga, ya que la densidad de defectos causados por los límites de grano, que actúan como centros de recombinación de electrones y huecos, disminuye cuando aumenta la cristalinidad de las partículas. El tamaño cristalino también influye en las propiedades electrónicas del fotocatalizador. Se conoce que el *band gap* de un semiconductor cristalino es función del tamaño de partícula, aumentando el *band gap* de los fotocatalizadores con la disminución en el tamaño de partícula al rango de nanómetros. Teniendo en cuenta los efectos del tamaño de partícula sobre la absorción de luz, la dinámica de los portadores de carga y el área superficial, se han hecho muchos esfuerzos para controlar la síntesis de materiales con el fin de optimizar el tamaño de partícula, la morfología de cristalinidad y los defectos de los fotocatalizadores a escala nanométrica.

1.4.4.2.1. *Fotocatalizadores anisotrópicos y otras estructuras*

La síntesis de fotocatalizadores anisotrópicos, particularmente con estructuras 1D o longitudinales tales como nanotubos, nanobarras, nanocables y nanofibras ha sido ampliamente explorada. Físicamente, estas estructuras pueden ofrecer ventajas tales como una mayor relación área superficial-volumen en comparación con partículas, y cortas distancias a la superficie.

En comparación con los sistemas en polvo y bidimensionales (2D), los nanotubos y los nanocables mejoran la separación de cargas y la respuesta de la fotocorriente. Se demostró que la eficiencia de fotoconversión de los nanocables de TiO₂ es casi el doble de las nanopartículas esféricas [222]. También desempeña un papel clave en el rendimiento la relación de aspecto, puesto que la absorción de fotones y la densidad de fotocorriente aumentan con la relación de aspecto del nanotubo. Por lo tanto, la transferencia de carga en la interfase semiconductor-electrolito mejora, limitando los procesos de recombinación e⁻/h⁺ a la superficie y el interior del tubo [223]. Esta observación abre la puerta para nuevos diseños de fotocatalizadores eficientes para la disociación del agua.

La síntesis de fotocatalizadores que poseen morfologías alternativas como cubo, pirámide y fractales también ha sido ampliamente reportada en los últimos años. En

comparación con el diseño anisotrópico, estas estructuras 3D están unidas por sus caras, cada una de las cuales es energéticamente única. En principio, los sitios redox fotocatalíticos así como los sitios para la adsorción preferente de los reactivos están dictados por la exposición de los planos. Para el TiO_2 , diferentes grupos han informado de la síntesis a medida de monocristales de anatasa con un alto porcentaje de planos $\{001\}$ altamente reactivos [224, 225]. Muestras de TiO_2 nanoestructurado de fase anatasa con un gran porcentaje de planos de alta energía expuestos, como los $\{010\}$ y $\{100\}$, exhibieron actividades mucho más altas que las de la anatasa comercial en polvo.

Los materiales mesoporosos ordenados también se han explorado como fotocatalizadores, puesto que poseen dos características beneficiosas: su elevada área superficial y la nanoescala de la pared de sus canales, que pueden facilitar la transferencia de los pares e^-/h^+ fotogenerados a la superficie, evitando su recombinación en el sólido. El óxido de tantalio [226], el nitrato de tantalio [227] y el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [228] mesoporosos han sido reportados como estructuras mesoporosas con mayor fotoactividad que sus materiales análogos másicos.

Las nanoláminas de óxidos metálicos son otra clase de materiales estudiados como fotocatalizadores [215, 229] debido a su morfología estructurada. Estos compuestos consisten en unidades octaédricas de MO_6 ($M = \text{Ti, Nb, Ta}$) de carga negativa de esquina y/o de borde compartido que se apilan para formar una estructura en capas bidimensional (2D) intercalada con cationes alcalinos para compensar la carga negativa de las láminas. Tras la fotoexcitación, los e^- y h^+ generados en las láminas causan reacciones redox con moléculas de agua adyacentes a las capas.

1.5. Control del tamaño y la forma de fotocatalizadores basados en CdS

Los calcogenuros se consideran buenos candidatos para la disociación fotoquímica del agua debido a su función catalítica y un adecuado *band gap*. Entre ellos, destaca el CdS debido a su estrecho *band gap* (2.4 eV), que coincide bien con el espectro de luz visible del sol y, en el que los potenciales de sus bandas de

conducción y valencia (BC y BV) son los adecuados para reducir el H_2O a H_2 bajo irradiación de luz visible [188, 230-233]. En general, el CdS tiene dos fases cristalinas comunes, la fase estable wurtzita (hexagonal) y la fase metaestable zinc-blenda (cúbica) [234, 235]. Las celdas unitarias convencionales de la fase wurtzita y de la fase zinc-blenda del CdS pertenecen al grupo espacial $P63mc$ y $F-43m$, respectivamente, y se muestran en la Figura 1.24.

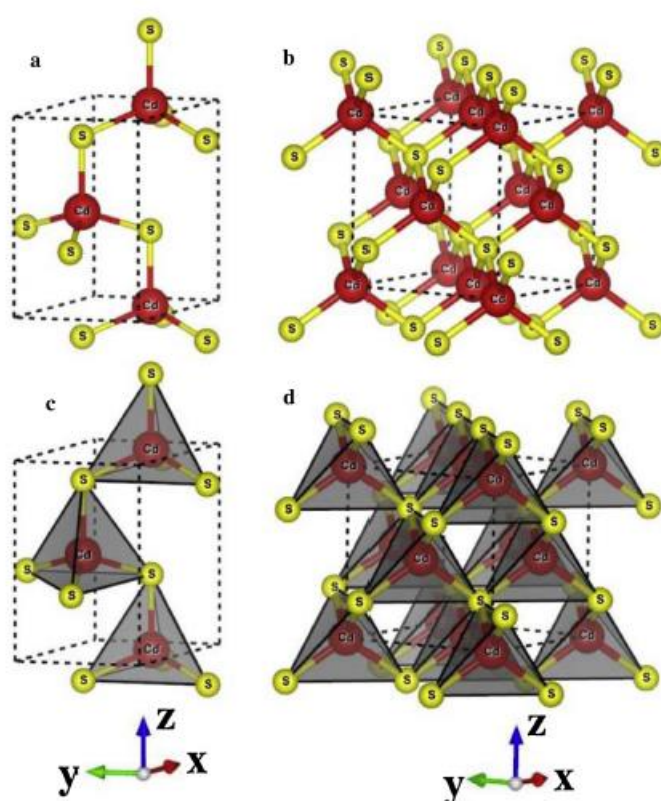


Figura 1.24. Estructuras cristalinas de la fase wurtzita y zinc-blenda del CdS. a y b son los modelos de bolas y palos de las fases wurtzita y zinc-blenda del CdS, respectivamente; c y d son los modelos de poliedros de las fases wurtzita y zinc-blenda del CdS, respectivamente.

En comparación con el CdS cúbico, el CdS de fase hexagonal se ha estudiado más intensamente porque es más estable y presenta mayor fotoactividad [236], aunque la capacidad de absorción de luz de la fase wurtzita y la zinc-blenda del CdS son casi

iguales debido a sus similares *band gaps* (2.36 eV para la cúbica y 2.32 eV para la hexagonal) [237-239].

Teniendo en cuenta la importancia de las características estructurales (fase cristalina, tamaño cristalino y área superficial) en el control de la estructura de bandas y en la concentración y movilidad de las cargas del fotocatalizador, se han realizado numerosos estudios en bibliografía sobre la influencia de los métodos de preparación sobre las propiedades fotofísicas del CdS [240, 241]. De ellos se deriva un aumento en la fotoactividad del CdS a partir de métodos de preparación que conducen a fases de CdS con buena cristalinidad y pocos defectos cristalinos. Han sido numerosos los métodos de síntesis estudiados en bibliografía para la obtención de CdS nanoestructurado: descomposición térmica [242], depósito químico en fase vapor [243], depósito por baño químico [244], microemulsión ultrasónica [245], electroquímico [246], método asistido vapor-líquido-sólido [247], hidrotérmico [248], solvotérmico [249], etc. Entre los diferentes métodos de síntesis estudiados para la obtención de CdS nanoestructurado destaca el método solvotérmico por su simplicidad y facilidad para obtener nanoestructuras de CdS a baja temperatura y tiempos cortos de síntesis [250, 251].

1.5.1. Síntesis solvotérmica de fotocatalizadores basados en CdS

Un proceso solvotérmico puede definirse como una reacción química que tiene lugar en un sistema de reacción cerrado herméticamente (autoclave), donde los disolventes son llevados a temperaturas por encima de sus puntos de ebullición [252-254]. La síntesis solvotérmica presenta las ventajas de una mayor solubilidad, reactividad, y una presión elevada [255], lo que permite la preparación de sistemas cristalinos a temperaturas sustancialmente inferiores a las requeridas por las reacciones tradicionales de estado sólido [250]. Si el disolvente empleado en el proceso es el agua, el proceso se conoce como hidrotérmico y suele emplearse para la obtención de hidróxidos, oxi-hidróxidos u óxidos en función de la temperatura de síntesis. Mientras que el desarrollo de materiales no óxidos, en particular nitruros y calcogenuros, requieren de procesos que involucren disolventes no acuosos, es decir, procesos solvotérmicos [251, 256].

La síntesis solvotérmica está gobernada por diferentes factores: (i) la naturaleza de los precursores, en particular sus propiedades fisicoquímicas (solubilidad, estabilidad térmica,...), (ii) la naturaleza del disolvente (composición química, propiedades fisicoquímicas como la solvatación, polaridad, viscosidad, facilidad para formar complejos en pasos intermedios,...) y, (iii) las variables usadas durante el proceso de síntesis (temperatura, presión y tiempo de síntesis) [250, 252]. La presión y la temperatura pueden desempeñar un papel importante, puesto que algunas propiedades del disolvente tales como la densidad, la viscosidad, etc..., cambian drásticamente frente a tales parámetros. En consecuencia, la difusión y reactividad de las especies químicas pueden verse fuertemente afectadas [251]. Las reacciones que rigen los mecanismos de génesis y cristalización *in situ* (hidrólisis, complejación, metátesis y precipitación) [252, 254], durante la síntesis solvotérmica están estrechamente relacionados con la optimización de los tres factores principales que controlan la síntesis solvotérmica: naturaleza química de los precursores, propiedades fisicoquímicas del disolvente y condiciones termodinámicas. Por lo tanto, la nanomorfología puede ser controlada variando los parámetros en el sistema de síntesis, tales como el disolvente, los reactivos precursores y sus concentraciones, los agentes de recubrimiento y surfactantes, la temperatura y el tiempo de reacción, el valor del pH, etc [257-259].

Para que el CdS presente elevadas eficiencias fotocatalíticas de producción de H₂ son necesarias nanoestructuras de CdS de elevada cristalinidad en fase hexagonal, distancias de difusión mínimas interior-superficie para los pares fotogenerados e⁻/h⁺ y una elevada área superficial [104, 141, 166, 260-262]. Como se ha indicado anteriormente, entre los métodos de síntesis para el control de la nanoestructura del CdS, el método solvotérmico es uno de los más utilizados para sintetizar nanocristales de CdS debido a su simplicidad y facilidad para obtener nanoestructuras de CdS a baja temperatura y tiempos cortos de síntesis [158, 250, 263-265]. Las variables solvotérmicas tales como la temperatura, el tiempo, los precursores y su concentración molar, y el disolvente juegan un papel fundamental en la nanoestructura y morfología de los cristales de CdS preparados [251, 252, 266, 267]. Mediante un control cuidadoso de estas variables solvotérmicas es posible obtener nanocristales de CdS con un tamaño y forma bien controlados (nanocables,

nanobarras, nanofibras, nanoflores, nanoárboles, dendríticos tridimensionales, microesferas,...) [231, 268-276].

En este escenario (control de la nanomorfología del CdS preparado mediante síntesis solvotérmica) se desarrolla la presente Tesis Doctoral. Debido a que en la Tesis se va a estudiar la influencia de numerosas variables solvotérmicas (disolvente, temperatura, precursor de Cd, precursor de S, concentración de los precursores, etc...) sobre la nanomorfología y fotoactividad del CdS, en cada uno de los capítulos de resultados (Capítulos 4-8) se presentará una introducción específica sobre los aspectos bibliográficos y teóricos relacionados con la variable solvotérmica estudiada en cada uno ellos.

1.6. Bibliografía

- [1] Andrews J, Shabani B, The role of hydrogen in a global sustainable energy strategy, Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, 3 (2014) 474-489.
- [2] Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM, Chapter 1 - Renewable Hydrogen Energy: An Overview, in: Renewable Hydrogen Technologies, Elsevier, Amsterdam, 2013, 1-17.
- [3] Key Renewables Trends Statistics, International Energy Agency, París, 2016.
- [4] International Energy Outlook 2013, U.S. Energy Information Administration, Washington, 2013.
- [5] Linares Hurtado JI, Moratilla Soria BY, El hidrógeno, in: El hidrógeno y la energía, Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI y Universidad Pontificia Comillas, Madrid, 2007.
- [6] What drives crude oil prices? An analysis of 7 factors that influence oil markets, with chart data updated monthly and quarterly, U.S. Energy Information Administration, Washington, 2014.
- [7] Suelves I, Pinilla JL, Llobet S, Torres D, Lázaro M, Moliner R, Producción de hidrógeno y materiales de carbono nanoestructurados, Boletín Grupo Español Carbón, 34 (2014) 7-11.
- [8] van der Hoeven M, World Energy Outlook 2012, International energy Agency, París, 2012.
- [9] Forsberg CW, Sustainability by combining nuclear, fossil, and renewable energy sources, Progress in Nuclear Energy, 51 (2009) 192-200.
- [10] Azarpour A, Suhaimi S, Zahedi G, Bahadori A, A Review on the Drawbacks of Renewable Energy as a Promising Energy Source of the Future, Arabian Journal for Science and Engineering, 38 (2013) 317-328.

- [11] Barbir F, Veziroğlu T, Plass H, Environmental damage due to fossil fuels use, *International Journal of Hydrogen Energy*, 15 (1990) 739-749.
- [12] da Silva Veras T, Mozer TS, da Costa Rubim Messeder dos Santos D, da Silva César A, Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 2018-2033.
- [13] Winter C-J, Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) S1-S52.
- [14] Hajimiragha AH, Cañizares CA, Fowler MW, Moazeni S, Elkamel A, Wong S, Sustainable convergence of electricity and transport sectors in the context of a hydrogen economy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 6357-6375.
- [15] Yang C, Hydrogen and electricity: Parallels, interactions, and convergence, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1977-1994.
- [16] Anandarajah G, McDowall W, Ekins P, Decarbonising road transport with hydrogen and electricity: Long term global technology learning scenarios, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 3419-3432.
- [17] Navarro RM, Guil R, Fierro JLG, 2 - Introduction to hydrogen production, in: *Compendium of Hydrogen Energy*, Woodhead Publishing, Oxford, 2015, 21-61.
- [18] Plou J, Durán P, Peña J, Perspectiva sobre la producción de hidrógeno por métodos emergentes basados en energía solar y de alta temperatura, *Bol. Grupo Español Carbón*, 34 (2014) 12-17.
- [19] Kothari R, Buddhi D, Sawhney R, Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008) 553-563.
- [20] Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today*, 139 (2009) 244-260.
- [21] Chaubey R, Sahu S, James OO, Maity S, A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23 (2013) 443-462.
- [22] Stolten D, *Hydrogen and fuel cells: fundamentals, technologies and applications*, John Wiley & Sons, 2010.
- [23] Campanari S, Manzolini G, De la Iglesia FG, Energy analysis of electric vehicles using batteries or fuel cells through well-to-wheel driving cycle simulations, *Journal of Power Sources*, 186 (2009) 464-477.
- [24] Ang SMC, Fraga ES, Brandon NP, Samsatli NJ, Brett DJ, Fuel cell systems optimisation—Methods and strategies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 14678-14703.

- [25] Das HS, Tan CW, Yatim AHM, Fuel cell hybrid electric vehicles: A review on power conditioning units and topologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76 (2017) 268-291.
- [26] Farrauto RJ, New catalysts and reactor designs for the hydrogen economy, *Chemical Engineering Journal*, 238 (2014) 172-177.
- [27] Ball M, Wietschel M, The future of hydrogen – opportunities and challenges, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 615-627.
- [28] Gupta RB, *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*, Crc Press, 2008.
- [29] Kalamaras CM, Efstathiou AM, *Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments*, Conference Papers in Energy, 2013 (2013) 9.
- [30] Muradov N, Veziroğlu T, From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 225-237.
- [31] Navarro RM, Pena M, Fierro J, Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3952-3991.
- [32] Pires J, Martins F, Alvim-Ferraz M, Simões M, Recent developments on carbon capture and storage: an overview, *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (2011) 1446-1460.
- [33] Kuramochi T, Ramírez A, Turkenburg W, Faaij A, Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes, *Progress in energy and combustion science*, 38 (2012) 87-112.
- [34] Sørensen B, *Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications*, Academic Press, 2011.
- [35] Liu DJ, Krumpelt M, Activity and Structure of Perovskites as Diesel-Reforming Catalysts for Solid Oxide Fuel Cell, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2 (2005) 301-307.
- [36] Navarro R, Alvarez-Galvan M, Villoria J, González-Jiménez I, Rosa F, Fierro J, Effect of Ru on LaCoO₃ perovskite-derived catalyst properties tested in oxidative reforming of diesel, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 247-258.
- [37] Mundschau M, Burk CG, Gribble DA, Diesel fuel reforming using catalytic membrane reactors, *Catalysis Today*, 136 (2008) 190-205.
- [38] Fauteux-Lefebvre C, Abatzoglou N, Braidy N, Achouri IE, Diesel steam reforming with a nickel-alumina spinel catalyst for solid oxide fuel cell application, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 7673-7680.
- [39] Fierro J, Peña M, Alvarez-Galvan M, Supported metals in the production of hydrogen, in: Anderson JA, Fernandez M (Eds.) *Supported Metals in Catalysis*, London, 2012, 301-405.

- [40] Goud SK, Whittenberger WA, Chattopadhyay S, Abraham MA, Steam reforming of n-hexadecane using a Pd/ZrO₂ catalyst: Kinetics of catalyst deactivation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2868-2874.
- [41] Hulteberg C, Sulphur-tolerant catalysts in small-scale hydrogen production, a review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 3978-3992.
- [42] Lakhapatri SL, Abraham MA, Analysis of catalyst deactivation during steam reforming of jet fuel on Ni-(PdRh)/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 405 (2011) 149-159.
- [43] Michel R, Łamacz A, Krzton A, Djéga-Mariadassou G, Burg P, Courson C, Gruber R, Steam reforming of α -methylnaphthalene as a model tar compound over olivine and olivine supported nickel, *Fuel*, 109 (2013) 653-660.
- [44] Moon DJ, Hydrogen production by catalytic reforming of liquid hydrocarbons, *Catalysis Surveys from Asia*, 15 (2011) 25-36.
- [45] Peña M, Fierro J, Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chemical Reviews*, 101 (2001) 1981-2018.
- [46] Sugisawa M, Takanabe K, Harada M, Kubota J, Domen K, Effects of La addition to Ni/Al₂O₃ catalysts on rates and carbon deposition during steam reforming of n-dodecane, *Fuel processing technology*, 92 (2011) 21-25.
- [47] Thormann J, Pfeifer P, Kunz U, Dynamic performance of hexadecane steam reforming in a microstructured reactor, *Chemical Engineering Journal*, 191 (2012) 410-415.
- [48] Xie C, Chen Y, Engelhard MH, Song C, Comparative study on the sulfur tolerance and carbon resistance of supported noble metal catalysts in steam reforming of liquid hydrocarbon fuel, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 1127-1137.
- [49] Wang L, Li D, Koike M, Watanabe H, Xu Y, Nakagawa Y, Tomishige K, Catalytic performance and characterization of Ni-Co catalysts for the steam reforming of biomass tar to synthesis gas, *Fuel*, 112 (2013) 654-661.
- [50] Navarro R, Peña M, Fierro J, Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3952-3991.
- [51] Navarro Yerga R, Alvarez-Galvan MC, Mota N, Villoria de la Mano JA, Al-Zahrani SM, Fierro JL, Catalysts for hydrogen production from heavy hydrocarbons, *ChemCatChem*, 3 (2011) 440-457.
- [52] Joensen F, Rostrup-Nielsen JR, Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells, *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 195-201.
- [53] Xu X, Li P, Shen Y, Small-scale reforming of diesel and jet fuels to make hydrogen and syngas for fuel cells: A review, *Applied energy*, 108 (2013) 202-217.

- [54] Alvarez-Galvan M, Navarro R, Rosa F, Briceno Y, Alvarez FG, Fierro J, Performance of La, Ce-modified alumina-supported Pt and Ni catalysts for the oxidative reforming of diesel hydrocarbons, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 652-663.
- [55] Alvarez-Galvan M, Navarro R, Rosa F, Briceno Y, Ridao M, Fierro J, Hydrogen production for fuel cell by oxidative reforming of diesel surrogate: influence of ceria and/or lanthana over the activity of Pt/Al₂O₃ catalysts, *Fuel*, 87 (2008) 2502-2511.
- [56] Karatzas X, Creaser D, Grant A, Dawody J, Pettersson LJ, Hydrogen generation from n-tetradecane, low-sulfur and Fischer-Tropsch diesel over Rh supported on alumina doped with ceria/lanthana, *Catalysis Today*, 164 (2011) 190-197.
- [57] Karatzas X, Jansson K, González A, Dawody J, Pettersson LJ, Autothermal reforming of low-sulfur diesel over bimetallic RhPt supported on Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂, SiO₂ and TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (2011) 476-487.
- [58] Parmar RD, Kundu A, Karan K, Thermodynamic analysis of diesel reforming process: mapping of carbon formation boundary and representative independent reactions, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 1007-1020.
- [59] Vélez JF, Chejne F, Valdés CF, Emery EJ, Londoño CA, Co-gasification of Colombian coal and biomass in fluidized bed: an experimental study, *Fuel*, 88 (2009) 424-430.
- [60] Kramer GJ, Huijsmans JP, Austgen DM, Pathways to clean and green hydrogen, *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*, (2007) 337-350.
- [61] Dincer I, Green methods for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 1954-1971.
- [62] Kalamaras CM, Efstathiou AM, Hydrogen production technologies: current state and future developments, *Conference Papers in Science*, Hindawi Publishing Corporation, 2013.
- [63] Navarro R, Sanchez-Sanchez M, Alvarez-Galvan M, Del Valle F, Fierro J, Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009) 35-54.
- [64] van der Hoeven M, *World Energy Outlook 2014*, International Energy Agency, París, 2014.
- [65] Mueller-Langer F, Tzimas E, Kaltschmitt M, Peteves S, Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3797-3810.
- [66] Tanaka N, CO₂ capture and storage. A key carbonabatement option, *International Energy Agency*, París, (2008).
- [67] Kuramochi T, Ramírez A, Turkenburg W, Faaij A, Techno-economic prospects for CO₂ capture from distributed energy systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19 (2013) 328-347.

- [68] Zhao C, Chen X, Anthony EJ, Jiang X, Duan L, Wu Y, Dong W, Zhao C, Capturing CO₂ in flue gas from fossil fuel-fired power plants using dry regenerable alkali metal-based sorbent, *Progress in energy and combustion science*, 39 (2013) 515-534.
- [69] Boot-Handford ME, Abanades JC, Anthony EJ, Blunt MJ, Brandani S, Mac Dowell N, Fernández JR, Ferrari M-C, Gross R, Hallett JP, Carbon capture and storage update, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 130-189.
- [70] Demirbas MF, Hydrogen from various biomass species via pyrolysis and steam gasification processes, *Energy Sources, Part A*, 28 (2006) 245-252.
- [71] Duret A, Friedli C, Maréchal F, Process design of Synthetic Natural Gas (SNG) production using wood gasification, *Journal of Cleaner Production*, 13 (2005) 1434-1446.
- [72] Weber G, Fu Q, Wu H, Energy efficiency of an integrated process based on gasification for hydrogen production from biomass, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 14 (2006) 33-48.
- [73] Dickerson T, Soria J, Catalytic Fast Pyrolysis: A Review, *Energies*, 6 (2013) 514.
- [74] Vaidya PD, Rodrigues AE, Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells, *Chemical Engineering Journal*, 117 (2006) 39-49.
- [75] Vagia EC, Lemonidou AA, Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2489-2500.
- [76] Quan C, Xu S, Zhou C, Steam reforming of bio-oil from coconut shell pyrolysis over Fe/olivine catalyst, *Energy Conversion and Management*, 141 (2017) 40-47.
- [77] Bimbela F, Ábrego J, Puerta R, García L, Arauzo J, Catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using Ni-Ce/Mg-Al catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 209 (2017) 346-357.
- [78] Wang Y, Jiang L, Hu S, Su S, Zhou Y, Xiang J, Zhang S, Li C-Z, Evolution of structure and activity of char-supported iron catalysts prepared for steam reforming of bio-oil, *Fuel processing technology*, 158 (2017) 180-190.
- [79] Frusteri F, Freni S, Spadaro L, Chiodo V, Bonura G, Donato S, Cavallaro S, H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts, *Catalysis Communications*, 5 (2004) 611-615.
- [80] Llorca J, de la Piscina PR, Sales J, Homs N, Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts, Dedicated to Professor Rafael Usón on the occasion of his 75th birthday, *Chemical Communications*, (2001) 641-642.
- [81] Fatsikostas AN, Kondarides DI, Verykios XE, Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications, *Chemical Communications*, (2001) 851-852.

- [82] Marino F, Jobbagy M, Baronetti G, Laborde M, Steam reforming of ethanol using Cu-Ni supported catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130 (2000) 2147-2152.
- [83] Llorca J, Homs Ns, Sales J, de la Piscina PPr, Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming, *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 306-317.
- [84] Fierro V, Akdim O, Mirodatos C, On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts, *Green Chemistry*, 5 (2003) 20-24.
- [85] Navarro R, Alvarez-Galvan M, Sanchez-Sanchez MC, Rosa F, Fierro JG, Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (2005) 229-241.
- [86] Liguras DK, Kondarides DI, Verykios XE, Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003) 345-354.
- [87] Cortright RD, Davda R, Dumesic JA, Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature*, 418 (2002) 964-967.
- [88] Huber GW, Shabaker JW, Evans ST, Dumesic JA, Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62 (2006) 226-235.
- [89] Shabaker J, Simonetti D, Cortright R, Dumesic J, Sn-modified Ni catalysts for aqueous-phase reforming: Characterization and deactivation studies, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 67-76.
- [90] Huber GW, Dumesic JA, An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery, *Catalysis Today*, 111 (2006) 119-132.
- [91] Davda R, Shabaker J, Huber G, Cortright R, Dumesic JA, Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003) 13-26.
- [92] Tian Y, Zhao C-Y, A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications, *Applied energy*, 104 (2013) 538-553.
- [93] Rajeshwar K, McConnell R, Licht S, Solar hydrogen generation, *Toward a renewable energy future*. Springer: New York, (2008).
- [94] Perkins C, Weimer AW, Likely near-term solar-thermal water splitting technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004) 1587-1599.
- [95] Villasmil W, Brkic M, Wuillemain D, Meier A, Steinfeld A, Pilot scale demonstration of a 100-kWth solar thermochemical plant for the thermal dissociation of ZnO, *Journal of Solar Energy Engineering*, 136 (2014) 011016.

- [96] Steinfeld A, Solar thermochemical production of hydrogen--a review, *Solar Energy*, 78 (2005) 603-615.
- [97] Steinfeld A, Sanders S, Palumbo R, Design aspects of solar thermochemical engineering—a case study: two-step water-splitting cycle using the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ redox system, *Solar Energy*, 65 (1999) 43-53.
- [98] Nzihou A, Flamant G, Stanmore B, Synthetic fuels from biomass using concentrated solar energy—a review, *Energy*, 42 (2012) 121-131.
- [99] Abanades S, Charvin P, Flamant G, Neveu P, Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy, *Energy*, 31 (2006) 2805-2822.
- [100] Perret T, Chen Y, Besenbruch G, Diver R, Weimer A, Lewandowski A, Solar hydrogen generation research, Annual Progress Report US DOE IV.I.1, (2005).
- [101] Nakamura T, Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures, *Solar Energy*, 19 (1977) 467-475.
- [102] Funk JE, Thermochemical hydrogen production: past and present, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 185-190.
- [103] Wang G, Ling Y, Wang H, Xihong L, Li Y, Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 19 (2014) 35-51.
- [104] Navarro R, Del Valle F, de la Mano JV, Álvarez-Galván M, Fierro J, Photocatalytic water splitting under visible light: concept and catalysts development, *Advances in chemical engineering*, 36 (2009) 111-143.
- [105] Abe R, Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11 (2010) 179-209.
- [106] Matsuoka M, Kitano M, Takeuchi M, Tsujimaru K, Anpo M, Thomas JM, Photocatalysis for new energy production: recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production, *Catalysis Today*, 122 (2007) 51-61.
- [107] Grätzel M, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4 (2003) 145-153.
- [108] Fujishima A, Honda K, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [109] Fujishima A, Kohayakawa K, Honda K, Hydrogen production under sunlight with an electrochemical photocell, *Journal of the Electrochemical Society*, 122 (1975) 1487-1489.
- [110] Nozik A, p-n photoelectrolysis cells, *Applied Physics Letters*, 29 (1976) 150-153.

- [111] Wang Z, Roberts R, Naterer G, Gabriel K, Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 16287-16301.
- [112] Hamelinck CN, Faaij AP, Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass, *Journal of Power Sources*, 111 (2002) 1-22.
- [113] Hallenbeck PC, Ghosh D, Advances in fermentative biohydrogen production: the way forward?, *Trends in biotechnology*, 27 (2009) 287-297.
- [114] Yu J, Takahashi P, Biophotolysis-based hydrogen production by cyanobacteria and green microalgae, *Communicating current research and educational topics and trends in applied microbiology*, 1 (2007) 79-89.
- [115] Ni M, Leung DY, Leung MK, Sumathy K, An overview of hydrogen production from biomass, *Fuel processing technology*, 87 (2006) 461-472.
- [116] Greenbaum E, Energetic efficiency of hydrogen photoevolution by algal water splitting, *Biophysical Journal*, 54 (1988) 365-368.
- [117] Fouchard S, Pruvost J, Degrenne B, Legrand J, Investigation of H₂ production using the green microalga *Chlamydomonas reinhardtii* in a fully controlled photobioreactor fitted with on-line gas analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3302-3310.
- [118] Laurinavichene TV, Tolstygina IV, Galiulina RR, Ghirardi ML, Seibert M, Tsygankov AA, Dilution methods to deprive *Chlamydomonas reinhardtii* cultures of sulfur for subsequent hydrogen photoproduction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 1245-1249.
- [119] Melis A, Green alga hydrogen production: progress, challenges and prospects, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 1217-1228.
- [120] Sen U, Shakdwipee M, Banerjee R, Status of biological hydrogen production, (2008).
- [121] Das D, Khanna N, Veziroğlu NT, Recent developments in biological hydrogen production processes, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 14 (2008) 57-67.
- [122] Prince RC, Kheshgi HS, The photobiological production of hydrogen: potential efficiency and effectiveness as a renewable fuel, *Critical reviews in microbiology*, 31 (2005) 19-31.
- [123] Liu J, Bukatin VE, Tsygankov AA, Light energy conversion into H₂ by *Anabaena variabilis* mutant *PK84* dense cultures exposed to nitrogen limitations, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1591-1596.
- [124] Berberoğlu H, Jay J, Pilon L, Effect of nutrient media on photobiological hydrogen production by *Anabaena variabilis* ATCC 29413, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1172-1184.
- [125] Kapdan IK, Kargi F, Bio-hydrogen production from waste materials, *Enzyme and microbial technology*, 38 (2006) 569-582.

- [126] Azwar M, Hussain M, Abdul-Wahab A, Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31 (2014) 158-173.
- [127] Koku H, Eroğlu İ, Gündüz U, Yücel M, Türker L, Kinetics of biological hydrogen production by the photosynthetic bacterium *Rhodobacter sphaeroides* OU 001, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 381-388.
- [128] Fedorov A, Tsygankov A, Rao K, Hall D, Hydrogen photoproduction by *Rhodobacter sphaeroides* immobilised on polyurethane foam, *Biotechnology letters*, 20 (1998) 1007-1009.
- [129] Lewis NS, Nocera DG, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (2006) 15729-15735.
- [130] Kudo A, Photocatalyst Materials for Water Splitting, *Catalysis Surveys from Asia*, 7 (2003) 31-38.
- [131] Lehn J, Sauvage J, Ziessel R, Photochemical water splitting continuous generation of hydrogen and oxygen by irradiation of aqueous suspensions of metal loaded strontium-titanate, Gauthier-Villars 120 BLVD Saint-Germain, 75280 Paris Cedex 06, France, 4 (1980) 623-627.
- [132] Sato S, White J, Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts, *Chemical Physics Letters*, 72 (1980) 83-86.
- [133] Domen K, Naito S, Soma M, Onishi T, Tamaru K, Photocatalytic decomposition of water vapour on an NiO-SrTiO₃ catalyst, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1980) 543-544.
- [134] Hisatomi T, Maeda K, Takanabe K, Kubota J, Domen K, Aspects of the Water Splitting Mechanism on (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) Photocatalyst Modified with Rh_{2-y}Cr_yO₃ Cocatalyst, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 21458-21466.
- [135] Kodama T, Gokon N, Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 4048-4077.
- [136] Esswein AJ, Nocera DG, Hydrogen production by molecular photocatalysis, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 4022-4047.
- [137] Yang X, Baik M-H, The Mechanism of Water Oxidation Catalysis Promoted by [tpyRu(IV)=O]₂L³⁺: A Computational Study, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 16231-16240.
- [138] Kanan MW, Nocera DG, In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co²⁺, *Science*, 321 (2008) 1072-1075.
- [139] Kudo A, Miseki Y, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 253-278.

- [140] Sala X, Romero I, Rodríguez M, Escriche L, Llobet A, Molecular catalysts that oxidize water to dioxygen, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 2842-2852.
- [141] Navarro Yerga RM, Álvarez Galván MC, Del Valle F, Villoria de la Mano JA, Fierro JL, Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation, *ChemSusChem*, 2 (2009) 471-485.
- [142] Mills A, Le Hunte S, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 1-35.
- [143] Bard AJ, Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors, *Journal of Photochemistry*, 10 (1979) 59-75.
- [144] Bard AJ, Photoelectrochemistry, *Science*, 207 (1980) 139-144.
- [145] Hulstrom R, Bird R, Riordan C, Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions, *Solar Cells*, 15 (1985) 365-391.
- [146] Fonash S, *Solar cell device physics*, Elsevier, 2012.
- [147] Yoshimura J, Kudo A, Tanaka A, Domen K, Maruya K-i, Onishi T, H₂ evolution caused by electron transfer between different semiconductors under visible light irradiation, *Chemical Physics Letters*, 147 (1988) 401-404.
- [148] Lee JS, Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light with Particulate Semiconductor Catalysts, *Catalysis Surveys from Asia*, 9 (2005) 217-227.
- [149] Anpo M, Takeuchi M, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 505-516.
- [150] Iwase A, Kato H, Kudo A, Nanosized Au particles as an efficient cocatalyst for photocatalytic overall water splitting, *Catalysis Letters*, 108 (2006) 7-10.
- [151] Inoue Y, Hayashi O, Sato K, Photocatalytic activities of potassium-doped lead niobates and the effect of poling, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86 (1990) 2277-2282.
- [152] Kato H, Hori M, Konda R, Shimodaira Y, Kudo A, Construction of Z-scheme type heterogeneous photocatalysis systems for water splitting into H₂ and O₂ under visible light irradiation, *Chemistry Letters*, 33 (2004) 1348-1349.
- [153] Kim HG, Hwang DW, Lee JS, An undoped, single-phase oxide photocatalyst working under visible light, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 8912-8913.
- [154] Kudo A, Omori K, Kato H, A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (1999) 11459-11467.

- [155] Yoshimura J, Ebina Y, Kondo J, Domen K, Tanaka A, Visible light-induced photocatalytic behavior of a layered perovskite-type rubidium lead niobate, $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 1970-1973.
- [156] Maeda K, Domen K, New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 7851-7861.
- [157] Xu Y, Schoonen MA, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *American Mineralogist*, 85 (2000) 543-556.
- [158] Navarro Yerga RM, Alvarez-Galván MC, Vaquero F, Arenales J, Fierro JLG, Chapter 3 - Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysts, in: Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM (Eds.) *Renewable Hydrogen Technologies*, Elsevier, Amsterdam, 2013, 43-61.
- [159] Bolton JR, Solar photoproduction of hydrogen: a review, *Solar Energy*, 57 (1996) 37-50.
- [160] Morrison SR, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, Plenum Press, New York, 1980.
- [161] Ellis AB, Kaiser SW, Bolts JM, Wrighton MS, Study of n-type semiconducting cadmium chalcogenide-based photoelectrochemical cells employing polychalcogenide electrolytes, *Journal of the American Chemical Society*, 99 (1977) 2839-2848.
- [162] Williams R, Becquerel photovoltaic effect in binary compounds, *The Journal of Chemical Physics*, 32 (1960) 1505-1514.
- [163] Ikeda S, Tanaka A, Shinohara K, Hara M, Kondo JN, Maruya K-i, Domen K, Effect of the particle size for photocatalytic decomposition of water on Ni-loaded $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, *Microporous materials*, 9 (1997) 253-258.
- [164] Hiroshi K, Takeshi M, Kunihiko I, Bunsho O, Sei-ichi N, Yoshiya K, Ultra-highly Active Titanium(IV) Oxide Photocatalyst Prepared by Hydrothermal Crystallization from Titanium(IV) Alkoxide in Organic Solvents, *Chemistry Letters*, 24 (1995) 693-694.
- [165] Reber JF, Meier K, Photochemical production of hydrogen with zinc sulfide suspensions, *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 5903-5913.
- [166] Ashokkumar M, An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (1998) 427-438.
- [167] Kudo A, Kato H, Tsuji I, Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting, *Chemistry Letters*, 33 (2004) 1534-1539.
- [168] Kim J, Hwang DW, Kim H-G, Bae SW, Ji SM, Lee JS, Nickel-loaded $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ as a bifunctional photocatalyst, *Chemical Communications*, (2002) 2488-2489.
- [169] Abe R, Higashi M, Zou Z, Sayama K, Abe Y, Photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 over $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (R= Y, rare earth) with pyrochlore structure, *Chemistry Letters*, 33 (2004) 954-955.

- [170] Abe R, Higashi M, Sayama K, Abe Y, Sugihara H, Photocatalytic activity of R_3MO_7 and $R_2Ti_2O_7$ ($R= Y, Gd, La$; $M= Nb, Ta$) for water splitting into H_2 and O_2 , *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 2219-2226.
- [171] Takata T, Tanaka A, Hara M, Kondo JN, Domen K, Recent progress of photocatalysts for overall water splitting, *Catalysis Today*, 44 (1998) 17-26.
- [172] Hideki K, Akihiko K, Photocatalytic Decomposition of Pure Water into H_2 and O_2 over $SrTa_2O_6$ Prepared by a Flux Method, *Chemistry Letters*, 28 (1999) 1207-1208.
- [173] Kato H, Kudo A, Water splitting into H_2 and O_2 on alkali tantalate photocatalysts $ATaO_3$ ($A= Li, Na, and K$), *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 4285-4292.
- [174] Kato H, Asakura K, Kudo A, Highly efficient water splitting into H_2 and O_2 over lanthanum-doped $NaTaO_3$ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 3082-3089.
- [175] Kim J, Hwang DW, Kim HG, Bae SW, Lee JS, Li W, Oh SH, Highly Efficient Overall Water Splitting Through Optimization of Preparation and Operation Conditions of Layered Perovskite Photocatalysts, *Topics in Catalysis*, 35 (2005) 295-303.
- [176] Kurihara T, Okutomi H, Miseki Y, Kato H, Kudo A, Highly efficient water splitting over $K_3Ta_3B_2O_{12}$ photocatalyst without loading cocatalyst, *Chemistry Letters*, 35 (2006) 274-275.
- [177] Yanagida T, Sakata Y, Imamura H, Photocatalytic Decomposition of H_2O into H_2 and O_2 over Ga_2O_3 Loaded with NiO, *Chemistry Letters*, 33 (2004) 726-727.
- [178] Sato J, Kobayashi H, Inoue Y, Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated d^{10} configuration. II. Roles of geometric and electronic structures, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 7970-7975.
- [179] Sato J, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y, Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated d^{10} configuration. I. Influences of preparation conditions on activity, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 7965-7969.
- [180] Sato J, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y, Photocatalytic water decomposition by RuO_2 -loaded antimonates, $M_2Sb_2O_7$ ($M= Ca, Sr$), $CaSb_2O_6$ and $NaSbO_3$, with d^{10} configuration, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148 (2002) 85-89.
- [181] Sato J, Kobayashi H, Ikarashi K, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y, Photocatalytic activity for water decomposition of RuO_2 -dispersed Zn_2GeO_4 with d^{10} configuration, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 4369-4375.
- [182] Ikarashi K, Sato J, Kobayashi H, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y, Photocatalysis for water decomposition by RuO_2 -dispersed $ZnGa_2O_4$ with d^{10} configuration, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 9048-9053.

- [183] Ohmori T, Mametsuka H, Suzuki E, Photocatalytic hydrogen evolution on InP suspension with inorganic sacrificial reducing agent, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (2000) 953-955.
- [184] Arai N, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y, Domen K, Sato K, Overall water splitting by RuO₂-dispersed divalent-ion-doped GaN photocatalysts with d¹⁰ electronic configuration, *Chemistry Letters*, 35 (2006) 796-797.
- [185] Maeda K, Saito N, Inoue Y, Domen K, Dependence of activity and stability of germanium nitride powder for photocatalytic overall water splitting on structural properties, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 4092-4097.
- [186] Lv J, Zhao Z, Li Z, Ye J, Zou Z, Preparation and photocatalytic property of LiCr(WO₄)₂, *Journal of Alloys and Compounds*, 485 (2009) 346-350.
- [187] Li X, Ye J, Photocatalytic degradation of rhodamine B over Pb₃Nb₄O₁₃/fumed SiO₂ composite under visible light irradiation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13109-13116.
- [188] Reber JF, Rusek M, Photochemical hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide, *The Journal of Physical Chemistry*, 90 (1986) 824-834.
- [189] Darwent JR, Porter G, Photochemical hydrogen production using cadmium sulphide suspensions in aerated water, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1981) 145-146.
- [190] Matsumura M, Saho Y, Tsubomura H, Photocatalytic hydrogen production from solutions of sulfite using platinized cadmium sulfide powder, *The Journal of Physical Chemistry*, 87 (1983) 3807-3808.
- [191] Buehler N, Meier K, Reber JF, Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspensions, *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 3261-3268.
- [192] Zheng N, Bu X, Vu H, Feng P, Open-Framework Chalcogenides as Visible-Light Photocatalysts for Hydrogen Generation from Water, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 5299-5303.
- [193] Ritterskamp P, Kuklya A, Wüstkamp MA, Kerpen K, Weidenthaler C, Demuth M, A titanium disilicide derived semiconducting catalyst for water splitting under solar radiation—reversible storage of oxygen and hydrogen, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 7770-7774.
- [194] Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson JM, Domen K, Antonietti M, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nature materials*, 8 (2009) 76-80.

- [195] Ji F, Li C, Zhang J, Hydrothermal synthesis of $\text{Li}_9\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ nanoparticles and their photocatalytic properties under visible-light illumination, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 (2010) 1674-1678.
- [196] Yeh TF, Syu JM, Cheng C, Chang TH, Teng H, Graphite oxide as a photocatalyst for hydrogen production from water, *Advanced Functional Materials*, 20 (2010) 2255-2262.
- [197] Kato H, Kobayashi H, Kudo A, Role of Ag^+ in the band structures and photocatalytic properties of AgMO_3 (M: Ta and Nb) with the perovskite structure, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 12441-12447.
- [198] Ishii T, Kato H, Kudo A, H_2 evolution from an aqueous methanol solution on SrTiO_3 photocatalysts codoped with chromium and tantalum ions under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163 (2004) 181-186.
- [199] Kudo A, Sekizawa M, Photocatalytic H_2 evolution under visible light irradiation on $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ solid solution, *Catalysis Letters*, 58 (1999) 241-243.
- [200] Kudo A, Sekizawa M, Photocatalytic H_2 evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS photocatalyst, *Chemical Communications*, (2000) 1371-1372.
- [201] Khan SU, Al-Shahry M, Ingler WB, Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- TiO_2 , *Science*, 297 (2002) 2243-2245.
- [202] Choi W, Termin A, Hoffmann MR, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 13669-13679.
- [203] Li Y, Chen G, Zhou C, Sun J, A simple template-free synthesis of nanoporous $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ solid solutions for highly efficient photocatalytic H_2 evolution under visible light, *Chemical Communications*, (2009) 2020-2022.
- [204] Blasse G, Dirksen G, de Korte P, Materials with cationic valence and conduction bands for photoelectrolysis of water, *Materials Research Bulletin*, 16 (1981) 991-998.
- [205] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293 (2001) 269-271.
- [206] Hitoki G, Takata T, Kondo JN, Hara M, Kobayashi H, Domen K, An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ($\lambda \leq 500$ nm), *Chemical Communications*, (2002) 1698-1699.
- [207] Umeybayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 454-456.
- [208] Spanhel L, Weller H, Henglein A, Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987) 6632-6635.

- [209] Navarro R, Del Valle F, Fierro J, Photocatalytic hydrogen evolution from CdS–ZnO–CdO systems under visible light irradiation: effect of thermal treatment and presence of Pt and Ru cocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4265-4273.
- [210] Sasikala R, Shirole A, Sudarsan V, Sakuntala T, Sudakar C, Naik R, Bharadwaj S, Highly dispersed phase of SnO₂ on TiO₂ nanoparticles synthesized by polyol-mediated route: photocatalytic activity for hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 3621-3630.
- [211] Li C, Yuan J, Han B, Jiang L, Shanguan W, TiO₂ nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 7073-7079.
- [212] Fedorov VA, Ganshin VA, Korkishko YN, Solid-state phase diagram of the zinc sulfide-cadmium sulfide system, *Materials Research Bulletin*, 28 (1993) 59-66.
- [213] Nayeem A, Yadaiah K, Vajralingam G, Mahesh P, Nagabhooshanam M, Synthesis and Characterization of Cd_{1-x}Zn_xS: Cu Crystals by Co-precipitation Method, *International Journal of Modern Physics B*, 15 (2001) 2387-2407.
- [214] del Valle F, Ishikawa A, Domen K, Villoria de la Mano JA, Sánchez-Sánchez MC, González ID, Herreras S, Mota N, Rivas ME, Álvarez Galván MC, Fierro JLG, Navarro RM, Influence of Zn concentration in the activity of Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions for water splitting under visible light, *Catalysis Today*, 143 (2009) 51-56.
- [215] Gerischer H, Electrochemical techniques for the study of photosensitization, *Photochemistry and Photobiology*, 16 (1972) 243-260.
- [216] Jana AK, Solar cells based on dyes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132 (2000) 1-17.
- [217] Gurunathan K, Photobiocatalytic production of hydrogen using sensitized TiO₂-MV²⁺ system coupled *Rhodospseudomonas capsulata*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 156 (2000) 59-67.
- [218] Yum J-H, Walter P, Huber S, Rentsch D, Geiger T, Nüesch F, De Angelis F, Grätzel M, Nazeeruddin MK, Efficient far red sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by an unsymmetrical squaraine dye, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 10320-10321.
- [219] Best JP, Dunstan DE, Nanotechnology for photolytic hydrogen production: colloidal anodic oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 7562-7578.
- [220] Maruthamuthu P, Ashokkumar M, Hydrogen generation using Cu(II)/WO₃ and oxalic acid by visible light, *International Journal of Hydrogen Energy*, 13 (1988) 677-680.

- [221] Maruthamuthu P, Ashokkumar M, Hydrogen production with visible light using metal loaded-WO₃ and MV²⁺ in aqueous medium, *International Journal of Hydrogen Energy*, 14 (1989) 275-277.
- [222] Sahaym U, Norton MG, Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy', *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 5395-5429.
- [223] Vučemilović M, Vukelić N, Rajh T, Solubility and photocorrosion of small CdS particles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 42 (1988) 157-167.
- [224] Wu B, Guo C, Zheng N, Xie Z, Stucky GD, Nonaqueous production of nanostructured anatase with high-energy facets, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 17563-17567.
- [225] Li J, Xu D, Tetragonal faceted-nanorods of anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of active {100} facets, *Chemical Communications*, 46 (2010) 2301-2303.
- [226] Takahara Y, Kondo JN, Takata T, Lu D, Domen K, Mesoporous tantalum oxide. 1. Characterization and photocatalytic activity for the overall water decomposition, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 1194-1199.
- [227] Hisatomi T, Otani M, Nakajima K, Teramura K, Kako Y, Lu D, Takata T, Kondo JN, Domen K, Preparation of crystallized mesoporous Ta₃N₅ assisted by chemical vapor deposition of tetramethyl orthosilicate, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 3854-3861.
- [228] 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, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 1680-1681.
- [229] Ebina Y, Sakai N, Sasaki T, Photocatalyst of lamellar aggregates of RuO_x-loaded perovskite nanosheets for overall water splitting, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 17212-17216.
- [230] Jin J, Yu J, Liu G, Wong PK, Single crystal CdS nanowires with high visible-light photocatalytic H₂-production performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 10927-10934.
- [231] Yu J, Yu Y, Zhou P, Xiao W, Cheng B, Morphology-dependent photocatalytic H₂-production activity of CdS, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157 (2014) 184-191.
- [232] 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, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 7176-7177.
- [233] Zhao D, Wu Q, Yang C, Koodali RT, Visible light driven photocatalytic hydrogen evolution over CdS incorporated mesoporous silica derived from MCM-48, *Applied Surface Science*, 356 (2015) 308-316.

- [234] Zhang J, Wageh S, Al-Ghamdi A, Yu J, New understanding on the different photocatalytic activity of wurtzite and zinc-blende CdS, *Applied Catalysis B: Environmental*, 192 (2016) 101-107.
- [235] Matsumura M, Furukawa S, Saho Y, Tsubomura H, Cadmium sulfide photocatalyzed hydrogen production from aqueous solutions of sulfite: effect of crystal structure and preparation method of the catalyst, *The Journal of Physical Chemistry*, 89 (1985) 1327-1329.
- [236] Banerjee R, Jayakrishnan R, Ayyub P, Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12 (2000) 10647.
- [237] Bao N, Shen L, Takata T, Domen K, Gupta A, Yanagisawa K, Grimes CA, Facile Cd-Thiourea Complex Thermolysis Synthesis of Phase-Controlled CdS Nanocrystals for Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 17527-17534.
- [238] Li Y, Tang L, Peng S, Li Z, Lu G, Phosphate-assisted hydrothermal synthesis of hexagonal CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution, *CrystEngComm*, 14 (2012) 6974-6982.
- [239] Manna L, Milliron DJ, Meisel A, Scher EC, Alivisatos AP, Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals, *Nature materials*, 2 (2003) 382-385.
- [240] Arora MK, Sinha A, Upadhyay S, Active cadmium sulfide photocatalysts for hydrogen production from water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 3950-3955.
- [241] Jing D, Guo L, A novel method for the preparation of a highly stable and active CdS photocatalyst with a special surface nanostructure, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 11139-11145.
- [242] Gaur R, Jeevanandam P, Effect of anions on the morphology of CdS nanoparticles prepared via thermal decomposition of different cadmium thiourea complexes in a solvent and in the solid state, *New Journal of Chemistry*, 39 (2015) 9442-9453.
- [243] Zhai T, Fang X, Bando Y, Liao Q, Xu X, Zeng H, Ma Y, Yao J, Golberg D, Morphology-Dependent Stimulated Emission and Field Emission of Ordered CdS Nanostructure Arrays, *ACS Nano*, 3 (2009) 949-959.
- [244] Dongre JK, Nogriva V, Ramrakhiani M, Structural, optical and photoelectrochemical characterization of CdS nanowire synthesized by chemical bath deposition and wet chemical etching, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 6115-6120.
- [245] Fu X, Wang D, Wang J, Shi H, Song C, High aspect ratio CdS nanowires synthesized in microemulsion system, *Materials Research Bulletin*, 39 (2004) 1869-1874.
- [246] Mo D, Liu J, Yao HJ, Duan JL, Hou MD, Sun YM, Chen YF, Xue ZH, Zhang L, Preparation and characterization of CdS nanotubes and nanowires by electrochemical synthesis in ion-track templates, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 612-616.

- [247] Barrelet CJ, Wu Y, Bell DC, Lieber CM, Synthesis of CdS and ZnS nanowires using single-source molecular precursors, *J Am Chem Soc.*, 125 (2003) 11498-11499.
- [248] Li Y, Hu Y, Peng S, Lu G, Li S, Synthesis of CdS Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 9352-9358.
- [249] Xiong S, Xi B, Wang C, Zou G, Fei L, Wang W, Qian Y, Shape-Controlled Synthesis of 3D and 1D Structures of CdS in a Binary Solution with L-Cysteine's Assistance, *Chemistry – A European Journal*, 13 (2007) 3076-3081.
- [250] Zhu Y, Mei T, Wang Y, Qian Y, Formation and morphology control of nanoparticles via solution routes in an autoclave, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 11457-11463.
- [251] Zou G, Li H, Zhang Y, Xiong K, Qian Y, Solvothermal/hydrothermal route to semiconductor nanowires, *Nanotechnology*, 17 (2006) S313.
- [252] Demazeau G, Solvothermal processes: new trends in materials chemistry, *Journal of Physics: Conference Series*, 121 (2008) 082003.
- [253] Demazeau G, Solvothermal processes: definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends, *Zeitschrift fur Naturforschung B*, 65 (2010) 999-1006.
- [254] Feng SH, Li GH, Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, in: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2017, 73-104.
- [255] Demazeau G, Solvothermal and hydrothermal processes: the main physico-chemical factors involved and new trends, *Research on Chemical Intermediates*, 37 (2011) 107-123.
- [256] Demazeau G, Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 2104-2114.
- [257] Xie Y, Qian Y, Wang W, Zhang S, Zhang Y, A benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN, *Science*, 272 (1996) 1926.
- [258] Yu S-H, Wu Y-S, Yang J, Han Z-H, Xie Y, Qian Y-T, Liu X-M, A novel solventothermal synthetic route to nanocrystalline CdE (E= S, Se, Te) and morphological control, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 2309-2312.
- [259] Byrappa K, Yoshimura M, *Handbook of hydrothermal technology*, William Andrew, 2012.
- [260] Peng XG, Manna L, Yang WD, Wickham J, Scher E, Kadavanich A, Alivisatos AP, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature*, 404 (2000) 59-61.
- [261] Cao HQ, Xu Y, Hong JM, Liu HB, Yin G, Li BL, Tie CY, Xu Z, Sol-Gel Template Synthesis of an Array of Single Crystal CdS Nanowires on a Porous Alumina Template, *Advanced Materials*, 13 (2001) 1393-1394.

- [262] Pan D, Jiang S, An L, Jiang B, Controllable Synthesis of Highly Luminescent and Monodisperse CdS Nanocrystals by a Two-Phase Approach under Mild Conditions, *Advanced Materials*, 16 (2004) 982-985.
- [263] Guifu Z, Hui L, Yuanguang Z, Kan X, Yitai Q, Solvothermal/hydrothermal route to semiconductor nanowires, *Nanotechnology*, 17 (2006) S313.
- [264] Pal B, Torimoto T, Iwasaki K, Shibayama T, Takahashi H, Ohtani B, Size and Structure-Dependent Photocatalytic Activity of Jingle-Bell-Shaped Silica-Coated Cadmium Sulfide Nanoparticles for Methanol Dehydrogenation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 18670-18674.
- [265] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath RP, Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 891-898.
- [266] Dalvand P, Mohammadi MR, Controlling morphology and structure of nanocrystalline cadmium sulfide (CdS) by tailoring solvothermal processing parameters, *J Nanopart Res*, 13 (2011) 3011-3018.
- [267] Qingqing W, Gang X, Gaorong H, Solvothermal synthesis and characterization of uniform CdS nanowires in high yield, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2680-2685.
- [268] Vaquero F, G. Fierro J, Navarro Yerga R, From Nanorods to Nanowires of CdS Synthesized by a Solvothermal Method: Influence of the Morphology on the Photoactivity for Hydrogen Evolution from Water, *Molecules*, 21 (2016) 401.
- [269] Vaquero F, Navarro RM, Fierro JLG, Evolution of the nanostructure of CdS using solvothermal synthesis at different temperature and its influence on the photoactivity for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [270] Hernández-Gordillo A, Tzompantzi F, Oros-Ruiz S, Torres-Martinez LM, Gómez R, Enhanced blue-light photocatalytic H₂ production using CdS nanofiber, *Catalysis Communications*, 45 (2014) 139-143.
- [271] Jang JS, Joshi UA, Lee JS, Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires for Photocatalytic Hydrogen and Electricity Production, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13280-13287.
- [272] Jin J, Yu J, Liu G, Wong PK, Single crystal CdS nanowires with high visible-light photocatalytic H₂-production performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 10927-10934.
- [273] Wang D, Li D, Guo L, Fu F, Zhang Z, Wei Q, Template-Free Hydrothermal Synthesis of Novel Three-Dimensional Dendritic CdS Nanoarchitectures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 5984-5990.

[274] Yao W-T, Yu S-H, Liu S-J, Chen J-P, Liu X-M, Li F-Q, Architectural Control Syntheses of CdS and CdSe Nanoflowers, Branched Nanowires, and Nanotrees via a Solvothermal Approach in a Mixed Solution and Their Photocatalytic Property, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 11704-11710.

[275] Yu J, Yu Y, Cheng B, Enhanced visible-light photocatalytic H₂-production performance of multi-armed CdS nanorods, *RSC Advances*, 2 (2012) 11829-11835.

[276] Zhao FH, Su Q, Xu NS, Ding CR, Wu MM, Selectively hydrothermal and solvothermal growth of CdS nanospheres and nanorods: a facile way to tune finely optical properties, *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 1449-1454.

Capítulo 2

Objetivos

2

Objetivos

La tecnología de producción de hidrógeno a partir de la disociación de agua usando fotocatalizadores activos bajo luz solar es una tecnología emergente de indudable interés científico-técnico de acuerdo a su potencial para participar en los sistemas energéticos sostenibles del futuro. Aunque en los diferentes estudios publicados en bibliografía se ha demostrado la viabilidad del concepto, los niveles de eficiencia y estabilidad bajo luz visible alcanzados por los diferentes fotocatalizadores desarrollados hasta la fecha no han alcanzado aún valores suficientes para su aplicación. Para desarrollar fotocatalizadores más activos y eficientes se hace necesario ampliar el conocimiento sobre los aspectos clave que gobiernan la actividad de los mismos. Las propiedades electrónicas de los fotocatalizadores y sus características estructurales, morfológicas y superficiales son parámetros fundamentales que determinan el comportamiento y eficiencia de los mismos.

En este contexto, el **objetivo principal** de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo de fotocatalizadores basados en CdS con nanoestructura controlada, especialmente estructuras monodimensionales de elevada cristalinidad, utilizando la síntesis solvotérmica como método de preparación. Se estudiará en detalle la influencia de los parámetros morfología, tamaño y estructura cristalina sobre las características foto-ópticas y de actividad de fotocatalizadores basados en CdS. Para

ello, se plantea un estudio en profundidad del efecto de diferentes variables de la síntesis solvotérmica (temperatura, sal de Cd, fuente de S, concentración de Cd^{2+} , disolvente y relación molar agua/tiourea) sobre la evolución estructural, nanomorfológica y cristalina de fotocatalizadores de CdS.

El alcance de este objetivo principal se ha planteado mediante la ejecución de un plan de trabajo que contempla los siguientes objetivos parciales:

1. Preparación de fotocatalizadores basados en CdS con control de su estructura, morfología y cristalinidad mediante métodos de preparación solvotérmicos. Para ello, se ha estudiado el efecto de las variables recogidas en la Figura 2.1 sobre la nanomorfología y estructura del CdS preparado por síntesis solvotérmica.

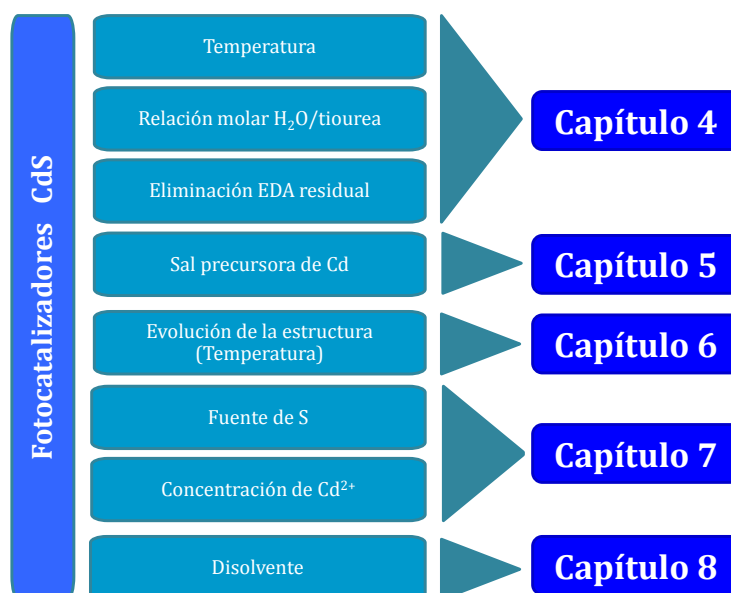


Figura 2.1. Esquema de la organización de las variables de la síntesis solvotérmica estudiadas en la Tesis Doctoral.

2. Caracterización fisicoquímica detallada a nivel estructural, morfológico, superficial y óptico de los diferentes fotocatalizadores de CdS preparados.
3. Medida de la actividad de los diferentes fotocatalizadores de CdS preparados en la reacción de producción de H_2 bajo luz visible de una disolución acuosa que contiene Na_2S y Na_2SO_3 como agentes de sacrificio.

4. Evaluación de la variación de las características fisicoquímicas de los diferentes fotocatalizadores preparados tras su uso en reacción.
5. Estudio del mecanismo de formación de las nanoestructuras de CdS en función de la variable solvotérmica estudiada.
6. Establecimiento de relaciones entre las propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores y la concentración y movilidad de las cargas que afectan directamente a la fotoactividad de los fotocatalizadores. Con dichas relaciones se determinaran las características estructurales que mayor implicación tienen en la fotoactividad de los fotocatalizadores de CdS preparados.

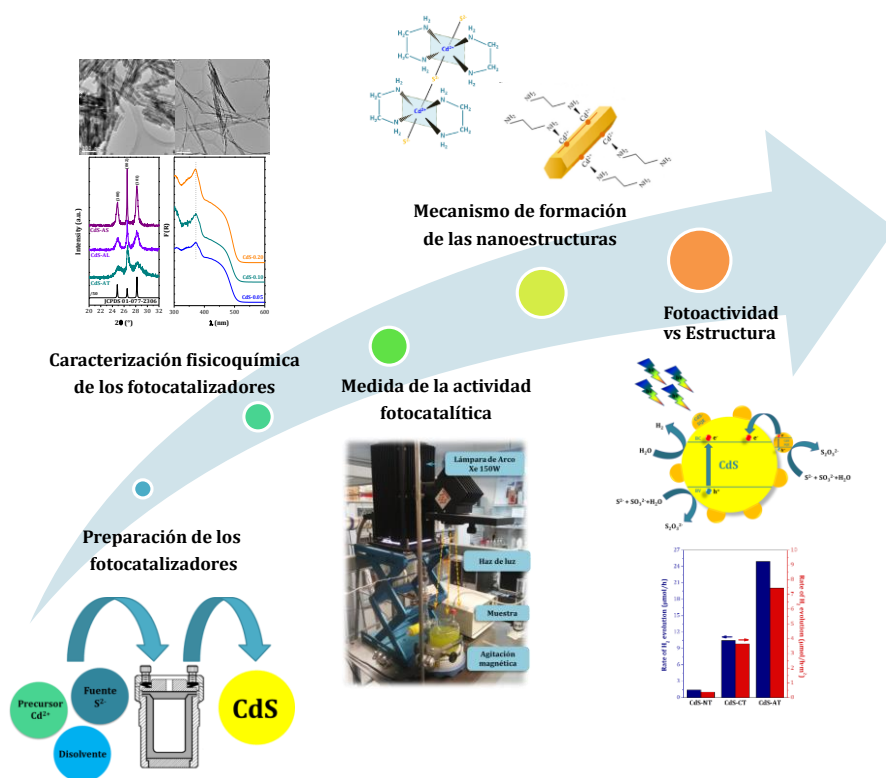


Figura 2.2. Esquema de los objetivos parciales del plan de trabajo de la Tesis Doctoral.

Capítulo 3

Materiales, procedimientos y técnicas experimentales

Capítulo 3

Materiales, procedimientos y técnicas experimentales

3.1. Reactivos y disolventes empleados.....	- 115 -
3.2. Preparación de fotocatalizadores de CdS.....	- 117 -
3.2.1. Preparación de los fotocatalizadores de CdS.....	- 117 -
3.2.2. Tratamientos para eliminar la etilendiamina de la superficie de los fotocatalizadores de CdS.....	- 120 -
3.2.2.1. Extracción Soxhlet con etanol.....	- 120 -
3.2.2.2. Tratamiento térmico bajo caudal de inerte.....	- 122 -
3.3. Técnicas de caracterización.....	- 122 -
3.3.1. Análisis químico.....	- 123 -
3.3.1.1. Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF).....	- 123 -
3.3.2. Análisis textural.....	- 125 -
3.3.2.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	- 125 -
3.3.3. Análisis estructural.....	- 129 -
3.3.3.1. Difracción de rayos X (XRD).....	- 129 -
3.3.3.2. Espectroscopia Raman.....	- 133 -
3.3.4. Análisis morfológico.....	- 136 -
3.3.4.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM).....	- 136 -
3.3.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	- 139 -
3.3.5. Análisis superficial.....	- 141 -
3.3.5.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	- 141 -
3.3.5.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	- 143 -

3.3.6.	Análisis térmico.....	- 147 -
3.3.6.1.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	- 147 -
3.3.7.	Análisis de las propiedades ópticas.....	- 148 -
3.3.7.1.	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis.....	- 148 -
3.3.7.2.	Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL).....	- 153 -
3.4.	Medidas de actividad fotocatalítica (MAF)	- 156 -
3.4.1.	Descripción del equipo de MAF	- 156 -
3.4.2.	Simulador solar: configuración y ajuste.....	- 158 -
3.4.3.	Irradiancia de la lámpara de arco de Xe: medida y control	- 159 -
3.4.4.	Aproximación del espectro de la lámpara al espectro solar.....	- 162 -
3.4.5.	Caracterización y ajuste del sistema de reacción.....	- 164 -
3.4.6.	Metodología de las medidas de actividad fotocatalítica	- 165 -
3.4.6.1.	Carga del reactor fotocatalítico.....	- 165 -
3.4.6.2.	Medida y control del espectro de la lámpara de arco.....	- 165 -
3.4.6.3.	Inertización del reactor	- 165 -
3.4.6.4.	Medida de la actividad fotocatalítica.....	- 166 -
3.4.6.5.	Análisis de los resultados	- 166 -
3.4.7.	Mecanismo de la producción fotocatalítica de H ₂	- 167 -
3.5.	Bibliografía	- 168 -

3

Materiales, procedimientos y técnicas experimentales

En este Capítulo se detallan los reactivos y disolventes empleados en el desarrollo de la presente investigación. Asimismo, se describe la metodología empleada en la preparación de los fotocatalizadores estudiados en la presente Tesis Doctoral. Se ha preferido trasladar la descripción detallada de la preparación de los distintos fotocatalizadores a cada uno de los capítulos de resultados para facilitar así su comprensión. También se describen en este Capítulo los fundamentos teóricos y los procedimientos experimentales generales de las técnicas empleadas en la caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores estudiados, así como el sistema de reacción y la metodología usada para llevar a cabo las medidas de actividad fotocatalítica de los distintos fotocatalizadores y el análisis de la producción del H₂ obtenido.

3.1. Reactivos y disolventes empleados

En este apartado se recogen los reactivos y disolventes empleados en la Tesis Doctoral. En la Tabla 3.1 se agrupan aquellos utilizados para la preparación de los diferentes fotocatalizadores de CdS.

Tabla 3.1. Reactivos y disolventes utilizados para la preparación de los diferentes fotocatalizadores de CdS.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza (%)	Proveedor
Nitrato de cadmio	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98	Sigma-Aldrich
Cloruro de cadmio	CdCl_2	99.99	Sigma-Aldrich
Acetato de cadmio	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	≥ 98	Sigma-Aldrich
Tiourea	NH_2CSNH_2	≥ 99	Sigma-Aldrich
L-cisteína	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	≥ 98.5	Sigma-Aldrich
Azufre elemental	S	99.98	Sigma-Aldrich
Etilendiamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	≥ 99	Sigma-Aldrich
Dietilentriamina	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	99	Sigma-Aldrich
Trietanolamina	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	≥ 99	Sigma-Aldrich
Etanol absoluto	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	≥ 99.5	Scharlab
Agua	H_2O	Milli-Q®	--

En la Tabla 3.2 se recogen los principales reactivos, disolventes y gases empleados para llevar a cabo la caracterización de los materiales y las medidas de actividad fotocatalítica (MAF).

Tabla 3.2. Reactivos, disolventes y gases utilizados en la caracterización y medidas de actividad de los fotocatalizadores de CdS.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza (%)	Proveedor
Sulfuro de sodio	Na ₂ S.9H ₂ O	≥ 99.99	Sigma-Aldrich
Sulfito de sodio	Na ₂ SO ₃	≥ 98	Sigma-Aldrich
Sulfuro de cadmio	CdS	99.995	Sigma-Aldrich
Bromuro de potasio	KBr	99.95	Sigma-Aldrich
Etanol absoluto	C ₂ H ₆ O	≥ 99.5	Scharlab
Helio	He	99.999	Air liquide
Argón	Ar	99.999	Air liquide
Aire sintético	--	99.999	Air liquide
Nitrógeno	N ₂	99.999	Air liquide
Hidrógeno	H ₂	99.999	Air liquide

3.2. Preparación de fotocatalizadores de CdS

3.2.1. Preparación de los fotocatalizadores de CdS

Los fotocatalizadores de CdS utilizados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral se sintetizaron todos ellos siguiendo la metodología de la síntesis solvotérmica [1-17]. Para la síntesis se empleó un autoclave de acero inoxidable con vaso de teflón de 125 mL de volumen como el mostrado en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Autoclave Parr empleado en la síntesis solvotérmica de los fotocatalizadores de CdS.

En un procedimiento típico de síntesis, una cierta cantidad de sal de Cd se disuelve en un volumen de 50 mL de etilendiamina (EDA) bajo vigorosa agitación magnética. Una vez disuelto, se añade a la disolución la fuente generadora de S^{2-} , en relación Cd^{2+}/S^{2-} de 1:3 junto con 25 mL de EDA. La disolución resultante se transfiere al vaso de teflón de 125 mL de volumen al que se añade un volumen de EDA adicional de 25 mL, alcanzándose así el 80 % del volumen del vaso de teflón. Dicho porcentaje de volumen no se supera por razones de seguridad. En el caso de emplear tiourea como fuente de S, es en este punto cuando se añaden los moles de agua de pureza Milli-Q® necesarios para conseguir la relación molar agua/tiourea deseada con el propósito de realizar la hidrólisis térmica de la tiourea para la formación de los aniones S^{2-} . La cantidad de agua adicionada depende de la sal de Cd empleada, ya que poseen distinto grado de hidratación. A continuación, se cierra el vaso de teflón y se introduce en el autoclave de acero inoxidable tipo Parr de alta presión, el cual se cierra herméticamente y se introduce en un horno para dar comienzo con la síntesis solvotérmica a la temperatura y tiempo de síntesis elegidos. Transcurrido el tiempo

de síntesis, el autoclave se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente, momento en el cual el precipitado amarillo obtenido se recupera mediante centrifugación, lavándose varias veces con agua destilada y etanol absoluto (3 por tipo de disolvente) para eliminar restos inorgánicos y el exceso del disolvente que puedan quedar en la superficie de la muestra. Tras dejar secar la muestra durante 1 día a temperatura ambiente, ésta se seca a vacío a una temperatura de 70 °C durante un tiempo de 2 h y se muele en mortero de ágata. En la Figura 3.2 se muestra un esquema general del método de preparación de los fotocatalizadores de CdS seguido en la Tesis Doctoral.

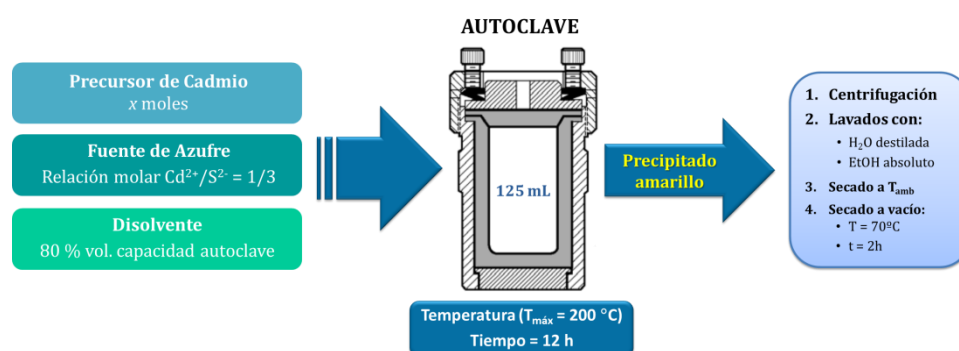


Figura 3.2. Esquema general de la preparación de los fotocatalizadores de CdS por el método solvotérmico.

Se han preparado diferentes series de fotocatalizadores de CdS modificando variables como la temperatura de síntesis (Capítulos 4 y 6), la relación molar agua/tiourea (Capítulo 4), la sal precursora de Cd (Capítulo 5), la fuente de S (Capítulo 7), la concentración inicial de Cd²⁺ (Capítulo 7) y el disolvente (Capítulo 8), manteniéndose constantes otros parámetros de síntesis como son la relación molar Cd²⁺/S²⁻ (1/3), el tiempo de síntesis (12 h) y los moles de etilendiamina en el medio de reacción. La elección de fijar dichas variables al inicio del estudio se ha realizado de acuerdo a estudios previos en bibliografía [11, 18-22]. Las condiciones de síntesis utilizadas en la preparación de cada una de las series de fotocatalizadores de CdS se describen en los capítulos de resultados correspondientes.

3.2.2. Tratamientos para eliminar la etilendiamina de la superficie de los fotocatalizadores de CdS

En el Capítulo 4 de esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo una investigación sobre la eliminación de la etilendiamina (EDA) de la superficie de las nanoestructuras de CdS preparados por el método solvotérmico. Para la eliminación de la etilendiamina residual se han empleado dos metodologías diferentes, que se describen a continuación.

3.2.2.1. Extracción Soxhlet con etanol

Con el propósito de evitar cambios en la composición y/o estructura de los fotocatalizadores de CdS, se descartaron los métodos químicos o térmicos que utilizasen elevada temperatura. Por ello, los experimentos de eliminación de EDA superficial se realizaron mediante extracción Soxhlet con etanol absoluto como disolvente, empleando el equipo ilustrado en la Figura 3.3. El equipo de extracción Soxhlet tiene como función realizar un elevado número de extracciones de manera automática empleando en todos los casos el mismo disolvente, el cual se evapora y condensa llegando siempre puro a contactar de forma íntima con el sólido a tratar.

En este procedimiento, la alícuota del fotocatalizador de CdS, se moltura en fragmentos de menor tamaño para facilitar un contacto íntimo con el disolvente y facilitar el proceso de extracción. Tras ello, el sólido se introduce en el interior de un cartucho poroso cilíndrico con base semiesférica de celulosa de 80 mm de longitud y 30 mm de diámetro, como el mostrado en la Figura 3.3, que se coloca en el interior del extractor Soxhlet. Está hecho de un material poroso con el fin de permitir al disolvente entrar y salir reteniendo en su interior al sólido. Una vez cargado el sólido en el interior del cartucho, es importante no comprimirlo demasiado para que no se vea impedida la difusión y colocar un tapón de lana de vidrio para evitar que el sólido salga del cartucho por flotación.-Tras preparar la muestra sólida, se adosa a la parte inferior del extractor Soxhlet un matraz de destilación de fondo redondo que contiene el disolvente empleado en la extracción, en este caso, etanol absoluto.

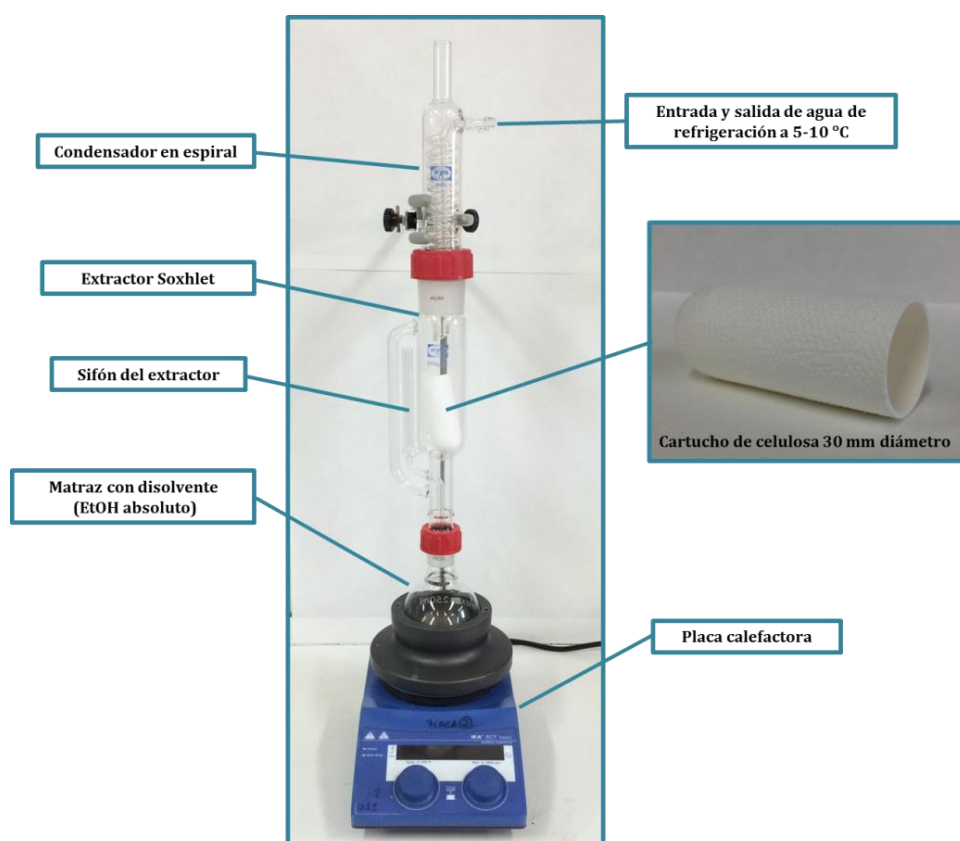


Figura 3.3. Instalación experimental para la eliminación de EDA de la superficie de los fotocatalizadores de CdS mediante extracción Soxhlet con etanol absoluto.

En los ensayos realizados en el Capítulo 4 de esta Tesis Doctoral, se emplearon dos extractores de diferente volumen: 125 y 250 mL, por lo que los tiempos entre sifonadas estaban próximos a los 5 y 10 minutos respectivamente. Para el calentamiento del disolvente en el matraz de destilación se emplea una placa calefactora con adaptador. Por el extremo superior se acopla un condensador en espiral por el que circulará el agua de refrigeración a una temperatura de 5-10 °C (Figura 3.3). Al final de la extracción Soxhlet, el fotocatalizador tratado se deja secar durante un día a temperatura ambiente, tras la cual se realiza un secado a vacío a una temperatura de 70 °C durante un tiempo de 2 h y se muele en mortero de ágata.

Para este estudio de eliminación de etilendiamina de la superficie de las nanoestructuras de CdS se preparó un fotocatalizador de CdS siguiendo el procedimiento descrito en el anterior apartado 3.2.1. De este fotocatalizador se tomaron cuatro alícuotas a las que se aplicaron procesos de extracción soxhlet con diferente tiempo (32, 56 y 80 horas) y volumen del extractor soxhlet empleado (250 o 125 mL).

3.2.2.2. *Tratamiento térmico bajo caudal de inerte*

Se estudió también el tratamiento térmico a elevada temperatura para la descomposición de la EDA depositada sobre las superficies del CdS. Así, una alícuota del fotocatalizador de CdS fue sometida a un tratamiento térmico de calcinación en un horno vertical bajo caudal de He a una temperatura de 450 °C con una rampa de 10 °C/min durante un tiempo total de 3 horas.

3.3. **Técnicas de caracterización**

En este apartado, se describen las diferentes técnicas de caracterización que se han utilizado para obtener información de las propiedades de los distintos fotocatalizadores de CdS preparados. En la Tabla 3.3 se recoge un resumen de las técnicas de caracterización utilizadas y la información proporcionada por cada una de ellas. Se ha preferido mantener la nomenclatura correspondiente a las siglas inglesas, puesto que son más conocidas.

Tabla 3.3. Resumen de las técnicas de caracterización empleadas en la presente Tesis Doctoral.

Técnica de caracterización	Tipo de caracterización	Información proporcionada
Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)	Análisis químico	Composición
Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	Análisis textural	Área superficial, diámetro y volumen de poro
Difracción de rayos X (XRD)	Análisis estructural	Fases cristalinas, tamaño de partícula
Espectroscopia Raman		Fase cristalina
Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)	Análisis morfológico	Tamaño y morfología de agregados de partículas
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)		Tamaño y morfología de las partículas
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	Análisis superficial	Presencia de grupos funcionales
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)		Naturaleza y composición superficial
Análisis termogravimétrico (TGA)	Análisis térmico	Variación de peso
Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis	Análisis de las propiedades ópticas	Capacidad de absorción, <i>Band gap</i>
Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)		Defectos superficiales

3.3.1. Análisis químico

3.3.1.1. Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)

Fundamento teórico. La Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (*Total Reflection X-Ray Fluorescence*, TXRF) se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Los átomos presentes en la muestra analizada son excitados de modo que los electrones de las capas internas son arrancados o promocionados a

niveles de energía superiores. Los electrones de otras capas minimizan su energía ocupando los huecos electrónicos que quedan libres, de modo que la energía asociada a dichas transiciones se reemiten en forma de fotones. A estas emisiones se las conoce como emisiones de fluorescencia o radiación secundaria y presentan unas energías características del átomo que las genera y una intensidad que depende directamente de la concentración de dicho átomo en la muestra [23]. Esta emisión de fotones se cuantifica con un detector de Si (Li) de alta resolución. Los tiempos de desexcitación de estos electrones previamente excitados son muy cortos, del orden de 10^{-8} - 10^{-9} segundos, siendo un método analítico extraordinariamente rápido. El resultado es un espectro de dispersión de energía, donde aparecen simultáneamente todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes en la muestra. Analizando la posición de los máximos de intensidad, se identifican los elementos presentes (análisis cualitativo), integrando cada uno de los perfiles elementales se obtienen sus proporciones másicas y añadiendo un elemento patrón de concentración conocida se obtiene la cuantificación de dichos elementos (análisis cuantitativo).

La TXRF es capaz de analizar cualitativa y cuantitativamente 75 elementos comprendidos entre el Si ($Z = 14$) y el U ($Z = 92$) [24], tanto a nivel de mayoritarios (% peso) como de elementos traza (ppb) dentro de un rango dinámico de 10^5 [25]. Se pueden analizar muestras líquidas y sólidas, previa molienda y suspensión o mediante una digestión ácida previa. No presenta efectos de matriz ni de memoria. Es una técnica microanalítica puesto que las cantidades de muestra necesarias para realizar un análisis cualitativo o de proporciones másicas se encuentra en el orden de los microlitros (μL) para líquidos y de los microgramos (μg) para sólidos.

Procedimiento experimental. Los análisis TXRF se llevaron a cabo en un espectrómetro *S2 PicoFOX Bruker Nano GmbH* equipado con una microfuelle de Rayos X de ánodo de Mo operando a 50 kV y 600 μA , un monocromador multicapa con 80 % de reflectividad a 17.5 keV (Mo $K\alpha$), un detector *XFlash SDD* con un área efectiva de 30 mm^2 , y una resolución de energía mejor que 150 eV para Mn $K\alpha$. El haz impacta sobre un portador de muestra pulido con un ángulo muy pequeño ($< 0,1^\circ$) y se refleja totalmente. Debido a que la intensidad de los haces de rayos X incidentes se refleja casi por completo, la intensidad restante penetra sólo unos pocos nanómetros (10-15

nm aproximadamente) en la muestra. El equipo dispone del software *Spectra 7*, también de Bruker, para el control, adquisición, deconvolución e integración de las muestras analizadas.

Los análisis fueron llevados a cabo en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) siguiendo el protocolo desarrollado por Fernández-Ruiz et al. [26]. Las muestras son molidas en un mortero de ágata (diámetro inferior a 10 μm) y, tras previa suspensión en 2 mL de agua ultra pura, se homogeneizan durante 10 minutos por ultrasonidos para dispersar las posibles aglomeraciones de partículas. Entonces, se toma una alícuota de 2 μL de la suspensión, se deposita en un portamuestra y se evapora a vacío. A partir del análisis de la posición de los máximos de intensidad e integración de cada uno de los perfiles elementales se obtienen las propiedades másicas de cada uno de los elementos presentes en las muestras.

3.3.2. Análisis textural

3.3.2.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2

Fundamento teórico. La determinación de la superficie específica y la distribución de tamaño de poro de las muestras analizadas se realizaron empleando isotermas de adsorción-desorción de N_2 . La textura de un material está definida por diferentes variables entre las que deben destacarse las siguientes:

- a) El área superficial: superficie por unidad de masa del sólido.
- b) El volumen específico de poro: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido.
- c) El radio de poro: radio de la sección transversal de cada poro o cavidad. Dado que la forma de los poros en un catalizador no es geoméricamente perfecta, esta magnitud se considera como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real.

Una descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la distribución de tamaños de poro, que indica el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio considerado. Atendiendo a la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [27], los poros se pueden clasificar en función de su tamaño en:

- a) Macroporos: poros cuyo diámetro es superior a 50 nm.
- b) Mesoporos: poros cuyo diámetro está comprendida entre 2 y 50 nm.
- c) Microporos: poros cuyo diámetro no excede de 2 nm.

La adsorción de gases constituye la técnica más utilizada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su textura porosa. El procedimiento más extendido se basa en la obtención de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición (-196 °C), que consiste en una representación del volumen de N₂ adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio. La presión se expresa normalmente como presión relativa (P/P₀), donde P₀ es la presión de saturación del N₂ a -196 °C. Previamente a la medida, la muestra se debe desgasificar, eliminando todas las especies fisisorbidas a la superficie de la misma. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante la introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases.

El análisis de la morfología de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da información acerca de la textura porosa, mientras que la superficie específica se calcula por el método conocido como BET, método de Brunauer, Emmett y Teller [28, 29]. Este método consiste en determinar el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato (nitrógeno en este caso). A partir de este valor, la superficie específica BET (S_{BET}) se puede deducir según la Ecuación 3.1:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{V_M \cdot g} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

donde V_m es el volumen de monocapa, V_M es el volumen molar del adsorbato, g es el peso de la muestra de adsorbente empleado, N_A es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$

moléculas/mol) y σ es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa. Para el caso del nitrógeno líquido, el valor de σ es de 0.162 nm² según la IUPAC [27, 30]. El valor de V_m se obtiene, a su vez, del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

donde P es la presión parcial del gas que se adsorbe, P_0 es la presión de saturación del gas a la temperatura a la que se realiza la adsorción, V_m es el volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, C es una constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato (cuanto mayor sea su valor, mayor es la interacción adsorbente-adsorbato), y V_{ads} es el volumen de gas adsorbido a la presión P . Si se considera sólo la zona en la que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de $P/(V_{ads} \cdot (P_0 - P))$ frente a P/P_0 será una línea recta según la Ecuación 3.2. A partir de la pendiente y ordenada en el origen de dicha recta se puede calcular C y V_m , respectivamente.

El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir, y contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y, por tanto, aporta información útil. En la práctica, la linealidad se mantiene aproximadamente entre $0.03-0.05 < P/P_0 < 0.3-0.35$, intervalo en el que el modelo BET tiene validez. Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de microporos y se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. En ambos casos, el modelo carece de validez.

Los datos de los volúmenes adsorbidos de la isoterma de desorción también se utilizan para relacionar la cantidad de adsorbato perdido durante la desorción con el tamaño medio de los poros vaciados. Un poro pierde su líquido condensado adsorbido, conocido como el *core* del poro, a una presión relativa particular que está relacionada con el radio de dicho *core* por medio de la ecuación de Kelvin [31]. Una vez que el *core* se ha evaporado, una capa de adsorbato permanece en la pared de poro. El grosor de esta capa se calcula para una presión relativa determinada a partir

de la ecuación de Kelvin. Esta capa será cada vez más delgada con los sucesivos decrecimientos de presión, así pues, la cantidad medida de gas desorbido en cada paso, es un cantidad equivalente de líquido evaporado en el *core* más la cantidad desorbida en las paredes del poro. Barret, Joyner y Halenda [32] desarrollaron un método (método *Barret, Joyner y Halenda*, BJH) para cuantificar estas ideas. Todos estos cálculos se realizan a partir de las siguientes ecuaciones.

La presión relativa P_r se asume que es cercana a la unidad, de modo que, de forma sustancial, todos los poros de la muestra se llenan. El radio del *core* (R_{CK}) se calcula a partir de la ecuación de Kelvin:

$$R_{CK} = \frac{-A}{(1 + F) \cdot [\ln P_r]} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

donde A es el factor de adsorbato y F la fracción de poros abiertos por ambos lados.

Todos los poros abiertos están representados por un poro que tiene un diámetro medio de poro y longitud suficiente para el volumen requerido de adsorbato. El diámetro medio de poro se calcula a través de la Ecuación 3.4:

$$D_{avg\ i} = \frac{(R_{CK} + R_{CK+1}) \cdot (R_{CK}) \cdot (R_{CK+1})}{R_{CK}^2 + R_{CK+1}^2} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

donde $D_{avg\ i}$ es el diámetro medio de poro que tendría un área superficial media de las áreas de los poros con radio R_{CK}^2 y R_{CK+1}^2 , teniendo en cuenta que el radio va a ser la media de longitudes para estos radios.

El incremento de volumen de poro, viene dado por la Ecuación 3.5:

$$V_{Pi} = \pi \cdot (Lp_i) \cdot \left[\frac{D_{avg\ i}}{2} \right]^2 \cdot 10^{16} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

donde Lp es la longitud de poro.

Mientras la variación del volumen de poro en función del diámetro de poro viene dada por la Ecuación 3.6:

$$\frac{dV}{d\log(D)_i} = \frac{VP_i}{\log\left(\frac{Dp_i}{Dp_{i+1}}\right)} \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Procedimiento experimental. Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ presentadas en esta Memoria se realizaron en un equipo automático *TriStar 3000* de *Micromeritics*. Previamente al análisis, las muestras se desgasificaron a 120 °C durante 2 h en un sistema de vacío (aproximadamente 10⁻⁴ mbar) para la eliminación de la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en los poros y la superficie externa. Los valores de la superficie específica de las muestras se calcularon aplicando el método BET sobre la isoterma de adsorción de N₂ en el intervalo de presiones relativas 0.05 < P/P₀ < 0.3. Los datos de desorción de las muestras se emplearon para determinar la distribución de tamaño de poro mediante el método BJH, asumiéndose un modelo de poro cilíndrico.

3.3.3. Análisis estructural

3.3.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

Fundamento teórico. La técnica de difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD) se basa en el hecho de que una gran parte de los sólidos están constituidos por redes cristalinas, al formar sus átomos estructuras tridimensionales ordenadas que pueden actuar como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos. Para que suceda el fenómeno de difracción, la longitud de onda del haz incidente debe ser del orden de la distancia entre átomos. Bajo unas mismas condiciones, cada sistema cristalino da lugar a un difractograma único que se puede emplear para su identificación. La difracción de rayos X se puede utilizar como una técnica analítica tanto en la identificación como en la cuantificación de las fases cristalinas constituyentes de una sustancia.

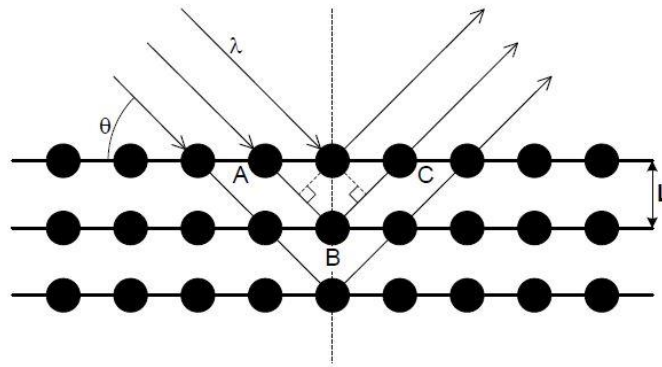


Figura 3.4. Difracción de rayos X producida por los diferentes planos de un cristal. Adaptada de [33].

Cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada (Figura 3.4), la ley de Bragg [34] (Ecuación 3.7) establece que para que las ondas reflejadas estén en concordancia de fase y, por tanto, originen una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Esta observación se traduce matemáticamente en la expresión:

$$n \cdot \lambda \quad (n = 0, 1, 2 \dots) = 2 \cdot L \cdot \text{sen } \theta \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

donde n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de onda incidente, L es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre la radiación incidente y la muestra. Por tanto, de la ecuación de Bragg, para una λ conocida, variando θ , se pueden encontrar las distancias L características de la muestra (Figura 3.4). Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como una “huella de identidad” del sólido ordenado. De este modo, los difractogramas proporcionan información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona a su vez con los parámetros de la celda, mientras que las intensidades aportan información sobre la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [35]. En un sistema en el que existan diversos componentes, cada fase proporcionará su perfil de difracción

independientemente de las otras y, por tanto, puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

Los catalizadores heterogéneos no suelen consistir en monocristales, sino en materiales policristalinos, por lo que usualmente se analizan por el método convencional de polvo (Debye-Scherrer) [36]. El material a examinar se reduce a polvo fino y se coloca en un portamuestras de acero inoxidable, sobre el que se hace incidir un haz de rayos X monocromático. Cada partícula de polvo es un diminuto cristal, o colección de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Si se considera una reflexión particular correspondiente a una d_{hkl} , algunos cristales estarán orientados de manera que formen un correcto ángulo de Bragg (θ) para la reflexión, por lo que se producirá la difracción y aparecerá un pico. De forma complementaria, esta técnica permite la medida del tamaño de dominio cristalino de las fases cristalinas. El tamaño de dominio cristalino de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se puede calcular mediante la ecuación de Scherrer [36]. Esta ecuación muestra que la anchura a mitad de altura de una línea de difracción (B) se relaciona con el tamaño de dominio cristalino (d) de acuerdo a la relación:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

donde K es un factor adimensional que depende de la forma del dominio cristalino (0.89-1.39), λ es la longitud de onda de la radiación empleada, B es la anchura del pico a mitad de altura, θ es la posición angular del máximo de la línea de difracción y d es el tamaño de dominio cristalino. La interpretación de la ecuación de Scherrer establece que los picos de difracción muy estrechos corresponden a dominios cristalinos grandes, mientras que los picos anchos se atribuyen a dominios cristalinos pequeños. Esto se debe a que los dominios cristalinos pequeños presentan un número de planos paralelos disponibles insuficiente para conseguir una línea de difracción aguda, por lo que los picos se ensanchan. Sin embargo, existen más factores que contribuyen al ensanchamiento, como son los factores instrumentales (desalineaciones del difractómetro, fuente de rayos X no monocromática, etc.) y factores causados por la no idealidad de los cristales (tensiones y deformaciones cristalinas) [37]. Además, las líneas de difracción pueden sufrir desplazamientos a causa de que el átomo original en

la red cristalina se sustituya por otro de diferente tamaño. Esta situación produce cambios en los parámetros de red, en las distancias interplanares d_{hkl} y en la posición angular de los máximos de difracción (θ). Asimismo, existen unos límites experimentales a partir de los cuales la medida del tamaño de dominio cristalino ya no es precisa. El límite superior es de aproximadamente 500 nm. En dominios cristalinos de muy pequeño tamaño, los picos se deforman sustancialmente, por lo que la relación señal-ruido es la que determina el límite de detección inferior (normalmente en torno a 4 nm).

Un difractómetro, donde se llevan a cabo las medidas de XRD, consiste en un tubo de rayos X, un portamuestras plano con la muestra en polvo centrada en el centro óptico de un goniómetro y un detector ubicado sobre el borde del sistema angular. El número de cuentas obtenido por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de la radiación (I) incidente sobre el detector. La intensidad (I) en función del ángulo 2θ se representa gráficamente, lo que se denomina difractograma.

Procedimiento experimental. Para la obtención de los difractogramas recogidos en la presente Memoria se utilizó un difractómetro de rayos X policristal *X'Pert Pro PANalytical* empleando la metodología convencional de polvo (Debye-Scherrer). Previamente a la medida, las muestras se molieron y depositaron sobre una placa de un portamuestras de acero inoxidable. La fuente de rayos X fue de Cu-K α (λ Cu-K α_1 = 0.1540598 nm y λ Cu-K α_2 = 0.1544426 nm, con una relación $K\alpha_1/K\alpha_2$ = 0.5). Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 45 kV y 40 mA. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 4 y 90°, paso de 0.0335° y tiempo de acumulación de 50 s. Posteriormente, los difractogramas se analizaron empleando el programa *X'Pert HighScore Plus*. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). El tamaño de dominio cristalino se calculó aplicando la ya indicada ecuación de Scherrer (Ecuación 3.8).

3.3.3.2. Espectroscopia Raman

Fundamento teórico. La espectroscopia Raman estudia las transiciones vibracionales a partir de procesos de dispersión inelástica de la luz. El fenómeno Raman se obtiene al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática ultravioleta, visible o infrarroja [38]. En la Figura 3.5 se observa un esquema que identifica la dispersión de la luz después de la exposición de la superficie de la muestra a un láser.

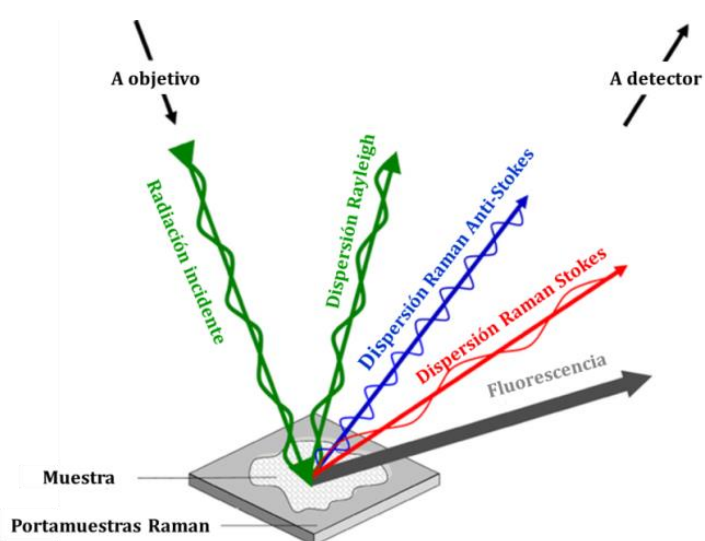


Figura 3.5. Identificación esquemática de la dispersión de la luz tras irradiar la superficie de la muestra con un láser. Adaptado de [39].

La interacción entre la radiación incidente y la molécula da lugar a una excitación de la misma. Durante la relajación, la molécula puede liberar la misma cantidad de energía y volver al estado energético inicial (dispersión elástica o de Rayleigh) o una cantidad diferente (dispersión inelástica o Raman) (Figura 3.6) [40, 41]. La probabilidad del fenómeno Raman es muy baja, sólo una entre un millón. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético vibracional más elevado durante la dispersión inelástica. Esta dispersión Raman se denomina Stokes. Por el contrario, si la superficie acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía que la que se absorbe, y a esta dispersión Raman se la denomina anti-Stokes. Las

transiciones tipo Stokes son más probables que las anti-Stokes a temperaturas moderadas. Puesto que la intensidad en la zona anti-Stokes es inferior a la de la zona Stokes, los estudios Raman suelen realizarse en la zona Stokes. La separación que presentan la banda Stokes y anti-Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario. Cabe señalar que la fluorescencia puede interferir en la observación del desplazamiento Stokes pero no en la del desplazamiento anti-Stokes. Por ello, en las muestras fluorescentes, las señales anti-Stokes pueden ser más útiles a pesar de su menor intensidad.

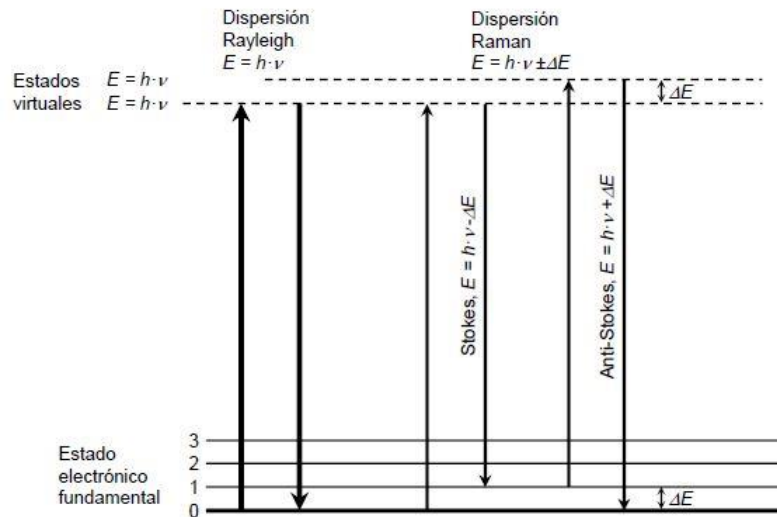


Figura 3.6. Transición entre niveles energéticos mostrando los estados implicados en la señal Raman. Adaptado de [41].

Al contrario que la espectroscopia infrarroja, que se basa en una absorción directa de radiación para pasar de un estado vibracional base a uno excitado, los espectros Raman se basan en el desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado, siendo dicha diferencia independiente de la longitud de onda de la radiación incidente.

Para observar el efecto Raman, solamente son activas las vibraciones que suponen una modificación de la polarizabilidad de los enlaces y no las vibraciones que suponen

una modificación del momento dipolar del enlace, como es el caso de la espectroscopia infrarroja. El estudio de las modificaciones que dan lugar a las bandas del espectro Raman proporciona una información muy valiosa sobre la simetría del material, resultando una técnica complementaria de gran importancia en el análisis estructural de los materiales [38]. Respecto a la química estructural, la simetría de las moléculas o cristales determina las posibles bandas activas en Raman, y las frecuencias de las vibraciones de los enlaces se ven afectadas por cambios en la distancia de los enlaces. De este modo, la incorporación de dopantes, cambios de presión, temperatura u otros parámetros, darán lugar a modificaciones en las distancias de enlace y en las polarizabilidades asociadas, que se verán reflejadas en los espectros Raman.

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo (tradicionalmente a 90°). Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son el 0.001 % de la intensidad de la fuente; normalmente, de uno en cada millón o diez millones, por ello, los equipos van dotados de dispositivos para la eliminación de la dispersión elástica y de este modo, se pueden utilizar detectores muy sensibles. Un esquema de los componentes de un equipo convencional de Espectroscopia Raman se muestra en la Figura 3.7.

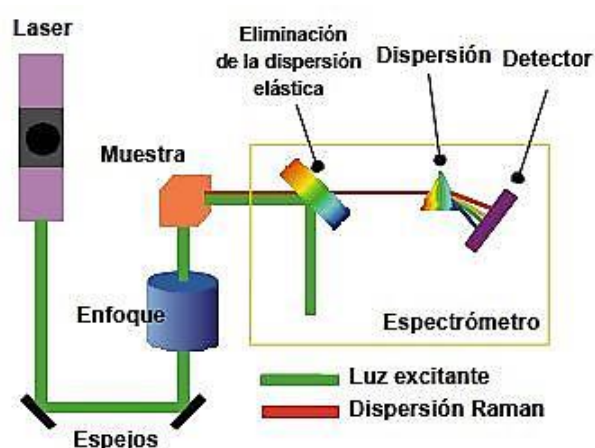


Figura 3.7. Esquema de los componentes de un Espectrómetro Raman.

Procedimiento experimental. Los espectros Raman se registraron en un microscopio Raman Confocal *WITech/ALPHA 300 AR*. El equipo consta de un microscopio *Zeiss* con un láser de Nd:YAG con longitud de onda de 532 nm como fuente de excitación. El detector consiste en una cámara CCD que opera refrigerada por efecto Peltier a -60 °C con 127 x 1024 píxeles. Los fotones dispersados por la muestra se separaron en un monocromador con una red de difracción de 1800 líneas/mm, analizándose finalmente en el detector. El haz láser es colimado a través de una lente acromática y pasa por un filtro holográfico que elimina la dispersión elástica, y está centrado perpendicularmente a la superficie de la muestra mediante una lente objetivo de 20x con apertura numérica N.A. 0.4.

Las muestras se analizaron en forma de polvo para homogeneizar y aumentar la superficie expuesta. Los espectros Raman se realizaron sobre diferentes puntos de cada muestra para tener la certeza de que las muestras eran homogéneas. Todos los espectros se registraron sin realizar ningún tratamiento previo a las muestras, y con una potencia de laser de 1 mW, un tiempo de exposición de 6 s, 5 acumulaciones y una resolución espectral de 1 cm⁻¹. Posteriormente, los espectros Raman se analizaron empleando el programa *WITec Project 2.08*.

3.3.4. Análisis morfológico

3.3.4.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

Fundamento teórico. El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) es un instrumento que permite la adquisición de imágenes de la superficie de una muestra mediante un haz de electrones enfocado sobre la misma. La interacción entre el haz de electrones y la muestra produce distintos tipos de señales (Figura 3.8) como electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE), rayos X característicos, catodoluminiscencia (CL), etc., que debidamente detectadas y procesadas aportan información sobre la muestra. Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente, altamente energético. Estos electrones, al ser de baja energía (hasta 50 eV) vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes, pudiendo escapar del

espécimen tan sólo los electrones secundarios generados cerca de la superficie. Debido a esto, las características de los electrones secundarios representan las características de la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados son electrones reflejados por los átomos mediante dispersión elástica y proveen información sobre la distribución de los elementos sobre la muestra. Los rayos X característicos se producen cuando el haz de electrones excita un electrón de las capas internas de algún átomo provocando que un electrón de mayor energía complete la capa interna emitiendo fotones. Esta radiación proporciona información sobre la composición y la abundancia relativa de elementos en la muestra. La catodoluminiscencia se produce cuando los átomos excitados por el haz primario vuelven al estado fundamental y emiten fotones que dan información de la distribución de emisores de luz en la muestra.

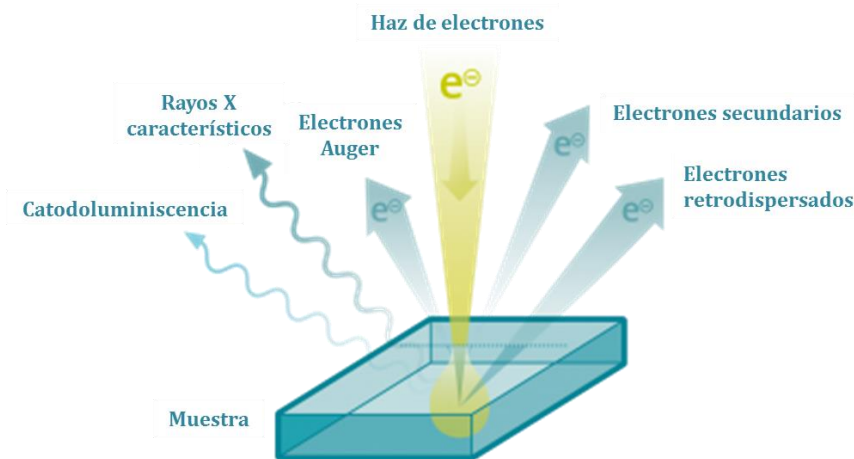


Figura 3.8. Interacción de un haz de electrones con la materia. Adaptada de [42].

Las señales utilizadas comúnmente para la imagen de microscopía electrónica de barrido son las de electrones secundarios y retrodispersados. La intensidad de ambas emisiones de electrones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

En un microscopio electrónico de barrido, como el representado en la Figura 3.9, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de enfoque, y es barrido a lo largo

de la muestra por dos bobinas deflectoras del haz electrónico en las direcciones x e y , mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie.

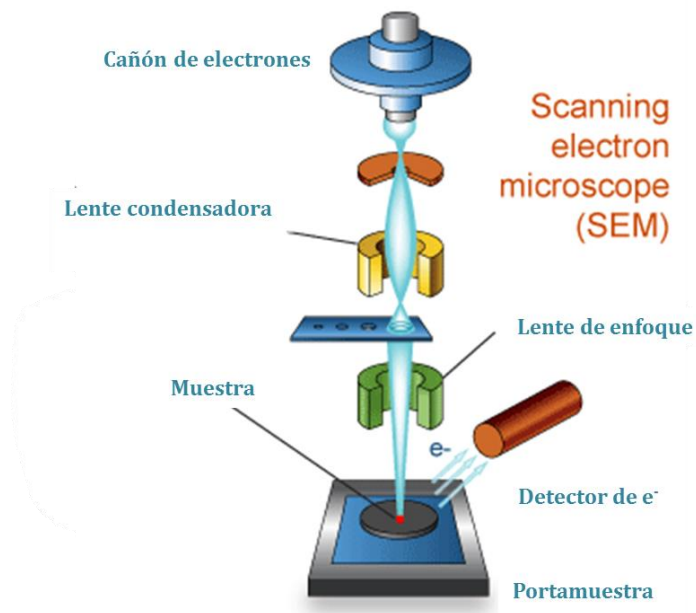


Figura 3.9. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM).

En la Figura 3.9 se muestran los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido, que básicamente consisten en un haz fino de electrones con energía de hasta 40 kV que es enfocado y barrido sobre la superficie de una muestra[43]. Las lentes SEM no son parte del sistema de formación de la imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. El contraste se produce en función de la orientación, con lo que las partes de la superficie expuestas perpendicularmente al detector aparecen más brillantes que el resto. Los elementos más pesados son los más eficientes, con lo que aparecerán más brillantes en la imagen. La resolución de la imagen es del orden de μm .

La ventaja de un microscopio electrónico de emisión de campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FE-SEM) sobre uno de barrido convencional (SEM) es

que el primero permite obtener imágenes de mayor y mejor resolución para la observación y caracterización de la superficie de materiales. Esto es debido a que el filamento emisor de los electrones es más fino y permite que el haz tenga menor diámetro, siendo capaces de diferenciar dos puntos que estén más próximos. Además, la intensidad de corriente en el filamento es unas cinco veces mayor que la de un microscopio electrónico de barrido convencional lo que hace que la cantidad de señal recogida por el detector sea también mayor.

Procedimiento experimental. El estudio de la morfología superficial y la determinación del tamaño de los agregados de CdS de las muestras se llevaron a cabo en un microscopio de barrido de emisión de campo (FE-SEM) *Philips XL30 S-FEG*. Para cada análisis se soportó una pequeña cantidad de muestra en polvo (3-4 mg) sobre grafito y se metalizó mediante “*sputtering*” de Cr en un equipo Sputter Coater Quorum Q150T-S, para obtener una capa fina de cromo de 10-20 nm de espesor que optimice la conductividad eléctrica de la muestra.

3.3.4.2. *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

Fundamento teórico. La microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, que proporciona información sobre la morfología, la distribución de tamaños de partícula, la composición química, el grado de cristalinidad y la identificación de fases cristalinas [44]. La técnica se fundamenta en la interacción de la materia con un haz de electrones, acelerado bajo una diferencia de potencial de varios cientos de kilovoltios, que es colimado, enfocado y orientado por distintas lentes electromagnéticas. La fuente emisora o cañón de electrones, situada en la parte superior del microscopio (Figura 3.10), puede ser termiónica (filamentos de W o LaB₆) o de emisión de campo (FEG). Los electrones generados se aceleran al pasar a través de una gran diferencia de potencial. El haz de electrones lleva asociada una longitud de onda, del orden de décimas de Å, que depende del voltaje de aceleración y que finalmente determinará la resolución espacial alcanzable en las imágenes. Antes de alcanzar la muestra, el haz de electrones se modifica por las lentes condensadoras para mejorar su coherencia. Cuando este haz

interacciona con una muestra de bajo espesor ($0.1-0.5 \mu\text{m}$), da lugar a: i) procesos elásticos, en los que los electrones incidentes se dispersan sin pérdida de energía; y ii) inelásticos, en los que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra, focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que, tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen. La primera imagen intermedia se aumenta a continuación por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en una pantalla fluorescente, pudiéndose recoger los electrones sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital. Un esquema de un microscopio electrónico de transmisión se muestra en la Figura 3.10.

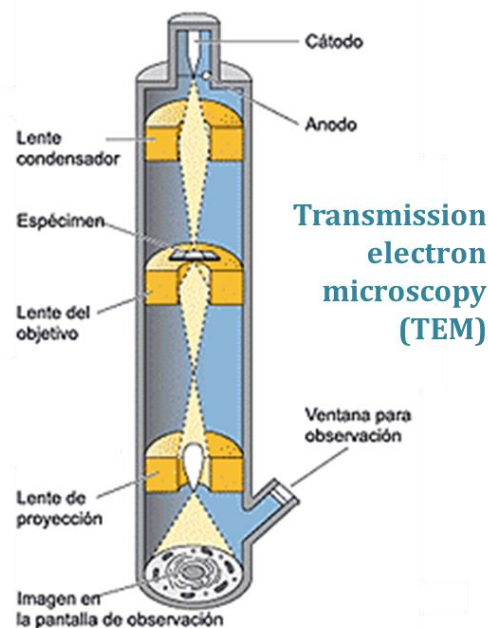


Figura 3.10. Representación esquemática de un microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM).

Procedimiento experimental. Las características morfológicas de las nanoestructuras de CdS se determinaron con un microscopio electrónico de

transmisión *JEOL 2100F* operando a 200 kV con un cañón de emisión de campo (FEG). El equipo lleva además acoplado un detector EDX (*INCA x-sight* de Oxford Instruments), lo que permite la posibilidad de análisis químico semicuantitativo. Antes de llevar a cabo el análisis TEM de las muestras se llevó a cabo la preparación de las mismas para su análisis. En primer lugar, se realizó un molido previo en mortero de ágata. Una vez molidas, las muestras se dispersaron en etanol con ayuda de un baño de ultrasonidos durante 15 minutos. A continuación se depositaron dos gotas de la suspensión en una rejilla de cobre recubierta por una fina capa de carbón. Finalmente, las muestras se dejaron secar al aire. Las rejillas, así preparadas, se colocaron en el portamuestras del microscopio y se sometieron al tratamiento de vacío adecuado para el funcionamiento óptimo del equipo.

3.3.5. Análisis superficial

3.3.5.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Fundamento teórico. La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción de la materia con la región del espectro electromagnético que incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 2.5 y 25 μm o, en número de onda, entre 4000 y 400 cm^{-1} . En esta región del espectro se producen las transiciones energéticas debidas a las vibraciones de los enlaces que constituyen una molécula. La representación de la intensidad de la radiación IR absorbida en función del número de onda se denomina espectro IR [45, 46], y permite la identificación de grupos funcionales mediante la comparación de dicho espectro con los existentes en la literatura científica.

El modo más común y sencillo de medir el espectro de una muestra es por transmisión. Además, al emplearse el método con Transformada de Fourier (*Fourier Transform IR*, FTIR) se minimiza el tiempo de adquisición, a la vez que el interferómetro disminuye la relación señal/ruido. En la espectroscopia IR de transmisión, la muestra, en forma de polvo, se compacta formando un disco o pastilla de espesor más o menos controlado. Esta pastilla se dispone de modo perpendicular al haz de luz IR y el espectro se registra a partir de la radiación transmitida.

La transmisión IR obedece la ley de Lambert-Beer [47, 48]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot b_0 \cdot c \quad (\text{Ecuación 3.9})$$

donde A es la absorbancia, I_0 es la intensidad radiante que entra en la celda, I es la intensidad que sale de la celda, ε es el coeficiente de extinción, b_0 es el camino óptico y c es la concentración de las moléculas que absorben.

De forma general, un espectrómetro IR consta de una fuente de radiación IR, con un sistema de selección de longitudes de onda y un detector. Inicialmente se empleaban monocromadores como elementos dispersivos, pero hoy en día los equipos comerciales hacen uso del fenómeno de la interferencia (interferómetros), pasando a hablarse de espectrómetros por transformada de Fourier (FTIR).

Procedimiento experimental. Los espectros FTIR de las muestras se registraron en un espectrómetro *JASCO FT/IR-6300* provisto de un detector MCT refrigerado con nitrógeno líquido, y se utilizaron para estudiar la configuración de enlaces de los distintos fotocatalizadores de CdS, así como en el estudio de eliminación de la etilendiamina superficial. La preparación de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de formación de pastillas de KBr, ya que cuando esta sal de haluro se somete a la presión adecuada finamente pulverizado, sinteriza y forma una pastilla transparente que se asemeja a un cristal. Para la preparación de la pastilla se mezclaron de forma manual en un mortero de ágata 540 mg de KBr y 3 mg de muestra previamente molida en dicho mortero. Del total de mezcla sólida se tomaron 8-9 mg que se introducen en un molde para preparación de pastillas al vacío. Posteriormente, se presiona la mezcla en una prensa hidráulica a 10 toneladas de presión y durante 45 s. Puesto que es importante que la pastilla obtenida sea perfectamente transparente, durante el proceso de prensado se aplica vacío al molde para eliminar el aire y la humedad. Después del prensado es importante realizar una limpieza cuidadosa de todos los accesorios, puesto que los residuos de KBr pulverizado son higroscópicos y muy corrosivos una vez húmedos. La pastilla resultante se coloca en un portamuestras, y éste a su vez en el interior de la cámara del espectrómetro IR, de forma que la pastilla esté en la trayectoria del haz del instrumento para su examen

espectroscópico. Previamente al ensayo, se registra el *background* con una pastilla formada únicamente por KBr. La adquisición de los espectros FTIR se realizó en el intervalo de frecuencias de 400-4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 500 acumulaciones.

3.3.5.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Fundamento teórico. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico (Figura 3.11). Cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X de alta energía, se produce una emisión de electrones a partir de los niveles internos de los átomos de la muestra. Aquellos electrones cuya energía de ligadura sea inferior a la energía contenida en los rayos X de excitación, serán emitidos con un cierto valor de energía cinética que debe cumplir la ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$h \cdot \nu = E_b + E_c + \phi \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

donde $h \cdot \nu$ es la energía de excitación, E_b es la energía de ligadura del electrón excitado, E_c es la energía cinética del electrón emitido y ϕ es la función trabajo del espectrómetro.

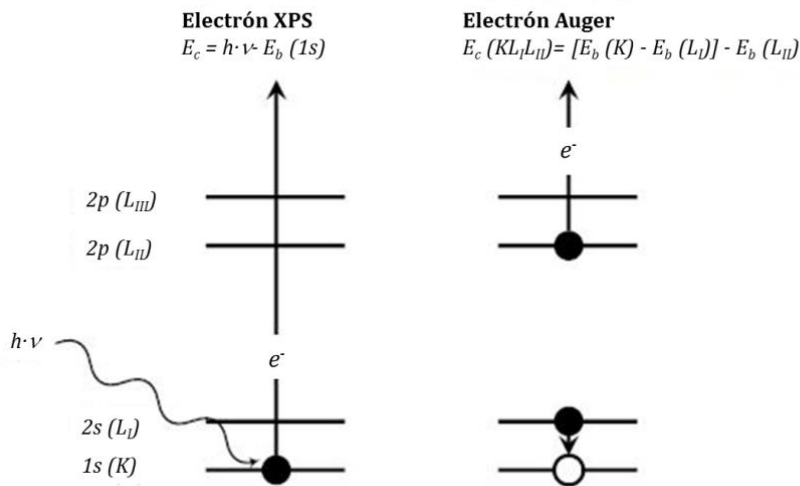


Figura 3.11. Efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger. Adaptada de [49].

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitido por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la energía de ligadura de los mismos.

Una vez que se ha producido la emisión del fotoelectrón, un electrón de un nivel de energía externo puede caer en la vacante del átomo ionizado, produciéndose un exceso de energía que se debe liberar. Esta relajación se puede producir por la emisión de un fotón (fluorescencia de rayos X) o si tiene lugar el efecto de relajación Auger (Figura 3.11) [50, 51]. Este proceso consiste en la pérdida del exceso de energía por la emisión de otro electrón (electrón Auger). La energía cinética de dicho electrón se corresponde a la diferencia entre la energía liberada durante la relajación del ión excitado [$E_b(K) - E_b(L_i)$] y la energía necesaria para extraer el segundo electrón [$E_b(L_{ii})$]. El hecho de no depender de la energía de la fuente de excitación ($h\nu$) sino de las diferencias de energías de ligadura entre los niveles implicados, permite la discriminación de los picos Auger de los fotoelectrónicos.

Aunque un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y de ser finalmente detectados y medidos. La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo hasta una profundidad de unos 2-3 nm desde la superficie del material, aspecto que resulta de gran importancia para la determinación de la composición superficial de catalizadores. Otro factor a tener en cuenta es que serán necesarias condiciones de alto vacío en todo el sistema para evitar la atenuación del haz de electrones como consecuencia de choques inelásticos.

La utilidad de la técnica XPS es el resultado de los desplazamientos químicos observados para diferentes energías de enlace electrónico. Las energías de ligadura de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y, consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a la excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como una variación en la energía de ligadura de todos los electrones de ese átomo en particular. De esta manera, además de los electrones de valencia, las energías de ligadura de los

electrones internos experimentan un desplazamiento característico. Estos desplazamientos resultan inherentes a las especies químicas involucradas, y constituyen la base de la aplicación químico-analítica de la técnica XPS. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS reflejan el aumento en las energías de ligadura a medida que el estado de oxidación se hace más positivo.

La técnica XPS permite identificar las especies superficiales presentes en una muestra, su estado de oxidación y su entorno químico. Debido a que cada átomo tiene un factor de respuesta característico, la señal de XPS se puede utilizar para la determinación de la concentración relativa de especies químicas en superficie [52]. La intensidad (área bajo la curva) de un pico depende de: i) factores instrumentales (flujo de fotones, ángulo de incidencia y salida, área de muestra); ii) recorrido libre medio de los electrones en la muestra ($\lambda = f(E_c)$); iii) sección eficaz del nivel (σ); y iv) número de átomos en la superficie de la muestra (n):

$$I = n \cdot S(\sigma, E_c) \quad \text{(Ecuación 3.11)}$$

donde S es el factor de sensibilidad atómica.

A partir de la expresión anterior se puede obtener la concentración relativa de dos especies:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{I_1}{S_1}}{\frac{I_2}{S_2}} \quad \text{(Ecuación 3.12)}$$

Un equipo convencional de XPS posee una fuente de rayos-X, siendo las de Mg ($h\nu = 1253.6$ eV) y Al ($h\nu = 1486.6$ eV) las más utilizadas. Estas fuentes son bastante monocromáticas y son capaces de excitar electrones de cualquier elemento excepto hidrógeno y helio. Un sistema de lentes electrónicas guía los electrones procedentes de la muestra hacia el analizador de energías. En el analizador los electrones se orientan mediante una diferencia de potencial aplicada sobre unas placas electrostáticas de desviación. Para cada diferencia de potencial aplicado los electrones de una determinada energía cinética pasan a través de la rendija de salida del

analizador y alcanzan el detector. En la práctica, se varía esta diferencia de potencial para hacer el barrido de energía cinética de los electrones. Es necesario unas condiciones de alto vacío en todo el sistema para evitar la atenuación del haz de electrones como consecuencia de choques inelásticos, para lo que se dispone de un sistema de bombas (rotatoria, turbomolecular e iónica) en serie.

Un problema específico del análisis de muestras aislantes es el efecto de carga como resultado de la emisión continua de electrones. Así, la muestra se carga positivamente de manera gradual hasta alcanzar un estado estacionario, en el que la diferencia de potencial permite recuperar los electrones emitidos desde el portamuestras, y por tanto, las energías de ligadura observadas se desplazan a valores más altos. Bajo la hipótesis de que el efecto de carga es homogéneo en toda la muestra y, por tanto, que todos los picos XPS deben estar desplazados un mismo valor, el problema se resuelve típicamente con el uso de un patrón interno. Es habitual tomar como tal la energía de ligadura de los electrones *1s* del carbono adventicio de contaminación (284.6 eV), aunque también se pueden elegir otras referencias [40].

Procedimiento experimental. Los espectros fotoelectrónicos de rayos X se realizaron en un espectrómetro *VG ESCALAB 200R* provisto de una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo, Mg-K α = 1253.6 eV y Al-K α = 1486.6 eV, que opera a 12 kV y 10 mA. Está equipado con un analizador semiesférico y cinco detectores tipo *channeltron*. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue inferior a $5 \cdot 10^{-6}$ Pa. Las muestras, en forma de polvo, se colocaron en un portamuestras cilíndrico de acero inoxidable (8 mm de diámetro y 1 mm de altura) y se compactaron con un disco de teflón a fin de proporcionar una superficie plana y homogénea. Posteriormente, el portamuestras se introdujo en la cámara de pretratamiento donde se llevó a cabo la desgasificación de las muestras. Por último, las muestras se transfirieron a la cámara de análisis. El registro de los espectros se realizó en una ventana de energías de 10-20 eV, acumulando espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido. Las energías de ligadura se refirieron al nivel C *1s* (284,6 eV).

Los picos observados en los espectros se deconvolucionaron en varias componentes, en función de las distintas contribuciones observadas, con una combinación lineal de curvas *lorentzianas* y *gaussianas* en proporciones variables,

mediante el programa informático de tratamiento de espectros *XPSPEAK 4.0*, escogiendo el mejor ajuste por minimización de la función χ^2 . La determinación cuantitativa de la composición atómica superficial (concentración relativa de distintas especies) se obtuvo mediante la aplicación de la Ecuación 3.12, conocidos los factores de sensibilidad atómica [51].

3.3.6. Análisis térmico

3.3.6.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Fundamento teórico. El análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric Analysis*, TGA) es una técnica en la que el peso de una muestra se mide continuamente mientras se somete a un programa controlado de temperatura en una atmósfera determinada [53, 54]. Este análisis suministra información acerca de la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, así como de los intermedios y la composición del residuo que queda al final del proceso [55]. La representación gráfica del peso, normalmente en términos porcentuales, frente a la temperatura da lugar al perfil TG o curva TGA. Los perfiles DTG (*Derivative Thermogravimetric Analysis*) son la representación de la derivada del peso respecto a la temperatura frente a la temperatura, y presentan una serie de picos que corresponden con los puntos de inflexión del TG. Se obtiene así información sobre la temperatura donde la velocidad de pérdida másica es máxima, y se consigue la separación de procesos de pérdida de masa que aparecen superpuestos en el perfil TG.

La instrumentación utilizada en termogravimetría se denomina termobalanza. Consiste básicamente en cinco elementos: balanza de precisión, horno calefactor controlado por un programador, sensor de temperatura (termopar), sistema de admisión de gases y sistema de adquisición de datos. Las condiciones requeridas para la balanza son las análogas a cualquier balanza analítica: exactitud, sensibilidad y reproducibilidad. El horno tiene que acomodar el portamuestras y asegurar velocidades de calentamiento lineal en un amplio intervalo de temperaturas. Para la medida de la temperatura se utiliza un termopar de cromel-alumel (tipo K), que está protegido con revestimiento.

Procedimiento experimental. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo comercial *Mettler Toledo TGA/SDTA 851e*. El equipo dispone de una balanza con diseño de punto nulo que consigue detectar cambios de pesos de hasta 0.1 µg. Dispone de un microhorno cilíndrico que permite alcanzar temperaturas hasta 1100 °C y velocidades de calentamiento de hasta 100 °C/min. La muestra, normalmente 10-20 mg, se introduce en un portamuestras de platino. Los análisis se realizaron en un flujo de 50 mL/min de N₂ y la temperatura se incrementó desde 25 hasta 600 °C con una velocidad de calentamiento lineal de 10 °C/min. Los análisis termogravimétricos (TGA) y sus derivadas (DTG) se emplearon para tener una estimación cuantitativa de la etilendiamina eliminada en los diferentes tratamientos de extracción Soxhlet aplicados a los fotocatalizadores de CdS.

3.3.7. Análisis de las propiedades ópticas

3.3.7.1. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis

Fundamento teórico. La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) es una técnica que permite obtener información acerca de la estructura electrónica de los materiales y sus propiedades ópticas. Se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda del ultravioleta y visible (190-800 nm). En el caso de los catalizadores sólidos, como los estudiados en la presente Tesis Doctoral, la técnica más empleada es la reflectancia difusa [56].

La medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra, como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda. Para la medida de la reflectancia difusa se emplea un dispositivo llamado esfera integradora, consistente en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante, que envía la luz reflejada por la muestra al detector [57]. El espectro resultante se obtiene generalmente como tanto por ciento de reflectancia

(%R) frente a la longitud de onda (λ), fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente BaSO₄). Hay que señalar que este espectro no guarda una relación numérica directa entre la intensidad de la banda y la concentración, en contra de lo que habitualmente sucede en espectros de absorción con muestras líquidas. Esto es consecuencia de las distorsiones espectrales debidas a que la longitud de onda efectiva de paso varía constantemente. Este parámetro depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda en particular. La corrección que se aplica para linealizar estos datos es la transformación de *Kubelka-Munk* ($F(R)$) [58], que proporciona una relación para la radiación reflejada en función de las constantes de absorción (k_{ab}) y dispersión (k_s) según la Ecuación 3.13 [59]. El resultado es un espectro en formato similar a los de absorción, que puede correlacionarse con la concentración, siempre que se trate de muestras no diluidas.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2 \cdot R} = \frac{k_{ab}}{k_s} \quad (\text{Ecuación 3.13})$$

siendo R (en tanto por uno) la reflectancia lumínica relativa utilizando un patrón de referencia.

Procedimiento experimental. Para la realización de las medidas de espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis, las muestras, previamente molidas en mortero de ágata, se prensaron sobre un soporte portamuestras y se analizaron en un espectrofotómetro *UV-Vis-NIR Varian Cary 5000 (Agilent Technologies)* de doble haz y doble obturador sincronizados electrónicamente. Las fuentes empleadas son de deuterio (10 W) para medir en el intervalo 200 – 400 nm, y cuarzo halógeno (30 W) para longitudes de onda superiores a 400 nm. Los detectores consisten en un fotomultiplicador y un detector PbS refrigerado para la zona NIR. El estudio de reflectancia difusa se realizó utilizando una esfera integradora para recoger y hacer llegar al detector toda la fracción de luz reflejada por la muestra. Las medidas se realizaron en el intervalo de longitudes de onda entre 200 y 2500 nm, utilizando BaSO₄ como referencia. Los espectros obtenidos en unidades de reflectancia (%R),

posteriormente se transformaron a unidades de absorción representando la función *Kubelka-Munk* ($F(R)$, Ecuación 3.13) frente al valor de longitud de onda (λ) [59].

3.3.7.1.1. Determinación del band gap mediante la representación Tauc

En el estudio de materiales fotocatalíticos una de las propiedades más importantes a considerar es su capacidad de generar portadores de carga y de llevar a cabo procesos de separación y transferencia de los mismos, a partir de la absorción de luz en diferentes rangos del espectro electromagnético. Es por ello que se empleó la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis también para delimitar la región del espectro en la que los materiales son activos desde el punto de vista fotocatalítico, es decir, para determinar la anchura de la banda de energía prohibida o *band gap* (BG (eV)) de los materiales. Esta determinación se realizó a partir de la representación de Tauc [60, 61], que se detalla a continuación.

Conceptualmente, si un fotón incide en la banda de valencia (BV) de un semiconductor y su energía $h\nu$ es igual o mayor al tamaño del BG, entonces un electrón de la BV absorbe dicha energía, se excita y migra a la banda de conducción (BC). Por otro lado, si la energía $h\nu$ es menor al valor del BG, entonces los electrones de la BV no pueden ser excitados a un nivel energético superior puesto que no hay ninguna banda energética que pueda albergarlos, y por tanto, esa luz se refleja. Así la energía mínima de absorción se corresponde con el ancho del BG. Esta energía se calcula a través del borde de absorción de los espectros UV-vis, donde se define el coeficiente de absorción α como:

$$\alpha = -\ln R \quad (\text{Ecuación 3.14})$$

siendo R la reflectancia relativa respecto a la unidad. Este coeficiente viene dado por la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{B \cdot (h\nu - BG)^n}{h\nu} \quad (\text{Ecuación 3.15})$$

donde B es la constante de absorción, $h\nu$ la energía del fotón y n es un índice que toma valores 1/2 o 2 según se trate de una transición directa o indirecta, respectivamente

[62, 63]. De forma simplificada, la diferencia entre las transiciones electrónicas directa e indirecta es que la indirecta es una transición prohibida que va acompañada por una excitación vibracional [62, 64]. El CdS es un semiconductor directo, y por tanto, el índice n toma un valor de 2, dando lugar a espectros con transiciones directas [65-67]. En este sentido, la determinación del *band gap* de los fotocatalizadores de CdS se puede llevar a cabo mediante la representación de $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$ (representación de Tauc) o, dada la proporcionalidad entre α y $F(R)$ (Ecuaciones 3.13 y 3.14), mediante la representación de $(F(R) \cdot h\nu)^2$ frente a $h\nu$. Conociendo que $h\nu$ toma el valor del BG cuando α , y por tanto $F(R)$, es igual a cero, la representación $(F(R) \cdot h\nu)^2$ frente a $h\nu$ da lugar a una recta en el borde de absorción cuyo corte con la línea base, tomando ésta como cero de absorción, corresponde con la energía del *band gap* [68], tal y como se muestra en la Figura 3.12.

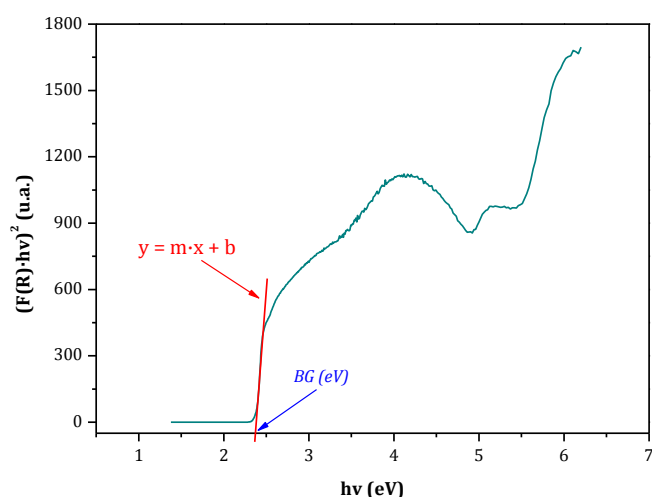


Figura 3.12. Representación Tauc para la determinación del *band gap* de un fotocatalizador de CdS.

Es posible realizar una determinación gráfica del BG de los fotocatalizadores teniendo en cuenta que la línea tangente al punto de máxima pendiente en la curva $(F(R) \cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$ responde a la forma [62, 69]:

$$y = m \cdot x + b \quad \text{(Ecuación 3.16)}$$

donde m es la pendiente de la recta y b la ordenada en el origen.

El BG es el punto donde esta línea corta al eje de abscisas, es decir, donde $y = 0$. Conociéndose los valores de m y b , se puede determinar el valor del BG (variable x) igualando la ecuación a cero:

$$BG = \frac{-b}{m} \quad (\text{Ecuación 3.17})$$

Para conocer con exactitud las coordenadas (X_d, Y_d) del punto en el que la pendiente de la curva $(F(R) \cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$ (Figura 3.12) es máxima, y así conocer la pendiente de la recta tangente a ese punto ($m = Y_d$), es necesario derivar dicha curva, tal y como se muestra en la Figura 3.13.

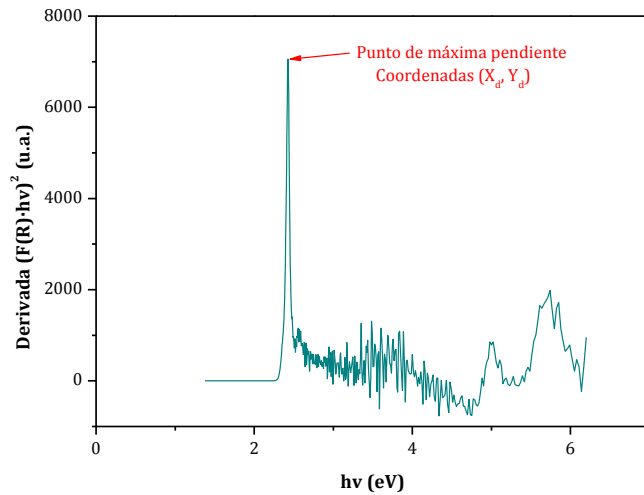


Figura 3.13. Determinación gráfica del punto de máxima pendiente de la curva $(F(R) \cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$.

Una vez determinadas las coordenadas (X_d, Y_d) , en la curva $(F(R) \cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$ (Figura 3.12) se ubica el punto donde la pendiente es máxima, es decir, el valor X_d obtenido en la derivada, y se obtiene el valor de ordenadas correspondiente (Y_0) para ese punto. Teniendo en cuenta las coordenadas (X_d, Y_0) de este punto, la pendiente ($m = Y_d$) y la ecuación de la línea tangente al punto de máxima pendiente ($y = m \cdot x + b$) en la curva $(F(R) \cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$, es posible despejar de la ecuación de la línea tangente el valor de la ordenada en el origen b :

$$b = Y_0 - Y_d \cdot X_d \quad (\text{Ecuación 3.18})$$

Finalmente, aplicando la Ecuación 3.17, la ecuación final para la determinación del BG quedaría:

$$BG = \frac{(Y_d \cdot X_d) - Y_0}{Y_d} \quad (\text{Ecuación 3.19})$$

3.3.7.2. Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

Fundamento teórico. La fotoluminiscencia (*Photoluminescence*, PL) es el fenómeno que consiste en la emisión de luz como resultado de la absorción de fotones. La energía absorbida durante dicho estímulo promueve las transiciones electrónicas a estados energéticos superiores, denominados estados excitados; cuando el electrón cae de un estado excitado a un estado energético inferior se produce la emisión de luz.

En el caso de un semiconductor, los electrones de la banda de valencia, mediante la absorción de fotones con energía igual o superior a la energía de banda prohibida o *band gap* que separa la banda de valencia de la banda de conducción, pueden aumentar su energía llegando a la banda de conducción. Estos electrones pueden volver a la banda de valencia emitiendo un fotón que, de nuevo, tiene que tener tanta energía como la que separa la energía inicial y la final del electrón. En la Figura 3.14 se muestran las etapas del fenómeno de fotoluminiscencia en el diagrama de bandas característico de un semiconductor.

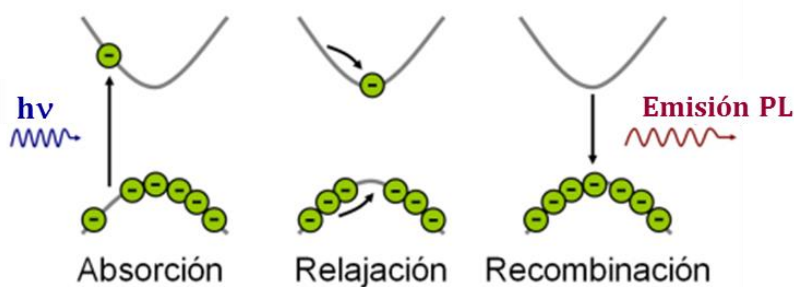


Figura 3.14. Etapas del fenómeno de fotoluminiscencia en un semiconductor.

Para que una transición electrónica ocurra no debe existir una significativa diferencia entre las posiciones de los núcleos de la molécula ni de su entorno [70].

Según la mecánica cuántica las transiciones son posibles si los estados iniciales y finales presentan una disposición nuclear similar y el solapamiento entre las funciones de onda es positivo [71]. Una molécula se excita del estado fundamental al estado excitado de menor energía. En el diagrama de Jablonski [40, 72] se observan los diferentes tipos de transiciones que se producen después de la excitación (Figura 3.15). La relajación al estado fundamental puede producirse a través de procesos no radiativos, relajación vibracional, o mediante la emisión de fotones en forma de fluorescencia o fosforescencia.

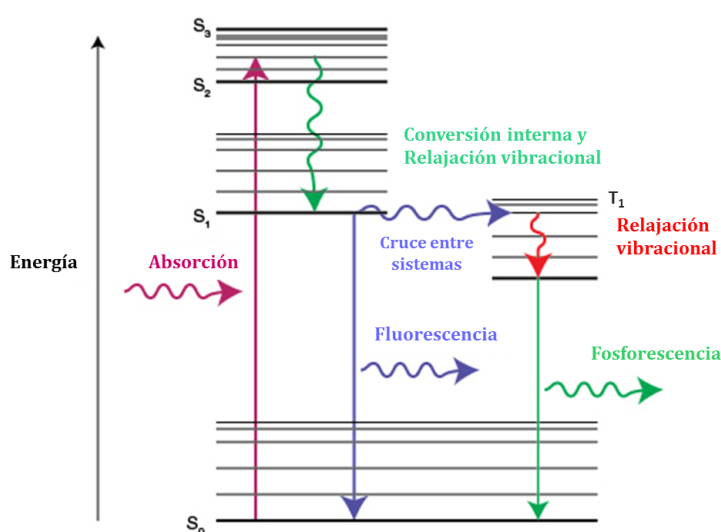


Figura 3.15. Diagrama de energía que muestra la absorción de luz y los procesos implicados en la emisión de luz como fluorescencia y fosforescencia.

La fluorescencia es un proceso mecano-cuántico de espín permitido, que implica un proceso entre estados de la misma multiplicidad, es decir de un singlete a un singlete ($S_0 \rightarrow S_n$) o de un triplete a un triplete ($T_0 \rightarrow T_n$). Estos estados están representados en la Figura 3.15 como S_0 para el nivel fundamental singlete y para el estado excitado S_1 o de mayor energía S_2 , la misma denominación se utiliza para el triplete (T_1). Por el contrario la fosforescencia es un proceso de espín formalmente prohibido, que implica una transición entre estados de diferente multiplicidad ($S \rightarrow T$). La fluorescencia se produce rápidamente, siendo por lo tanto su tiempo de vida corto del orden de 10^{-9} - 10^{-7} s. Mientras que el tiempo de vida medio de la a fosforescencia es

de 10^{-2} s a 16 horas. Por tanto, se considera como sustancia fosforescente aquella que emite luz una vez se ha interrumpido la excitación.

Dado que la fotoluminiscencia comprende procesos de fluorescencia y fosforescencia y se origina en un proceso de absorción/emisión entre diferentes niveles de energía electrónica en el material (Figura 3.15), la intensidad y el tipo de PL dependen del material que se esté estudiando y de la longitud de onda de la fuente de radiación o láser utilizados [73].

Basada en este fundamento, la espectroscopia de fotoluminiscencia es una técnica óptica que se emplea para estudiar los procesos de relajación de cargas y recombinación en los sistemas fotocatalíticos. Los espectros de emisión de PL que se obtienen como resultado de la recombinación de las cargas fotogeneradas en los semiconductores, proporcionan también información estructural sobre la existencia de defectos y vacantes atómicas sobre la superficie de los materiales [14, 74-76].

Procedimiento experimental. Los espectros de emisión de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores de CdS estudiados se adquirieron en un microscopio Raman *Confocal WITech/ALPHA 300 AR*. El equipo consta de un microscopio *Zeiss* con un láser de Nd:YAG con longitud de onda de 532 nm como fuente de excitación y un detector CCD que opera refrigerada por efecto Peltier a -60 °C con 127×1024 píxeles. Los fotones dispersados por la muestra se separaron en un monocromador con una red de difracción de 1800 líneas/mm, analizándose finalmente en el detector. El haz láser es colimado a través de una lente acromática y pasa por un filtro holográfico que elimina la dispersión elástica, y está centrado perpendicularmente a la superficie de la muestra mediante una lente objetivo de 20x con apertura numérica N.A. 0.4.

Cuando una muestra es iluminada por un láser, pueden tener lugar tanto la dispersión Raman como la fotoluminiscencia. El microscopio Raman *Confocal* empleado es adecuado para el análisis de ambos fenómenos. La intensidad de la fotoluminiscencia es diez mil veces superior a la de la señal Raman, de modo que la presencia de fotoluminiscencia en la ventana de medida suele “ahogar” la señal Raman [40]. Normalmente se puede evitar la interferencia no deseada de señal Raman y fluorescencia eligiendo una longitud de onda de láser apropiada. Esto puede desplazar

las bandas Raman lejos de la emisión de pico de la banda de PL, e incluso, puede evitar la generación de PL por completo. Es por ello que para la obtención de los espectros Raman y de fotoluminiscencia de las muestras estudiadas en la presente Tesis Doctoral se empleó un láser con longitud de onda de 532 nm (láser verde).

Las muestras se analizaron en forma de polvo para aumentar la homogeneidad y exposición superficial. Los espectros de fotoluminiscencia se realizaron sobre diferentes puntos de cada muestra para tener la certeza de que las muestras eran homogéneas. Todos los espectros se registraron sin realizar ningún tratamiento previo a las muestras, y con una potencia de láser de 1 mW, un tiempo de exposición de 6 s, 5 acumulaciones y una resolución espectral de 1 cm⁻¹. Posteriormente, los espectros Raman se analizaron empleando el programa *WITec Project 2.08*.

3.4. Medidas de actividad fotocatalítica (MAF)

3.4.1. Descripción del equipo de MAF

Las medidas de actividad fotocatalítica sobre los fotocatalizadores de CdS se realizaron en un sistema de reacción constituido por las siguientes partes:

- Simulador Solar con Lámpara de Arco de Xe Ozone Free de 150 W de LOT Oriel GmbH & CO KG. Incluye tanto radiación UV como visible.
- Reactor cilíndrico cerrado de vidrio Pyrex de 8 cm de diámetro y 250 mL de volumen. Posee una válvula *Septum* que se utiliza para la toma de muestra durante reacción, una llave *Rotulex* para controlar su estanqueidad, y una llave con conector para línea de vacío que se emplea en el proceso de inertización del reactor. El reactor opera a temperatura ambiente y bajo atmósfera de Ar (0.1 bar).
- Agitador magnético IKA Colorsquid, que permite mantener homogénea la suspensión del fotocatalizador y el medio de reacción.
- Controlador-indicador de caudal para Ar de 100 mLN/min de *PID Eng & Tech*. Controla el flujo de Ar que llega al reactor durante el proceso de inertización.

- Jeringa de gases HAMILTON Gastight® 1005 SL 5 mL SYR (22/2"/2) L de 5 mL. Se emplea para la toma de muestra del interior del reactor fotocatalítico y su inyección en el cromatógrafo de gases.
- Cromatógrafo de gases (Gas Chromatograph, GC) modelo Varian Star 3400 CX. El cromatógrafo de gases está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y un tamiz molecular 5A, usando Ar como gas portador. Se utiliza para cuantificar la cantidad de H₂ producido, así como también, para detectar otro tipo de gases presentes en la mezcla como el O₂ y N₂.

Los equipos se ubicaron de modo que el reactor recibiera una radiación constante de flujo vertical simulando el espectro solar en condiciones AM1.5 Directo (+circunsolar). La disposición del sistema de reacción se muestra en la Figura 3.16.

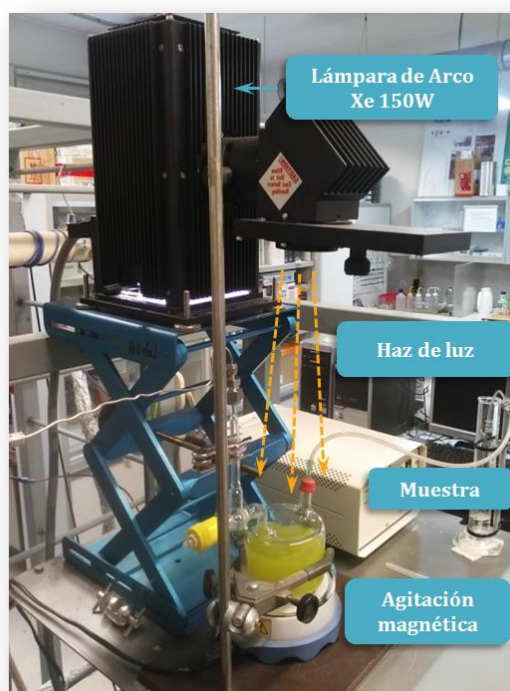


Figura 3.16. Fotografía del sistema de reacción utilizado en la reacción fotocatalítica de producción de H₂ sobre los fotocatalizadores de CdS.

3.4.2. Simulador solar: configuración y ajuste

En la Figura 3.17 se muestran las dimensiones del simulador solar, que posee patas regulables en altura que permiten ajustar el eje óptico en 15 mm. La altura del eje óptico es de 133 mm. El simulador solar dispone de una fuente de alimentación fuertemente regulada modelo *LSN150/2*, que proporciona una corriente constante a la lámpara de arco de Xe.

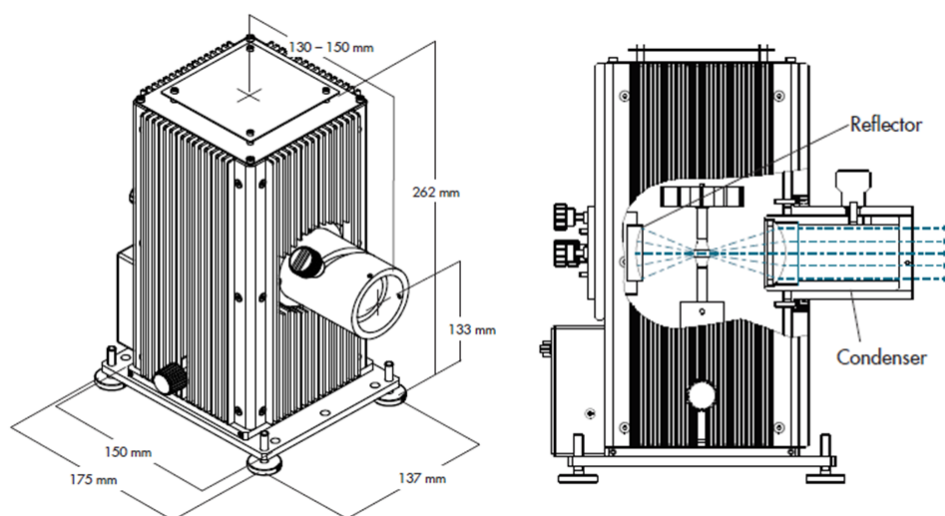


Figura 3.17. Esquema del simulador solar con lámpara de arco de Xe OF 150 W utilizado en la reacción fotocatalítica de producción de H_2 .

Tal y como muestra la Figura 3.17, el simulador solar presenta un condensador de 35 mm de apertura. El condensador está destinado a un haz colimado, pero también se puede colocar para compensar el cambio de longitud focal debido a la dispersión y para producir un haz más divergente o convergente. Si se ajusta correctamente, el simulador solar proporciona un haz colimado de 35 mm que no es uniforme y que casi coincide con la luz solar. Además posee un conjunto reflector que recoge radiación adicional de la fuente, aumentando así la salida hasta un 50 % para este tipo de lámparas. Entre el conjunto reflector y el condensador se encuentra ubicada la lámpara de arco en disposición vertical, que con temperaturas de 6000-6500 °C se acerca a la temperatura del color del sol.

3.4.3. Irradiancia de la lámpara de arco de Xe: medida y control

En la Figura 3.18 se muestran los espectros de las lámparas de tipo arco de la compañía *LOT Oriel GmbH & CO KG*, y entre ellos se marca el correspondiente a la lámpara de arco de Xe *OF* de 150 W empleada en los estudios fotocatalíticos recogidos en la presente Tesis Doctoral.

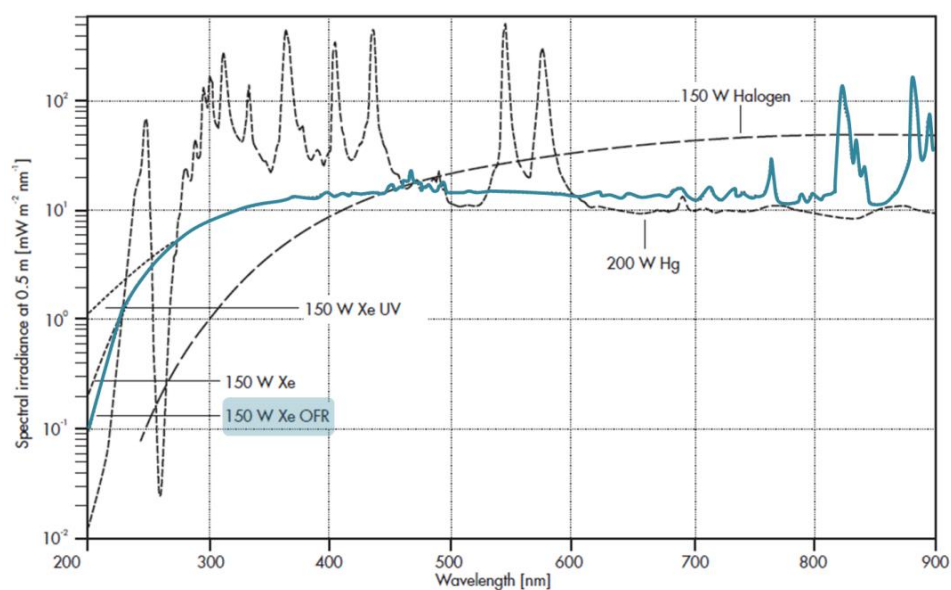


Figura 3.18. Espectros de las lámparas de tipo arco de *LOT Oriel GmbH & CO KG* (suministrados por el fabricante). Marcado el espectro de la lámpara de arco 150 W Xe *OF* empleada en la reacción fotocatalítica de producción de H_2 .

El espectro de irradiancia de referencia recogido en la Figura 3.18 para la lámpara de arco de Xe corresponde a un funcionamiento óptimo de la misma. Para el control de la irradiancia de la lámpara de Xe se empleó un espectroradiómetro portátil *ITL550* de *LOT Oriel GmbH & CO KG* en el intervalo de longitudes de onda de 250-900 nm, controlado por el software *SpectrLight III v. 3.5*. En la Figura 3.19 se muestra el espectro de irradiancia de la lámpara de arco de Xe obtenido con el espectroradiómetro en las mismas condiciones que el espectro de referencia suministrado por el fabricante, es decir, a una distancia focal de 0.5 m.

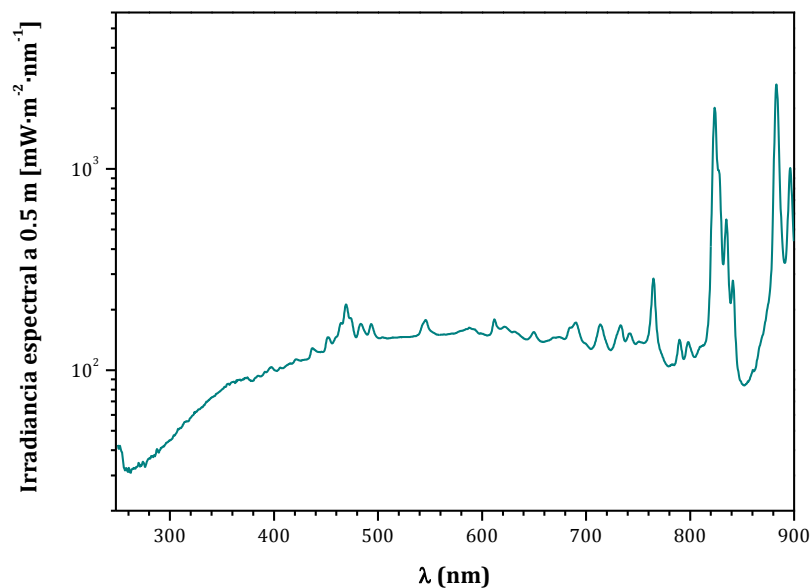


Figura 3.19. Espectro de la lámpara de arco de Xe OF de 150 W a una distancia focal de 0.5 m obtenido con el espectroradiómetro portátil *ITL550* de *LOT Oriel GmbH & CO KG* en el intervalo de longitudes de onda de 250-900 nm.

El espectro registrado en la Figura 3.19 muestra bastante similitud con el suministrado por la casa comercial para la misma distancia focal (Figura 3.18). En la Tabla 3.4 se muestran los valores de irradiancia de las distintas regiones del espectro de la lámpara de arco a una distancia focal de 0.5 m, determinados mediante la integración del espectro de la Figura 3.19.

Tabla 3.4. Irradiancia de las distintas regiones del espectro de la lámpara de arco de Xe OF de 150 W a una distancia focal de 0.5 m obtenido con el espectroradiómetro portátil *ITL550* en el intervalo de longitudes de onda de 250-900 nm.

Región del espectro	Intervalo de λ (nm)	Irradiancia (W·m⁻²)
UV-C	250-280	1.91
UV-B	280-320	3.50
UV-A	320-390	10.34
Visible	380-780	105.47
IR cercano	780-900	85.51
Total	200-900	206.73

En la Figura 3.19, la irradiancia de la lámpara de arco de Xe viene dada para una distancia de separación entre la fuente y el detector del espectroradiómetro de 0.5 m, valor superior al empleado en las medidas de actividad de los fotocatalizadores de CdS empleados en esta Tesis Doctoral. En nuestros estudios, la distancia entre la salida del haz de luz y la parte superior del reactor (distancia focal) es tan solo de 25 cm, justamente la mitad de la distancia empleada por la casa comercial para determinar los espectros de referencia. Atendiendo a la ley de la inversa del cuadrado, según la cual fenómenos ondulatorios como la luz y el sonido cumplen la regla de que su intensidad es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia al centro donde se originan, se puede asumir que la irradiancia determinada a una distancia focal de 25 cm es aproximadamente cuatro veces superior a la determinada a 0.5 m. Por ello, a partir de la Figura 3.19 y la Tabla 3.4, es posible extrapolar la irradiancia de la lámpara de arco de Xe para cada intervalo de λ desde el espectro determinado con distancia focal de 0.5 m a nuestro sistema con distancia focal de 25 cm.

3.4.4. Aproximación del espectro de la lámpara al espectro solar

Con el fin de garantizar una radiación constante, con un espectro similar al solar y con la misma intensidad durante todo el tiempo de reacción, se ajustó el simulador solar y la lámpara de arco de Xe OF de 150 W para que el haz de luz de espectro solar irradiado presentara condiciones similares a las que hay en la tierra en condiciones AM1.5 Directo (+ circunsolar). Es por ello que, la selección de una distancia focal de 25 cm como óptima para realizar las MAF de los fotocatalizadores de CdS en la reacción fotocatalítica de producción de H₂ se realizó atendiendo al criterio de similitud entre el espectro de irradiancia de la lámpara de arco de Xe y el espectro solar en la tierra.

El espectro de la luz solar que llega a la superficie de la tierra depende de las condiciones atmosféricas y varía a lo largo del día y según la localización [77]. El espectro estándar para aplicaciones espaciales se denomina AM0 (ASTM E-490-00) [78] y tiene una potencia integrada de 1366.1 W·m⁻². Para aplicaciones terrestres se definen dos estándares. En primer lugar, el espectro AM1.5 Global, definido en la norma internacional ASTM G-173-03 [79] para unas condiciones atmosféricas específicas y una superficie orientada al sur con una inclinación de 37°, diseñado para dispositivos planos y que presenta una potencia integrada de 1000 W·m⁻² (100 mW·cm⁻²). Y por otro lado, el espectro AM1.5 Directo (+ circunsolar), definido también en la norma ASTM G-173-03 [79], y normalmente empleado en los sistemas de concentradores solares. Este incluye el haz directo del sol más el componente circunsolar en un disco de 2.5° alrededor del sol. El espectro directo (+ circunsolar) tiene una densidad de potencia integrada de 900 W·m⁻² puesto que no incluye la luz difusa causada por la dispersión de la atmósfera [80]. Para generar estos espectros se emplea el programa SMARTS (*Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine*). En la Figura 3.20 se muestran los espectros AM0, AM1.5 Global y AM1.5 Directo + circunsolar.

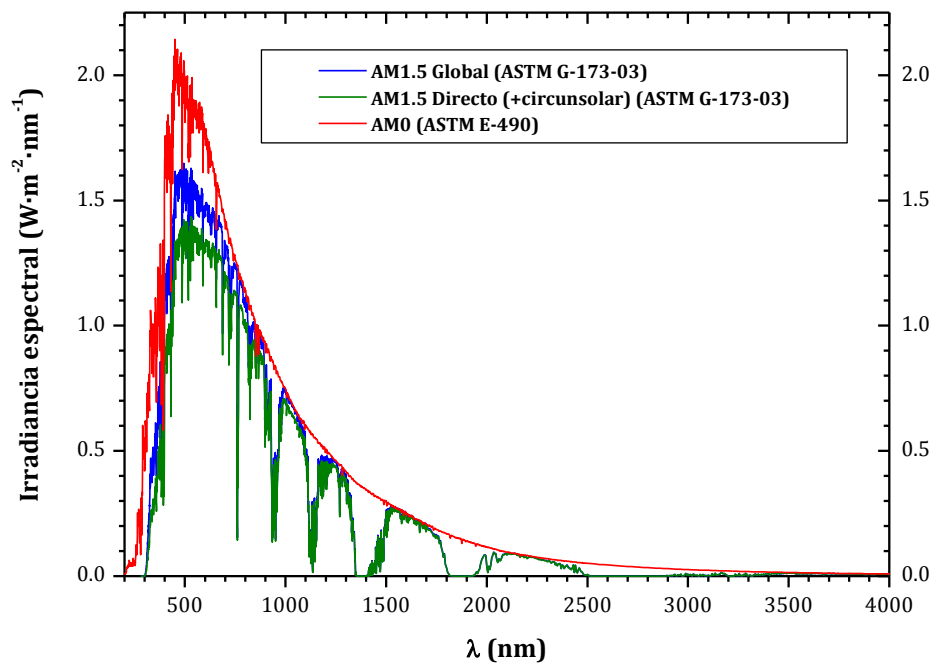


Figura 3.20. Espectros solares estándar según las normas ASTM E-490-00 (AM0) y ASTM G-173-03 (AM1.5 Global y AM1.5 Direct (+ circunsolar)) para su uso espacial y terrestre, respectivamente.

Con el fin de demostrar que la lámpara de arco de Xe *OF* de 150 W a una distancia focal de 25 cm suministra una radiación similar o al menos próxima a la del espectro solar en la tierra se realizó una comparación entre los valores de irradiancia de la lámpara con los del espectro solar en condiciones AM1.5 Directo (+ circunsolar). En la Tabla 3.5 se recogen los valores de irradiancia de la lámpara de arco de Xe a una distancia focal de 25 cm y del espectro solar AM1.5 Directo (+ circunsolar) en el intervalo de 250-900 nm.

Tabla 3.5. Irradiancia de las distintas regiones del espectro de la lámpara de arco de Xe OF de 150 W a una distancia focal de 25 cm y del espectro solar en condiciones AM1.5 Directo (+ circunsolar) en el intervalo de longitudes de onda de 250-900 nm.

Región del espectro	Intervalo de λ (nm)	Irradiancia $d_{focal} = 25$ cm ($W \cdot m^{-2}$)	Irradiancia AM1.5 Directo ($W \cdot m^{-2}$)
UV-C	250-280	15.85	--
UV-B	280-320	34.42	3.89
UV-A	320-390	56.40	26.63
Visible	380-780	432.47	469.43
IR cercano	780-900	192.16	126.21
Total	200-900	731.30	626.16

Al comparar los valores de irradiancia de la lámpara con los valores del espectro solar, se observa que la mayor contribución de ambos espectros es la correspondiente a la región visible y, además, con valores similares entre sí. En regiones como el ultravioleta o el infrarrojo, aunque existe algo más de disparidad, los valores registrados para ambos espectros son cercanos entre sí. Teniendo en cuenta que la región con mayor influencia en la actividad de los fotocatalizadores de CdS es la región visible y ultravioleta (debido a su naturaleza y *Band gap*), es posible determinar que existe una más que correcta aproximación entre el espectro solar en condiciones AM1.5 Directo (+ circunsolar) y el espectro de la lámpara de arco empleada en las MAF de los fotocatalizadores de CdS empleados a lo largo de esta Tesis Doctoral.

3.4.5. Caracterización y ajuste del sistema de reacción

Para asegurar que el reactor fotocatalítico y el programa de detección de gases del cromatógrafo *Varian Star 3400 CX* empleados en la presente Tesis Doctoral se han diseñado y funcionan de forma óptima y segura se sometieron a un estudio de estanqueidad. Durante el estudio de estanqueidad, se inyectó en el reactor

fotocatalítico la cantidad de H₂ que debería producirse en una hora de reacción [81], que tendría que ser del orden de 3.5 μmol/h·g. Inyectada esta cantidad de H₂ en el interior del reactor fotocatalítico, se analizaron los gases del interior del reactor a tiempo cero. Posteriormente, se repitió el análisis transcurridas 1, 3, 6 y 18 horas. En todos los casos el cromatógrafo detectó la misma cantidad de H₂, demostrando con ello condiciones de estanqueidad, ausencia de recombinación con el oxígeno presente en el interior del reactor y/o jeringa, y la correcta sensibilidad del programa del cromatógrafo de gases empleado para este estudio.

3.4.6. Metodología de las medidas de actividad fotocatalítica

3.4.6.1. Carga del reactor fotocatalítico

Para llevar a cabo las medidas de actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores de CdS, se cargaron en el interior del reactor cilíndrico cerrado de vidrio Pyrex 0.05 g de muestra en polvo junto con 150 mL de una disolución de agua ultrapura Milli-Q® con Na₂S en concentración 0.05 M y Na₂SO₃ en concentración 0.02 M como agentes de sacrificio. Para mantener el reactor estanco, se coloca un *septum* desechable que se utiliza para la toma de muestra en el transcurso de la reacción, y se cierra la llave *Rotulex*.

3.4.6.2. Medida y control del espectro de la lámpara de arco

El siguiente paso en la metodología de la MAF es encender el simulador solar y dejan transcurrir 30 minutos para que se establezca el flujo de fotones de la lámpara de arco de Xe OF de 150 W antes de realizar una medida y control del espectro de la misma con el espectroradiómetro portátil *ITL550* en el intervalo de longitudes de onda de 250-900 nm.

3.4.6.3. Inertización del reactor

El reactor cargado se coloca sobre el agitador magnético para homogeneizar la suspensión del fotocatalizador y el medio de reacción. Se abre la llave *Rotulex* del reactor y se conecta éste mediante la llave con conector para línea de vacío a la

conducción que suministra Ar para el proceso de inertización. Para mantener la presión en el interior del reactor constante (0.1 bar), en la conexión *septum* se pincha una aguja de jeringa conectada a un tubo flexible que se introduce en una probeta con nivel constante de agua (10 mL). Este sistema permite que los gases del interior del reactor sean desplazados por el Ar. Para comenzar el periodo de inertización, se acciona el controlador-indicador de caudal de Ar a un caudal de 50 mLN/min. La inertización con Ar se mantiene durante 90 minutos, periodo tras el cual se aísla de nuevo el reactor mediante la desconexión de la línea de Ar y el cierre de la llave *Rotulex*.

3.4.6.4. Medida de la actividad fotocatalítica

Tras la inertización, se toma la primera muestra del interior del reactor ($t = 0$) con la jeringa de gases *HAMILTON Gastight® 1005 SL 5 mL*. Para la toma de muestra es necesario tomar previamente 1 mL de Ar, que es el gas portador, de una conexión de Ar habilitada para ello; y a continuación, extraer por la conexión *septum* del reactor 0.5 mL de los gases del interior del reactor. La mezcla de gases (1.5 mL) se inyecta en el cromatógrafo de gases para su análisis. Una vez tomada la primera muestra, se colocan el reactor y el simulador solar en su posición, de forma que el reactor reciba una radiación constante de flujo vertical, tal y como muestra la Figura 3.16. En este momento se da por iniciada la MAF. Durante toda la reacción se mantiene la agitación magnética activada para mantener homogéneo el medio de reacción y el fotocatalizador disperso en el mismo, evitando su deposición en el fondo del reactor. La toma de muestra del interior del reactor se repite de forma periódica cada hora durante un tiempo total de reacción de 5 horas. Cada una de las muestras tomadas se inyecta en el GC para su análisis.

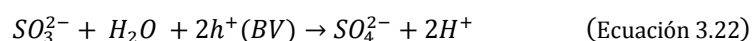
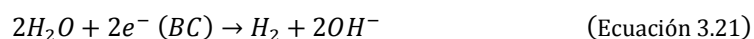
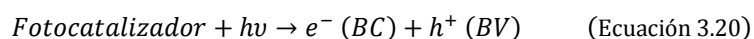
3.4.6.5. Análisis de los resultados

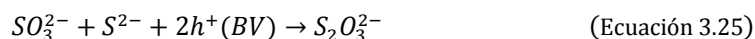
El análisis y cuantificación del H_2 producido, así como de otro tipo de gases presentes en el interior del reactor como el O_2 y N_2 , se llevó a cabo mediante cromatografía de gases, empleando un GC modelo *Varian Star 3400 CX* equipado con un TCD y tamiz molecular 5A, con Ar como gas portador. La evolución de H_2 se

determinó mediante la representación de la cantidad de H₂ producido (μmol) frente al tiempo de irradiación (h). Los resultados de fotoactividad se representaron en términos de producción de H₂ (μmol·h⁻¹) durante el tiempo total de irradiación (5 h).

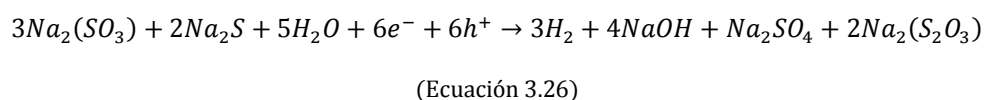
3.4.7. Mecanismo de la producción fotocatalítica de H₂

Es conocido que los fotocatalizadores de CdS son inestables en la reacción de oxidación de H₂O bajo luz visible debido a que los iones S²⁻ del CdS son más susceptibles a la oxidación que la propia molécula de H₂O, causando así la fotocorrosión de los fotocatalizadores [82, 83]. Sin embargo, esta fotocorrosión del CdS puede prevenirse mediante el uso de agentes de sacrificio (captadores de h⁺), tales como moléculas orgánicas como metanol, etanol, ácido ascórbico o trietanolamina, o sales inorgánicas como sulfuro sódico, sulfito sódico y polisulfuros [83-86]. La correcta elección del agente de sacrificio no solo protege al sistema catalítico de la fotocorrosión y mejora su estabilidad general, sino que también mejora la eficiencia de generación de H₂ [83, 87]. En este trabajo, las medidas de actividad fotocatalítica se realizaron empleando como medio de reacción una disolución 0.05 M Na₂S y 0.02 M Na₂SO₃. Para corroborar la ausencia de fotocorrosión del CdS en las MAF, se han analizado por XPS algunas muestras de CdS antes y después de las medidas de actividad. En ninguna de las muestras analizadas tras la MAF se observaron evidencias de fotocorrosión, puesto que la presencia de un exceso de iones S²⁻/SO₃²⁻ en la disolución de reacción estabiliza la superficie de los fotocatalizadores. Empleando en las MAF esta disolución mezcla de agentes de sacrificio, la reacción fotocatalítica tiene lugar de acuerdo al mecanismo propuesto por Reber y Meier [88] para la producción fotocatalítica de H₂ a partir de disoluciones que contienen una mezcla de S²⁻ y SO₃²⁻:





siendo la reacción global:



3.5. Bibliografía

- [1] Zhu Y, Mei T, Wang Y, Qian Y, Formation and morphology control of nanoparticles via solution routes in an autoclave, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 11457-11463.
- [2] Demazeau G, Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 2104-2114.
- [3] Demazeau G, Solvothermal processes: new trends in materials chemistry, *Journal of Physics: Conference Series*, 121 (2008) 082003.
- [4] Demazeau G, Solvothermal and hydrothermal processes: the main physico-chemical factors involved and new trends, *Research on Chemical Intermediates*, 37 (2011) 107-123.
- [5] Demazeau G, Largeteau A, Darracq S, Review: New Trends in Solvothermal Crystal Growth at the Macro- and Nanoscale, *Zeitschrift fur Naturforschung B*, 65 2010, 1007.
- [6] Vaquero F, G. Fierro J, Navarro Yerga R, From Nanorods to Nanowires of CdS Synthesized by a Solvothermal Method: Influence of the Morphology on the Photoactivity for Hydrogen Evolution from Water, *Molecules*, 21 (2016) 401.
- [7] Vaquero F, Navarro RM, Fierro JLG, Evolution of the nanostructure of CdS using solvothermal synthesis at different temperature and its influence on the photoactivity for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 11558-11567.
- [8] Vaquero F, Navarro RM, Fierro JLG, Influence of the solvent on the structure, morphology and performance for H₂ evolution of CdS photocatalysts prepared by solvothermal method, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017) 753-767.
- [9] Guifu Z, Hui L, Yuanguang Z, Kan X, Yitai Q, Solvothermal/hydrothermal route to semiconductor nanowires, *Nanotechnology*, 17 (2006) S313.

- [10] Dalvand P, Mohammadi MR, Controlling morphology and structure of nanocrystalline cadmium sulfide (CdS) by tailoring solvothermal processing parameters, *J Nanopart Res*, 13 (2011) 3011-3018.
- [11] Jang JS, Joshi UA, Lee JS, Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires for Photocatalytic Hydrogen and Electricity Production, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13280-13287.
- [12] Li Y, Huang F, Zhang Q, Gu Z, Solvothermal synthesis of nanocrystalline cadmium sulfide, *Journal of Materials Science*, 35 (2000) 5933-5937.
- [13] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S, Characterization of cadmium sulfide nanorods prepared by the solvothermal process, *Materials Letters*, 63 (2009) 1562-1565.
- [14] Ren B, Cao M, Zhang Q, Huang J, Zhao Z, Jin X, Li C, Shen Y, Wang L, Controllable synthesis of CdS nanowire by a facile solvothermal method and its temperature dependent photoluminescent property, *Journal of Alloys and Compounds*, 659 (2016) 74-81.
- [15] Wang X, Feng Z, Fan D, Fan F, Li C, Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanostructures via a Solvothermal Method, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 5312-5318.
- [16] Yang J, Zeng J-H, Yu S-H, Yang L, Zhou G-e, Qian Y-t, Formation Process of CdS Nanorods via Solvothermal Route, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 3259-3263.
- [17] Zhang YC, Wang GY, Hu XY, Solvothermal synthesis of hexagonal CdS nanostructures from a single-source molecular precursor, *Journal of Alloys and Compounds*, 437 (2007) 47-52.
- [18] Bao C, Zhu G, Yang J, Liu M, Zhang R, Shen X, Small molecular amine mediated synthesis of hydrophilic CdS nanorods and their photoelectrochemical water splitting performance, *Dalton Transactions*, 44 (2015) 1465-1472.
- [19] Yu J, Yu Y, Zhou P, Xiao W, Cheng B, Morphology-dependent photocatalytic H₂-production activity of CdS, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157 (2014) 184-191.
- [20] Shen Q, Xue J, Mi A, Jia H, Liu X, Xu B, The study on properties of CdS photocatalyst with different ratios of zinc-blende and wurtzite structure, *RSC Advances*, 3 (2013) 20930-20935.
- [21] Jin J, Yu J, Liu G, Wong PK, Single crystal CdS nanowires with high visible-light photocatalytic H₂-production performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 10927-10934.
- [22] Zhang B, Yao W, Huang C, Xu Q, Wu Q, Shape effects of CdS photocatalysts on hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 7224-7231.
- [23] Fernández-Ruiz R, TXRF Spectrometry as a Powerful Tool for the Study of Metallic Traces in Biological Systems, *Development in Analytical Chemistry*, 1 (2014) 1-14.
- [24] Fernandez-Ruiz R, Capmany J, Determination of the rare-earth[*ratio*]Nb mass ratio in doped LiNbO₃ by the TXRF technique, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16 (2001) 867-869.

- [25] Prange A, Total reflection X-ray spectrometry: method and applications, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 44 (1989) 437-452.
- [26] Fernandez-Ruiz R, Ocon P, Montiel M, First approximation to the analysis of Ru and Se in carbon nanoparticles as a new voltaic pile system by TXRF, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24 (2009) 785-791.
- [27] Thommes M, Kaneko K, Neimark Alexander V, Olivier James P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing Kenneth SW, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *pac*, 87 (2015) 1051-1069.
- [28] Brunauer S, Emmett PH, Teller E, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [29] Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62 (1940) 1723-1732.
- [30] Sing K, Everett D, Haul R, Moscou L, Pierotti R, Rouquerol J, Siemieniewska T, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *pac*, 57 (1985) 603-619.
- [31] Thomson W, LX. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid, *Philosophical Magazine Series 4*, 42 (1871) 448-452.
- [32] Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [33] Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K, *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [34] Jenkins R, Snyder R, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley & Sons, 2012.
- [35] Suryanarayana C, Norton MG, *X-ray diffraction: a practical approach*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [36] Perego G, Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques, *Catalysis Today*, 41 (1998) 251-259.
- [37] Warren B, *X-Ray Diffraction*, Courier Corporation, 2012.
- [38] Ferraro JR, *Introductory raman spectroscopy*, Academic press, 2003.
- [39] Butler HJ, Ashton L, Bird B, Cinque G, Curtis K, Dorney J, Esmonde-White K, Fullwood NJ, Gardner B, Martin-Hirsch PL, Walsh MJ, McAinsh MR, Stone N, Martin FL, Using Raman spectroscopy to characterize biological materials, *Nat. Protocols*, 11 (2016) 664-687.
- [40] Faraldos M, Goberna C, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2002.
- [41] Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR, *Principles of instrumental analysis*, Thomson Brooks/Cole, 2007.

- [42] Thomas JM, Gai PL, Electron Microscopy and the Materials Chemistry of Solid Catalysts, in: Advances in Catalysis, Academic Press, 2004, 171-227.
- [43] Postek MT, Howard KS, Johnson AH, McMichael KL, Scanning Electron Microscopy: A Student's Handbook. Ladd Research Industries, Inc, Burlington, VT, (1980).
- [44] Williams DB, Carter CB, Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, (2009).
- [45] Colthup N, Daly L, Wiberley S, Introduction To Infrared And Raman Spectroscopy 1990, Chapter, 9 289-325.
- [46] Nakamoto K, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and applications in inorganic chemistry, Wiley, 2009.
- [47] Gauglitz G, Vo-Dinh T, Handbook of Spectroscopy, Wiley, 2006.
- [48] Che M, Védrine JC, Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: from structure to surface reactivity, John Wiley & Sons, 2012.
- [49] Leng Y, Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods, John Wiley & Sons, 2009.
- [50] Imelik B, Vedrine JC, Catalyst characterization: physical techniques for solid materials, Springer Science & Business Media, 2013.
- [51] Moulder JF, Chastain J, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [52] Wagner C, Davis L, Zeller M, Taylor J, Raymond R, Gale L, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, Surface and Interface Analysis, 3 (1981) 211-225.
- [53] Haines PJ, Thermogravimetry, in: Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems, Springer Netherlands, Dordrecht, 1995, 22-62.
- [54] Keatch CJ, Dollimore D, An introduction to thermogravimetry, Heyden, 1975.
- [55] Wendlandt W, Thermal Analysis, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, (1986).
- [56] Workman Jr J, Spectroscopy of Solids, in: Applied Spectroscopy, Academic Press, San Diego, 1998, 225-246.
- [57] Springsteen ART, Reflectance spectroscopy: an overview of classification and techniques, in: Applied Spectroscopy, Academic Press, San Diego, 1998, 193-224.
- [58] Kubelka PaM, F, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, Z. Tech. Phys, 12 (1931) 593.
- [59] Murphy A, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91 (2007) 1326-1337.

- [60] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *physica status solidi (b)*, 15 (1966) 627-637.
- [61] Viezbicke BD, Patel S, Davis BE, Birnie DP, Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, *physica status solidi (b)*, 252 (2015) 1700-1710.
- [62] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R, Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor?, *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 16646-16654.
- [63] Khot KV, Mali SS, Pawar NB, Kharade RR, Mane RM, Kondalkar VV, Patil PB, Patil PS, Hong CK, Kim JH, Development of nanocoral-like Cd (SSe) thin films using an arrested precipitation technique and their application, *New Journal of Chemistry*, 38 (2014) 5964-5974.
- [64] Reddy KM, Manorama SV, Reddy AR, Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 78 (2003) 239-245.
- [65] Majumder FA, Swoboda HE, Kempf K, Klingshirn C, Electron-hole plasma expansion in the direct-band-gap semiconductors CdS and CdSe, *Physical Review B*, 32 (1985) 2407-2418.
- [66] Rosi F, Grazia C, Gabrieli F, Romani A, Paolantoni M, Vivani R, Brunetti BG, Colomban P, Miliani C, UV-Vis-NIR and micro Raman spectroscopies for the non destructive identification of Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions in cadmium yellow pigments, *Microchemical Journal*, 124 (2016) 856-867.
- [67] Navarro RM, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Álvarez-Galván MC, Fierro JLG, Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development, in: Hugo IdL, Benito Serrano R (Eds.) *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 2009, 111-143.
- [68] Fresno F, Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de TiO₂ nanocrystalino dopado con Sn, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
- [69] Tsunekawa S, Fukuda T, Kasuya A, Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 1318-1321.
- [70] McNaught AD, Wilkinson A, IUPAC Compendium of chemical terminology (*The "Gold Book"*), Blackwell Science Oxford, 2014.
- [71] Turro NJ, Ramamurthy V, Scaiano JC, *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, Wiley Online Library, 2012.
- [72] Lichtman JW, Conchello J-A, Fluorescence microscopy, *Nat Meth*, 2 (2005) 910-919.
- [73] Lackowicz J, *Principle of Fluorescence Spectroscopy*, 2006, Springer Science and Business Media, LLC, New York. ISBN, 13 978-970.
- [74] Zhang Z, Yates Jr JT, Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 5520-5551.

- [75] Liqiang J, Yichun Q, Baiqi W, Shudan L, Baojiang J, Libin Y, Wei F, Honggang F, Jiazhong S, Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 1773-1787.
- [76] Wang H, Chen W, Zhang J, Huang C, Mao L, Nickel nanoparticles modified CdS – A potential photocatalyst for hydrogen production through water splitting under visible light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 340-345.
- [77] Keith E. Holbert DS, Solar Energy Calculations, in: *Handbook of Renewable Energy Technology*, World Scientific, 2012, 189-204.
- [78] ASTM E490-00a (2014), Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org.
- [79] ASTM G173-03 (2012), Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org.
- [80] Beeby S, White N, *Energy harvesting for autonomous systems*, Artech House, 2010.
- [81] Ye J, Zou Z, Arakawa H, Oshikiri M, Shimoda M, Matsushita A, Shishido T, Correlation of crystal and electronic structures with photophysical properties of water splitting photocatalysts InMO₄ (M= V⁵⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148 (2002) 79-83.
- [82] Yu J, Yu Y, Cheng B, Enhanced visible-light photocatalytic H₂-production performance of multi-armed CdS nanorods, *RSC Advances*, 2 (2012) 11829-11835.
- [83] Vaneski A, Schneider J, Susha AS, Rogach AL, Colloidal hybrid heterostructures based on II–VI semiconductor nanocrystals for photocatalytic hydrogen generation, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 19 (2014) 52-61.
- [84] Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS, Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 6503-6570.
- [85] Ran J, Yu J, Jaroniec M, Ni(OH)₂ modified CdS nanorods for highly efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ generation, *Green Chemistry*, 13 (2011) 2708-2713.
- [86] Bao N, Shen L, Takata T, Domen K, Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light, *Chemistry of Materials*, 20 (2007) 110-117.
- [87] Berr MJ, Wagner P, Fischbach S, Vaneski A, Schneider J, Susha AS, Rogach AL, Jäckel F, Feldmann J, Hole scavenger redox potentials determine quantum efficiency and stability of Pt-decorated CdS nanorods for photocatalytic hydrogen generation, *Applied Physics Letters*, 100 (2012) 223903.

[88] Reber JF, Meier K, Photochemical production of hydrogen with zinc sulfide suspensions, *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 5903-5913.

Capítulo 4

Efecto de la temperatura, relación agua/tiourea y eliminación del disolvente residual en las características y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica

Capítulo 4

Efecto de la temperatura, relación agua/tiourea y eliminación del disolvente residual en las características y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica

4.1. Introducción	179 -
4.2. Efecto de la temperatura y de la relación molar agua/tiourea sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS	183 -
4.2.1. Experimental.....	183 -
4.2.1.1. Preparación de CdS.....	183 -
4.2.2. Resultados	184 -
4.2.2.1. Caracterización fisicoquímica.....	184 -
4.2.2.2. Actividad fotocatalítica.....	200 -
4.2.3. Discusión.....	202 -
4.3. Eliminación de la etilendiamina residual de la superficie del CdS y su efecto sobre la estructura, morfología y fotoactividad	210 -
4.3.1. Experimental.....	210 -
4.3.1.1. Preparación de CdS y eliminación de etilendiamina.....	210 -
4.3.2. Resultados	211 -
4.3.2.1. Caracterización fisicoquímica.....	211 -
4.3.2.2. Actividad fotocatalítica.....	237 -
4.3.3. Discusión.....	238 -
4.4. Conclusiones	246 -
4.5. Bibliografía	249 -

4

Efecto de la temperatura, relación agua/tiourea y eliminación del disolvente residual en las características y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica

4.1. Introducción

En los últimos años, la obtención de CdS nanoestructurado ha despertado un gran interés académico y aplicado debido a sus propiedades como fotocatalizador. Se ha demostrado que la actividad fotocatalítica de los nanomateriales está notablemente influenciada por su morfología, estructura de las fases, el tamaño de sus cristales, su área superficial específica y el desarrollo de su porosidad [1-4]. Estas características determinan la estructura de bandas, la capacidad de absorción de luz, la separación y transporte de los pares electrón/hueco fotogenerados y las reacciones que tienen lugar en la superficie del fotocatalizador [5, 6]. Por ello, para obtener una buena eficiencia en la reacción de transformación de energía solar en hidrógeno, el CdS ha de presentar una elevada cristalinidad en fase hexagonal, una morfología nanocontrolada, una distancia de difusión interior-superficie mínima para los pares electrón/hueco fotogenerados y una elevada área superficial. Teniendo en cuenta los

efectos de estos factores sobre la fotoactividad, se han hecho muchos esfuerzos en la síntesis de CdS para lograr su control a escala nanométrica [7-9]. En particular, las nanoestructuras unidimensionales (1D) de CdS, como son nanobarras (*nanorods*) [10, 11], nanohilos (*nanowires*) [12, 13] o nanofibras (*nanofibers*) [14], han recibido considerable atención debido a que este tipo de estructuras 1D pueden facilitar los procesos de confinamiento y transferencia de electrones.

Entre los diferentes métodos de síntesis estudiados para la obtención de CdS nanoestructurado (descomposición térmica [15], depósito químico en fase vapor [16], depósito por baño químico [17], microemulsión ultrasónica [18], electroquímico [19], método asistido vapor-líquido-sólido [20], hidrotérmico [21], solvotérmico [22], etc...) destaca el método solvotérmico por su simplicidad y facilidad para obtener nanoestructuras de CdS de alta cristalinidad y morfología controlada a baja temperatura y tiempos cortos de síntesis [23, 24]. Son numerosos los estudios [25-34] que demuestran que las variables de la síntesis solvotérmica (temperatura, tiempo, naturaleza y concentración de los precursores, disolvente...), tienen una gran influencia en la estructura y morfología de los nanocristales de CdS, y en consecuencia en su actividad fotocatalítica. De esta forma, mediante el control de estas variables se puede llegar a modificar el crecimiento y la forma de las nanoestructuras de CdS. Jang et al. [12] estudiaron la influencia de las variables temperatura y tiempo en la síntesis solvotérmica de nanohilos de CdS, observando que la actividad fotocatalítica de producción de hidrógeno de los nanohilos de CdS estaba íntimamente relacionada con la cristalinidad de las muestras. Otros estudios [35-37] han demostrado cómo la modificación de las variables de la síntesis solvotérmica de CdS conduce a la obtención de diferentes nanomorfologías como nanofibras, nanohilos, nanoflores, nanoárboles, estructuras 3D ramificadas, microesferas, etc....De particular interés son las nanoestructuras tipo *quantum dots* de dimensión cero (0D) y las nanoestructuras unidimensionales (1D) de CdS tales como nanobarras, nanohilos y nanofibras. Estas nanoestructuras tienen varias características que mejoran su fotoactividad respecto al CdS no nanoestructurado como son una elevada relación superficie-volumen y efectos de confinamiento cuántico que dan lugar a una baja velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados [38-41]. Las nanoestructuras de CdS exhiben además un fuerte efecto de confinamiento cuántico (*strong quantum confinement*

effect, SQE) cuando presentan un diámetro inferior al radio de Bohr del excitón del CdS (2.5 nm) [42]. Debido al confinamiento cuántico, el control del tamaño de la partícula por debajo del radio de Bohr tiene un efecto drástico sobre la densidad de estados electrónicos y por ello, sobre la respuesta óptica de los fotocatalizadores.

El método solvotérmico permite la síntesis de nanoestructuras 1D de CdS con morfología de nanohilos, nanobarras o nanofibras empleando como disolvente etilendiamina (EDA) u otras aminas [11, 12, 27, 31, 32, 37, 43]. Li et al. [21] obtuvieron nanobarras de CdS usando etilendiamina como disolvente. Lang et al. [33] estudiaron la síntesis solvotérmica de nanoestructuras de CdS empleando diferentes relaciones volumétricas de una mezcla de disolventes (etilendiamina + etilenglicol) y observaron el efecto sinérgico de la fase cristalina y la nanomorfología en la mejora de actividad en la producción fotocatalítica de H₂ bajo luz visible.

De acuerdo a diversos estudios en bibliografía [11, 12, 21, 44], el aumento de la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras 1D de CdS está íntimamente relacionada con su elevada cristalinidad, relación de aspecto (longitud/anchura) y área superficial. Además de esto, Li et al. [21] señalaron que la actividad de las nanobarras de CdS aumentó con el incremento de la longitud de las nanobarras, concluyendo que existe un valor óptimo de la relación de aspecto de las nanobarras de CdS que hace que la actividad sea máxima. También Yu et al. [11] determinaron que la elevada fotoactividad de los nanohilos de CdS puede estar asociada a un balance entre el grado de cristalización y el área superficial específica de estas nanoestructuras.

Teniendo en cuenta el notable efecto de las distintas variables de la síntesis solvotérmica sobre las propiedades fisicoquímicas de las nanoestructuras de CdS obtenidas, el principal objetivo de este capítulo es determinar el efecto de variables clave en la síntesis, como son la temperatura y la generación de iones sulfuro (por hidrólisis de tiourea), sobre la morfología, la estructura y las propiedades ópticas de los fotocatalizadores de CdS, así como en su fotoactividad para la producción de H₂.

Una de las características asociadas al método solvotérmico usando etilendiamina (EDA) como disolvente y agente director de la estructura es la presencia de cierta cantidad de EDA residual unida a átomos superficiales de Cd en las nanoestructuras de CdS (Figura 4.1) [30, 44-46].

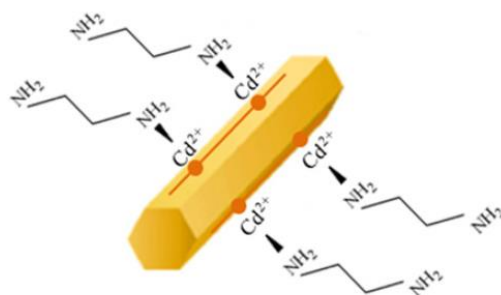


Figura 4.1. Representación esquemática de una nanobarra de CdS con moléculas de etilendiamina adsorbidas en su superficie. Adaptada de [45].

Recientemente, Hernández-Gordillo *et al* [47] investigaron el efecto de la capa residual de EDA sobre la superficie de nanofibras de CdS preparadas por el método de precipitación con una mezcla de disolventes constituida por etilendiamina (60 %), H₂O (10 %) y otro disolvente orgánico (30 %; tetrahidrofurano, acetonitrilo o *n*-butanol). Estos autores observaron que existe una correlación directa entre la cantidad de EDA adsorbida en la superficie de las nanofibras y la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno. A pesar de ser frecuente la alusión a este recubrimiento orgánico de las nanoestructuras de CdS preparadas con EDA como disolvente, no se ha realizado ningún estudio sistemático de la eliminación total o parcial de esta capa de disolvente residual. Por tanto, este capítulo también tiene como objetivo estudiar el efecto del depósito superficial de EDA y las posibles vías para su eliminación sobre la fotoactividad de las nanoestructuras de CdS obtenidas por síntesis solvotérmica.

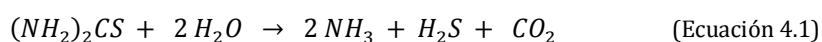
4.2. Efecto de la temperatura y de la relación molar agua/tiourea sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS

4.2.1. Experimental

4.2.1.1. Preparación de CdS

Con el fin de investigar la influencia de la temperatura solvotérmica sobre la estructura, morfología, características superficiales y fotoactividad de diferentes nanoestructuras de CdS se preparó una primera serie de 3 muestras siguiendo el procedimiento detallado en el apartado 3.2.1 (Capítulo 3) de la presente memoria. Las muestras se prepararon con nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como sal de Cd, tiourea como fuente de S, una relación molar Cd/tiourea de 1:3, una relación molar de agua/tiourea igual a 2.0, una concentración inicial de sal de Cd de 0.010 M y etilendiamina como disolvente. El tiempo de tiempo de síntesis se mantuvo en 12 h y la temperatura se varió entre 120 y 190 °C. Los valores de estas variables se fijaron de acuerdo a los estudios de optimización previos publicados en bibliografía [12, 31, 33, 46-50].

El grado de hidrólisis de la tiourea determina la disponibilidad de iones sulfuro en el medio para la formación del CdS (Ecuación 4.1). Con la finalidad de estudiar el efecto de la concentración de los iones sulfuro generados por hidrólisis de la tiourea en la estructura, morfología y fotoactividad de los fotocatalizadores de CdS, se preparó una segunda serie de tres muestras siguiendo el procedimiento explicado en detalle en el apartado 3.2.1 (Capítulo 3). Esta segunda serie se preparó usando los mismos valores de las variables que los usados en la síntesis de la primera serie de muestras, una temperatura solvotérmica de 120 °C y diferentes relaciones molares de agua/tiourea: 1.3, 2.0 y 3.0.



En la Tabla 4.1 se recogen las condiciones de preparación de los fotocatalizadores estudiados en este apartado, así como la nomenclatura empleada para definirlos a lo largo de la presente Memoria.

Tabla 4.1. Nomenclatura y condiciones de síntesis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente temperatura de síntesis y relación molar agua/tiourea.

Nomenclatura	Relación molar H₂O/Tiourea	Temperatura (°C)
NTEA-120	2.0	120
NTEA-150	2.0	150
NTEA-190	2.0	190
NTEA-1.3	1.3	120
NTEA-2.0	2.0	120
NTEA-3.0	3.0	120

4.2.2. Resultados

4.2.2.1. Caracterización fisicoquímica

4.2.2.1.1. Análisis químico y textural

El análisis químico superficial por TXRF reveló la existencia de Cd y S en todos los fotocatalizadores preparados (Tabla 4.2). Todas las muestras de CdS sintetizadas, excepto los fotocatalizadores NTEA-150 y NTEA-3.0, mostraron una composición y coordinación superficial Cd/S similar. En todos los fotocatalizadores de las series la relación atómica superficial Cd/S es próxima a 0.85 excepto para las muestras NTEA-150 y NTEA-3.0, en las que esta relación aumenta hasta valores próximos a 0.90.

Tabla 4.2. Composición superficial (porcentaje atómico determinado por TXRF) y área superficial específica (por adsorción de N₂) de los fotocatalizadores de CdS sintetizados mediante el método solvotérmico a diferente temperatura y relación molar agua/tiourea.

	Composición superficial		BET (m ² /g)
	Cd (%)	S (%)	
NTEA-120	46.1	53.9	75.5
NTEA-150	48.2	51.8	49.7
NTEA-190	46.7	53.3	25.7
NTEA-1.3	45.8	54.2	78.9
NTEA-2.0	46.1	53.9	75.5
NTEA-3.0	46.8	53.2	72.4

El efecto de las variables solvotérmicas en el área superficial y la estructura porosa de los fotocatalizadores preparados se determinaron a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno. En la Figura 4.2 se representan las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y las correspondientes distribuciones de tamaño de poro de los fotocatalizadores preparados a distinta temperatura y relación molar agua/tiourea. Todos los fotocatalizadores presentaron isothermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, características de materiales mesoporosos con baja contribución de microporos [51, 52]. Las isothermas de adsorción-desorción de todos los fotocatalizadores presentaron un ciclo de histéresis de tipo H3, asociado con la presencia de poros con forma de ranuras estrechas consecuencia de la aglomeración de las nanoestructuras de CdS. Las curvas de distribución de tamaño de poro (interior Figura 4.2) de los fotocatalizadores de CdS son muy anchas con tamaños comprendidos entre 20 y 100 nm, lo que confirma la presencia de mesoporos [35].

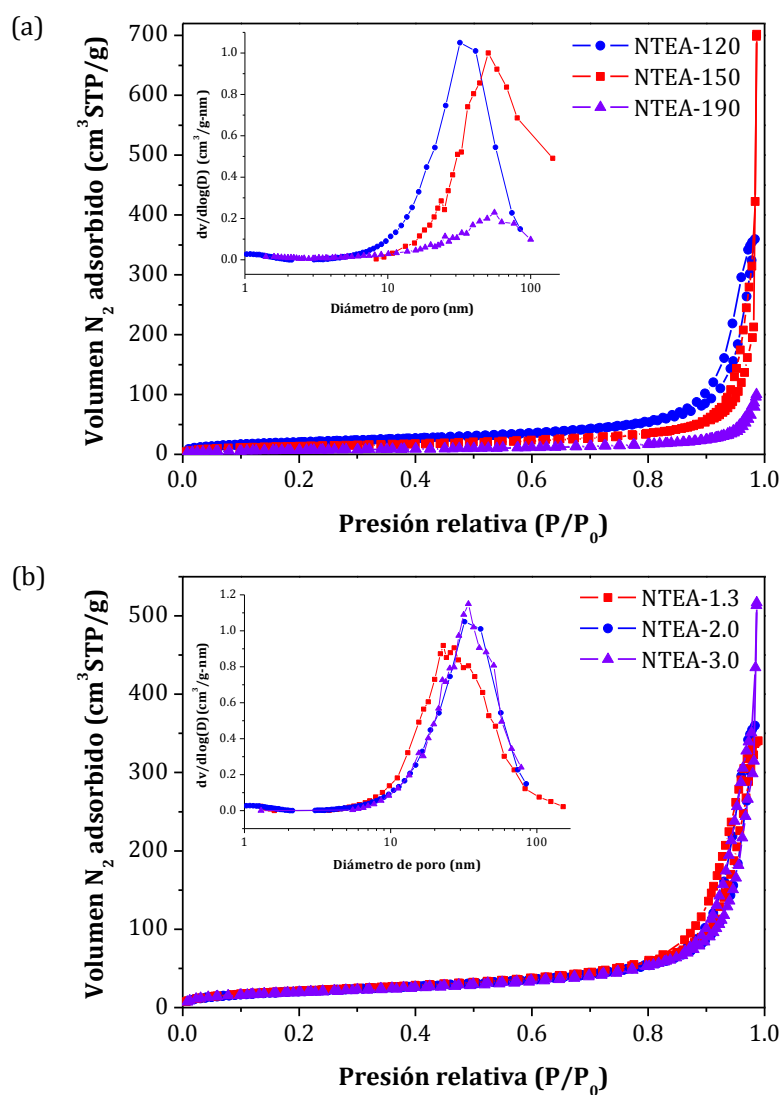


Figura 4.2. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro (gráfico interno) de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a (a) diferente temperatura y (b) relación molar H_2O /tiourea.

Los datos texturales de las muestras de CdS, recogidos en la Tabla 4.2, mostraron que el área superficial de los fotocatalizadores varía con la temperatura y la relación molar agua/tiourea utilizada en la síntesis. En concreto, se observa que el incremento de la temperatura de síntesis se traduce en una disminución del área superficial de los

fotocatalizadores de CdS. Esta disminución de área superficial se relaciona con el colapso de la estructura mesoporosa de los fotocatalizadores asociado a cambios en el tamaño y la morfología de las partículas de CdS inducidos por el aumento de temperatura. En el caso de las muestras preparadas con diferente relación molar agua/tiourea se observó que el aumento de la cantidad de agua empleada durante la síntesis solvotérmica indujo una ligera disminución del área superficial de los fotocatalizadores de CdS.

4.2.2.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 4.3 se representan los difractogramas de los fotocatalizadores de CdS preparados a diferente temperatura y relación molar agua/tiourea. Todos los perfiles de difracción mostraron exclusivamente reflexiones correspondientes a la formación de CdS con estructura cristalina hexagonal (JCPDS 01-077-2306) con grupo espacial $P63mc$ y parámetros de red $a(\text{Å}) = 4.136$ y $c(\text{Å}) = 6.713$. En ningún caso se detectaron picos correspondientes a otras fases de CdS u otros compuestos cristalinos.

La Figura 4.4.a muestra que la intensidad relativa de los picos de difracción cambia con la temperatura solvotérmica empleada en la síntesis, evidenciando cambios en la morfología de los nanocristales de CdS. En el caso de los fotocatalizadores de CdS preparados a baja temperatura (120 y 150 °C), la intensidad relativa del pico correspondiente al plano (002) fue más intenso de lo esperado según el patrón estándar del CdS hexagonal. Esto indica que existe un elevado orden cristalino en la dirección [001] (a lo largo del eje c) indicativo de la formación de nanoestructuras 1D. Sin embargo, en el fotocatalizador preparado a la temperatura de 190 °C, la intensidad de los picos correspondientes a los planos (100) y (101) aumenta, mientras que la intensidad del pico del plano (002) decrece. Esto representa una menor orientación preferencial de crecimiento en la dirección [001] (a lo largo del eje c) de las nanoestructuras de CdS preparadas a temperaturas de síntesis superiores a los 150 °C. Al incrementar la temperatura solvotérmica, la cristalinidad y tamaño de las nanoestructuras de CdS aumenta continuamente como puede verse examinando los intensos y estrechos picos de difracción obtenidos para las nanoestructuras de CdS preparadas a mayor temperatura.

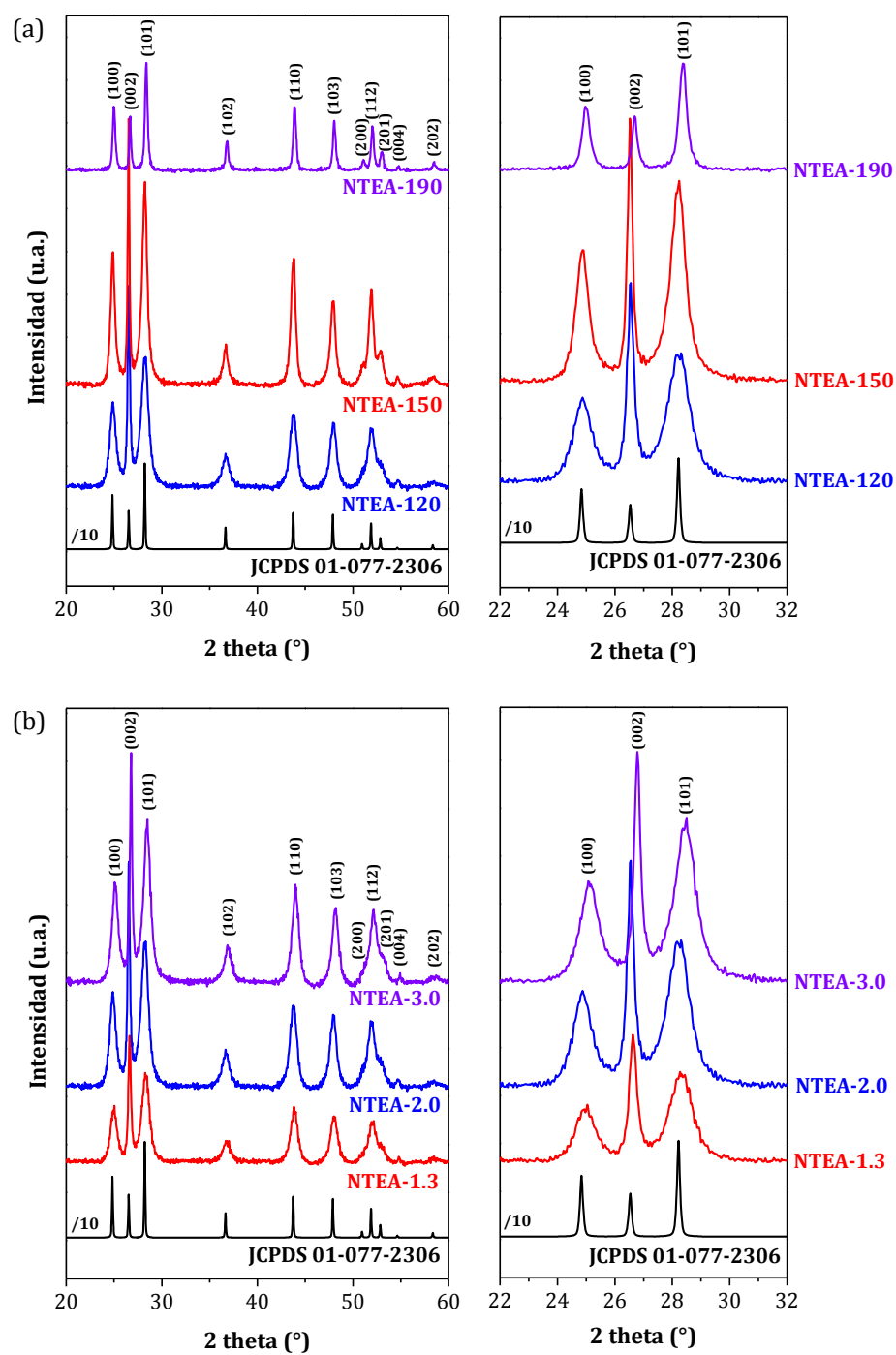


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a (a) diferente temperatura y (b) relación molar H_2O /tiourea.

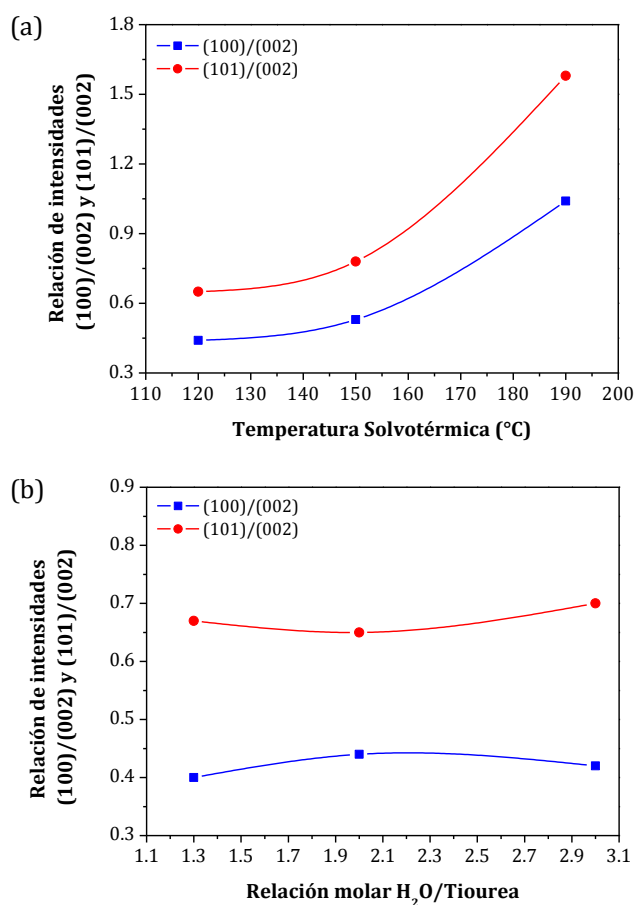


Figura 4.4. Variación de las relaciones de intensidades $(100)/(002)$ y $(101)/(002)$ en los difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a (a) diferente temperatura y (b) relación molar H_2O /tiourea.

En la Tabla 4.3, se incluyen los resultados obtenidos de la estimación cuantitativa del tamaño de dominio cristalino, longitud y anchura, de las nanoestructuras de CdS aplicando la ecuación de Debye-Scherrer a las reflexiones (002) y (101) de la fase CdS ($2\theta = 26.5^\circ$ y 28.2° , respectivamente). Estos valores indican que el tamaño de cristallita de CdS aumenta continuamente a medida que se incrementa la temperatura de la síntesis solvotérmica hasta los 190 °C.

Tabla 4.3. Propiedades cristalinas determinadas por XRD de las nanoestructuras de CdS preparadas con diferente temperatura y relación molar H₂O/tiourea.

	Estructura cristalina	Intensidades relativas XRD		Dp (nm)	
		I ₍₁₀₀₎ /I ₍₀₀₂₎	I ₍₁₀₁₎ /I ₍₀₀₂₎	(002)	(101)
NTEA-120	Hexagonal	0.44	0.65	44	11
NTEA-150	Hexagonal	0.53	0.78	61	16
NTEA-190	Hexagonal	1.04	1.58	98	40
NTEA-1.3	Hexagonal	0.40	0.67	38	10
NTEA-2.0	Hexagonal	0.44	0.65	44	11
NTEA-3.0	Hexagonal	0.42	0.70	45	12

En la Figura 4.3.b se muestran los perfiles de difracción de los fotocatalizadores de CdS sintetizados con distinta relación molar de agua/tiourea. Los difractogramas muestran que el aumento de la concentración de agua en la síntesis solvotérmica se traduce en un mayor grado de cristalinidad de las nanoestructuras de CdS. Este resultado indica que una mayor concentración de iones sulfuro, favorecida por la mayor hidrólisis de la tiourea, facilita el crecimiento cristalino de las nanoestructuras de CdS. En estos fotocatalizadores, la intensidad relativa del pico correspondiente al plano (002) fue también más intensa de lo observado respecto del CdS con estructura cristalina hexagonal, indicando un crecimiento preferencial a lo largo del eje *c* con formación de nanoestructuras 1D. En la Figura 4.4.b, puede observarse que la relación de intensidades de los picos (100)/(002) y (101)/(002) no cambia con la relación molar de agua/tiourea empleada, lo que significa que no existen cambios en la orientación de crecimiento cristalino de las nanoestructuras de CdS con el aumento de la concentración de iones sulfuro. El tamaño de cristalita de las nanoestructuras de CdS, calculado de acuerdo a la ecuación de Debye-Scherrer (Tabla 4.3), crece ligeramente con el aumento de la relación agua/tiourea empleada en la síntesis solvotérmica.

4.2.2.1.3. *Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)*

Las imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS sintetizados a diferente temperatura solvotérmica se representan en la Figura 4.5.

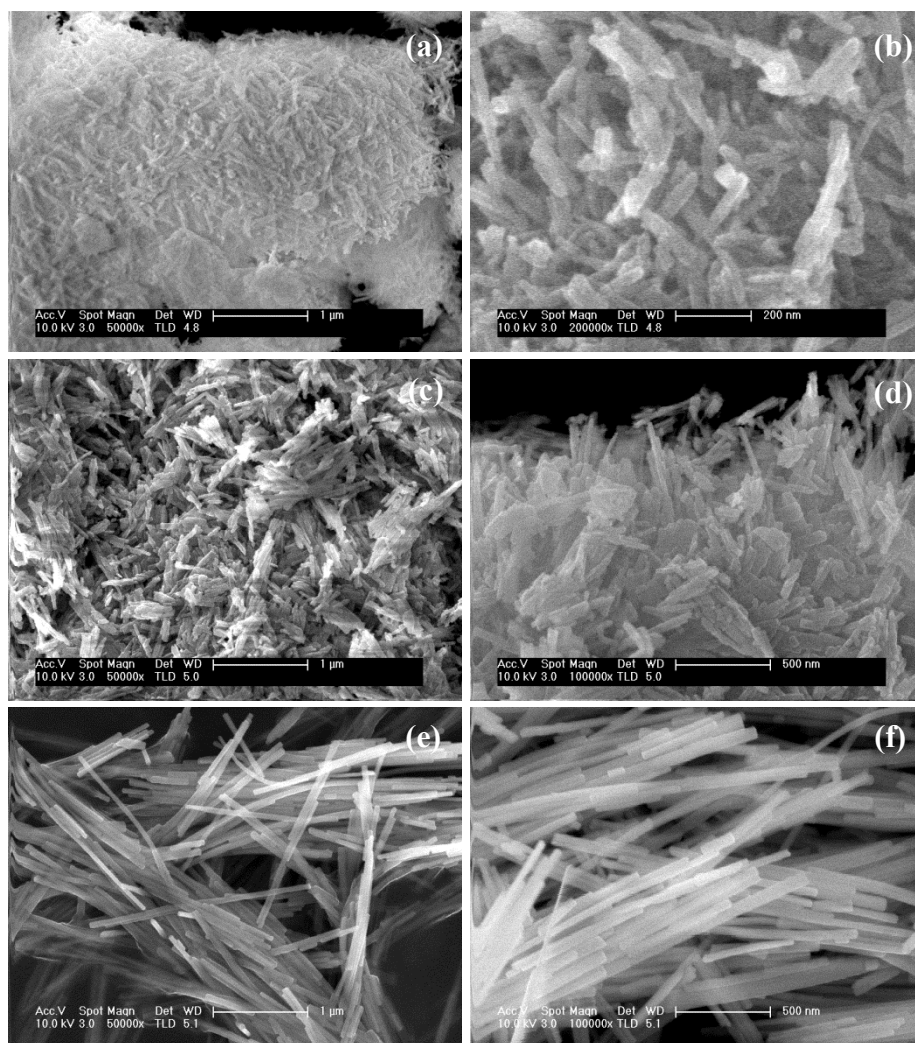


Figura 4.5. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a diferente temperatura: NTEA-120 (a y b), NTEA-150 (c y d) y NTEA-190 (e y f).

Estas imágenes muestran cambios relevantes en la morfología y tamaño de los aglomerados de las nanoestructuras de CdS con la variación de temperatura usada en la síntesis (Tabla 4.4). El fotocatalizador preparado a la temperatura de 120 °C

(NTEA-120, Figura 4.5.a y b), presenta una mezcla de nanoláminas de CdS con filamentos irregulares emergentes, heterogéneos en tamaño, en su superficie. Los aglomerados del fotocatalizador preparado a 150 °C (NTEA-150, Figura 4.5.c y d) están constituidos por grupos de filamentos heterogéneos en tamaño, desde los 0.7 hasta los 12 μm , mientras que el fotocatalizador preparado a la mayor temperatura (NTEA-190, Figura 4.5.e y f) muestra fibras de aspecto filamentosamente claramente definido de unas pocas micras de longitud.

Tabla 4.4. Características morfológicas determinadas por análisis FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS preparados a diferente temperatura y relación molar agua/tiourea.

	Morfología	Tamaño filamentos (μm)
NTEA-120	Nanoláminas con filamentos irregulares emergentes	0.4 – 6.0
NTEA-150	Agrupaciones irregulares de filamentos	0.7 – 12.0
NTEA-190	Filamentos definidos	4.0 – 30.0
NTEA-1.3	Nanoláminas con filamentos irregulares emergentes	0.3 – 4.0
NTEA-2.0	Nanoláminas con filamentos irregulares emergentes	0.4 – 6.0
NTEA-3.0	Nanoláminas con filamentos definidos	0.7 – 8.0

En la Figura 4.6 se muestran las imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente relación molar agua/tiourea. En todas las muestras se observan aglomerados de nanoestructuras de CdS con formación incipiente de nanobarras en la superficie de estructuras nanolaminares irregulares con un diámetro comprendido entre 1.5 y 3 μm . El aumento en la concentración de agua empleada en la síntesis implica la formación de nanoláminas y mayor formación de estructuras filamentosas de forma más definida y mayor grado de cristalinidad.

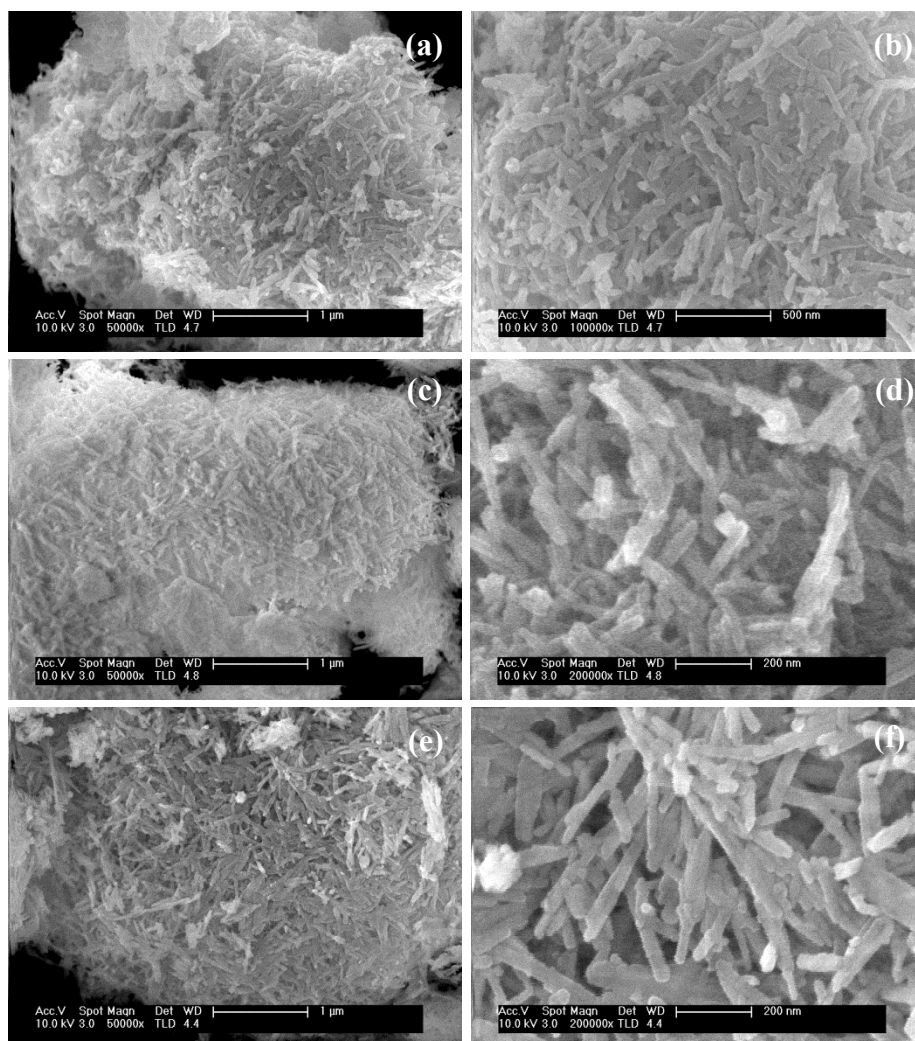


Figura 4.6. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente relación molar H₂O/tiourea: NTEA-1.3 (a y b), NTEA-2.0 (c y d) y NTEA-3.0 (e y f).

4.2.2.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM-HRTEM)

Los cambios en la morfología y tamaño de las nanoestructuras de CdS observados por los análisis XRD fueron corroborados en los análisis TEM y TEM de alta resolución (HRTEM). Las imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de CdS sintetizados a diferente temperatura solvotérmica se muestran en la Figura 4.7 y las características

morfológicas de las nanoestructuras de CdS derivadas de dicho análisis se recogen en la Tabla 4.5.

En la Figura 4.7, se puede observar que la temperatura utilizada en la síntesis solvotérmica tiene un efecto significativo en la cristalinidad, morfología, longitud y anchura de las nanoestructuras de CdS obtenidas. En concreto, se observa como el aumento de la temperatura de síntesis implica la formación de nanoestructuras 1D con distancia interplanar similar ($d = 0.34 \pm 0.01$ nm), mayor longitud y forma más definida. Estudiando cada uno de los fotocatalizadores de forma individual, se observa que la muestra preparada a 120 °C (NTEA-120, Figura 4.7.a y b) está constituida por nanoestructuras de CdS con un tamaño medio de 7 nm de anchura y 50 nm de longitud, con una relación de aspecto media (longitud/anchura) cercana a 7, característica de estructuras tipo nanobarra. En el caso del fotocatalizador sintetizado a 150 °C (NTEA-150, Figura 4.7.c y d), la longitud media de las nanoestructuras 1D de CdS aumenta hasta 90 nm y la anchura media también aumenta hasta 12 nm con una relación de aspecto de 7.5, cercana a la obtenida para el fotocatalizador NTEA-120, y por lo tanto característica de estructuras tipo nanobarra. El fotocatalizador preparado a la mayor temperatura, 190 °C (NTEA-190, Figura 4.7.e y f) presenta nanoestructuras 1D más desarrolladas con un tamaño medio alrededor de 700 nm de longitud y 30 nm de anchura, teniendo una relación de aspecto media de 23.3, correspondiente a la formación de estructuras en forma de nanohilos.

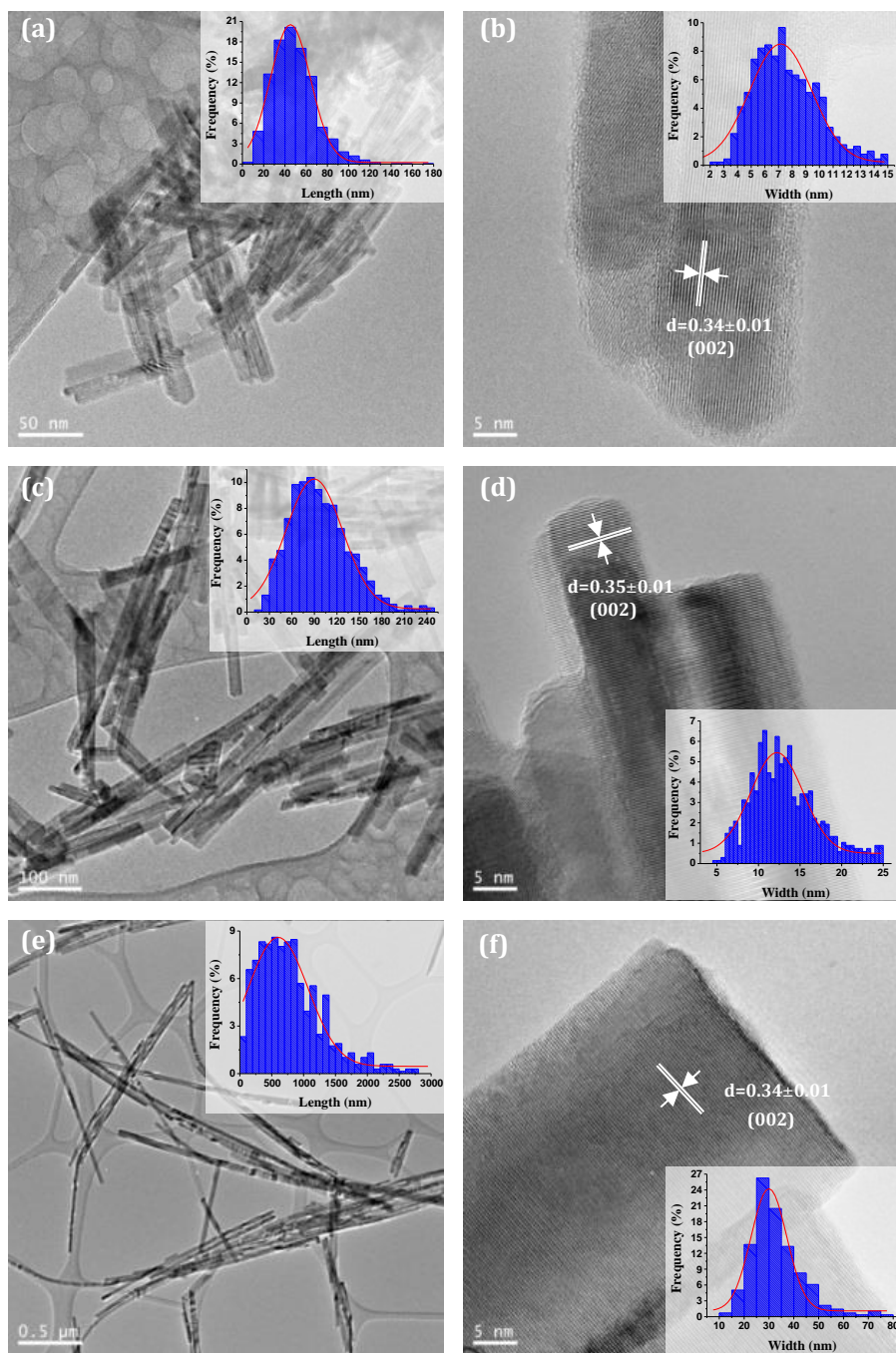


Figura 4.7. Imágenes TEM y HRTEM y curvas de distribución de tamaño (longitud y anchura) de las nanoestructuras de CdS obtenidas por método solvotérmico a diferente temperatura: NTEA-120 (a y b), NTEA-150 (c y d) y NTEA-190 (e y f).

En la Figura 4.8 se recogen las imágenes TEM y HRTEM de las nanoestructuras de CdS preparadas con distinta relación molar agua/tiourea y sus características morfológicas derivadas se resumen en la tabla 4.5. De las imágenes TEM se observa que la relación molar agua/tiourea tiene un moderado efecto en la morfología y tamaño de las nanoestructuras de CdS preparadas. Una mayor relación molar agua/tiourea implica la formación de nanoestructuras 1D con similar distancia interplanar ($d = 0.34 \pm 0.01$ nm) y diámetro, pero con una menor longitud (Tabla 4.5). El fotocatalizador preparado con la menor relación molar agua/tiourea (NTEA-1.3, Figura 4.8.a y b), presenta nanoestructuras 1D de 60 nm de longitud media y 7.5 nm de anchura media, que dan lugar a una relación de aspecto de 8.0, característica de nanobarras. El fotocatalizador preparado con la concentración de agua estequiométrica para la hidrólisis de la tiourea (NTEA-2.0, Figura 4.8.c y d), presenta también nanoestructuras del tipo nanobarra pero en este caso con una longitud y anchura medias inferiores, 50 y 7.0 nm respectivamente, lo que conlleva una relación de aspecto de 7.1 nm. En el caso de la muestra preparada con la mayor relación molar agua/tiourea (NTEA-3.0, Figura 4.8.e y f), las nanoestructuras de CdS obtenidas son en forma de nanobarras más cortas, 45 y 7.2 nm de longitud y anchura medias respectivamente, y la relación de aspecto más baja de las obtenidas, 6.2.

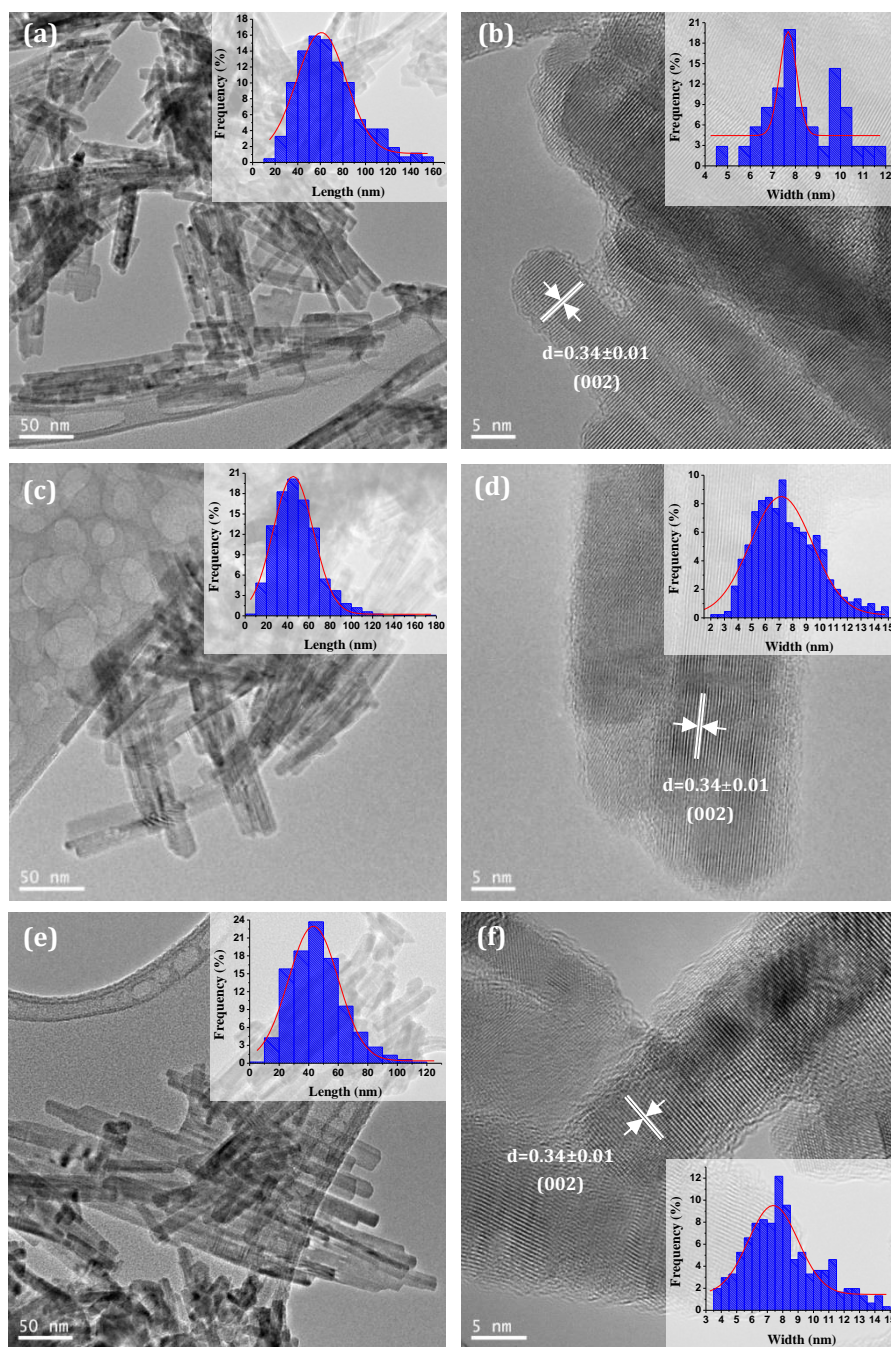


Figura 4.8. Imágenes TEM y HRTEM y curvas de distribución de tamaño de las nanoestructuras de CdS sintetizadas por método solvotérmico con diferente relación molar H_2O /tiourea: NTEA-1.3 (a y b), NTEA-2.0 (c y d) y NTEA-3.0 (e y f).

Tabla 4.5. Características morfológicas determinadas a partir del análisis TEM-HRTEM de las nanoestructuras de CdS preparadas a diferente temperatura y relación molar H₂O/tiourea.

	Morfología	Longitud Media (nm)	Anchura media (nm)	Relación de aspecto (Long./Anch.)
NTEA-120	Nanobarras	50	7.0	7.1
NTEA-150	Nanobarras	90	12.0	7.5
NTEA-190	Nanohilos	700	30.0	23.3
NTEA-1.3	Nanobarras	60	7.5	8.0
NTEA-2.0	Nanobarras	50	7.0	7.1
NTEA-3.0	Nanobarras	45	7.2	6.2

4.2.2.1.5. Espectroscopia UV-vis

En la Figura 4.9 se muestran los espectros UV-vis de los fotocatalizadores de CdS preparados a diferente temperatura (Figura 4.9.a) y relación molar agua/tiourea (Figura 4.9.b). Todos los fotocatalizadores presentaron bordes de absorción similares y muy definidos, indicativos de la única presencia de la fase de CdS en todas las muestras. El borde de absorción de los fotocatalizadores de CdS se desplaza ligeramente desde los 511 nm a los 505 nm cuando la temperatura usada en la síntesis solvotérmica aumenta desde 120 °C a 190 °C (Figura 4.9.a), indicando la existencia de una pequeña transición cuántica [25], ya que el CdS cristalino presenta su borde de absorción a 515 nm [19, 53]. El ligero desplazamiento hacia el azul de los bordes de absorción de los fotocatalizadores de CdS sintetizados a elevada temperatura puede atribuirse a la eliminación de niveles de energía sumideros como pueden ser niveles de energía de defectos estructurales e impurezas superficiales, asociados a su incremento en la cristalinidad y tamaño [54]. Por otro lado, los espectros UV-vis de los fotocatalizadores preparados con diferente relación molar agua/tiourea (Figura 4.9.b) muestran un borde de absorción similar en torno a 510 nm.

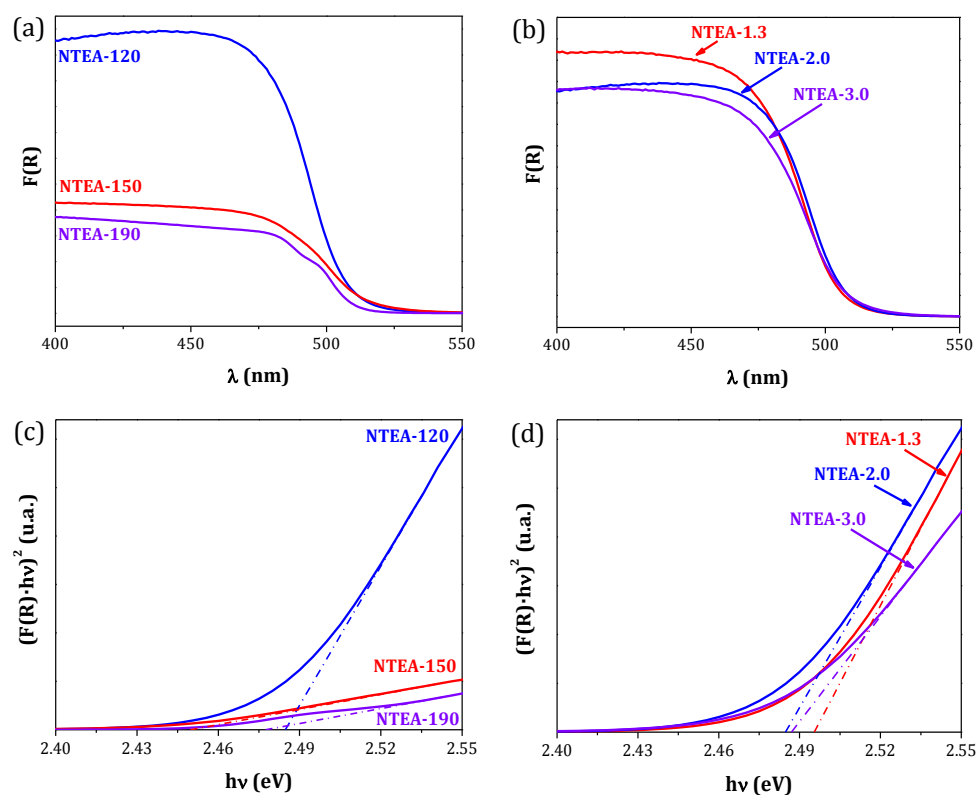


Figura 4.9. Espectros UV-vis y representaciones Tauc para la determinación del *band gap* de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a diferente temperatura (a y c) y relación molar H₂O/tiourea (b y d).

La capacidad de absorción a longitudes de onda inferiores a 500 nm presentó diferencias entre los fotocatalizadores de CdS, en particular entre los preparados a diferente temperatura (Figura 4.9.a). Estas diferencias en la capacidad de absorción pueden estar relacionadas con variaciones en el tamaño de partícula del CdS puesto que partículas de menor tamaño favorecen una penetración más profunda de la radiación en la partícula.

Las energías de banda prohibida (*band gap*) de los fotocatalizadores de CdS sintetizados, calculadas mediante el modelo de Tauc (Figura 4.9.c y d), se recogen en la Tabla 4.6. Como puede observarse, todos los valores de *band gap* se encuentran en un estrecho intervalo comprendido entre 2.45 y 2.50 eV. Todos los fotocatalizadores muestran un *band gap* ligeramente superior al *band gap* reportado para el CdS

cristalino (2.40 eV) [29, 44, 55], lo que indica un efecto de confinamiento débil asociado a nanoestructuras de tamaño de partícula ligeramente superior al radio de Bohr [56, 57].

Tabla 4.6. *Band gap* de los fotocatalizadores de CdS preparados a diferente temperatura y relación molar H₂O/tiourea determinados a partir de los espectros UV-vis.

	<i>Band gap</i> (eV)		<i>Band gap</i> (eV)
NTEA-120	2.49	NTEA-1.3	2.50
NTEA-150	2.45	NTEA-2.0	2.49
NTEA-190	2.48	NTEA-3.0	2.49

4.2.2.2. Actividad fotocatalítica

Como paso previo a la realización de las medidas de actividad fotocatalítica (MAF) de las muestras de las series, se llevaron a cabo dos ensayos en blanco, según el procedimiento detallado en el apartado 3.4.6. (Capítulo 3): (1) reacción sin fotocatalizador en suspensión en el medio de reacción; y (2) reacción con CdS comercial como fotocatalizador sin irradiación. En ninguno de los ensayos en blanco anteriores se detectó formación de hidrógeno, lo que confirma que la producción obtenida en las MAF de las muestras estudiadas a lo largo de toda la memoria procede del proceso fotocatalítico en el que el fotocatalizador y la luz son componentes indispensables.

En la Figura 4.10 se presenta la evolución de la producción de hidrógeno sobre los fotocatalizadores de CdS preparados mediante síntesis solvotérmica a diferente temperatura (Figura 4.10.a) y relación molar agua/tiourea (Figura 4.10.b).

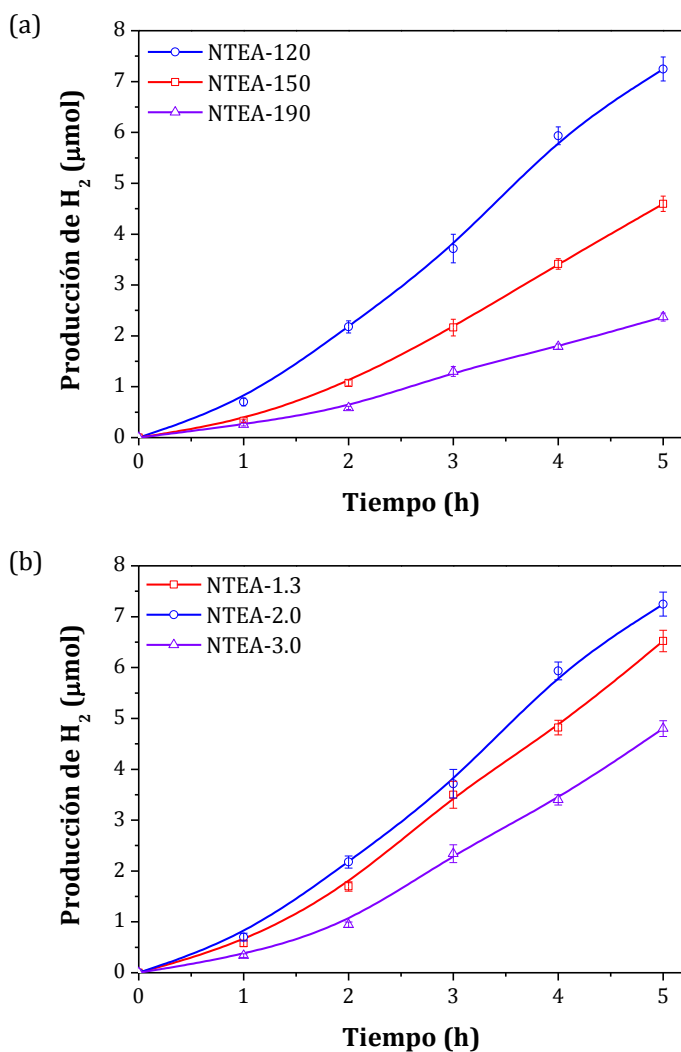


Figura 4.10. Evolución de hidrógeno sobre los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a diferente temperatura (a) y relación molar H₂O/tiourea (b) (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na₂S/0.02 M Na₂SO₃ como agentes de sacrificio).

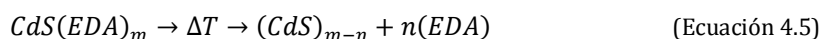
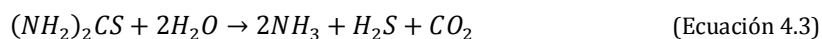
Se observan diferencias significativas en la actividad de los fotocatalizadores de CdS en función de la temperatura de síntesis. Como se observa en la Figura 4.10.a, la producción de H₂ de las nanoestructuras de CdS disminuye siguiendo la siguiente secuencia: NTEA-120 > NTEA-150 > NTEA-190. Este resultado demuestra que las

diferentes características de las nanoestructuras de CdS derivadas de la diferente temperatura utilizada en la síntesis solvotérmica afectan de forma importante en su capacidad de producción de hidrógeno.

Las muestras de CdS preparadas con diferente relación agua/tiourea también presentan diferencias en su fotoactividad como se demuestra en la Figura 4.10.b. Se observa que la producción de hidrógeno disminuye atendiendo a la siguiente secuencia: NTEA-2.0 > NTEA-1.3 > NTEA-3.0. La disminución de actividad observada en el fotocatalizador sintetizado con una relación molar agua/tiourea superior a 2.0 (NTEA-3.0) contrasta con el incremento de actividad observado en los fotocatalizadores de CdS cuando se aumenta la relación molar agua/tiourea de 1.3 a 2.0.

4.2.3. Discusión

Es un hecho bien conocido que la morfología de las nanoestructuras de CdS y sus características superficiales están determinadas por las condiciones solvotérmicas empleadas en su preparación [11, 25, 58]. El mecanismo de formación de las nanoestructuras de CdS en presencia de etilendiamina (EDA) está constituido por las siguientes etapas: (1) la coordinación de la etilendiamina con el catión Cd^{2+} formando el complejo estable $[Cd(EDA)_2]^{2+}$ (Ecuación 4.2), (2) la hidrólisis de la tiourea para generar los iones S^{2-} (Ecuación 4.3), (3) la reacción del complejo $[Cd(EDA)_2]^{2+}$ con los aniones S^{2-} para formar las estructuras en dos dimensiones $CdS(EDA)_m$ (Ecuación 4.4) y, finalmente con el aumento de temperatura (4) las moléculas de EDA son eliminadas de la estructura $CdS(EDA)_m$ resultando en la cristalización de las nanoestructuras de CdS (Ecuación 4.5) [27, 59].



Debido a la baja velocidad de liberación del anión S^{2-} y la elevada estabilidad del complejo $[Cd(EDA)_2]^{2+}$, la tasa de nucleación cristalina del CdS es relativamente lenta, lo que puede controlar su crecimiento cristalino a lo largo de la dirección [001] de acuerdo al efecto de empaquetamiento compacto (*closed-packing*) [60]. La nanomorfología del CdS durante la síntesis solvotérmica es, por consiguiente, controlada por las velocidades de nucleación y crecimiento cristalino que son determinados a su vez por la temperatura y la relación agua/tiourea usados en la síntesis solvotérmica. El incremento en la temperatura solvotérmica conduce a un aumento en la velocidad de descomposición de la tiourea, lo que aumenta la velocidad de liberación de aniones S^{2-} . Este aumento provoca una mayor velocidad de nucleación cristalina del CdS así como una mayor tasa de crecimiento cristalino. La mayor velocidad de nucleación induce un mayor diámetro de las nanoestructuras de CdS ya que el crecimiento radial se produce principalmente en la etapa inicial de nucleación y determina el diámetro final de las nanoestructuras formadas [21, 31]. Por otra parte, el rápido crecimiento cristalino asociado al incremento de la temperatura implica un mayor crecimiento en el plano [001]. El aumento de la cristalinidad, el diámetro y la relación de aspecto de los fotocatalizadores de CdS con el incremento de la temperatura solvotérmica desde 120 °C hasta 190 °C (Figuras 4.3 y 4.7, Tablas 4.3 y 4.5) son consistentes con este mecanismo planteado. Este efecto no es tan acusado en el caso del aumento en la relación agua/tiourea ya que el aumento de la velocidad de liberación de los aniones S^{2-} asociado al incremento en la cinética de descomposición de la tiourea derivado del uso de una mayor relación agua/tiourea implica un aumento pequeño en la cristalinidad y tamaño de las nanobarras de CdS formadas (Figuras 4.3 y 4.8, Tablas 4.3 y 4.5).

Los cambios en la actividad fotocatalítica de producción de H_2 de los fotocatalizadores de CdS (Figura 4.10) pueden ser consecuencia de sus cambios en la cristalinidad, morfología y tamaño ya que estos parámetros afectan la generación, separación y migración de los portadores de carga fotogenerados (e^-/h^+) responsables de la fotoactividad [5-7]. Las propiedades fotofísicas, tales como la absorción de luz y la posición de las bandas de conducción y valencia, están asociadas a la composición y tamaño de los fotocatalizadores de CdS, mientras que el uso efectivo de los pares e^-/h^+ fotogenerados se rige principalmente por el tamaño, cristalinidad y características

superficiales de los fotocatalizadores. El uso eficaz de los portadores de carga fotogenerados (e^-/h^+) está asociado con fases de fotocatalizador con una elevada cristalinidad, pocos defectos cristalinos y una superficie bien desarrollada [11, 12, 21].

Con respecto a las características fotofísicas de los fotocatalizadores de CdS, sus espectros UV-vis (Figura 4.9) mostraron que la posición de los bordes de absorción y los valores de *band gap* de todas las muestras (Tabla 4.6) son muy similares como consecuencia de su similar composición y estructura, que son los principales factores que determinan la banda prohibida de los fotocatalizadores de CdS. Por el contrario, la intensidad de absorción a una longitud de onda inferior a 500 nm presentó diferencias entre los distintos fotocatalizadores, en particular en los fotocatalizadores preparados a distinta temperatura solvotérmica. En la Figura 4.11 puede observarse una comparación de la evolución de hidrógeno a partir de los fotocatalizadores de CdS con la integración de la absorbancia a longitudes de onda menores de 500 nm derivada de los datos de absorción UV-vis. De la Figura 4.11 se puede determinar que la capacidad de absorción de luz de los fotocatalizadores de CdS es un parámetro clave de su fotoactividad, ya que como puede verse, la mayor absorbancia demostrada por el fotocatalizador NTEA-120 implica una mayor actividad fotocatalítica en la producción de H_2 . Sin embargo, no existe un comportamiento paralelo entre la fotoactividad y la capacidad de absorción en el resto de los fotocatalizadores de ambas series, lo que indica la influencia de otras características distintas de las propiedades fotofísicas en la actividad de estos fotocatalizadores.

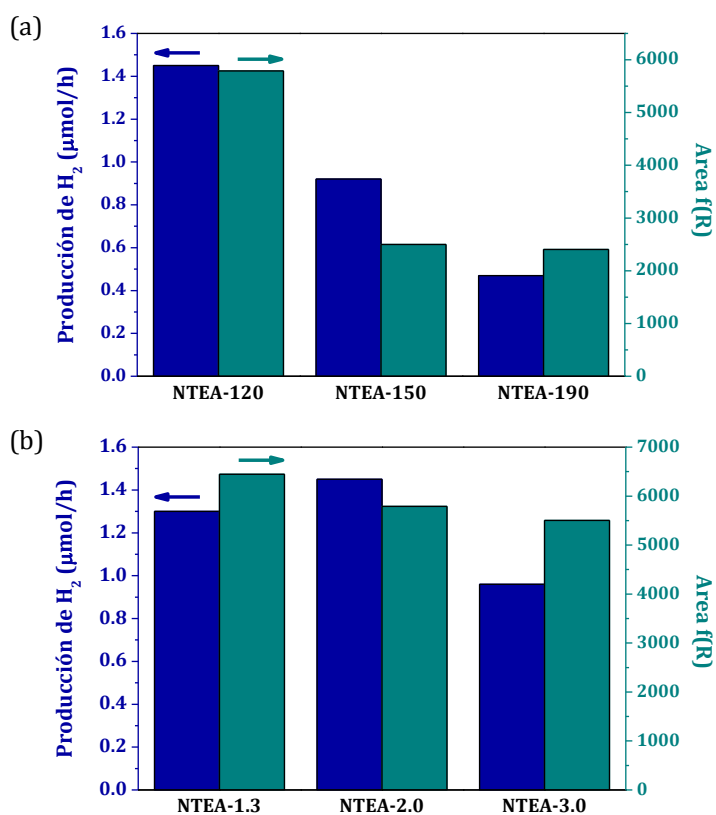


Figura 4.11. Comparación entre la producción de hidrógeno y la integración de la absorbancia de UV-vis a longitudes de onda menores de 500 nm de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a (a) diferente temperatura y (b) relación molar H₂O/tiourea.

Además de la absorción de fotones y la fotogeneración de portadores de carga (e⁻/h⁺), la separación y migración de estos portadores de carga también deben ser examinados con el fin de analizar las diferencias en la fotoactividad. Las nanoestructuras 1D con dimensiones cercanas al radio de Bohr del excitón del CdS (2.5 nm) presentan ventajas positivas en las reacciones fotocatalíticas debido a que los electrones y huecos fotoexcitados se encuentran deslocalizados a lo largo de la longitud de la nanoestructura pero restringidos en la dirección radial [61, 62]. Por lo tanto, la recombinación de los pares electrón-hueco fotoexcitados se ralentiza, mejorando la eficiencia de los procesos fotoquímicos. La Figura 4.12 muestra la comparación entre las relaciones de aspecto 1D de los fotocatalizadores de CdS

determinadas mediante TEM y la producción de hidrógeno fotocatalítica. Se observa una clara disminución de la actividad para el fotocatalizador de CdS con mayor relación de aspecto (NTEA-190 con un tamaño de partícula alejado del radio de Bohr del excitón del CdS), pero el resto de los fotocatalizadores no mostró una correlación directa entre su relación de aspecto y su fotoactividad, indicando la influencia de otras características en la fotoactividad de las nanoestructuras de CdS.

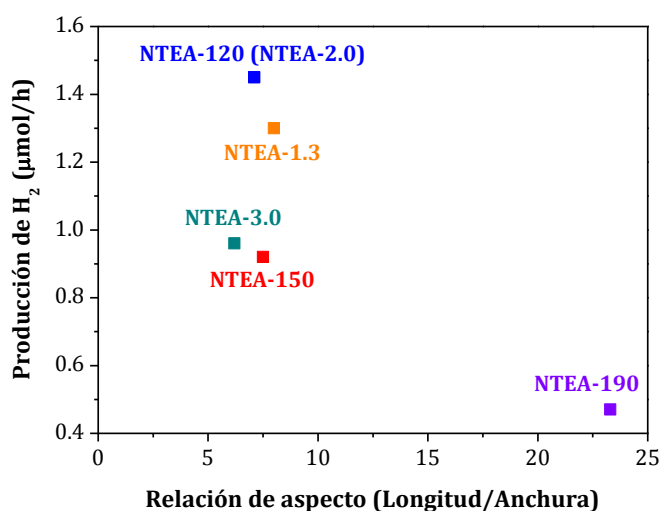


Figura 4.12. Comparación entre la producción de hidrógeno y la relación de aspecto (longitud/anchura derivada del análisis TEM) de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a diferente temperatura y relación molar H₂O/tiourea.

El área superficial de los fotocatalizadores de CdS es otro parámetro que hay que tener en cuenta a la hora de analizar el comportamiento fotocatalítico de las muestras de CdS. Las Figuras 4.13 y 4.14 representan los valores de producción de hidrógeno normalizada por área superficial de los fotocatalizadores de CdS preparados a diferente temperatura (Figura 4.13) y relación molar agua/tiourea (Figura 4.14) con el fin de conocer la posible influencia de los cambios estructurales sobre la fotoactividad independientemente del área expuesta.

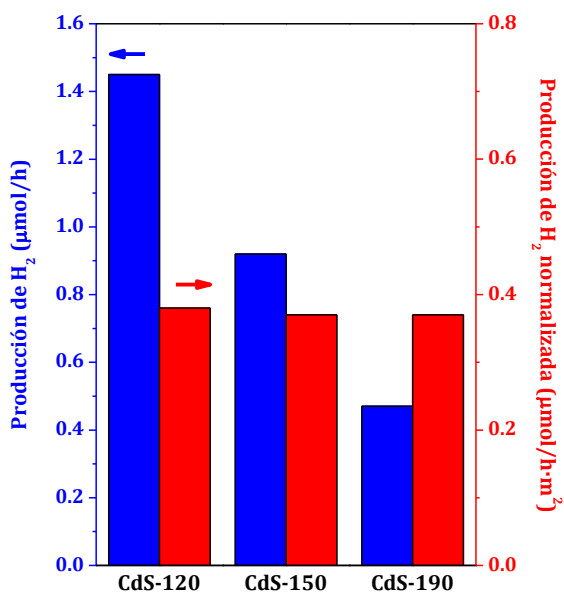


Figura 4.13. Comparación de la producción de hidrógeno y la producción de hidrógeno normalizada por área superficial de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a diferente temperatura.

Como se deriva de la Figura 4.13, los fotocatalizadores de CdS sintetizados a diferente temperatura solvotérmica presentan similares valores de producción de hidrógeno normalizada por área superficial. A partir de esta observación, se puede determinar que el aumento de la cristalinidad y el tamaño observado en las nanoestructuras de CdS sintetizadas a temperatura elevada determinan una menor densidad de defectos y por lo tanto una menor recombinación de los portadores de carga, pero no implican una mayor fotoactividad porque estas mejoras son compensadas por la proporcional disminución del área superficial. Por lo tanto, la presencia de nanobarras de pequeño tamaño y área superficial elevada conseguidas en los fotocatalizadores sintetizados a baja temperatura conduce a una elevada fotoactividad por masa de fotocatalizador ya que la mejora debida al área superficial prevalece sobre la baja recombinación de los pares e⁻/h⁺ asociados al elevado grado de cristalinidad de las nanoestructuras de CdS obtenidas con mayor temperatura solvotérmica.

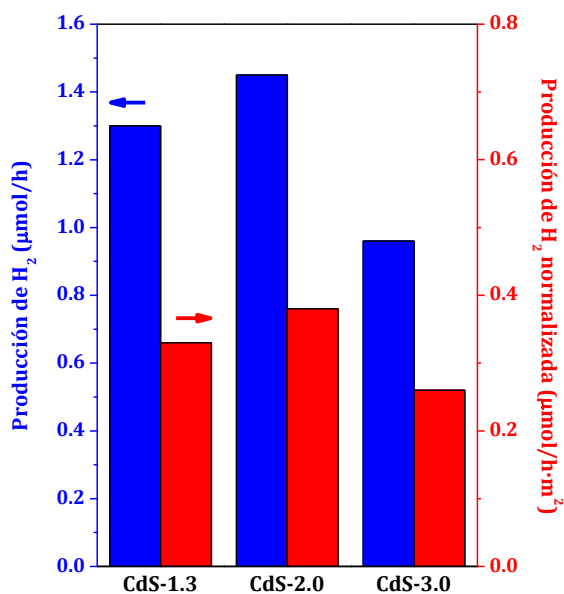


Figura 4.14. Comparación de la producción de hidrógeno y la producción de hidrógeno normalizada por área superficial de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente relación H₂O/tiourea.

La Figura 4.14 representa los valores de producción de hidrógeno normalizados por área superficial de los fotocatalizadores de CdS sintetizados con diferente relación molar H₂O/tiourea. Los fotocatalizadores preparados con una relación de agua/tiourea de 1.3 y 2.0 muestran un valor de producción de H₂ normalizado por área similar, mientras que el valor disminuye para el fotocatalizador sintetizado con una relación de agua/tiourea de 3.0. De los resultados de caracterización de los fotocatalizadores preparados con distinta relación molar agua/tiourea se determina que el aumento de esta relación implica un aumento de la cristalinidad y tamaño de las nanoestructuras de CdS y una disminución en la longitud de las nanobarras. Mediante la comparación de estas características con los valores de producción de hidrógeno normalizada por área de superficie (Figura 4.14), no se encontró una correlación directa indicando que la disminución de la producción normalizada por área del fotocatalizador de CdS preparado con una mayor concentración de agua no está asociada con el cambio de estos parámetros. Cambios a nivel superficial en el fotocatalizador preparado con mayor concentración de agua (NTEA-3.0) pueden

desempeñar un papel relevante en la baja fotoactividad normalizada por área observada para este fotocatalizador. En este sentido, la menor coordinación superficial de azufre en el fotocatalizador preparado con la mayor concentración de agua, de acuerdo con el análisis TXRF de la Tabla 4.2, podría estar relacionada con la baja fotoactividad de esta muestra. La mayor concentración de agua durante la síntesis puede dar lugar a la oxidación parcial de la superficie del CdS, con la formación de sulfitos o sulfatos, que podrían ser el origen de la menor fotoactividad ya que estas especies pueden alterar la adsorción de H_2O y S^{2-}/SO_3^{2-} en la superficie del fotocatalizador impidiendo su interacción con los portadores de carga fotogenerados (e^-/h^+) [63].

4.3. Eliminación de la etilendiamina residual de la superficie del CdS y su efecto sobre la estructura, morfología y fotoactividad

4.3.1. Experimental

4.3.1.1. Preparación de CdS y eliminación de etilendiamina

La preparación de CdS mediante el método solvotérmico usando etilendiamina (EDA) como disolvente lleva asociada la presencia de cierta cantidad de EDA residual unida a átomos superficiales de Cd^{2+} en el CdS [44, 45]. A pesar de ser frecuente la alusión a este recubrimiento de las nanoestructuras de CdS preparadas con EDA como disolvente [46, 47], no se ha realizado ningún estudio sistemático de la eliminación total o parcial de este recubrimiento. Teniendo en cuenta este hecho, el objetivo que se persigue en este apartado es estudiar la eliminación de EDA residual de las nanoestructuras de CdS y su posible efecto sobre las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas de las muestras. Considerando la baja temperatura de síntesis empleada en el método solvotérmico, 120 °C, se descartó cualquier método químico o térmico que utilizase elevada temperatura para evitar cambios en la composición y/o estructura de los fotocatalizadores de CdS. Por ello, se eligió como método más adecuado para la eliminación de EDA residual la extracción Soxhlet con etanol absoluto como disolvente utilizando la instalación y protocolo experimental descritos en el Capítulo 3.

Los ensayos de eliminación de EDA se realizaron sobre una muestra de fotocatalizador de CdS preparado usando nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y las condiciones experimentales descritas en el apartado 4.2.1.1 (con temperatura = 120 °C y relación molar agua/tiourea = 2). Sobre cuatro alícuotas del fotocatalizador de CdS se aplicaron procesos de extracción Soxhlet con diferente tiempo (32, 56 y 80 h) y volumen del extractor Soxhlet empleado (250 o 125 mL). En la Tabla 4.7 se muestra la nomenclatura empleada para los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet, así como las condiciones de operación (tiempo y volumen de extractor) de los tratamientos realizados.

Tabla 4.7. Nomenclatura de los fotocatalizadores de CdS preparados para el estudio de eliminación de los restos de EDA adsorbida en su superficie mediante extracción Soxhlet, y condiciones de operación de la extracción Soxhlet.

Nomenclatura	Tiempo de extracción (h)	Volumen del extractor (mL)
NTEA 32h	32	250
NTEA 56h	56	250
NTEA 80h	80	250
NTEA 80h*	80	125

Adicionalmente, otra alícuota de la muestra de CdS fue sometida a un tratamiento térmico en un horno vertical bajo caudal de He a una temperatura de 450 °C, temperatura superior a la temperatura de ebullición de la EDA (116 °C a 760 mmHg de presión), con una rampa de 10 °C/min durante un tiempo total de 3 horas. La nomenclatura empleada para referirse a este fotocatalizador tratado térmicamente es NTEA Calc..

4.3.2. Resultados

4.3.2.1. Caracterización fisicoquímica

4.3.2.1.1. Análisis químico por TXRF

Se determinaron mediante TXRF los porcentajes atómicos superficiales de cadmio y de azufre de los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet con etanol absoluto. Los resultados se presentan en la Tabla 4.8. Como referencia se presenta en la misma tabla los valores obtenidos para el fotocatalizador de CdS (NTEA) sin ningún tratamiento de eliminación de EDA residual.

Tabla 4.8. Composición superficial (porcentaje atómico determinado por análisis TXRF) de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).

	Composición superficial		Relación Cd/S
	Cd (%)	S (%)	
NTEA	46.1	53.9	0.85
NTEA 32h	47.1	52.9	0.89
NTEA 56h	47.2	52.8	0.89
NTEA 80h	47.0	53.0	0.89
NTEA 80h*	49.1	50.9	0.96
NTEA Calc.	48.6	51.4	0.95

Se puede observar que los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet con el extractor de 250 mL de volumen, NTEA 32h, 56h y 80h, poseen similar composición superficial y coordinación del Cd con el S independientemente del tiempo de operación empleado. Además, la relación Cd/S de todos los fotocatalizadores tratados es ligeramente superior a la obtenida para el fotocatalizador de referencia NTEA sin tratamiento. La relación Cd/S es claramente superior y cercana al valor nominal en el caso del fotocatalizador tratado 80 h en el extractor de menor volumen (125 mL) y en la muestra calcinada a una temperatura de 450 °C. El mayor valor de relación Cd/S en estos fotocatalizadores indica su mayor grado de coordinación Cd-S. Aun así, en todos los fotocatalizadores la relación atómica superficial Cd/S es inferior al valor nominal (Cd/S = 1), indicando la existencia de defectos de Cd a nivel superficial.

4.3.2.1.2. Análisis textural

En la Figura 4.15 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ correspondientes a las diferentes muestras de la serie estudiadas en este apartado.

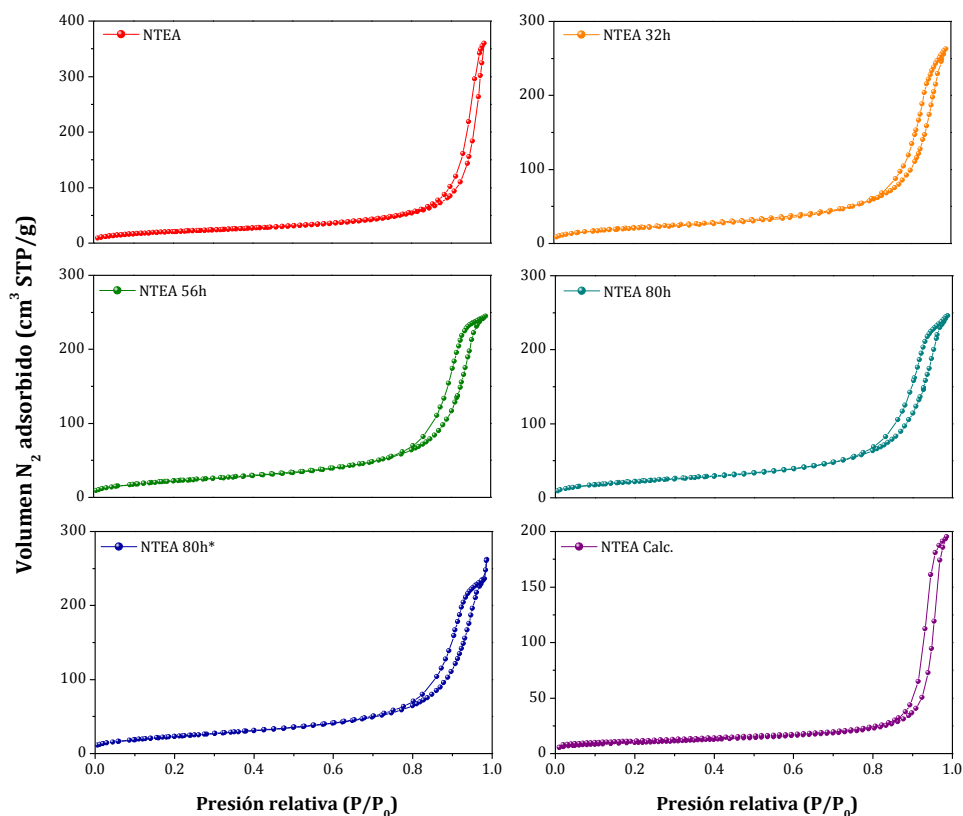


Figura 4.15. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).

La forma de todas las isothermas es de tipo IV, características de materiales mesoporosos según la clasificación de la IUPAC [51], con bucles de histéresis tipo H3 [51], asociados con la presencia de poros estrechos de tipo ranura debidos a la aglomeración de nanoestructuras de CdS. La isoterma de adsorción del fotocatalizador NTEA no manifiesta una adsorción limitada a presión relativa alta, al contrario del resto de los fotocatalizadores. El aumento del tiempo de tratamiento Soxhlet o la

utilización del extractor de menor volumen (mayor número de ciclos/hora), hacen que las isothermas de adsorción de los fotocatalizadores comiencen a presentar un ligero achatamiento en el volumen adsorbido a presiones relativas altas, indicativo de una menor aglomeración de nanopartículas de CdS. Además, se observa que el ciclo de histéresis de los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet es más ancho que el correspondiente al fotocatalizador de referencia, encontrándose desplazado a menores presiones relativas cuanto mayor es el tiempo de tratamiento. Todos estos resultados indican que existen cambios texturales apreciables debidos al tratamiento de eliminación de EDA de la superficie de las nanoestructuras de CdS. En el caso del fotocatalizador sometido a tratamiento térmico (NTEA Calc.), su isoterma es semejante a la observada para el fotocatalizador de referencia, con la diferencia de una ligera plataforma de adsorción límite a presiones relativas altas.

En la Figura 4.16 se muestran las correspondientes distribuciones de poro de los fotocatalizadores de la serie. El fotocatalizador sin tratamiento NTEA presenta una distribución de poro ancha con diámetros comprendidos entre 10 y 100 nm, con un máximo en torno a 50 nm. En la Figura 4.16 pueden observarse los cambios en la estructura porosa del fotocatalizador NTEA con los tratamientos de eliminación de la EDA. Como consecuencia de la eliminación de EDA, los fotocatalizadores tratados presentan una distribución de poro más estrecha y desplazada hacia menores diámetros de poro. En la Tabla 4.9 se muestra como todos los fotocatalizadores tratados con el extractor Soxhlet presentan un diámetro y volumen de poro medio inferiores a los obtenidos para el fotocatalizador de referencia NTEA, decreciendo con el aumento del tiempo de extracción y con la disminución del volumen del extractor.

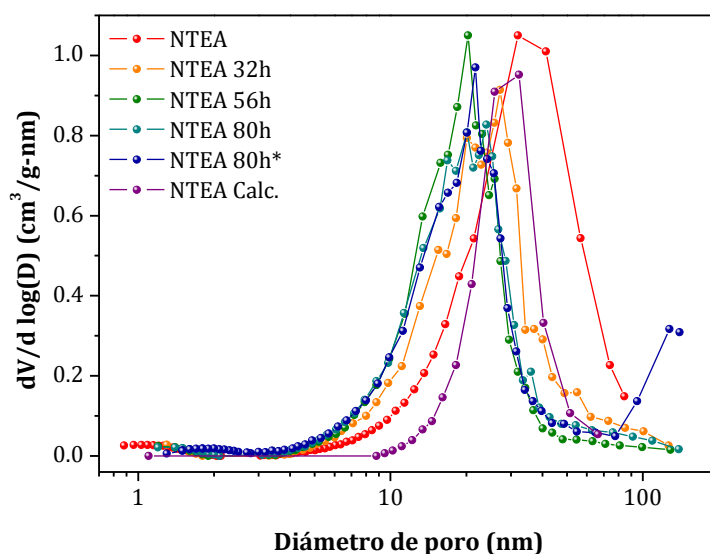


Figura 4.16. Distribuciones de tamaño de poro de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).

Los valores de superficie específica calculados mediante el método BET de los fotocatalizadores tratados se recogen en la Tabla 4.9. Se observa que todos los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet presentan un área superficial específica superior al fotocatalizador de referencia, siendo máxima para el fotocatalizador tratado durante 80 h con el extractor de volumen 125 mL (NTEA80h*). Además, se puede apreciar que el incremento del tiempo de extracción implica un pequeño incremento del área BET. Estos incrementos de área superficial pueden ser consecuencia de la eliminación parcial de la EDA superficial de las nanoestructuras de CdS, lo que lleva asociado una mayor disponibilidad de poros para la adsorción de N₂. En el caso del fotocatalizador tratado térmicamente (NTEA Calc.) se observa un fuerte descenso en su área superficial, acompañado de un incremento del diámetro medio de poro y una importante reducción del volumen de poro, que pueden deberse a cambios en las nanoestructuras de CdS como consecuencia de una sinterización térmica.

Tabla 4.9. Área superficial específica, diámetro medio y volumen de poro de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).

	BET (m²/g)	Ø_{medio poro} (nm)	V_{poro} (cm³/g)
NTEA	75.5	24.7	0.55
NTEA 32h	79.4	19.4	0.42
NTEA 56h	81.4	18.6	0.39
NTEA 80h	83.2	17.7	0.38
NTEA 80h*	86.2	16.7	0.40
NTEA Calc.	35.1	32.7	0.30

4.3.2.1.3. Difracción de rayos X (XRD)

Los fotocatalizadores de CdS de esta serie fueron caracterizados mediante difracción de rayos X para determinar los cambios cristalinos consecuencia de los tratamientos de eliminación de la EDA. En la Figura 4.17 se muestran los perfiles XRD de los distintos fotocatalizadores de la serie, así como un detalle de la región que contiene las reflexiones de los planos (100), (002) y (101).

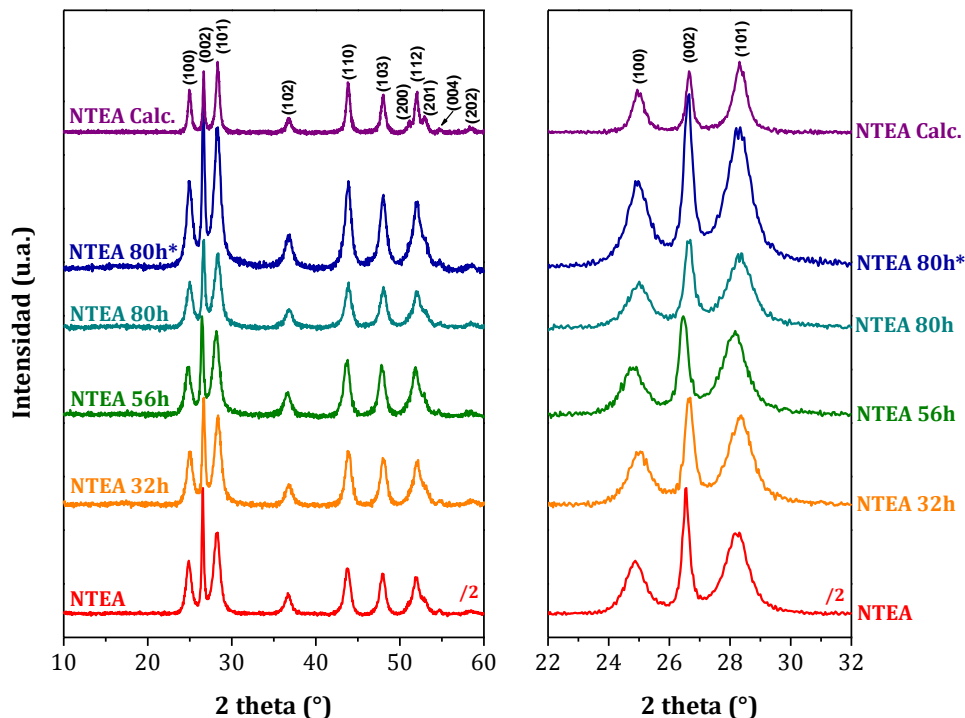


Figura 4.17. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).

En la Figura 4.17 se puede observar que los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet presentan perfiles de difracción similares al obtenido para el fotocatalizador de referencia NTEA, lo que indica que el tratamiento de extracción Soxhlet no tiene efectos importantes sobre la estructura cristalina y morfología de las nanoestructuras de CdS. En todos los difractogramas se detectan reflexiones características de la fase hexagonal del CdS (JCPDS 01-077-2306) con una orientación preferencial de crecimiento en la dirección [001] (a lo largo del eje c), característica de nanoestructuras unidimensionales (1D), y con grupo espacial $P63mc$ y parámetros de red $a(\text{Å}) = 4.136$ y $c(\text{Å}) = 6.713$. El fotocatalizador NTEA Calc., como consecuencia de la elevada temperatura de tratamiento (450 °C), sufrió una modificación de la morfología cristalina presentando un incremento de la intensidad de los picos (100) y (101) y una disminución de la intensidad del pico (002), indicativo de una menor

orientación preferencial de crecimiento a lo largo del eje *c* de las nanoestructuras de CdS. En la Tabla 4.10 se muestran las propiedades cristalinas de las nanoestructuras de CdS tratadas mediante extracción Soxhlet determinadas a partir de los perfiles de difracción de rayos X.

Tabla 4.10. Propiedades estructurales determinadas a partir del análisis XRD de las nanoestructuras de CdS tratadas mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).

	Intensidad XRD		Dp (nm)		Parámetros de red	
	$I_{(100)}/I_{(002)}$	$I_{(101)}/I_{(002)}$	(002)	(101)	a (Å)	c (Å)
NTEA	0.44	0.65	44	11	4.12	6.70
NTEA 32h	0.46	0.68	38	11	4.12	6.70
NTEA 56h	0.46	0.74	40	11	4.12	6.70
NTEA 80h	0.48	0.76	37	11	4.12	6.70
NTEA 80h*	0.50	0.86	33	11	4.10	6.67
NTEA Calc.	0.70	1.15	44	19	4.11	6.68

Las relaciones de intensidades de los picos (100)/(002) y (101)/(002) aumentan con el incremento del tiempo de tratamiento de extracción y con el empleo de un extractor de menor volumen. La modificación de las relaciones de intensidades es indicativa de una mayor orientación preferencial a lo largo de la dirección [001] y por consiguiente, de la existencia de nanoestructuras 1D más desarrolladas cuanto mayor es el tiempo de tratamiento o el número de ciclos de extracción. En el caso del fotocatalizador NTEA Calc., se observa un cambio importante en las intensidades relativas XRD como consecuencia del crecimiento cristalino sufrido a causa de la temperatura de calcinación empleada.

A partir de los perfiles de difracción se determinaron también los parámetros de red cristalina y el tamaño de cristalita de los fotocatalizadores de la serie que se

recogen en la Tabla 4.10. Se observa que no existen cambios significativos en las dimensiones de la celda unidad independientemente del tiempo o del volumen del extractor Soxhlet empleados en el proceso de eliminación de EDA. En cuanto al tamaño de cristalita, los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet presentan un tamaño de dominio cristalino similar en anchura al de referencia (11 nm) pero menor longitud a medida que aumenta el tiempo de extracción.

4.3.2.1.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

Las posibles alteraciones en la morfología y estructura de los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo. En la Figura 4.18 se muestran las imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores tratados a distintos tiempos de extracción (NTEA 32h, 56h y 80h) junto con las imágenes FE-SEM del fotocatalizador de referencia sin tratamiento (NTEA).

El fotocatalizador de referencia NTEA (Figura 4.18.a y b) presenta una morfología de aglomerados irregulares constituidos por nanoláminas en cuya superficie se aprecia la formación incipiente de nanobarras heterogéneas en tamaño, en el intervalo de 0.7-12 μm . Las imágenes de las muestras tratadas con diferente tiempo de extracción (NTEA 32h, Figura 4.18.c y d; NTEA 56h, Figura 4.18.e y f; NTEA 80h, Figura 4.18.g y h) indican que no existe un cambio morfológico apreciable como consecuencia de los tratamientos de extracción, presentando las muestras una mezcla de nanoláminas de CdS con filamentos irregulares emergentes de diferentes tamaños en su superficie, similar a la morfología del fotocatalizador NTEA. Sin embargo, es posible apreciar una mayor compactación de las nanobarras que emergen de las nanoláminas que forman los aglomerados a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento, en especial en la muestra tratada durante 80 h (NTEA 80h, Figura 4.18.g y h).

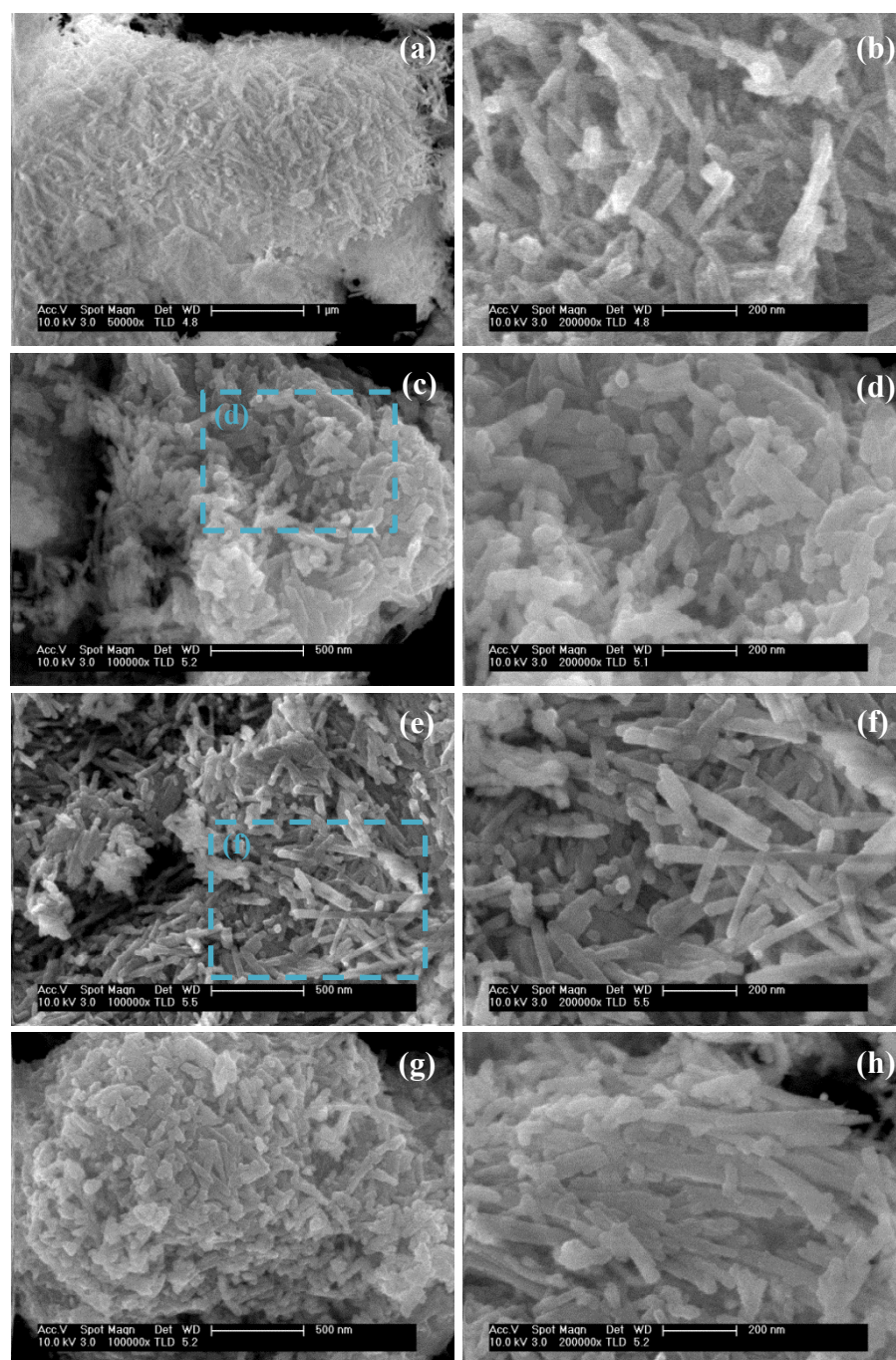


Figura 4.18. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet con diferente tiempo de extracción: NTEA (a y b), NTEA 32h (c y d), NTEA 56h (e y f) y NTEA 80h (g y h).

En la Figura 4.19 se recogen las imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores NTEA 80h y NTEA 80h*, tratados ambos mediante extracción Soxhlet durante 80 h pero con extractores de distinto volumen, 125 y 250 mL, respectivamente. Además, en la Figura 4.19 se incluyen las imágenes FE-SEM del fotocatalizador NTEA Calc. tratado térmicamente.

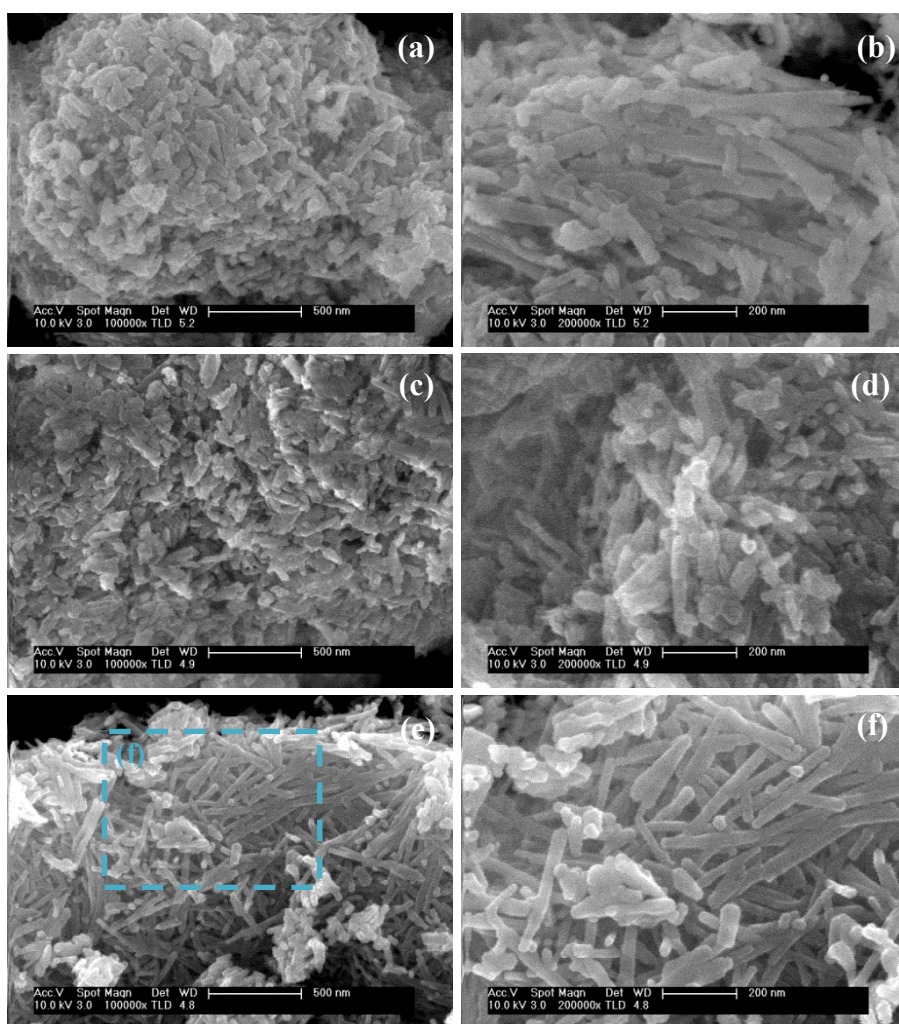


Figura 4.19. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet: volumen de extractor de 250 mL, NTEA 80h (a y b), volumen de extractor de 125 mL, NTEA 80h* (c y d) y muestra calcinada a 450 °C durante 3 h bajo atmósfera inerte, NTEA Calc. (e y f).

El uso de un extractor de menor volumen (NTEA 80h*, 125 mL, Figura 4.19.c y d) no implica cambios morfológicos importantes en la muestra respecto de su análoga tratada en un extractor del doble de volumen (NTEA 80h, 250 mL, Figura 4.19.a y b). El único cambio apreciable es que se corrobora el hecho de que cuanto más intensivo es el tratamiento Soxhlet al que se somete la muestra mayor es la compactación de las nanoestructuras que conforman la misma. Las imágenes FE-SEM del fotocatalizador NTEA Calc. (Figura 4.19.e y f) muestran una morfología de agregados compactos de CdS constituidos por nanobarras entrecruzadas de mayor definición y tamaño que las detectadas en las muestras sometidas a tratamiento de extracción.

4.3.2.1.5. *Microscopía electrónica de transmisión (TEM-HRTEM)*

En la Figura 4.20 se muestran las imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet durante distintos tiempos de extracción junto a las correspondientes al fotocatalizador de referencia NTEA sin tratamiento. El fotocatalizador de CdS de referencia NTEA está constituido por nanoestructuras con un tamaño medio de aproximadamente 50 nm de longitud y 7 nm de anchura, con una relación de aspecto media cercana a 7, característica de nanoestructuras tipo nanobarra. Los fotocatalizadores tratados durante diferentes tiempos de operación mostraron una morfología similar a la revelada por la muestra de referencia NTEA, corroborando la ausencia de cambios morfológicos importantes tras la extracción Soxhlet, en línea con lo observado anteriormente mediante XRD y FE-SEM. La Figura 4.20.a muestra un conjunto de nanobarras de CdS del fotocatalizador de referencia NTEA. Se observa que las nanobarras están recubiertas de una capa orgánica correspondiente a moléculas de EDA cuya acumulación es mayor en las zonas angulares formadas por las nanobarras (Figura 4.20.b). La extracción Soxhlet realizada durante 32 h logra una eliminación mínima de la EDA superficial (Figura 4.20.c y d). El fotocatalizador tratado durante 56 h mediante extracción Soxhlet (NTEA 56h, Figura 4.20.e y f), presenta agrupaciones de nanobarras de CdS en las que se observa una reducción apreciable de la EDA superficial. En la ampliación incluida en la Figura 4.20.e es posible advertir tres zonas angulares que han presentado diferente comportamiento frente al tratamiento de eliminación de EDA.

Las zonas marcadas 1 y 2, más estrechas y cerradas que la zona 3, presentan una acumulación de EDA considerable, mientras que la zona 3 presenta una superficie prácticamente limpia de EDA. Esto indica que la eliminación de EDA se ve facilitada cuando se tienen nanobarras más dispersas y separadas entre sí debido a la mayor accesibilidad de las moléculas de etanol para extraer las moléculas de EDA adsorbidas.

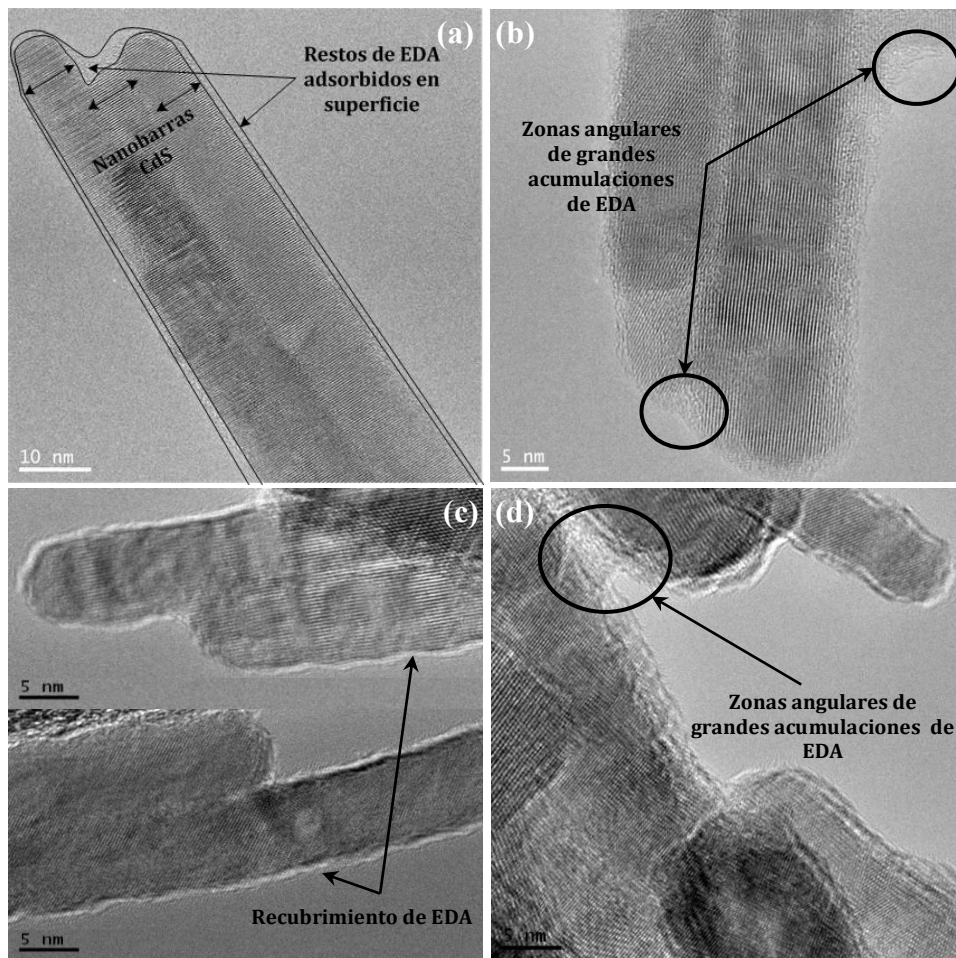


Figura 4.20. Imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet con diferente tiempo de extracción: NTEA (a y b), NTEA 32h (c y d), NTEA 56h (e y f) y NTEA 80h (g y h) (Cont.).

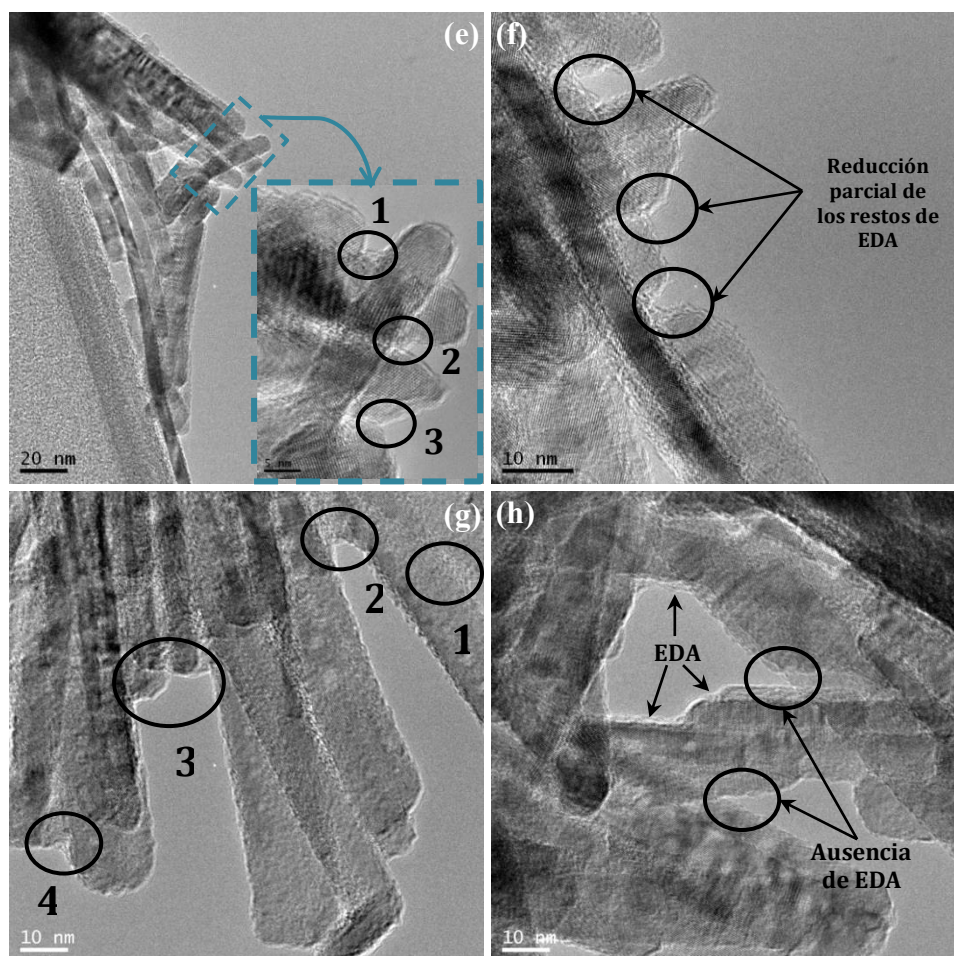


Figura 4.20. Imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet con diferente tiempo de extracción: NTEA (a y b), NTEA 32h (c y d), NTEA 56h (e y f) y NTEA 80h (g y h).

En la Figura 4.20.g y h se muestran las imágenes TEM y HRTEM del fotocatalizador tratado durante 80h (NTEA 80h). El incremento del tiempo de extracción se traduce en una mayor eliminación de EDA residual, obteniéndose (Figura 4.20 g y h) conjuntos de nanobarras con tan solo un ligero recubrimiento de EDA. Como muestra la Figura 4.20.g, siguen existiendo zonas angulares (zonas 1 y 2) donde se observan acumulaciones de EDA que no se han eliminado, aunque otras zonas angulares (zonas 3 y 4) no presentan restos de EDA.

En la Figura 4.21 se recogen las imágenes TEM de los fotocatalizadores NTEA 80h y NTEA 80h*. El aumento del número de ciclos de extracción por unidad de tiempo condujo a obtener agrupaciones de nanobarras con un recubrimiento de EDA casi inexistente (Figura 4.21.c-e).

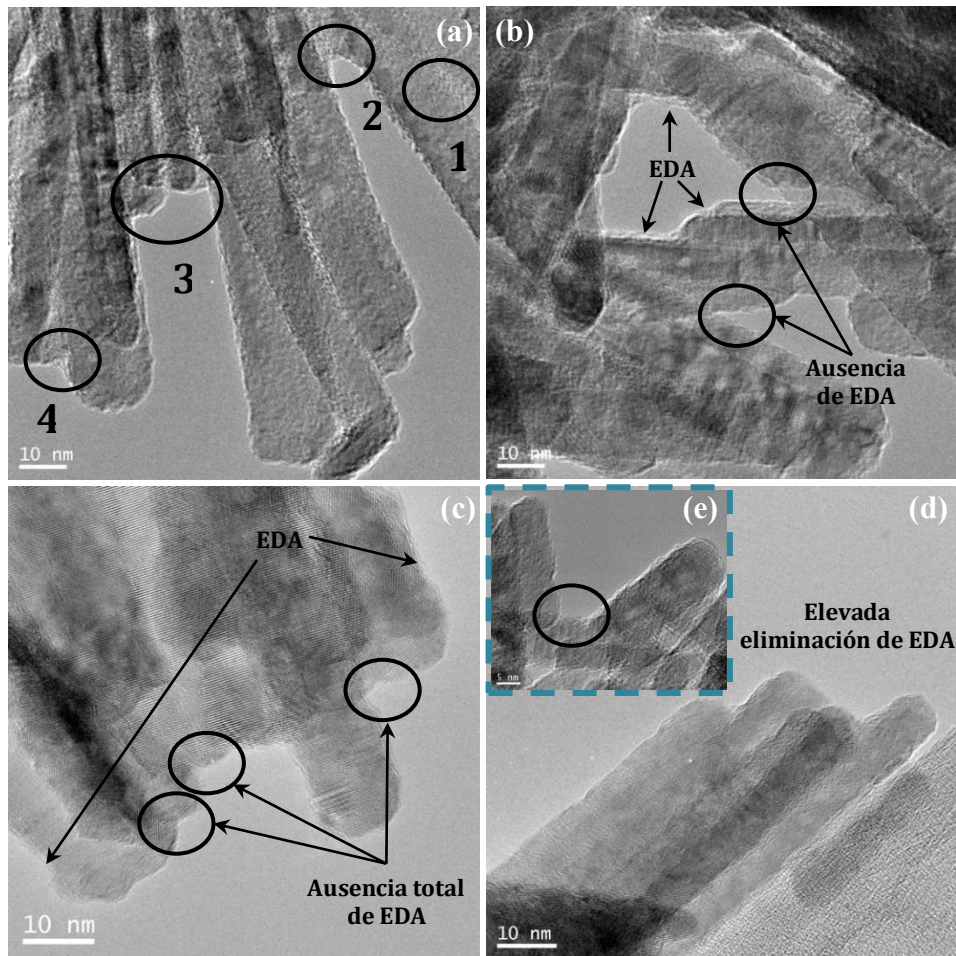


Figura 4.21. Imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet empleando extractor de distinto volumen: 250 mL, NTEA 80h (a y b); y 125 mL, NTEA 80h* (c-e).

En la Figura 4.22 se incluyen las imágenes TEM del fotocatalizador NTEA Calc.. Tal y como se determinó mediante XRD, esta muestra como consecuencia de la elevada temperatura de tratamiento presenta nanoestructuras 1D con una baja orientación preferencial en la dirección [001], y en consecuencia, un mayor desarrollo en otras direcciones, lo que se traduce en un aumento de la anchura de las nanobarras (Figura 4.22.a y b). Con respecto a la presencia de EDA en su superficie, en la Figura 4.22.c y d se observan nanobarras de CdS sin resto alguno de EDA tanto en superficie como en zonas angulares de fácil acumulación, señalando la eliminación total, o al menos, de la mayor parte, de la EDA como resultado del tratamiento térmico.

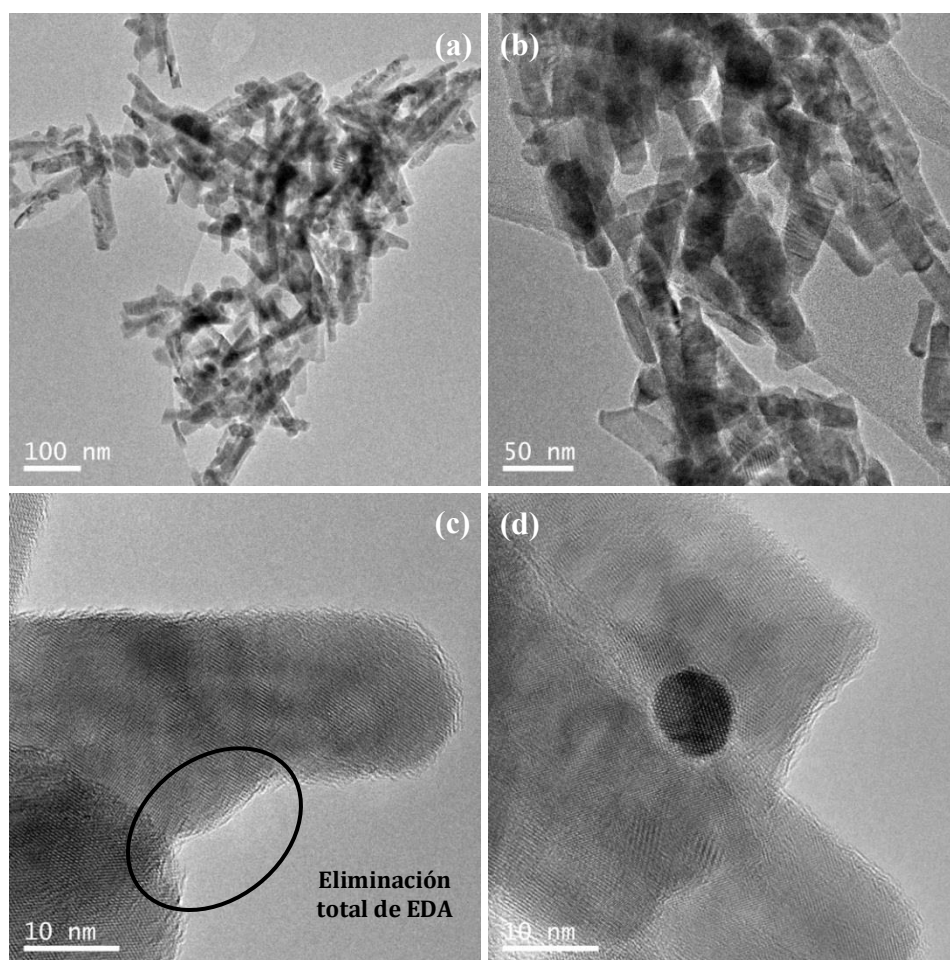


Figura 4.22. Imágenes TEM y HRTEM del fotocatalizador NTEA Calc. calcinado a 450 °C durante 3 h bajo atmósfera inerte para eliminar la EDA superficial (a-d).

4.3.2.1.6. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de todos los fotocatalizadores presentaron bandas de absorción similares, algunas de las cuales evidenciaron la presencia de EDA en la superficie de las nanoestructuras de CdS. Con el fin de observar en detalle las bandas de absorción relacionadas directamente con la eliminación de EDA, en la Figura 4.23 se recogen dos ampliaciones de los espectros FTIR de todos los fotocatalizadores de la serie en el intervalo de frecuencias de 2700-3600 cm^{-1} (Figura 4.23.a) y 900-1400 cm^{-1} (Figura 4.23.b).

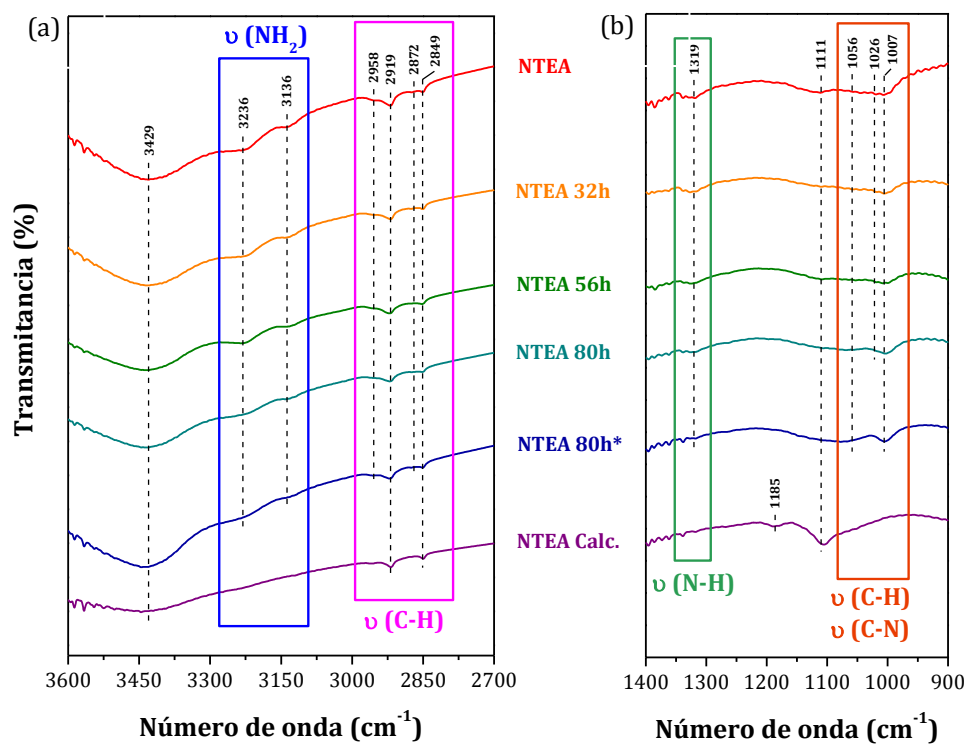


Figura 4.23. Espectros FTIR de los fotocatalizadores de CdS tratados para eliminar EDA residual mediante extracción Soxhlet con diferentes tiempos de operación y volumen de extractor: NTEA, NTEA 32h, NTEA 56h, NTEA 80h y NTEA 80h*; y tratamiento térmico en atmósfera inerte: NTEA Calc..

En la región de alta frecuencia de los espectros FTIR (Figura 4.23.a), se localizan las vibraciones de tensión de los enlaces N-H a 3236 y 3136 cm^{-1} correspondientes al grupo funcional NH_2 , y dos parejas de bandas de absorción correspondientes a vibraciones de tensión del enlace C-H localizadas a 2958 y 2919 cm^{-1} , la primera pareja y 2872 y 2849 cm^{-1} la segunda. Como se observa en la Figura 4.23.a, a medida que aumenta el tiempo y el número de ciclos de extracción las bandas de absorción anteriores disminuyen en intensidad como consecuencia de la eliminación parcial de la EDA superficial. En el caso del fotocatalizador calcinado, estas bandas de absorción desaparecen como consecuencia de la elevada eliminación de EDA, con la salvedad de las bandas del enlace C-H situadas a 2919 y 2849 cm^{-1} , que aunque disminuyen mucho su intensidad siguen apareciendo en el espectro FTIR de dicha muestra. En la región comprendida entre 900 y 1400 cm^{-1} de los espectros FTIR (Figura 4.23.b), se encuentran las vibraciones de tensión de los grupos C-H, situadas en torno a los 1056 y 1007 cm^{-1} [25]. Entre estas dos bandas debidas al grupo funcional CH_2 , se encuentra la banda de absorción atribuida a la vibración de tensión del enlace C-N de las aminas en torno a los 1026 cm^{-1} [25, 64, 65]. Además, alrededor de los 1319 cm^{-1} aparece una banda débil asociada al enlace N-H [66]. Nuevamente, puede verse en la Figura 4.23.b que el tratamiento de extracción produce una disminución de la intensidad de las bandas comentadas al aumentar el tiempo y el número de ciclos de extracción. En el espectro FTIR del fotocatalizador calcinado no se observan las bandas antes citadas, indicativo de una elevada eliminación de la EDA superficial como consecuencia de su descomposición a la temperatura de calcinación.

4.3.2.1.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) para tener una estimación cuantitativa de la cantidad de EDA eliminada en los diferentes tratamientos Soxhlet aplicados. En la Figura 4.24 se recogen los perfiles de pérdida de masa en los análisis termogravimétricos (TGA) y sus derivadas (DTG) sobre las diferentes muestras sometidas a extracción Soxhlet.

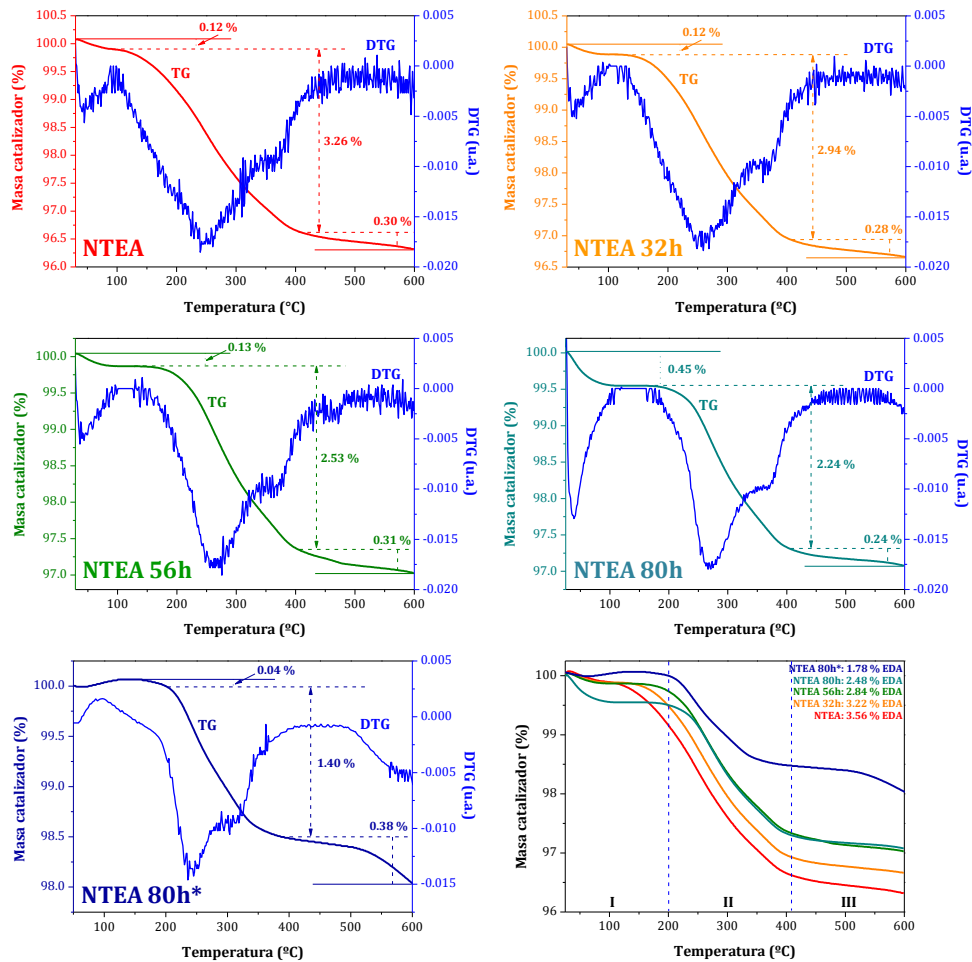


Figura 4.24. Análisis termogravimétrico sobre el fotocatalizador de referencia NTEA y sobre los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet.

La Figura 4.24 muestra que todos los fotocatalizadores presentan tres etapas de pérdida de masa. La primera pérdida de masa es mínima (0.04 – 0.45 %) y tiene lugar antes de 250 °C, estando asociada a la eliminación del agua adsorbida en superficie [67, 68]. La segunda pérdida de masa observada entre 250 y 410 °C es más importante y se debe a la descomposición térmica de la EDA adsorbida en la superficie de las nanoestructuras de CdS [67, 69-72]. La última etapa de pérdida de peso es pequeña

(0.24 – 0.38 %), va desde 410 °C hasta 600 °C y se atribuye a la descomposición de los últimos restos de EDA de más difícil eliminación [69, 70].

La diferencia entre el porcentaje de masa de EDA perdida en el TGA del fotocatalizador de referencia NTEA, que es 3.56 % (Figura 4.24), y el porcentaje de masa de EDA eliminada obtenido por TGA para cada fotocatalizador tratado, determina la cantidad de EDA eliminada mediante cada tratamiento de extracción Soxhlet. En la Tabla 4.11 se muestra el porcentaje de pérdida de masa total por TGA para cada uno de los fotocatalizadores, así como el porcentaje de eliminación de EDA mediante extracción Soxhlet derivado de la diferencia respecto de la muestra sin tratar NTEA.

Tabla 4.11. Porcentaje de pérdida de masa por TGA de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet y porcentajes de EDA eliminada en la extracción (incluye referencia sin tratamiento (NTEA)).

	Pérdida masa TGA* (%)	Eliminación EDA Soxhlet (%)
NTEA	3.56	0.00
NTEA 32h	3.22	9.55
NTEA 56h	2.84	20.23
NTEA 80h	2.48	30.34
NTEA 80h*	1.78	50.01

* sobre muestra seca.

Los datos presentados en la Tabla 4.11 indican que el incremento del tiempo de tratamiento de extracción conlleva una mayor eliminación de la EDA superficial. Así, la Tabla 4.11 muestra como el fotocatalizador tratado durante 32 h reduce la cantidad de EDA superficial un 10 %, mientras que el incremento del tiempo de extracción a 56 y 80 h provoca un aumento de la EDA eliminada, alcanzándose valores del 20 y 30 %, respectivamente. Por lo tanto, se observa que existe una relación directa entre el número de horas de extracción y el porcentaje de EDA eliminada durante el

tratamiento Soxhlet. La Tabla 4.11 también muestra que el uso de un extractor con la mitad de volumen durante un tiempo de 80 h (NTEA 80h*) hace que la cantidad de EDA superficial eliminada mediante el tratamiento Soxhlet sea del 50 %, valor superior al 30 % obtenido para el fotocatalizador NTEA 80h, tratado el mismo tiempo pero con un extractor del doble de volumen. No obstante, se observa que el número de ciclos de extracción por unidad de tiempo y la eliminación de EDA no manifiestan una relación directa, puesto que para el doble de ciclos/hora (NTEA 80h*) se obtuvo un porcentaje de eliminación de EDA (50 %) inferior al valor del 60 % esperado teniendo en cuenta que el fotocatalizador NTEA 80h tratado la mitad de ciclos/hora presentó un valor del 30 %.

4.3.2.1.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los fotocatalizadores sometidos a los tratamientos de extracción Soxhlet fueron analizados mediante XPS con el propósito de conocer la evolución de la composición superficial de dichos fotocatalizadores con los tratamientos de extracción. En la Tabla 4.12 se recogen las energías de ligadura de los niveles Cd $3d_{5/2}$, S $2p$, N $1s$ y O $1s$ de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet.

Tabla 4.12. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd $3d_{5/2}$, S $2p$, N $1s$ y O $1s$ de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet y del fotocatalizador de referencia NTEA.

	Cd $3d_{5/2}$ (eV)	S $2p_{3/2}$ (eV)	N $1s$ (eV)	O $1s$ (eV)
NTEA	404.7	161.0	399.6	531.4
NTEA 32h	405.1	161.4	399.2	531.6
NTEA 56h	405.0	161.3	399.0	531.4
NTEA 80h	405.0	161.3	399.0	531.7
NTEA 80h*	405.2	161.3	399.1	531.6

La presencia de carbón en los espectros XPS se debe a impurezas adsorbidas en la superficie y a la contribución de los átomos presentes en las moléculas superficiales de EDA. La presencia de oxígeno se asocia a la posible adsorción de hidroxilos, hidroxicarbonatos o carbonatos [73], mientras que la presencia de N se debe a las moléculas de EDA adsorbidas en la superficie de las muestras. No se detectan desplazamientos significativos en los valores de energía de ligadura ni modificaciones apreciables en la forma de los picos de los espectros de los fotocatalizadores tratados, asemejándose los perfiles a los observados para el fotocatalizador de referencia NTEA.

La Figura 4.25 muestra el espectro XPS del nivel Cd 3d de los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet, así como el correspondiente a la referencia NTEA. Todos los espectros presentan las componentes Cd 3d_{5/2} (404.7 – 405.2 eV) y Cd 3d_{3/2} (411.5 – 411.9 eV) con un desdoblamiento espín – órbita en torno a los 6.8 eV, correspondientes a iones Cd²⁺ en CdS [74-76]. En todas las muestras el nivel S 2p_{3/2} exhibe un pico simétrico con energía de ligadura comprendida entre los 161.0 – 161.4 eV, indicando la presencia de especies de S²⁻ en la superficie de las nanoestructuras de CdS.

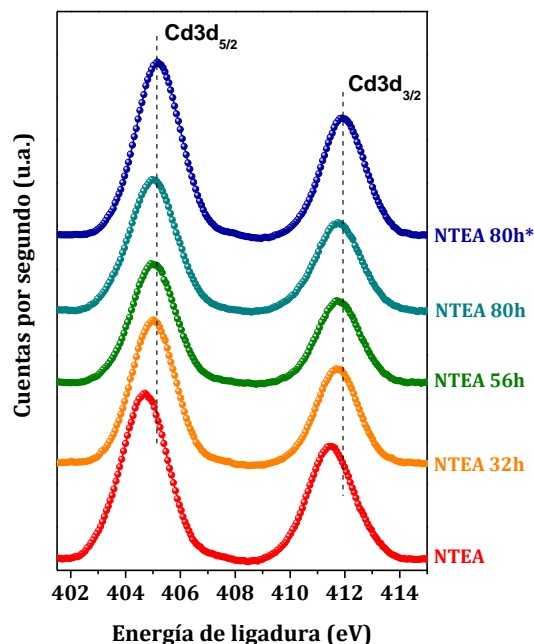


Figura 4.25. Espectros XPS de alta resolución del nivel Cd 3d de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet y del fotocatalizador de referencia NTEA.

A partir de las intensidades de los picos Cd $3d_{5/2}$, S $2p_{3/2}$, N 1s y O 1s normalizadas con los factores de sensibilidad [77] se calcularon las concentraciones superficiales de Cd, S, N y O, recogidas en la Tabla 4.13. Todos los fotocatalizadores presentan una relación atómica superficial Cd/S similar entre sí y superior al valor nominal, indicando un empobrecimiento de S²⁻ a nivel superficial en todas las muestras.

Tabla 4.13. Composición (porcentajes atómicos) y relaciones atómicas superficiales de las especies identificadas por XPS en los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet y del fotocatalizador de referencia NTEA.

	Cd (%)	S (%)	N (%)	O (%)	Cd/S	Cd/(S+O)
NTEA	37.7	32.5	15.0	14.8	1.16	0.80
NTEA 32h	41.3	34.9	9.6	14.2	1.18	0.84
NTEA 56h	44.8	38.6	6.8	9.8	1.16	0.93
NTEA 80h	43.0	36.1	5.4	15.5	1.21	0.83
NTEA 80h*	46.4	38.9	2.6	12.1	1.19	0.91

Esta similitud de composición atómica de Cd y S entre los distintos fotocatalizadores, ya sean sin tratar o tratados mediante extracción Soxhlet, indica que el tratamiento de eliminación de EDA no afecta a la coordinación superficial Cd/S de las nanoestructuras de CdS. Sin embargo, el tratamiento Soxhlet consigue eliminar parte de la EDA adsorbida en la superficie de dichas nanoestructuras, tal y como puede verse en la Tabla 4.13. Los porcentajes atómicos de N corroboran que un incremento del tiempo de extracción o del número de ciclos/hora se traduce en una reducción del porcentaje atómico de N, y por tanto una mayor eliminación de la EDA superficial.

4.3.2.1.9. Espectroscopia UV-Vis.

Al localizarse la EDA residual en la superficie de las nanoestructuras de CdS, ésta puede afectar a su capacidad de absorción de luz. En la Figura 4.26 se representan los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet.

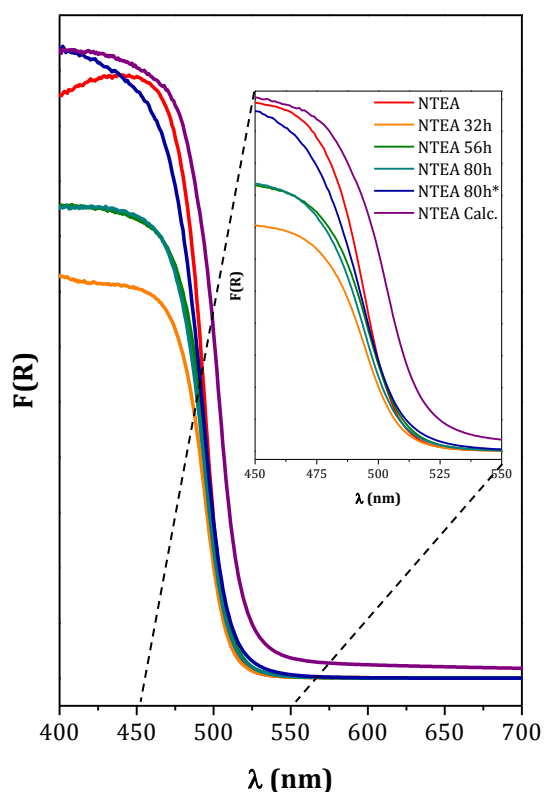


Figura 4.26. Espectros UV-vis de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico en atmósfera inerte (NTEA Calc.)).

Como puede observarse en la Figura 4.26, todos los fotocatalizadores presentan un borde de absorción en la región del azul del espectro visible correspondiente a la absorción de la fase CdS. Los bordes de absorción de los fotocatalizadores exhibieron un perfil similar pero con pequeñas diferencias en la intensidad de absorción a longitudes de onda inferiores a los 500 nm, en particular los fotocatalizadores

tratados mediante extracción Soxhlet durante 32, 56 y 80h. Estas diferencias en la intensidad de absorción pueden asociarse a variaciones en el tamaño de dominio cristalino. Sin embargo, como se vio en el apartado 4.3.2.1.3, los análisis XRD (Tabla 4.10) permitieron determinar que entre las muestras tratadas mediante Soxhlet no existen cambios estructurales relevantes y los tamaños de cristalita permanecen prácticamente invariables tras el tratamiento Soxhlet. En el interior de la Figura 4.26 se muestra una ampliación del espectro UV-vis en la región comprendida entre 450 - 550 nm. En este intervalo se aprecia un desplazamiento de la banda de absorción del fotocatalizador calcinado (NTEA Calc.) a mayores longitudes de onda como consecuencia de la mayor cristalinidad y tamaño de las nanoestructuras de CdS obtenidos, tal y como se observó en los análisis XRD (Figura 4.17) y TEM (Figura 4.22).

Se determinó la anchura de la banda de energía prohibida o *band gap* (BG) de los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet, así como del fotocatalizador de referencia NTEA y el tratado térmicamente NTEA Calc.. Para estimar los valores de *band gap*, recogidos en la Tabla 4.14, se empleó la representación Tauc (Figura 4.27) considerándose la transición directa de la fase hexagonal del CdS. Los datos de la Tabla 4.14 muestran que todos los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet presentan un valor de *band gap* similar (2.48 eV) y prácticamente idéntico al obtenido para el fotocatalizador de referencia sin tratar (2.49 eV). Este hecho es indicativo de que los cambios superficiales debidos a la eliminación de EDA residual no afectan a la capacidad de absorción de luz de los fotocatalizadores tratados y en consecuencia tampoco a sus características fotofísicas. En el caso del fotocatalizador calcinado, el valor de su *band gap* es ligeramente inferior (2.43 eV) al de los fotocatalizadores tratados, y por tanto más próximo al *band gap* del CdS no nanoestructurado (2.40 eV). Esta reducción del *band gap* del fotocatalizador NTEA Calc. se explica considerando los cambios estructurales que tienen lugar como resultado de la elevada temperatura de calcinación, ya que dicho fotocatalizador presenta nanoestructuras de CdS de mayor tamaño y cristalinidad, desapareciendo el efecto de confinamiento que presentan los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet.

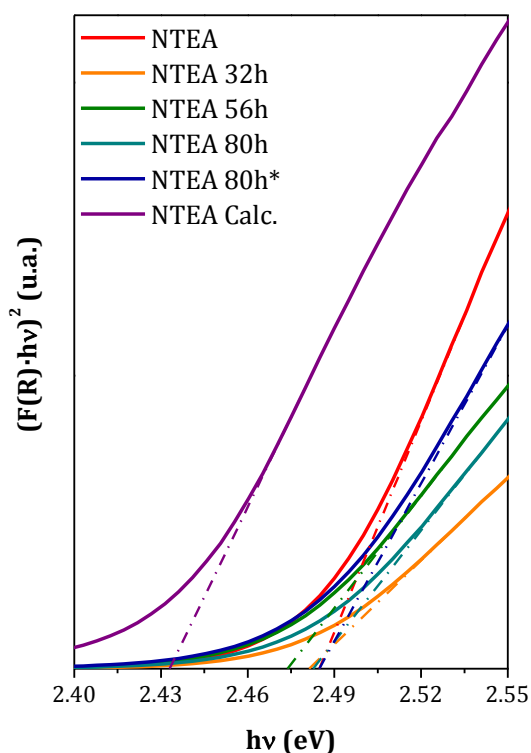


Figura 4.27. Representación de Tauc para la determinación del *band gap* de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico en atmósfera inerte (NTEA Calc.)).

Tabla 4.14. *Band gap* de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico en atmósfera inerte (NTEA Calc.)) determinados a partir de los espectros UV-vis.

	<i>Band gap</i> (eV)		<i>Band gap</i> (eV)
NTEA	2.49	NTEA 80h	2.48
NTEA 32h	2.48	NTEA 80h*	2.48
NTEA 56h	2.48	NTEA Calc.	2.43

4.3.2.2. Actividad fotocatalítica

En la Figura 4.28 se representa la evolución temporal de la producción de hidrógeno bajo irradiación de luz visible de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet y las referencias sin tratamiento y con tratamiento térmico.

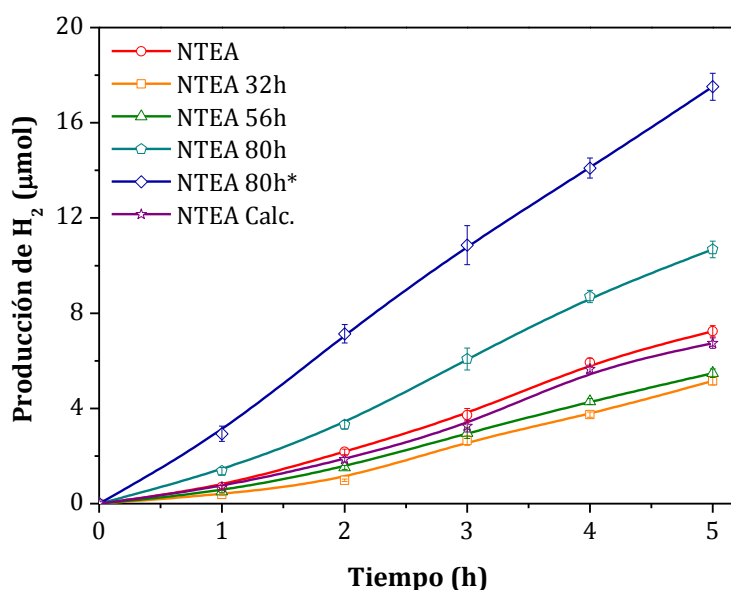


Figura 4.28. Evolución de hidrógeno sobre los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico en atmósfera inerte (NTEA Calc.)) (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na₂S/0.02 M Na₂SO₃ como agentes de sacrificio).

Se observan diferencias en la actividad de los fotocatalizadores de CdS tratados en función del tiempo de extracción empleado. Los fotocatalizadores tratados durante 32 y 56 h presentan una actividad fotocatalítica inferior a la del fotocatalizador NTEA (7.14 µmoles de H₂) y próxima entre sí. Sin embargo, el fotocatalizador tratado durante el mayor tiempo de extracción, 80 h, exhibe una fotoactividad (10.67 µmoles de H₂) superior a la del fotocatalizador de referencia sin tratar y el doble que la lograda por los fotocatalizadores tratados con menores tiempos de extracción. De los datos de actividad de la Figura 4.28 también se deriva que la producción de H₂

depende del número de ciclos por hora que se emplee en el tratamiento Soxhlet. Así, el fotocatalizador tratado durante 80 h con el extractor de menor volumen (NTEA 80h*) presenta el valor más alto de producción de H₂ de la serie, alcanzando 17.52 μmoles de H₂ a las 5 horas de reacción. Este valor es un 65 % mayor que el alcanzado con el mismo tiempo de extracción pero utilizando un extractor del doble de volumen. Por último, indicar que la fotoactividad de la muestra tratada mediante calcinación (NTEA Calc.) presenta una capacidad de producción de H₂ algo inferior a la obtenida sobre el fotocatalizador de referencia sin tratamiento NTEA.

4.3.3. Discusión

La caracterización fisicoquímica de las muestras de esta serie ha mostrado un diferente grado de eliminación de EDA en la superficie de las nanobarras de CdS dependiendo del tratamiento de eliminación aplicado. La caracterización mediante FTIR, TEM, XPS y TGA ha demostrado que el incremento del tiempo y número de ciclos de extracción produce un mayor grado de eliminación superficial de la EDA. Las imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet (Figura 4.20 y 4.21) muestran que las características morfológicas de los fotocatalizadores tratados no se vieron alteradas como consecuencia de la eliminación de EDA, mostrando sus nanoestructuras una relación de aspecto similar a la del fotocatalizador de referencia. El aumento del tiempo de extracción (Figura 4.20) y/o el número de ciclos de extracción por unidad de tiempo (Figura 4.21) provocan una mayor eliminación de la EDA residual, conduciendo a la obtención de agrupaciones de nanobarras con un recubrimiento de EDA cada vez menor. Los espectros FTIR (Figura 4.23) y los análisis XPS (Tabla 4.13) y TGA (Figura 4.24 y Tabla 4.11) corroboraron estos resultados, indicando un mayor grado de eliminación de EDA con el aumento del tiempo y número de ciclos de extracción. Las imágenes TEM y HRTEM de la muestra calcinada (Figura 4.22) presentaron una morfología libre de EDA como resultado del tratamiento térmico.

El análisis FE-SEM de los fotocatalizadores tratados con distintos tiempos de extracción y número de ciclos por hora (Figuras 4.18 y 4.19, respectivamente) reveló que, aunque no existe un cambio morfológico apreciable como consecuencia de los

tratamientos, es posible apreciar un cambio en la compactación interparticular de las nanobarras que emergen de las nanoláminas que forman los aglomerados de CdS a medida que se incrementan el tiempo y el número de ciclos/hora del tratamiento. La compactación interparticular de las nanobarras de CdS está directamente relacionada con el contenido de EDA residual superficial que presentan las distintas muestras tras el tratamiento Soxhlet. Por tanto, la muestra tratada durante 80 h y un mayor número de ciclos de extracción/hora, al ser la que contiene la menor cantidad de EDA residual, presenta una mayor compactación interparticular de sus nanoestructuras. En la Figura 4.29 se muestra una representación esquemática de un conjunto de nanobarras de CdS antes de ser sometidas a la extracción Soxhlet.

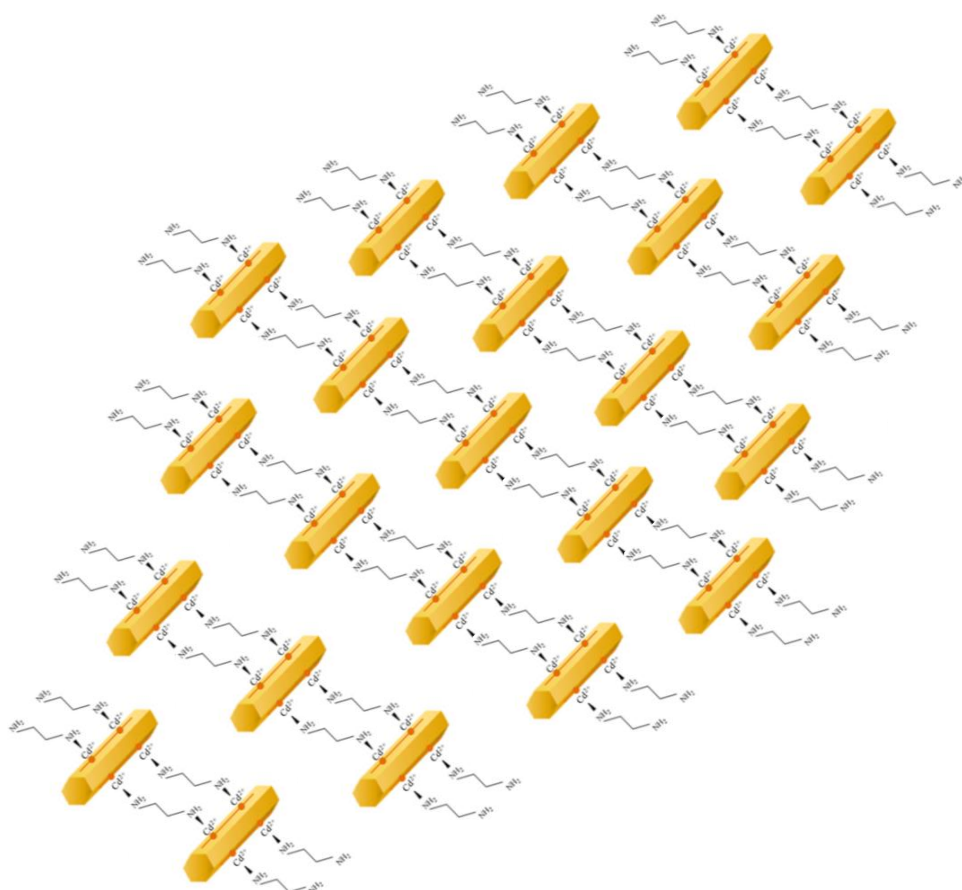


Figura 4.29. Representación esquemática de un conjunto de nanobarras de CdS unidas mediante moléculas de etilendiamina adsorbidas en su superficie.

Puede verse como las nanobarras están unidas entre sí mediante moléculas de EDA adsorbidas en su superficie. Aunque en el esquema estas uniones Cd^{2+} -EDA se representan en una única dirección, hay que indicar que las uniones tienen lugar en todas las direcciones, pero siempre con una orientación de adsorción vertical por parte de la molécula de EDA. Tras realizar el tratamiento Soxhlet, un cierto número de moléculas de EDA, dependiendo del tiempo de tratamiento y el número de ciclos/hora empleados, son eliminadas de la superficie de las nanoestructuras, permitiendo una mayor proximidad entre las nanobarras y por tanto, una mayor compactación de los aglomerados de la muestra. Una representación esquemática de esta situación puede verse en la Figura 4.30.

En la muestra tratada térmicamente, debido a la elevada temperatura de tratamiento empleada, la mayor parte de la EDA adsorbida en la superficie de las nanoestructuras se ha descompuesto permitiendo aproximarse entre sí a las nanobarras de CdS, dando lugar a agregados de nanobarras más densos. La morfología de esta muestra (Figura 4.19.e y f) permite corroborar que la eliminación de EDA superficial de las nanoestructuras de CdS facilita el acercamiento entre las nanoestructuras, llevando a aglomerados de partículas más densos y compactos.

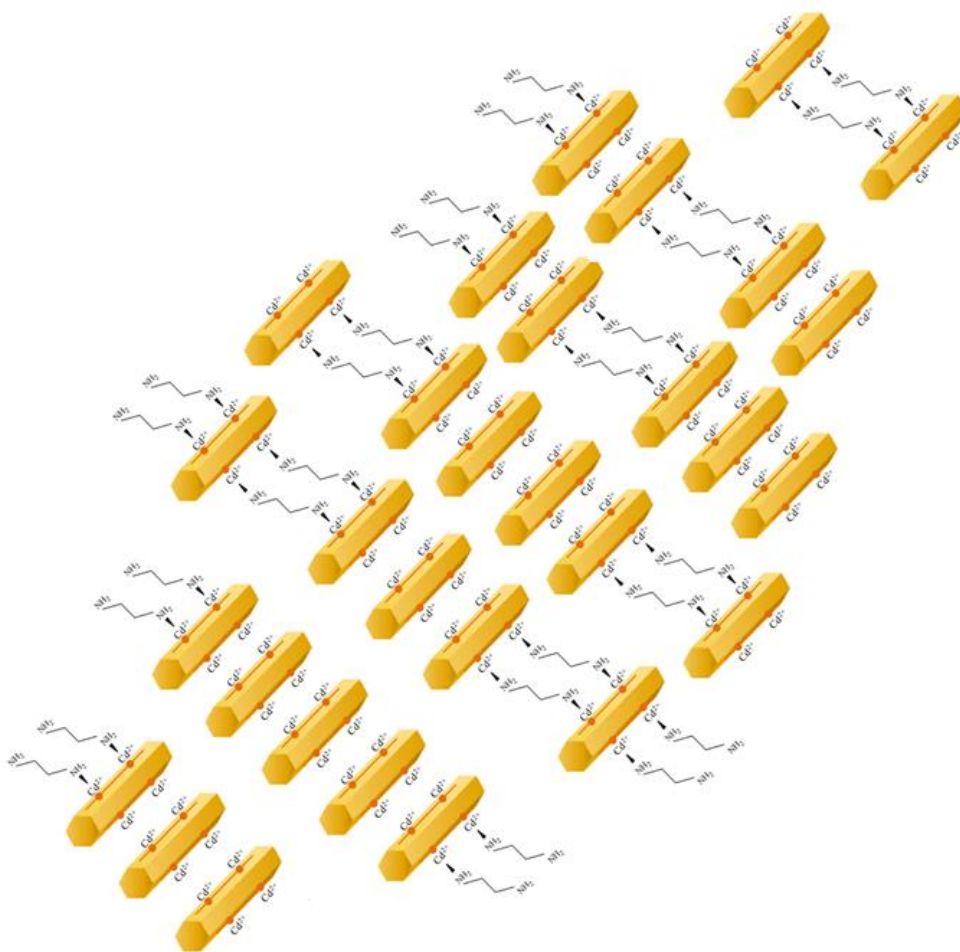


Figura 4.30. Representación esquemática de un conjunto de nanobarras de CdS tratadas mediante extracción Soxhlet con etanol absoluto para eliminar moléculas de etilendiamina adsorbidas en su superficie.

La eliminación de la EDA depositada sobre la superficie de las nanoestructuras de CdS también supone cambios notables en las características texturales de las muestras de CdS. Así, el análisis textural indicó que existen cambios importantes en la porosidad como consecuencia de la eliminación de EDA de la superficie de las nanoestructuras de CdS. El incremento del tiempo de extracción y del número de ciclos/hora se tradujo un incremento del área superficial BET y una disminución del diámetro medio y volumen de poro (Tabla 4.9) de los fotocatalizadores tratados. Estos incrementos de

área superficial se asocian a una mayor disponibilidad de los poros para la adsorción de N_2 debido a la eliminación parcial de la EDA superficial. El fotocatalizador tratado térmicamente presenta un fuerte descenso en su área superficial BET como consecuencia del crecimiento cristalino de sus nanoestructuras derivado de su sinterización térmica.

El análisis XRD de los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet (Figura 4.17) reveló que la extracción no tiene efectos importantes sobre la estructura cristalina y morfología de las nanoestructuras de CdS. Sin embargo, se determinó que un mayor tiempo de tratamiento, así como un mayor número de extracciones por unidad de tiempo, se traducen en nanoestructuras 1D más desarrolladas, definidas y de ligera mayor longitud. Este hecho puede estar relacionado con la eliminación de la EDA superficial que puede favorecer el contacto superficial entre las especies Cd y S de las nanoestructuras de CdS pudiendo dar lugar a un ligero crecimiento por coalescencia de dichas nanoestructuras. Con respecto al fotocatalizador calcinado, la temperatura de tratamiento produjo un crecimiento cristalino de las nanoestructuras que se tradujo en una elevada cristalinidad y una menor orientación preferencial de crecimiento de las nanoestructuras de CdS en comparación de los fotocatalizadores tratados por Soxhlet.

La relación superficial Cd/S de los fotocatalizadores de CdS solo sufrió cambios significativos en la muestra con un mayor número de ciclos de extracción (NTEA 80h*), que alcanza valores próximos a la relación teórica nominal (Tabla 4.8 y Tabla 4.13, respectivamente). Los tratamientos de eliminación de EDA no afectaron a las propiedades fotoópticas de las muestras de CdS. El análisis por UV-vis (Figura 4.26) mostró que los cambios superficiales debidos a la eliminación de EDA no afectan a la capacidad de absorción de luz de los fotocatalizadores tratados mediante extracción y en consecuencia, tampoco a sus características fotofísicas. Todos los fotocatalizadores tratados presentaron un valor de *band gap* similar y cercano al obtenido para el fotocatalizador de referencia (Tabla 4.14). Sin embargo, el fotocatalizador calcinado presentó un *band gap* ligeramente inferior al de los fotocatalizadores tratados, consecuencia de los cambios estructurales que tienen lugar como resultado de la elevada temperatura de calcinación, ya que dicho fotocatalizador presenta

nanoestructuras de CdS de mayor cristalinidad y tamaño, desapareciendo el efecto de confinamiento que presentan los fotocatalizadores tratados mediante extracción.

El diferente grado de eliminación de la EDA adsorbida sobre las nanoestructuras de CdS implica diferencias en la fotoactividad de los fotocatalizadores de CdS para la producción de H₂ (Figura 4.28). Las medidas de actividad de los fotocatalizadores tratados permitió determinar que la eliminación de una pequeña parte de la EDA superficial (10-20 % según los análisis TG) no se traduce en una mejora de la fotoactividad, mientras que una mayor eliminación superficial de la EDA en las nanoestructuras de CdS (superior al 30 % y sobretodo en la muestra con mayor número de ciclos de extracción) favorece de forma notable la producción fotocatalítica de H₂. En relación al fotocatalizador tratado mediante calcinación, su capacidad de producción de H₂ es inferior a la reportada para el fotocatalizador de referencia sin tratamiento. A pesar de la eliminación de la mayor parte de la EDA superficial, esta muestra presentó una menor fotoactividad debido al aumento de cristalinidad y tamaño y la menor superficie específica. El aumento de la cristalinidad y el tamaño observados en las nanoestructuras de CdS tratadas a temperatura elevada determinan una menor densidad de defectos y, por lo tanto, una menor recombinación de los portadores de carga; pero no implican una mayor fotoactividad puesto que estas mejoras son compensadas por la proporcional disminución del área superficial de la muestra.

Las diferencias de fotoactividad determinadas entre los distintos fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet no son consecuencia de cambios en la estructura, morfología, composición o propiedades ópticas de los fotocatalizadores, puesto que como se determinó en la caracterización fisicoquímica de dichos fotocatalizadores, estos parámetros no se ven afectados por la eliminación de EDA superficial. Sin embargo, otras propiedades como son las características texturales de los fotocatalizadores, la longitud y el grado de compactación de las nanobarras de CdS son factores que sí se ven influenciados de forma notable por el tratamiento de extracción y por tanto, pueden justificar las diferencias en la fotoactividad observadas. Los fotocatalizadores con un mayor grado de eliminación de EDA presentan un aumento del área superficial, una menor longitud cristalina,

nanobarras más definidas y desarrolladas, y una mayor compactación de los aglomerados de dichas nanobarras. Sin embargo, no existe un paralelismo claro entre la variación de las anteriores características y los cambios en la fotoactividad de las muestras, lo que significa que existen otras características de los fotocatalizadores que influyen en el comportamiento fotocatalítico observado.

De acuerdo al mecanismo propuesto por Reber and Meier [78] para la producción fotocatalítica de H_2 a partir de una disolución que contiene S^{2-} y SO_3^{2-} (apartado 3.4.7 del Capítulo 3, Ecuaciones 3.20-3.26), una vez producida la separación de cargas (e^-_{BC} y h^+_{BV}), éstas pueden difundir a la superficie del fotocatalizador y reaccionar con las especies reactivas adsorbidas (H^+ y S^{2-}/SO_3^{2-}) en procesos de oxidación y reducción (Figura 4.31).

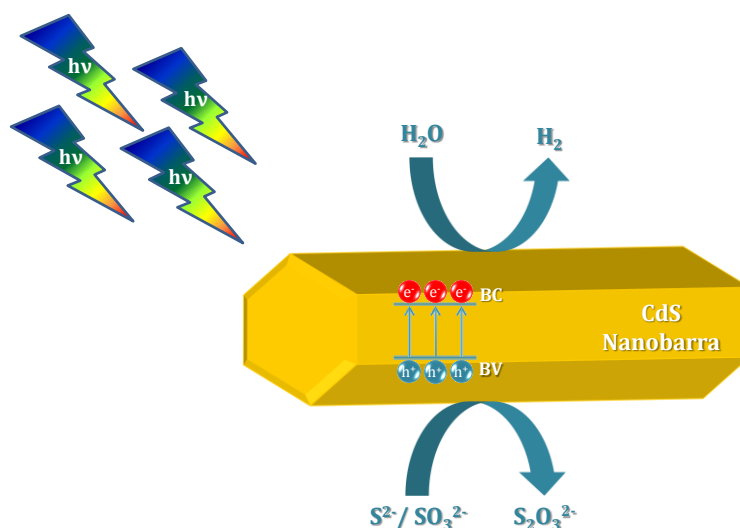


Figura 4.31. Representación esquemática de una nanobarra de CdS y el mecanismo propuesto para la separación de cargas en el proceso fotocatalítico de disociación de H_2O bajo irradiación de luz visible de una disolución acuosa que contiene 0.05 M $Na_2S/0.02$ M Na_2SO_3 como agentes de sacrificio donadores de electrones.

Las diferencias en la fotoactividad observadas entre los distintos fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet también pueden estar relacionadas con una posible variación en la capacidad de adsorción de los reactivos H^+ y S^{2-}/SO_3^{2-} como consecuencia de la eliminación de la EDA de la superficie de las

nanoestructuras de CdS. Al liberarse la superficie de los fotocatalizadores de la EDA que la recubría, la forma de adsorción de las especies reactivas a la superficie de las nanoestructuras de CdS puede verse afectada, y por tanto, influir sobre la velocidad de fotoproducción de H₂ de los fotocatalizadores tratados. Además de estas diferencias, de forma general, nanoestructuras de CdS de elevada cristalinidad, pequeño tamaño de partícula y baja densidad de defectos superficiales tienen un efecto positivo sobre la fotoactividad de las nanoestructuras de CdS. Los defectos superficiales actúan como centros de recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados reduciendo la actividad fotocatalítica del fotocatalizador. El análisis químico por TXRF de los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet (Tabla 4.8) reveló que la muestra con un mayor tiempo y número de ciclos de extracción (NTEA 80h*) tuvo un aumento significativo de la relación Cd/S, alcanzando valores próximos a la relación teórica nominal. Este aumento de la relación Cd/S implica un menor número de defectos superficiales que pueden justificar también el mayor valor de fotoactividad observado para esta muestra.

4.4. Conclusiones

A partir de los resultados de los estudios del efecto de la temperatura y la relación molar agua/tiourea y el estudio de la eliminación de etilendiamina adsorbida en la superficie de las nanoestructuras de CdS sobre las características estructurales, morfológicas y fotoópticas, y la actividad en la producción de H₂ de los fotocatalizadores de CdS preparados mediante síntesis solvotérmica obtenidos en este Capítulo 4, y de la discusión de los mismos, se han extraído las siguientes conclusiones:

Efecto de la temperatura y de la relación molar agua/tiourea sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS

1. La temperatura y relación molar agua/tiourea usadas en la síntesis solvotérmica determinan el área superficial, forma, longitud y grado de cristalinidad de las nanoestructuras de CdS obtenidas.
2. El aumento de la temperatura solvotérmica de 120 a 190 °C favorece la formación de nanobarras con mayor cristalinidad, longitud y anchura, y una menor área superficial, que se transforman en nanohilos de elevada longitud y cristalinidad a 190 °C.
3. Los fotocatalizadores de CdS sintetizados a diferente temperatura solvotérmica presentan similares valores de producción de hidrógeno normalizada por área superficial. Por lo tanto, la síntesis de nanobarras de pequeño tamaño y elevada área superficial, obtenidas a baja temperatura, conduce a una elevada fotoactividad por masa de fotocatalizador ya que la mejora debida al área superficial prevalece sobre la baja recombinación de los pares e⁻/h⁺ asociados al elevado grado de cristalinidad obtenido cuando se emplean temperaturas elevadas.

4. El cambio en la relación agua/tiourea afecta a la cristalinidad y longitud de las nanoestructuras de CdS en menor medida que la temperatura de síntesis. Un aumento de la relación molar agua/tiourea da lugar a nanobarras de CdS con mayor cristalinidad, menor relación de aspecto longitud/anchura y menor área superficial específica.
5. Los fotocatalizadores de CdS preparados con una relación de agua/tiourea de 1.3 y 2.0 muestran valores similares de producción de H₂ normalizado por área, mientras que la capacidad de producción normalizada disminuye para el fotocatalizador sintetizado con una relación de agua/tiourea de 3.0. La menor actividad fotocatalítica del fotocatalizador de CdS preparado con la mayor concentración de agua puede ser consecuencia de una menor coordinación superficial de azufre en este fotocatalizador derivada de la probable oxidación parcial de la superficie del CdS.

Eliminación de la etilendiamina residual de la superficie del CdS y su efecto sobre la estructura, morfología y fotoactividad

1. Las nanoestructuras de CdS preparadas por el método solvotérmico con EDA como disolvente y agente director del crecimiento presentan restos de dicho disolvente adsorbidos en su superficie.
2. El método de extracción Soxhlet con etanol absoluto es una vía eficiente para la eliminación de las moléculas de EDA depositadas en la superficie de las nanoestructuras de CdS.
3. El incremento del tiempo y número de ciclos de extracción Soxhlet se traduce en una mayor eliminación de EDA superficial, existiendo una relación directa entre el número de horas de extracción y el porcentaje de EDA eliminada durante el tratamiento.

4. La eliminación de la EDA de la superficie de las nanoestructuras de CdS no supuso cambios en las características superficiales, estructurales, morfológicas y ópticas de las nanoestructuras de CdS. Sin embargo, sí origina diferencias notables en las características texturales de los fotocatalizadores, así como en la longitud y el grado de compactación de las nanoestructuras de CdS.
5. La eliminación de la EDA mediante la extracción Soxhlet produjo importantes diferencias en la fotoactividad para producir H₂ de los fotocatalizadores de CdS tratados. Una eliminación de EDA entre el 10 y 20 % se traduce en una pequeña disminución de la producción de H₂, mientras que una mayor eliminación superficial, superior al 30 %, mejora de forma notable la producción fotocatalítica de H₂.
6. La mayor producción de H₂ se alcanza con el fotocatalizador tratado durante el mayor tiempo (80 h) y con el mayor número de extracciones/hora (extractor de menor volumen), siendo dicha producción 2.5 veces superior a la alcanzada por el fotocatalizador de referencia sin tratamiento.
7. Las diferencias de fotoactividad entre los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet son debidas a cambios en sus características texturales, longitud, el grado de compactación de sus nanoestructuras, así como el número de defectos superficiales que presentan.
8. El fotocatalizador tratado mediante calcinación presentó una capacidad de producción de H₂ inferior a la reportada para el fotocatalizador de referencia sin tratamiento. A pesar de la eliminación de la mayor parte de la EDA de la superficie, esta muestra presentó una menor fotoactividad debido al aumento de cristalinidad y tamaño, y menor superficie específica como resultado de la elevada temperatura de tratamiento.

4.5. Bibliografía

- [1] Peng X, Manna L, Yang W, Wickham J, Scher E, Kadavanich A, Alivisatos AP, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature*, 404 (2000) 59-61.
- [2] Cao HQ, Xu Y, Hong JM, Liu HB, Yin G, Li BL, Tie CY, Xu Z, Sol-Gel Template Synthesis of an Array of Single Crystal CdS Nanowires on a Porous Alumina Template, *Advanced Materials*, 13 (2001) 1393-1394.
- [3] Pan D, Jiang S, An L, Jiang B, Controllable Synthesis of Highly Luminescent and Monodisperse CdS Nanocrystals by a Two-Phase Approach under Mild Conditions, *Advanced Materials*, 16 (2004) 982-985.
- [4] Ashokkumar M, An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (1998) 427-438.
- [5] Navarro RM, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Álvarez-Galván MC, Fierro JLG, Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development, in: Hugo IdL, Benito Serrano R (Eds.) *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 2009, 111-143.
- [6] Navarro Yerga RM, Alvarez Galvan MC, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Fierro JL, Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation, *ChemSusChem*, 2 (2009) 471-485.
- [7] Navarro Yerga RM, Alvarez-Galván MC, Vaquero F, Arenales J, Fierro JLG, Chapter 3 - Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysts, in: Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM (Eds.) *Renewable Hydrogen Technologies*, Elsevier, Amsterdam, 2013, 43-61.
- [8] Pal B, Torimoto T, Iwasaki K, Shibayama T, Takahashi H, Ohtani B, Size and Structure-Dependent Photocatalytic Activity of Jingle-Bell-Shaped Silica-Coated Cadmium Sulfide Nanoparticles for Methanol Dehydrogenation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 18670-18674.
- [9] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath RP, Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 891-898.
- [10] Yu J, Yu Y, Cheng B, Enhanced visible-light photocatalytic H₂-production performance of multi-armed CdS nanorods, *RSC Advances*, 2 (2012) 11829-11835.
- [11] Yu J, Yu Y, Zhou P, Xiao W, Cheng B, Morphology-dependent photocatalytic H₂-production activity of CdS, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157 (2014) 184-191.

- [12] Jang JS, Joshi UA, Lee JS, Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires for Photocatalytic Hydrogen and Electricity Production, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13280-13287.
- [13] Jin J, Yu J, Liu G, Wong PK, Single crystal CdS nanowires with high visible-light photocatalytic H₂-production performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 10927-10934.
- [14] Hernández-Gordillo A, Tzompantzi F, Oros-Ruiz S, Torres-Martinez LM, Gómez R, Enhanced blue-light photocatalytic H₂ production using CdS nanofiber, *Catalysis Communications*, 45 (2014) 139-143.
- [15] Gaur R, Jeevanandam P, Effect of anions on the morphology of CdS nanoparticles prepared via thermal decomposition of different cadmium thiourea complexes in a solvent and in the solid state, *New Journal of Chemistry*, 39 (2015) 9442-9453.
- [16] Zhai T, Fang X, Bando Y, Liao Q, Xu X, Zeng H, Ma Y, Yao J, Golberg D, Morphology-Dependent Stimulated Emission and Field Emission of Ordered CdS Nanostructure Arrays, *ACS Nano*, 3 (2009) 949-959.
- [17] Dongre JK, Nogriva V, Ramrakhiani M, Structural, optical and photoelectrochemical characterization of CdS nanowire synthesized by chemical bath deposition and wet chemical etching, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 6115-6120.
- [18] Fu X, Wang D, Wang J, Shi H, Song C, High aspect ratio CdS nanowires synthesized in microemulsion system, *Materials Research Bulletin*, 39 (2004) 1869-1874.
- [19] Mo D, Liu J, Yao HJ, Duan JL, Hou MD, Sun YM, Chen YF, Xue ZH, Zhang L, Preparation and characterization of CdS nanotubes and nanowires by electrochemical synthesis in ion-track templates, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 612-616.
- [20] Barrelet CJ, Wu Y, Bell DC, Lieber CM, Synthesis of CdS and ZnS Nanowires Using Single-Source Molecular Precursors, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 11498-11499.
- [21] Li Y, Hu Y, Peng S, Lu G, Li S, Synthesis of CdS Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 9352-9358.
- [22] Xiong S, Xi B, Wang C, Zou G, Fei L, Wang W, Qian Y, Shape-Controlled Synthesis of 3D and 1D Structures of CdS in a Binary Solution with L-Cysteine's Assistance, *Chemistry – A European Journal*, 13 (2007) 3076-3081.
- [23] Guifu Z, Hui L, Yuanguang Z, Kan X, Yitai Q, Solvothermal/hydrothermal route to semiconductor nanowires, *Nanotechnology*, 17 (2006) S313.
- [24] Zhu Y, Mei T, Wang Y, Qian Y, Formation and morphology control of nanoparticles via solution routes in an autoclave, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 11457-11463.

- [25] Dalvand P, Mohammadi MR, Controlling morphology and structure of nanocrystalline cadmium sulfide (CdS) by tailoring solvothermal processing parameters, *J Nanopart Res*, 13 (2011) 3011-3018.
- [26] Demazeau G, Solvothermal processes: new trends in materials chemistry, *Journal of Physics: Conference Series*, 121 (2008) 082003.
- [27] Qingqing W, Gang X, Gaorong H, Solvothermal synthesis and characterization of uniform CdS nanowires in high yield, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2680-2685.
- [28] Li C, Han L, Liu R, Li H, Zhang S, Zhang G, Controlled synthesis of CdS micro/nano leaves with (0001) facets exposed: enhanced photocatalytic activity toward hydrogen evolution, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 23815-23820.
- [29] Mahdi MA, Hassan JJ, Kasim SJ, NG SS, Hassan Z, Solvothermal growth of single-crystal CdS nanowires, *Bulletin of Materials Science*, 37 (2014) 337-345.
- [30] Phuruangrat A, Thongtem T, Pongphab P, Thongtem S, Solvothermal synthesis of uniform and high aspect ratio of CdS nanowires and their optical properties, *Solid State Sciences*, 14 (2012) 1023-1029.
- [31] Wang X, Feng Z, Fan D, Fan F, Li C, Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanostructures via a Solvothermal Method, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 5312-5318.
- [32] Ren B, Cao M, Zhang Q, Huang J, Zhao Z, Jin X, Li C, Shen Y, Wang L, Controllable synthesis of CdS nanowire by a facile solvothermal method and its temperature dependent photoluminescent property, *Journal of Alloys and Compounds*, 659 (2016) 74-81.
- [33] Lang D, Xiang Q, Qiu G, Feng X, Liu F, Effects of crystalline phase and morphology on the visible light photocatalytic H₂-production activity of CdS nanocrystals, *Dalton Transactions*, 43 (2014) 7245-7253.
- [34] Yu S-H, Yang J, Han Z-H, Zhou Y, Yang R-Y, Qian Y-T, Zhang Y-H, Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies and particle sizes by a novel solvothermal process, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 1283-1287.
- [35] Wang D, Li D, Guo L, Fu F, Zhang Z, Wei Q, Template-Free Hydrothermal Synthesis of Novel Three-Dimensional Dendritic CdS Nanoarchitectures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 5984-5990.
- [36] Wang Z, Pan L, Wang L, Wang H, Urchin-like CdS microspheres self-assembled from CdS nanorods and their photocatalytic properties, *Solid State Sciences*, 13 (2011) 970-975.
- [37] Yao W-T, Yu S-H, Liu S-J, Chen J-P, Liu X-M, Li F-Q, Architectural Control Syntheses of CdS and CdSe Nanoflowers, Branched Nanowires, and Nanotrees via a Solvothermal Approach in a Mixed Solution and Their Photocatalytic Property, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 11704-11710.

- [38] Aboulaich A, Billaud D, Abyan M, Balan L, Gaumet J-J, Medjadhi G, Ghanbaja J, Schneider R, One-Pot Noninjection Route to CdS Quantum Dots via Hydrothermal Synthesis, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (2012) 2561-2569.
- [39] Mahdi MA, Hassan JJ, Ng SS, Hassan Z, Ahmed NM, Synthesis and characterization of single-crystal CdS nanosheet for high-speed photodetection, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44 (2012) 1716-1721.
- [40] Rai P, Song H-M, Kim Y-S, Song M-K, Oh P-R, Yoon J-M, Yu Y-T, Microwave assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanorods for gas sensor application, *Materials Letters*, 68 (2012) 90-93.
- [41] Young-Jin C, Kyung-Soo P, Jae-Gwan P, Network-bridge structure of CdS_xSe_{1-x} nanowire-based optical sensors, *Nanotechnology*, 21 (2010) 505605.
- [42] Einevoll GT, Confinement of excitons in quantum dots, *Physical Review B*, 45 (1992) 3410-3417.
- [43] Dalvand P, Mohammadi MR, Fray DJ, One-dimensional cadmium sulfide (CdS) nanostructures by the solvothermal process: Controlling crystal structure and morphology aided by different solvents, *Materials Letters*, 65 (2011) 1291-1294.
- [44] Zhang B, Yao W, Huang C, Xu Q, Wu Q, Shape effects of CdS photocatalysts on hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 7224-7231.
- [45] Nayek P, Karan S, Kundu S, Seung Hee L, Sudeshna Das G, Soumen Kumar R, Subir Kumar R, Effect of cadmium sulfide nanorod content on Fredericksz threshold voltage, splay and bend elastic constants in liquid-crystal nanocomposites, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45 (2012) 235303-235311.
- [46] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S, Effects of ethylenediamine to water ratios on cadmium sulfide nanorods and nanoparticles produced by a solvothermal method, *Materials Letters*, 63 (2009) 1538-1541.
- [47] Hernández-Gordillo A, Oros-Ruiz S, Gómez R, Preparation of efficient cadmium sulfide nanofibers for hydrogen production using ethylenediamine (NH₂CH₂CH₂NH₂) as template, *Journal of Colloid and Interface Science*, 451 (2015) 40-45.
- [48] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S, Effect of Cd and S sources on the morphologies of CdS synthesized by solvothermal reactions in mixed solvents, *Current Applied Physics*, 9 (2009) S201-S204.
- [49] Shen Q, Xue J, Mi A, Jia H, Liu X, Xu B, The study on properties of CdS photocatalyst with different ratios of zinc-blende and wurtzite structure, *RSC Advances*, 3 (2013) 20930-20935.
- [50] Xu D, Liu Z, Liang J, Qian Y, Solvothermal synthesis of CdS nanowires in a mixed solvent of ethylenediamine and dodecanethiol, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 14344-14349.

- [51] Thommes M, Kaneko K, Neimark Alexander V, Olivier James P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing Kenneth SW, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *pac*, 87 (2015) 1051-1069.
- [52] Nie L, Meng A, Yu J, Jaroniec M, Hierarchically Macro-Mesoporous Pt/ γ -Al₂O₃ Composite Microspheres for Efficient Formaldehyde Oxidation at Room Temperature, *Scientific Reports*, 3 (2013) 3215.
- [53] Jianxi Y, Gaoling Z, Dan W, Gaorong H, Solvothermal synthesis and characterization of CdS nanowires/PVA composite films, *Materials Letters*, 59 (2005) 3652-3655.
- [54] Fan Y, Deng M, Chen G, Zhang Q, Luo Y, Li D, Meng Q, Effect of calcination on the photocatalytic performance of CdS under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 1477-1481.
- [55] Phuruangrat A, Dumrongrojthanath P, Yayapao O, Thongtem T, Thongtem S, Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of CdS nanowires under UV and visible irradiation, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 (2014) 329-335.
- [56] Chen S, Zhang X, Zhang Q, Yan J, Tan W, Synthesis, characterization and optical properties of CdS nanorods by a simple solution chemistry method, *Materials Science and Engineering: B*, 166 (2010) 158-162.
- [57] Zhang YC, Wang GY, Hu XY, Solvothermal synthesis of hexagonal CdS nanostructures from a single-source molecular precursor, *Journal of Alloys and Compounds*, 437 (2007) 47-52.
- [58] Djurišić AB, Leung YH, Tam KH, Ding L, Ge WK, Chen HY, Gwo S, Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) -.
- [59] Yang J, Zeng J-H, Yu S-H, Yang L, Zhou G-e, Qian Y-t, Formation Process of CdS Nanorods via Solvothermal Route, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 3259-3263.
- [60] Cao H, Wang G, Zhang S, Zhang X, Rabinovich D, Growth and Optical Properties of Wurtzite-Type CdS Nanocrystals, *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 5103-5108.
- [61] Cozzoli PD, Kornowski A, Weller H, Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO₂ Nanorods, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 14539-14548.
- [62] Saunders AE, Ghezelbash A, Sood P, Korgel BA, Synthesis of High Aspect Ratio Quantum-Size CdS Nanorods and Their Surface-Dependent Photoluminescence, *Langmuir*, 24 (2008) 9043-9049.
- [63] Jang JS, Ji SM, Bae SW, Son HC, Lee JS, Optimization of CdS/TiO₂ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from Na₂S/Na₂SO₃ aqueous electrolyte solution under visible light ($\lambda \geq 420$ nm), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188 (2007) 112-119.

- [64] Bai HJ, Zhang ZM, Guo Y, Yang GE, Biosynthesis of cadmium sulfide nanoparticles by photosynthetic bacteria *Rhodospseudomonas palustris*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 70 (2009) 142-146.
- [65] Hadia NMA, García-Granda S, García JR, Characterization of Single Crystalline CdS Nanowires Synthesized by Solvothermal Method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14 (2014) 5449-5454.
- [66] Wageh S, Maize M, Han S, Al-Ghamdi AA, Fang X, Effect of solvent and environmental conditions on the structural and optical properties of CdS nanoparticles, *RSC Advances*, 4 (2014) 24110-24118.
- [67] Zhao J, Yin J, Yang M, Controlled synthesis, conversion and photoluminescence properties of hierarchical flower-like ZnS(En)_{0.5} superstructures, ZnS and ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, 579 (2013) 45-49.
- [68] Mohamed MA, Halawy SA, Non-isothermal decomposition of cadmium itaconate monohydrate in different atmospheres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65 (2002) 287-300.
- [69] Hernández-Gordillo A, Tzompantzi F, Gómez R, An efficient ZnS-UV photocatalysts generated in situ from ZnS(en)_{0.5} hybrid during the H₂ production in methanol-water solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 17002-17008.
- [70] Hernández-Gordillo A, Tzompantzi F, Gómez R, Calderón-Benavides H, Preparation and characterization of the hybrid ZnS(en)_{0.5}-CdS heterojunction, *Materials Letters*, 115 (2014) 147-150.
- [71] Jang JS, Yu C-J, Choi SH, Ji SM, Kim ES, Lee JS, Topotactic synthesis of mesoporous ZnS and ZnO nanoplates and their photocatalytic activity, *Journal of Catalysis*, 254 (2008) 144-155.
- [72] Jinyun L, Zheng G, Fanli M, Tao L, Minqiang L, Jinhui L, Novel porous single-crystalline ZnO nanosheets fabricated by annealing ZnS(en)_{0.5} (en = ethylenediamine) precursor. Application in a gas sensor for indoor air contaminant detection, *Nanotechnology*, 20 (2009) 125501.
- [73] Biswas S, Kar S, Santra S, Jompol Y, Arif M, Khondaker SI, Solvothermal Synthesis of High-Aspect Ratio Alloy Semiconductor Nanowires: Cd_{1-x}Zn_xS, a Case Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 3617-3624.
- [74] Kim DS, Cho YJ, Park J, Yoon J, Jo Y, Jung M-H, (Mn, Zn) Co-Doped CdS Nanowires, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 10861-10868.
- [75] Hota G, Idage SB, Khilar KC, Characterization of nano-sized CdS-Ag₂S core-shell nanoparticles using XPS technique, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 293 (2007) 5-12.

[76] Villoria JA, Navarro Yerga RM, Al-Zahrani SM, Fierro JLG, Photocatalytic Hydrogen Production on Cd_{1-x}Zn_xS Solid Solutions under Visible Light: Influence of Thermal Treatment, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (2010) 6854-6861.

[77] Wagner CD, Davis LE, Zeller MV, Taylor JA, Raymond RH, Gale LH, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, Surface and Interface Analysis, 3 (1981) 211-225.

[78] Reber JF, Meier K, Photochemical production of hydrogen with zinc sulfide suspensions, The Journal of Physical Chemistry, 88 (1984) 5903-5913.

Capítulo 5

**Efecto del precursor de Cd en las
características y fotoactividad del CdS
preparado por síntesis solvotérmica**

Capítulo 5

Efecto del precursor de Cd en las características y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica

5.1. Introducción	- 261 -
5.2. Experimental	- 262 -
5.2.1. Preparación de CdS.....	- 262 -
5.3. Resultados	- 263 -
5.3.1. Caracterización fisicoquímica	- 263 -
5.3.1.1. Análisis químico y textural.....	- 263 -
5.3.1.2. Difracción de rayos X (XRD).....	- 266 -
5.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)	- 268 -
5.3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM-HRTEM).....	- 269 -
5.3.1.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	- 273 -
5.3.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	- 276 -
5.3.1.7. Espectroscopia Raman.....	- 279 -
5.3.1.8. Espectroscopia UV-Vis.....	- 280 -
5.3.1.9. Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)	- 283 -
5.3.2. Actividad fotocatalítica.....	- 286 -
5.4. Discusión	- 288 -
5.4.1. Efecto de la sal de Cd sobre las características fisicoquímicas de las nanoestructuras de CdS.....	- 288 -
5.4.1.1. Solubilidad de las sales de Cd en EDA.....	- 288 -
5.4.1.2. Efecto de los aniones de las sales de Cd	- 290 -

5.4.2. Relación entre la estructura y fotoactividad del CdS preparado con diferente sal de Cd.....	- 292 -
5.5. Conclusiones	- 298 -
5.6. Bibliografía	- 301 -

5

Efecto del precursor de Cd en las características y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica

5.1. Introducción

Como se ha indicado en el capítulo anterior, han sido numerosos los estudios publicados en bibliografía que determinan que las variables de la síntesis solvotérmica (temperatura, tiempo, disolvente, precursor de Cd, fuente de S, concentración de los precursores, etc...) ejercen una gran influencia en la estructura y morfología de las nanoestructuras de CdS y, en consecuencia, en su actividad fotocatalítica [1-7]. La mayoría de los trabajos publicados en bibliografía se centran en la influencia de las variables temperatura, tiempo y disolventes [1-4]. Sin embargo, una variable como la naturaleza del precursor de Cd (que se estudiará en este Capítulo) ha recibido una menor atención en bibliografía, siendo escasos los trabajos en los que se estudia su influencia en las propiedades fisicoquímicas y prácticamente nulos los que incluyen medidas de fotoactividad de las nanoestructuras de CdS obtenidas por el método solvotérmico. Phuruangrat et al. [8] demostraron que la morfología, cristalinidad y relación de aspecto de las diferentes nanoestructuras de

CdS estaban controladas por las fuentes de Cd y S empleadas en la síntesis solvotérmica, pero sin incluir en su investigación estudios de fotoactividad. Varios estudios han investigado el efecto de los aniones de las sales metálicas sobre la forma y tamaño de diferentes nanoestructuras de compuestos distintos al CdS, especialmente el ZnO. Por ejemplo, Pudukudy et al. [9] investigaron el efecto de los aniones (CH_3COO^- , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) en las propiedades estructurales, texturales, morfológicas y ópticas de nanopartículas de ZnO preparadas por la descomposición térmica de hidrocincita. Pourrahimi et al. [10] reportaron la síntesis de nanopartículas de ZnO por un método de precipitación química usando sales de zinc con diferentes aniones, obteniendo ZnO con diferentes morfologías (primas cónicas, nanoprismas, pétalos y flores con bordes puntiagudos) dependiendo de la sal de zinc empleada en la síntesis. A pesar de estos estudios, la bibliografía no es concluyente en establecer una relación entre los parámetros de síntesis, las propiedades morfológicas y la actividad fotocatalítica de las partículas de ZnO [11]. Aunque el efecto de los aniones de las sales metálicas sobre la morfología de las nanopartículas ha sido reportado para sistemas como ZnO, CeO_2 , $\text{In}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ y Cu_2O [9, 12-14], actualmente, no existen estudios sobre la síntesis solvotérmica de CdS con diferentes sales de Cd y el efecto del anión sobre la morfología de las nanopartículas de CdS. Sobre esta base, el objetivo que se persigue en este Capítulo es estudiar en detalle la influencia de la naturaleza de la sal de Cd en la estructura, morfología y fotoactividad de las nanoestructuras de CdS preparadas mediante síntesis solvotérmica.

5.2. Experimental

5.2.1. Preparación de CdS

Las muestras de esta serie se sintetizaron siguiendo la metodología de preparación solvotérmica explicada en el apartado 3.2.1 (Capítulo 3) de la presente Memoria, manteniéndose constantes las siguientes variables: fuente de S (tiourea), relación molar Cd/tiourea (1:3), concentración de precursor de Cd (0.010 M), disolvente y agente director de crecimiento (etilendiamina), relación molar H_2O /tiourea (2.0), temperatura (120 °C) y tiempo de síntesis (12 h). Los valores de

estas variables se fijaron de acuerdo a los estudios de optimización realizados tanto en el Capítulo anterior como en los resultados previos publicados en bibliografía [5, 15-20].

Se prepararon tres muestras con distinta sal de Cd: nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cloruro de cadmio (CdCl_2) y acetato de cadmio dihidratado ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En la Tabla 5.1 se recogen las condiciones de preparación de los fotocatalizadores de CdS estudiados en este Capítulo, así como la nomenclatura empleada para definirlos.

Tabla 5.1. Nomenclatura de los fotocatalizadores de CdS preparados con distinta sal de Cd.

Nomenclatura	Precursor de Cd^{2+}
NTEA	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
CTEA	CdCl_2
AcTEA	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

5.3. Resultados

5.3.1. Caracterización fisicoquímica

5.3.1.1. Análisis químico y textural

El análisis químico elemental de los fotocatalizadores de CdS se realizó por fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF). La Tabla 5.2 muestra los porcentajes atómicos superficiales de Cd y S obtenidos de dicho análisis. Los resultados de TXRF revelan que los tres fotocatalizadores poseen similar composición superficial y coordinación del Cd con el S independientemente de la sal de Cd empleada en la síntesis. Además, se puede observar que todos los fotocatalizadores

presentan una relación atómica superficial Cd/S inferior al valor nominal, indicando la existencia de un defecto de Cd coordinado al S en la superficie.

Tabla 5.2. Composición superficial (porcentaje atómico determinado por análisis TXRF) y área superficial específica (por adsorción de N₂) de los fotocatalizadores de CdS preparadas con diferente sal de Cd.

	Composición superficial		Relación Cd/S	BET (m ² /g)
	Cd (%)	S (%)		
NTEA	46.1	53.9	0.86	75.5
CTEA	46.7	53.3	0.88	57.4
AcTEA	45.9	54.1	0.85	67.2

Las propiedades texturales de los fotocatalizadores de CdS se determinaron a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. En la Figura 5.1 se representan las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los fotocatalizadores y sus correspondientes distribuciones de tamaño de poro. Atendiendo a la forma de las isothermas, todas ellas se pueden asignar como isothermas de tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, características de materiales mesoporosos con baja contribución de estructura microporosa [21]. A pesar de la semejanza en la forma de las tres isothermas, cabe destacar las diferencias entre los volúmenes totales adsorbidos en cada fotocatalizador. Así, el fotocatalizador CTEA (Figura 5.1) presenta un volumen total de N₂ adsorbido que no supera 150 cm³ STP/g, mientras que para el caso de los fotocatalizadores AcTEA y NTEA (Figura 5.1) llegan a valores de 250 y 350 cm³ STP/g, respectivamente. La isoterma del fotocatalizador NTEA presenta a elevadas presiones relativas ($0.8 < P/P_0 < 1.0$) un ciclo de histéresis estrecho de tipo H3, asociado con la presencia de poros con forma de ranuras estrechas debido a la aglomeración de partículas de CdS. En el caso de los fotocatalizadores AcTEA y CTEA, aunque las isothermas también presentan un ciclo de histéresis de tipo H3, este es de mayor amplitud ($0.5 < P/P_0 < 1.0$) que el observado para el fotocatalizador NTEA,

indicando una distribución de tamaño de poro bimodal en las regiones de mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm). En estos fotocatalizadores, el rango de presiones relativas de 0.5 a 0.8 del ciclo de histéresis se asocia con poros de tipo cuello de botella formados a través de la agregación de partículas [22].

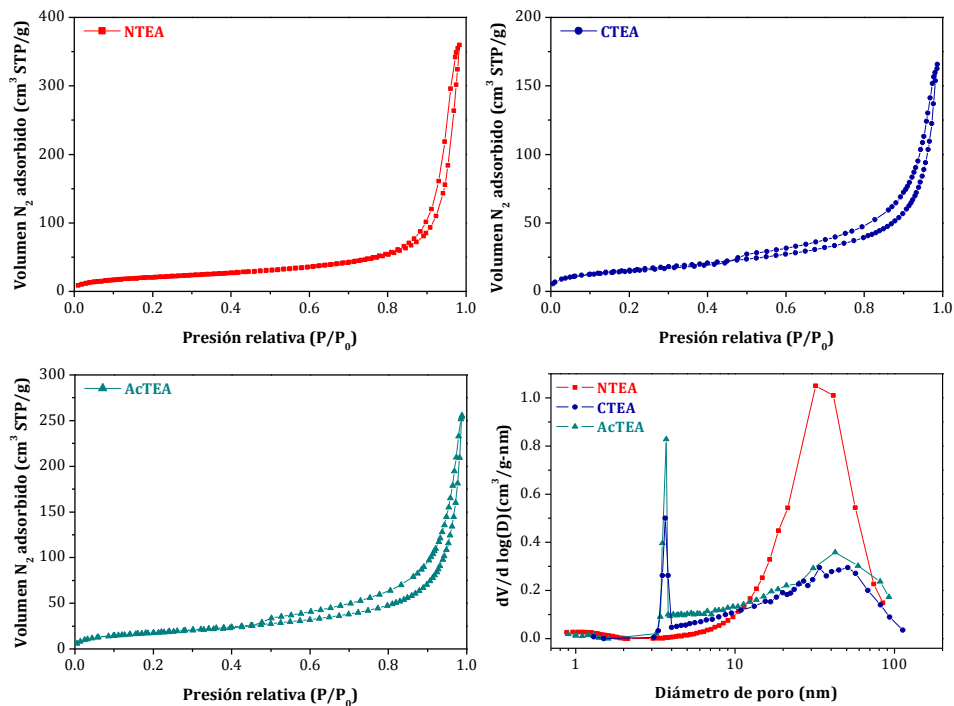


Figura 5.1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd.

La estructura porosa de los fotocatalizadores de CdS se deriva de las correspondientes distribuciones de tamaño de poro (Figura 5.1). Se observa que el fotocatalizador NTEA presenta una distribución de tamaño de poro ancha con diámetros de poro entre 10 y 100 nm con un máximo a 50 nm. Por otra parte, los fotocatalizadores AcTEA y CTEA presentan distribuciones de tamaño de poro muy amplias y similares entre sí, que muestran la presencia de mesoporos y macroporos [23]. Ambos fotocatalizadores, tienen una distribución de tamaño de poro bimodal con pequeños mesoporos de un diámetro de poro máximo de 3.7 y 3.6 nm

respectivamente, y grandes mesoporos y macroporos (pico muy ancho) con máximos de diámetros de poro de 42 y 47 nm, respectivamente.

Las áreas superficiales BET derivadas de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 se recogen en la Tabla 5.2. Se puede observar que el área superficial específica de los fotocatalizadores varía dependiendo de la sal de Cd utilizada en la síntesis, siendo el fotocatalizador NTEA el que presenta mayor área superficial.

5.3.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Los fotocatalizadores de la serie se analizaron por medio de difracción de rayos X para estudiar las fases cristalinas formadas, así como determinar el tamaño de dominio cristalino de los mismos. En la Figura 5.2 se representan los perfiles de difracción de los fotocatalizadores, con una ampliación de la región comprendida entre 20 y 32°.

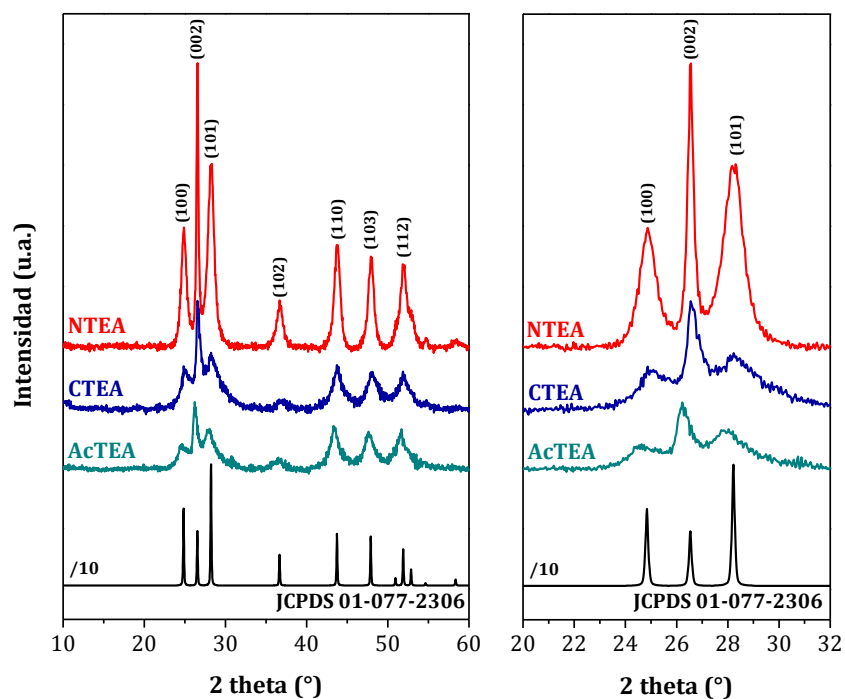


Figura 5.2. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd.

Los difractogramas de todos los fotocatalizadores presentaron reflexiones a 24.8°, 26.5°, 28.2°, 36.7°, 43.7°, 47.9° y 51.9° que pueden ser indexadas a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) de la fase hexagonal del CdS (JCPDS 01-077-2306) con grupo espacial $P63mc$ y parámetros de red $a = 4.1360 \text{ \AA}$ y $c = 6.7130 \text{ \AA}$. No se detectaron picos de difracción de fases secundarias de CdS ni la presencia de otros compuestos cristalinos. El pico de difracción (002), alto y estrecho, fue más intenso de lo reportado para la fase hexagonal del CdS. Esto indica que los nanocristales de CdS tienen una orientación preferencial de crecimiento en la dirección [001], a lo largo de eje c , con formación de nanoestructuras unidimensionales (1D) [18]. En los fotocatalizadores CTEA y AcTEA, aunque presentan una elevada intensidad para el pico (002), el resto de los picos de difracción son anchos, lo que indica cristalinidad a lo largo del eje c y baja cristalinidad en el resto de direcciones. Al comparar los perfiles de difracción de estos fotocatalizadores con el correspondiente al fotocatalizador NTEA, se observa que todos los picos son menos intensos y anchos, lo que revela una mayor cristalinidad y tamaño de las nanoestructuras de CdS cuando se utiliza el nitrato de cadmio como sal. En la Tabla 5.3, se recogen las intensidades relativas del pico de difracción (101) con respecto al pico (002) y una estimación cuantitativa del tamaño de dominio cristalino, longitud y anchura, calculados aplicando la ecuación de Debye-Scherrer a las reflexiones (002) y (101), respectivamente.

Tabla 5.3. Propiedades cristalinas determinadas a partir de XRD de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd.

	Estructura cristalina	Intensidad relativa XRD	Dp (nm)	
		$I_{(101)}/I_{(002)}$	(002)	(101)
NTEA	Hexagonal	0.65	44	11
CTEA	Hexagonal	0.52	19	4
AcTEA	Hexagonal	0.57	22	6

Las intensidades relativas de los picos de difracción (101) y (002) se desvían de lo esperado atendiendo al patrón de CdS hexagonal ($I_{(101)}/I_{(002)} = 2.22$), lo que corrobora el crecimiento orientado de las nanoestructuras de CdS, en línea con resultados previos publicados en bibliografía [1, 7, 24, 25]. Según se observa en la Tabla 5.3, el fotocatalizador NTEA presenta una mayor relación $I_{(101)}/I_{(002)}$, lo que indica que el uso de nitrato de cadmio como sal de Cd se traduce en un mayor desarrollo de la cristalinidad y una mayor orientación preferencial a lo largo del eje *c*, formándose nanoestructuras 1D más desarrolladas. Además, el fotocatalizador NTEA presenta el mayor tamaño de cristalita (44 y 11 nm de longitud y anchura respectivamente, Tabla 5.3). Por el contrario, el fotocatalizador CTEA presentó las menores dimensiones de cristalita (19 nm de longitud por 4 nm de anchura, Tabla 5.3).

5.3.1.3. *Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)*

Con la finalidad de conocer la morfología de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd, se realizaron análisis mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). En la Figura 5.3 se presentan imágenes FE-SEM representativas de los fotocatalizadores de CdS preparados.

Al igual que se observó en los resultados del análisis por XRD, las imágenes FE-SEM muestran que la sal de Cd tiene una gran influencia en el tamaño y la morfología de los aglomerados de CdS resultantes de la síntesis solvotérmica. Como puede observarse en las imágenes 5.3.a y b, el fotocatalizador NTEA está formado por aglomerados irregulares de CdS constituidos por láminas en cuya superficie presentan la formación incipiente de barras heterogéneas en tamaño (de 0.7 a 12 μm). Las estructuras de CdS obtenidas en el fotocatalizador CTEA (imágenes 5.3.c y d), presentan mayoritariamente una morfología formada por láminas irregulares, y sobre una parte de las láminas emergen filamentos irregulares. El fotocatalizador AcTEA (imágenes 5.3.e y f), presenta una morfología intermedia entre las dos anteriores, ya que posee láminas que están fracturadas dando lugar al crecimiento de estructuras filamentosas más definidas y de menor tamaño (0.5-8 μm) que las obtenidas en el caso del fotocatalizador NTEA. Esta transición observada en el fotocatalizador AcTEA de

nanoestructuras 2D (nanoláminas) a nanoestructuras 1D (nanobarras) ha sido descrita e investigada con anterioridad en la bibliografía [26, 27].

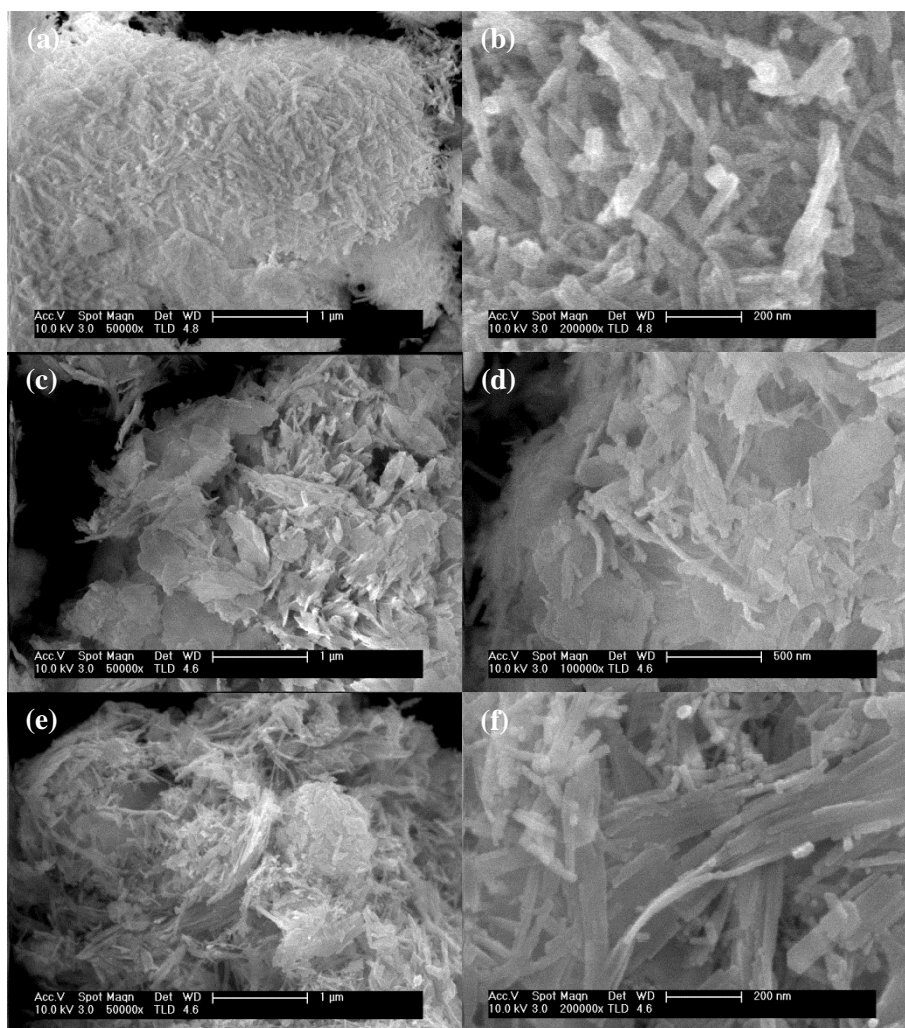


Figura 5.3. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd: NTEA (a y b), CTEA (c y d) y AcTEA (e y f).

5.3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM-HRTEM)

Las diferencias en la nanomorfología y nanoestructura de los fotocatalizadores de CdS preparados se analizaron por microscopía electrónica de transmisión. La Figura

5.4 muestra las imágenes TEM y HRTEM de las nanopartículas de CdS preparadas con diferente sal de Cd, así como las distribuciones de tamaño (longitud y anchura) de las nanopartículas. En la Tabla 5.4 se recogen las características morfológicas derivadas de la cuantificación de las nanoestructuras que aparecen en las imágenes TEM.

Tabla 5.4. Características morfológicas determinadas por análisis HRTEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd.

	Morfología	Longitud media nanobarras (nm)	Anchura media nanobarras (nm)	Relación de aspecto nanobarras (Long./Anch.)
NTEA	Nanobarras	50	7.0	7.1
CTEA	Nanoláminas (+)	70	7.6	9.2
	Nanobarras (-)			
AcTEA	Nanobarras	45	6.7	6.7

Las imágenes TEM confirman que el tipo de sal de Cd empleada en la síntesis tiene un importante efecto sobre la cristalinidad, morfología y el tamaño de las nanoestructuras de CdS obtenidas. El fotocatalizador NTEA (Figura 5.4.a y b) presenta nanoestructuras 1D con un tamaño medio de aproximadamente 7.0 nm de anchura y 50 nm de longitud, que da lugar a una relación de aspecto longitud/anchura cercana a 7, característica de estructuras de tipo nanobarra. El fotocatalizador CTEA (Figura 5.4.c y d), está constituido principalmente por nanoláminas bidimensionales (2D) de tamaño heterogéneo y nanoestructuras 1D que se encuentran en la superficie de las nanoláminas. Para esta muestra, la longitud media de las nanoestructuras 1D aumenta hasta 70 nm mientras que la anchura aumenta hasta 7.6 nm, obteniéndose una relación de aspecto de 9.2, valor superior al observado para el fotocatalizador NTEA, pero característico también de estructuras tipo nanobarra.

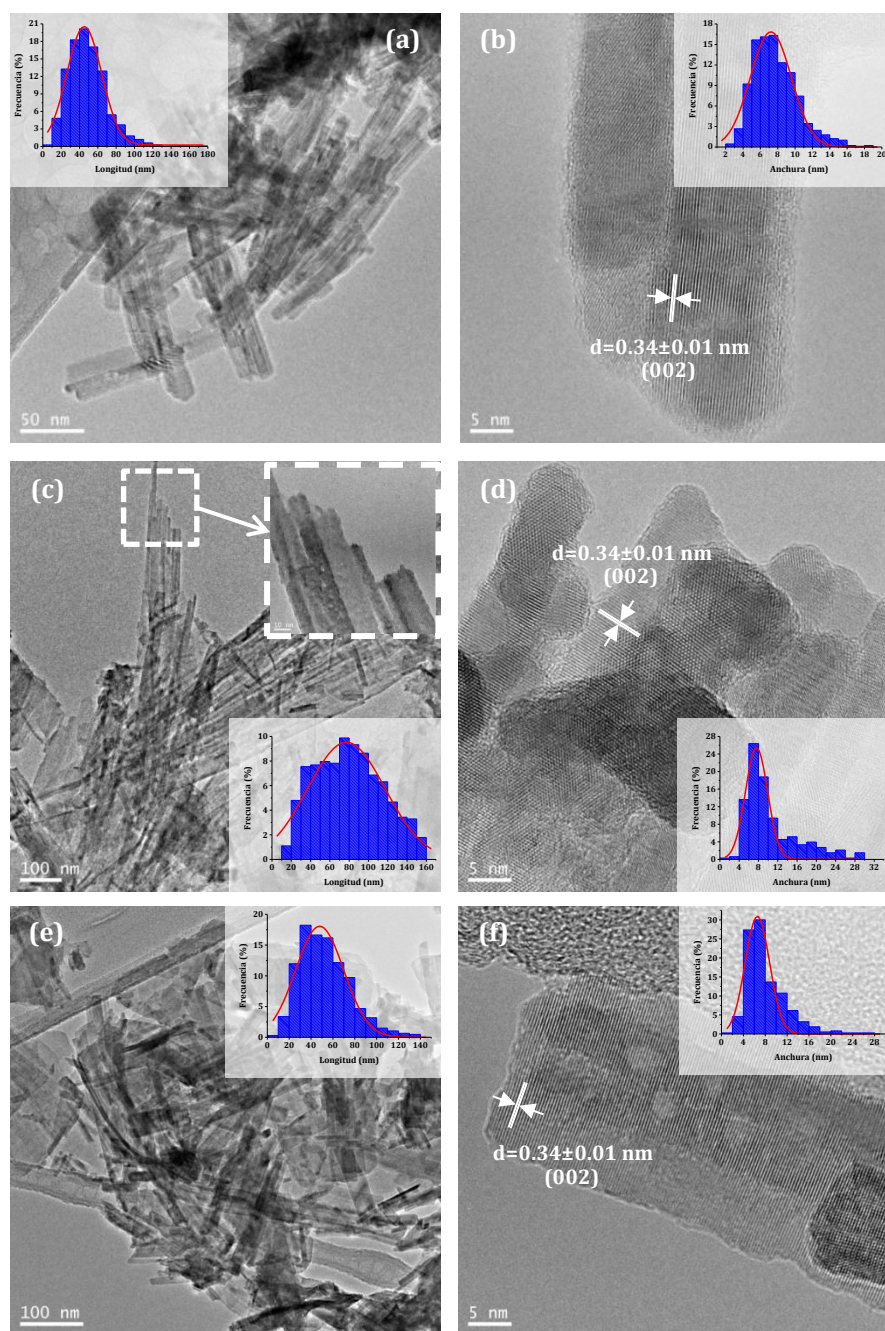


Figura 5.4. Imágenes TEM y HRTEM y curvas de distribución de tamaño (longitud y anchura) de las nanoestructuras 1D de CdS sintetizadas por método solvotérmico con diferente sal de Cd: NTEA (a y b), CTEA (c y d) y AcTEA (e y f).

Las características morfológicas del fotocatalizador CTEA obtenidas de las imágenes TEM y HRTEM discrepan del resultado obtenido para dicha muestra por XRD. El análisis XRD de este fotocatalizador presentó el menor tamaño de cristalita de entre los preparados, mientras que mediante el análisis TEM se concluye que las nanobarras que lo constituyen son las de mayor longitud y anchura. La justificación de esta contradicción se basa en que, como ya se observó en las imágenes FE-SEM de este fotocatalizador (Figura 5.3.c y d), sólo una pequeña parte de las nanoestructuras observadas presentan forma de nanobarra (1D) siendo la mayor parte nanoláminas (2D) de CdS completas o fracturadas con crecimiento incipiente de nanobarras. Por esta razón, el valor de la longitud media de las nanobarras recogido en la Tabla 5.4 no es un valor representativo de la dimensión total de la muestra. El fotocatalizador AcTEA (Figura 5.4.e y f) presenta los valores medios de longitud y anchura de las nanoestructuras 1D más bajos, 45 y 6.7 nm respectivamente, lo que implica una relación longitud/anchura de sólo 6.7 nm, correspondiente a la formación de nanobarras. A partir de las imágenes HRTEM de las nanobarras individuales, se puede observar que la distancia interplanar de todas las nanoestructuras 1D obtenidas es similar, 0.34 ± 0.01 nm, e independiente de la fuente de Cd empleada en la síntesis. Dicho valor de distancia interplanar, está en concordancia con la distancia interplanar del plano (002) del CdS hexagonal, corroborando que las nanobarras crecen a lo largo de la dirección [001].

Con el objetivo de observar pequeñas nanoestructuras cristalinas de CdS con efecto de confinamiento cuántico (puntos cuánticos o *quantum dots*) de diámetro inferior al radio de Bohr del excitón del CdS (2.5 nm), se realizó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) sobre las muestras AcTEA y CTEA (la muestra NTEA no presentó pequeñas redes cristalinas de CdS en HRTEM). En la Figura 5.5 se recogen las imágenes HRTEM de las nanoestructuras de CdS de los fotocatalizadores CTEA y AcTEA, en las que se observa el contacto directo entre nanoestructuras 2D y 1D de CdS con redes cristalinas de pequeño tamaño, representadas mediante barras verticales de color blanco, dispuestas de forma aleatoria a lo largo de las nanoláminas y/o nanobarras de CdS. La concentración de estos pequeños nanocristales de CdS es mayor en el fotocatalizador AcTEA. A partir de las imágenes HRTEM es posible determinar el tamaño de estos pequeños

nanocristales de CdS, presentando ambas muestras diámetros en un estrecho intervalo comprendido entre 2 y 4 nm. La determinación por HRTEM de estas pequeñas redes cristalinas de radio inferior al radio de Bohr del excitón del CdS (2.5 nm) en los fotocatalizadores CTEA y AcTEA, demuestra la existencia de pequeños nanocristales de CdS con un fuerte efecto de confinamiento cuántico (CdS-SQE) coexistiendo con las nanoestructuras 2D o 1D de CdS.

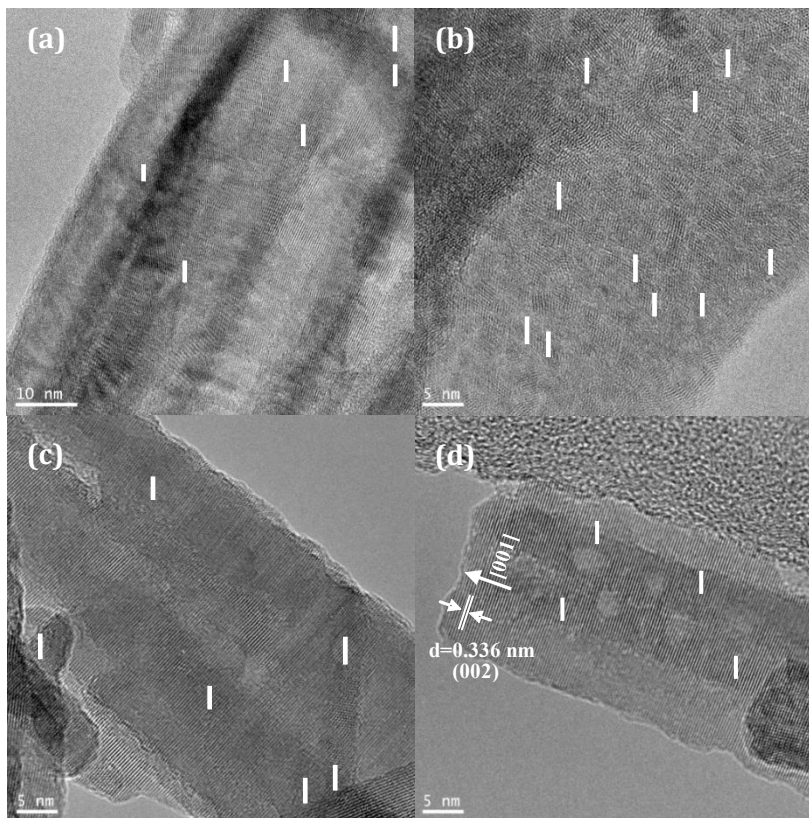


Figura 5.5. Imágenes HRTEM de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd que presentan la coexistencia de nanoestructuras 2D y 1D y *quantum dots* (I) de CdS (CdS-SQE): CTEA (a y b) y AcTEA (c y d).

5.3.1.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 5.6 se recogen los espectros FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*) de los fotocatalizadores preparados con diferente sal de Cd en el

intervalo de frecuencias de 400-4000 cm^{-1} . Todos los fotocatalizadores presentan espectros FTIR similares.

En los espectros FTIR de los tres fotocatalizadores se observa una banda de absorción muy estrecha a 668 cm^{-1} que corrobora la presencia del enlace Cd-S [17, 28-30]. La ausencia de desplazamiento en esta banda de absorción indica que no existe un cambio estructural importante en las nanoestructuras de CdS debido al uso de diferentes sales de Cd. El fotocatalizador NTEA presenta una banda de absorción a 614 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de tensión del enlace N-H [31, 32]. Esta banda sufre un ligero desplazamiento en los espectros FTIR de los fotocatalizadores CTEA y AcTEA, pasando a localizarse a 617 y 611 cm^{-1} , respectivamente. En todas las muestras se observó una banda en torno a 870 cm^{-1} debido al enlace C=N [31], mientras que la vibración de tensión de los grupos CH_2 se observó en torno a 1055 y 1005 cm^{-1} [20, 33]. Entre las dos bandas de vibración de tensión correspondientes al grupo CH_2 , alrededor de 1025 cm^{-1} , aparece una banda que se puede atribuir a la vibración de tensión del enlace C-N de las aminas [20, 34, 35], mucho más intensa en los fotocatalizadores preparados con acetato y cloruro de Cd. Además, en esta misma zona del espectro FTIR, en torno a 1110 cm^{-1} , se encuentra otra banda, en este caso débil, correspondiente también a la vibración de tensión del enlace C-N. Otra banda, también débil, asociada al enlace N-H aparece a 1320 cm^{-1} [33, 36].

En la región de altas frecuencias del espectro FTIR, se localizan para todos los fotocatalizadores dos parejas de bandas correspondientes a vibraciones de tensión del enlace C-H localizadas a 2958, 2921, 2870 y 2849 cm^{-1} [20, 37]. En esta zona, también aparece una banda ancha localizada a 3429 cm^{-1} que está relacionada con la vibración de tensión del grupo hidroxilo (O-H) del agua adsorbida sobre la superficie del CdS [20, 38]. Se observaron también las vibraciones de tensión de los enlaces N-H a dos números de onda distintos, en torno a 3234 y 3130 cm^{-1} , correspondientes al grupo funcional NH_2 [37]. Teniendo en cuenta las bandas de absorción señaladas, se puede concluir que la mayor parte de las vibraciones de tensión observadas están relacionadas con moléculas de etilendiamina residual que quedan adsorbidas en la superficie de las nanoestructuras de CdS [39, 40].

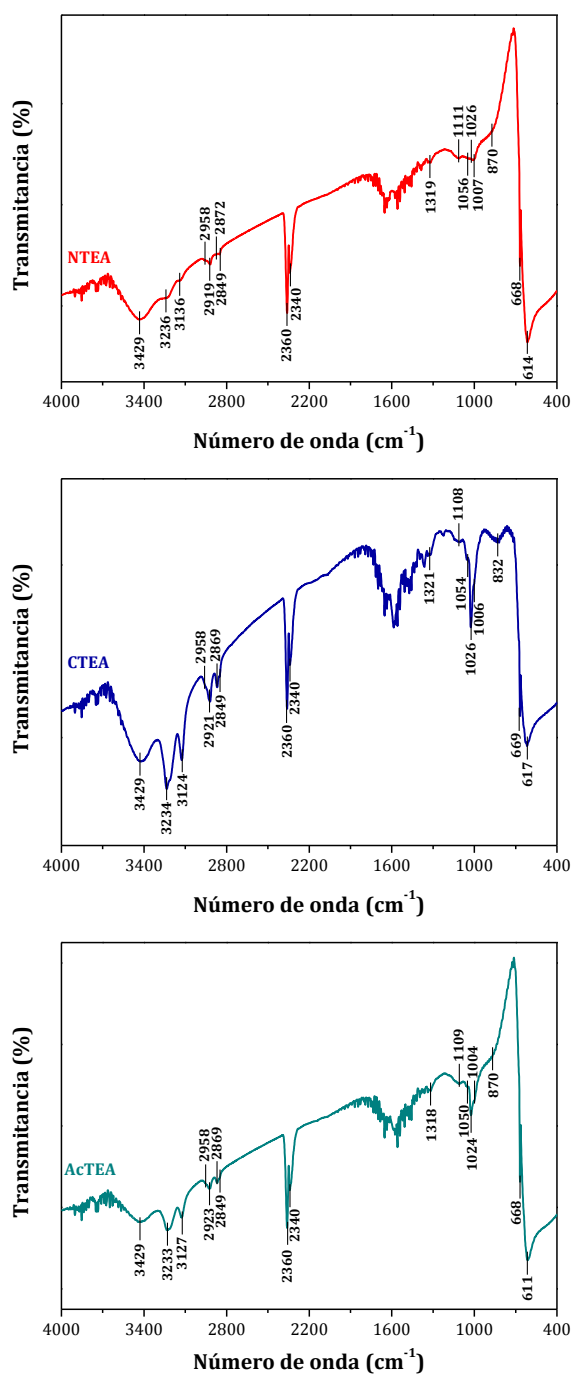


Figura 5.6. Espectros FTIR de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd: NTEA, CTEA y AcTEA.

5.3.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Con el fin de determinar la naturaleza y composición superficial de los fotocatalizadores de CdS preparados, éstos se analizaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Los espectros XPS de los fotocatalizadores de esta serie mostraron la presencia superficial de Cd, S, C, N y O. En la Tabla 5.5 se recogen las energías de ligadura de los niveles Cd $3d_{5/2}$, S $2p$, N $1s$ y O $1s$ de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd.

Tabla 5.5. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd $3d_{5/2}$, S $2p$, N $1s$ y O $1s$ correspondientes a los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd.

	Cd $3d_{5/2}$ (eV)	S $2p_{3/2}$ (eV)	N $1s$ (eV)	O $1s$ (eV)
NTEA	404.7	161.0	399.6	531.4
CTEA	404.6	161.0	399.5	531.5
AcTEA	405.0	161.4	399.9	531.6

La Figura 5.7 muestra el espectro XPS del nivel Cd $3d$ de los fotocatalizadores NTEA, CTEA y AcTEA. El espectro del fotocatalizador AcTEA presenta la componente Cd $3d_{5/2}$ situada a una energía de ligadura de 405.0 eV, con separación entre las componentes Cd $3d_{5/2}$ y Cd $3d_{3/2}$ (*splitting*) de 6.8 eV, que se corresponden con los valores reportados para el CdS [41, 42]. Para el caso de los fotocatalizadores NTEA y CTEA, no se detectan desplazamientos significativos en los valores de energía de ligadura del nivel Cd $3d$, ni modificaciones importantes en la forma de los picos de los espectros, asemejándose los perfiles al observado para el fotocatalizador AcTEA.

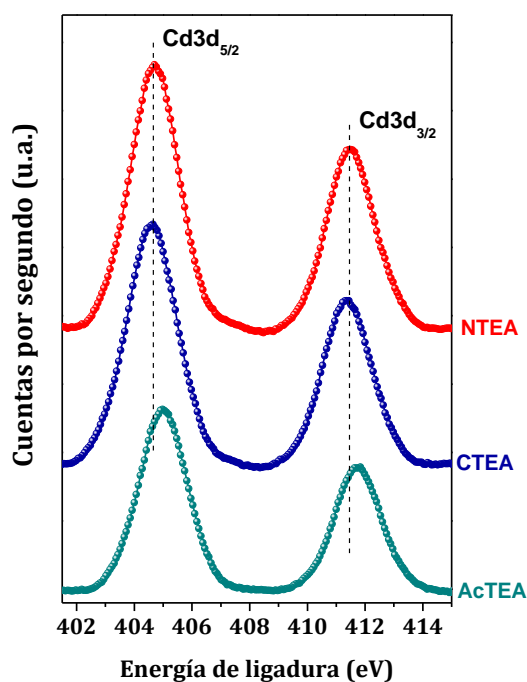


Figura 5.7. Espectros XPS de alta resolución del nivel Cd 3d de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd.

El nivel S 2p de todos los fotocatalizadores se localiza a una energía de ligadura en torno a los 161.0 eV, revelando la presencia de especies S²⁻ en la superficie de las nanoestructuras de CdS. El nivel O 1s de todas las muestras indica la presencia de CO₂ y H₂O adsorbidos en la superficie, además de la oxidación superficial de las muestras. Asimismo, todos los fotocatalizadores presentan el nivel N 1s a una energía de ligadura en torno a los 399.6 eV, indicando la presencia de restos de EDA adsorbidos en la superficie de las nanoestructuras de CdS. La Tabla 5.5 muestra que no existen desplazamientos significativos en los valores de energía de ligadura de los niveles S 2p (161.0-161.4 eV), N 1s (399.5-399.9 eV) y O 1s (531.4-531.6 eV) de las muestras.

En la Tabla 5.6 se resumen las concentraciones superficiales de Cd, S, N, y O calculadas a partir de las intensidades de las señales Cd 3d_{5/2}, S 2p_{3/2}, N 1s y O 1s normalizadas con los factores de sensibilidad [43]. Las concentraciones atómicas superficiales XPS difieren de las obtenidas del análisis por TXRF de los fotocatalizadores (Tabla 5.2). El análisis por XPS de los fotocatalizadores presenta una

mayor relación atómica Cd/S en comparación con los valores resultantes del análisis por TXRF. Esta discrepancia de resultados es consecuencia de la diferente profundidad de análisis de ambas técnicas (XPS: 0.5-3 nm, TXRF 10-15 nm). A pesar de las diferencias entre ambas técnicas, es posible observar que la relación atómica Cd/S obtenida de los análisis TXRF y XPS (Tablas 5.2 y 5.6, respectivamente) sigue la misma tendencia: CTEA > AcTEA > NTEA.

Tabla 5.6. Composición superficial (porcentajes atómicos) y relaciones superficiales de las especies identificadas por XPS en los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd.

	Cd (%)	S (%)	N (%)	O (%)	Cd/S	Cd/(S+O)
NTEA	37.7	32.5	15.0	14.8	1.15	0.80
CTEA	40.8	33.4	13.5	12.3	1.22	0.89
AcTEA	45.4	38.2	8.1	8.3	1.19	0.99

Atendiendo a los resultados de composición superficial de la Tabla 5.6, los fotocatalizadores NTEA y CTEA presentan un elevado contenido de nitrógeno en su superficie, 15.0 y 13.5 % respectivamente, en comparación con el fotocatalizador AcTEA (8.1 %). El contenido en nitrógeno se debe a la presencia de restos de etilendiamina en la superficie de las nanoestructuras de CdS. Por tanto, las nanoestructuras de CdS preparadas con nitrato y cloruro de cadmio poseen un recubrimiento de etilendiamina en la superficie mucho mayor que en el caso del fotocatalizador preparado con acetato. De los datos de concentración atómica superficial presentados en la Tabla 5.6 también se puede destacar la presencia de oxígeno superficial en todos los fotocatalizadores de CdS. Es especialmente relevante el exceso de especies superficiales de oxígeno y azufre respecto del Cd en los fotocatalizadores NTEA y CTEA. Este hecho implica la existencia de especies de

oxígeno y azufre en la superficie de ambos fotocatalizadores no coordinadas con el Cd, como por ejemplo sulfitos y sulfatos, además del propio CdS.

5.3.1.7. Espectroscopia Raman

La Figura 5.8 presenta los espectros Raman de los fotocatalizadores de la serie. La teoría de grupos predice para el CdS con estructura cristalina hexagonal los siguientes fonones de red: un modo A_1 y un modo E_1 activos tanto en infrarrojo como en Raman, dos modos E_2 que son activos en Raman (E_2^H y E_2^L), y dos modos B_1 inactivos [44-47]. El CdS con estructura hexagonal es una fase que carece de centro de simetría, por lo que los modos A_1 y E_1 se dividen en los fonones ópticos transversales (TO) y ópticos longitudinales (LO) [45, 48-50]. Los modos son altamente isotrópicos, $A_1(\text{TO}) \approx E_1(\text{TO})$ y $A_1(\text{LO}) \approx E_1(\text{LO})$, lo cual es un aspecto característico de las estructuras hexagonales [44, 51].

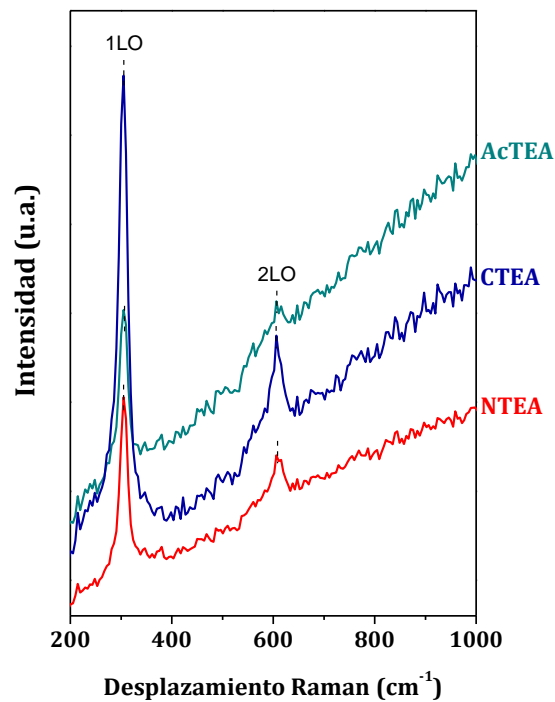


Figura 5.8. Espectros Raman de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd.

En los espectros Raman de los fotocatalizadores de CdS (Figura 5.8), se observaron dos bandas a 305 y 606 cm^{-1} , correspondientes a los modos ópticos longitudinales de primer (1LO) y segundo orden (2LO) del CdS hexagonal respectivamente [52, 53]. Es conocido que para el CdS cristalino el modo fundamental 1LO y el armónico 2LO están localizados a 305 y 605 cm^{-1} respectivamente [54]. Los tres fotocatalizadores de la serie presentaron un espectro Raman similar con respecto al CdS cristalino, lo que indica la presencia de la estructura hexagonal de CdS en todos los fotocatalizadores.

La fuerza de acoplamiento excitón-fonón en las muestras de CdS se puede determinar a través de la relación de intensidades del fonón armónico y el fonón fundamental (I_{2LO}/I_{1LO}) [55]. Los fotocatalizadores NTEA y AcTEA presentan ambos una relación de intensidades I_{2LO}/I_{1LO} de 0.28, valor ligeramente superior al alcanzado por el fotocatalizador CTEA ($I_{2LO}/I_{1LO} = 0.21$). Las nanoestructuras de CdS con una relación de intensidades Raman elevada presentan un fuerte acoplamiento excitón-fonón LO debido al confinamiento del fonón en las direcciones transversales y la transferencia de la excitación elemental (portadores, excitones y fonones) a la dirección longitudinal [56]. Por tanto, la fuerza de acoplamiento excitón-fonón LO en los fotocatalizadores NTEA y AcTEA, con una morfología predominante de nanobarras 1D, es más fuerte que en el fotocatalizador CTEA que presenta una morfología mayoritaria de nanoestructuras 2D (nanoláminas), lo que indica un mayor efecto de confinamiento de fonones en las nanoestructuras 1D [57].

5.3.1.8. Espectroscopia UV-Vis

El estudio del efecto de la naturaleza de la sal de Cd sobre las propiedades ópticas de los fotocatalizadores de CdS se realizó mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis. La Figura 5.9 muestra los espectros UV-vis de los fotocatalizadores de esta serie. Se observa que los cambios en la morfología y nanoestructura del CdS afectan notablemente a las propiedades ópticas de los fotocatalizadores preparados con diferente sal de Cd. Las muestras de esta serie presentan diferente borde de absorción, cuya forma y posición dependen de la sal de Cd empleada en la síntesis.

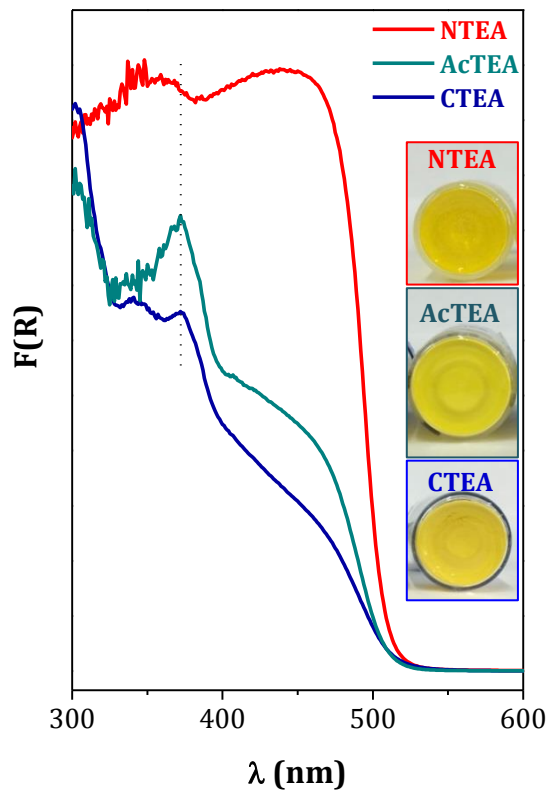


Figura 5.9. Espectros UV-vis de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd. Interior: fotografías de la coloración de los diferentes fotocatalizadores de esta serie.

El fotocatalizador NTEA presenta un borde de absorción muy definido, con una fuerte pendiente y desplazado a mayor longitud de onda, que está en concordancia con la formación de nanoestructuras de CdS de elevada cristalinidad y tamaño, tal y como se observó por XRD (Figura 5.2) y TEM (Figura 5.4.a y b). Los fotocatalizadores CTEA y AcTEA presentan también un borde de absorción definido pero menos agudo, que está en concordancia con el menor grado de cristalinidad de las nanoestructuras obtenidas en estas muestras (Figuras 5.2 y 5.4). También, se observa un desplazamiento de las bandas de absorción de los fotocatalizadores desde 511 nm en el caso de la muestra NTEA hasta cerca de 500 nm para la muestra CTEA. Este desplazamiento con respecto a la banda de absorción del CdS cristalino que se localiza a 515 nm [58, 59], es indicativo de un pequeño efecto cuántico [20]. La intensidad de

absorción a longitudes de onda inferiores a los 500 nm también muestra diferencias significativas entre los distintos fotocatalizadores, en particular entre el fotocatalizador NTEA y los otros dos fotocatalizadores: AcTEA y CTEA. Estas diferencias en la intensidad de absorción pueden deberse a las variaciones observadas en el tamaño de partícula de los diferentes fotocatalizadores (Tabla 5.3).

La estimación de los valores de *band gap* (Tabla 5.7) se realizó empleando la representación de Tauc (Figura 5.10) considerando la transición directa de la fase hexagonal del CdS.

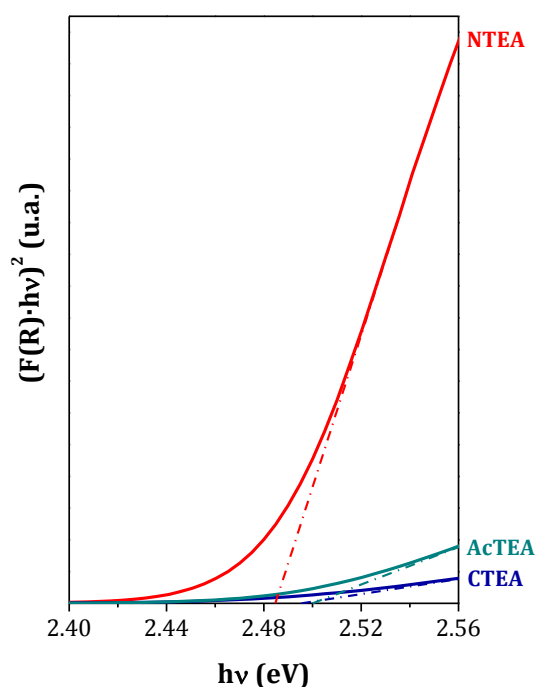


Figura 5.10. Representación de Tauc para la determinación del *band gap* de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd.

Los fotocatalizadores presentan un *band gap* similar entre 2.49 – 2.50 eV, y superior al reportado para el CdS hexagonal másico (2.40 eV) [19, 44, 60], lo que indica un efecto de confinamiento débil asociado a nanoestructuras de CdS de tamaño de partícula (5 – 10 nm) ligeramente superior al radio de Bohr [61].

Tabla 5.7. *Band gap* determinados por análisis UV-vis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd.

	<i>Band gap</i> (eV)
NTEA	2.49
CTEA	2.50
AcTEA	2.50

Los fotocatalizadores AcTEA y CTEA presentan también un pico excitónico bien definido a 370 nm. Este pico de absorción directa se corresponde con un excitón resultado del fuerte efecto de confinamiento cuántico (*strong quantum confinement effect, SQE*) asociado a pequeñas nanoestructuras cristalinas de CdS de diámetro inferior al radio de Bohr del excitón del CdS (< 2.5 nm, puntos cuánticos o *quantum dots*) [37]. El tamaño de estos *quantum dots* se puede calcular empleando para ello la fórmula de Brus para la posición de absorción del pico excitón [62]. De acuerdo a esta fórmula, el tamaño calculado de las nanoestructuras de CdS es de 2.2 nm. Este valor es similar al obtenido al calcular el tamaño de los nanocristales de CdS determinados mediante HRTEM en ambos fotocatalizadores. La intensidad del pico excitónico es mayor para el fotocatalizador AcTEA (Figura 5.9), indicando la presencia de una mayor concentración de *quantum dots* en este fotocatalizador.

5.3.1.9. *Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)*

El fenómeno de relajación de las cargas fotogeneradas en los fotocatalizadores de la serie bajo excitación de laser verde ($\lambda = 532$ nm) ha sido estudiado mediante espectroscopia de fotoluminiscencia. En la Figura 5.11 se recogen los espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los fotocatalizadores preparados con distinta sal de Cd.

El comportamiento fotoluminiscente de las nanoestructuras de CdS ha sido ampliamente estudiado en bibliografía [63-66]. De acuerdo a estos estudios, las

nanoestructuras de CdS normalmente presentan dos emisiones de fotoluminiscencia (PL): la emisión correspondiente al borde de banda y la emisión de los defectos superficiales [67, 68]. Debido al efecto de confinamiento cuántico, la posición del pico de PL asociado a la emisión del borde de banda del CdS depende del tamaño, y suele estar localizado en longitudes de onda entre 420 y 500 nm [64, 65, 69, 70]. Este tipo de emisión no se observa en la Figura 5.11 ya que la fuente de excitación empleada es de longitud de onda superior ($\lambda_{\text{excitación}} = 532 \text{ nm}$) a dicha emisión. Por otro lado, la emisión de defectos superficiales es causada por estados superficiales asociados a vacantes de azufre y/o valencias insatisfechas de átomos de azufre que se encuentran inmovilizados (*dangling bonds*). La posición del pico de la emisión correspondiente a defectos superficiales se localiza normalmente a longitudes de onda en el rango de 530 – 680 nm [63, 66, 71, 72], y son las observadas en la Figura 5.11.

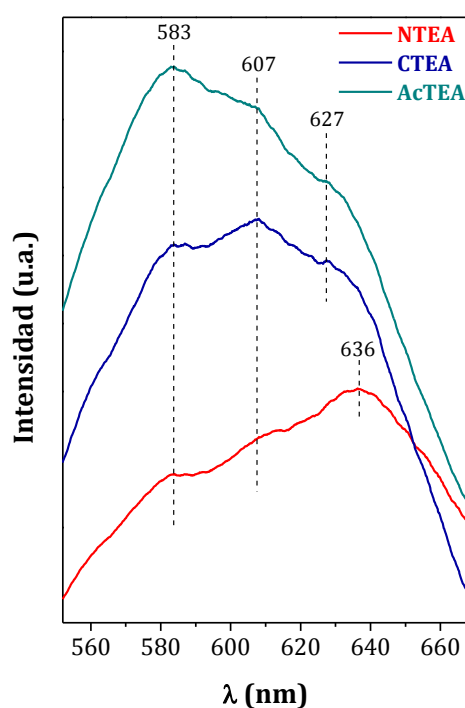


Figura 5.11. Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd ($\lambda_{\text{excitación}} = 532 \text{ nm}$, laser verde).

Todos los fotocatalizadores de la serie presentan una banda de emisión ancha con tres picos de emisión a 583 nm, 607 nm y 627 nm. El primero de los picos de emisión, ubicado en torno a los 583 nm, se atribuye a vacantes de azufre o cadmio en la superficie de las nanoestructuras [73]. A continuación, aparece la emisión verde-amarilla localizada a 607 nm correspondiente a un nivel profundo o una emisión de estado trampa [74-76]. Esta emisión es consecuencia de la recombinación de un electrón atrapado en una vacante de azufre con un hueco en la banda de valencia del CdS [63, 64, 66]. Por último, se observa una banda de emisión naranja-roja a 627 y 636 nm en los fotocatalizadores CTEA y AcTEA y el fotocatalizador NTEA, respectivamente, que se atribuye a defectos en la región intergranular [76, 77]. El desplazamiento de la posición del pico de emisión de defectos en la región intergranular de 627 a 636 nm puede estar relacionado con el efecto de la concentración de los niveles de defectos [55].

En cada uno de los espectros PL de los fotocatalizadores existe un pico de emisión que posee una intensidad superior a la del resto de picos, indicativo del tipo de defectos superficiales mayoritarios presentes en las muestras de CdS. En el caso del fotocatalizador NTEA, predominan los defectos en la región intergranular, seguidos de los defectos de trampa y las vacantes de azufre. En el caso del AcTEA, las nanoestructuras de CdS presentan sobre todo vacantes de azufre superficiales, y en mucha menor medida los otros tipos de defectos. El fotocatalizador CTEA presenta una superficie más equilibrada en cuanto a los tipos de defectos, aunque predominan ligeramente los defectos trampa, en línea con la menor concentración de azufre superficial observada mediante el análisis XPS (Tabla 5.6).

En cuanto a la intensidad de emisión de los espectros PL de los fotocatalizadores, ésta sigue la secuencia: AcTEA > CTEA > NTEA. Cabe destacar que la banda de emisión del fotocatalizador NTEA presenta una intensidad más baja que la observada para los otros dos fotocatalizadores, lo que se asocia con una menor velocidad de los procesos de recombinación. Las diferencias observadas en la intensidad de fotoluminiscencia se atribuyen al distinto grado de cristalinidad alcanzado por cada muestra (Figura 5.2). Un mayor grado de cristalinidad de las nanoestructuras de CdS se relaciona con una menor concentración de defectos superficiales que pueden actuar como centros de

recombinación [66, 78]. Asimismo, otros aspectos tales como el área o la composición superficial guardan relación con la velocidad con la que suceden los procesos de recombinación [66]. Aunque todas estas características no se ajustan totalmente con la menor intensidad de emisión de fotoluminiscencia reflejada por el fotocatalizador NTEA, ha de asumirse que la intensidad PL de los fotocatalizadores es el resultado final de un balance entre todas las características implicadas.

5.3.2. Actividad fotocatalítica.

Las medidas de actividad fotocatalítica (MAF) de los fotocatalizadores preparados con diferente sal de Cd se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento detallado en el apartado 3.4.6 del Capítulo 3 de la Memoria. En la Figura 5.12 se representa la evolución temporal de la producción H_2 bajo irradiación de luz visible, mientras que en la Figura 5.13 se presentan los datos de velocidad de producción de H_2 , expresada en $\mu\text{moles/h}$, sobre los fotocatalizadores de esta serie: NTEA, CTEA y AcTEA.

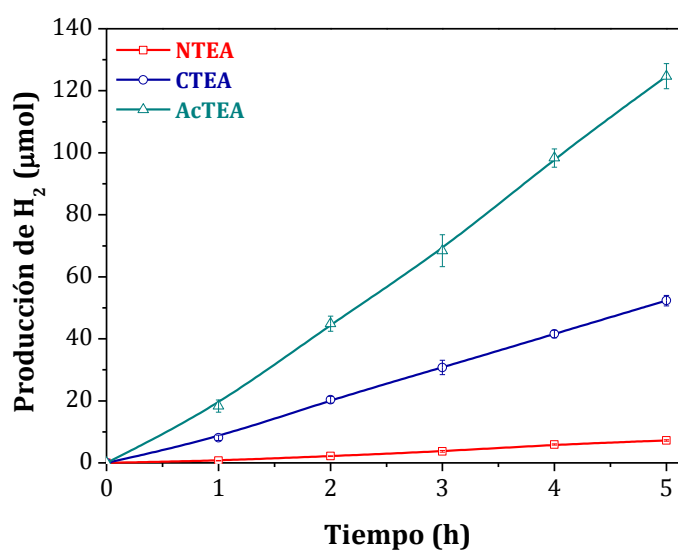


Figura 5.12. Evolución de hidrógeno de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na_2S /0.02 M Na_2SO_3 como agentes de sacrificio donadores de electrones).

Como puede verse en las Figuras 5.12 y 5.13, existen importantes diferencias en la fotoactividad exhibida por cada uno de los fotocatalizadores de CdS en función de la sal de Cd empleada en la síntesis. La producción de H₂ alcanzada a las 5 horas de reacción disminuye de acuerdo a la siguiente secuencia: AcTEA (124,69 μmoles de H₂) » CTEA (52.33 μmoles de H₂) » NTEA (7.14 μmoles de H₂). Se observa que las diferentes propiedades de las nanoestructuras de CdS afectan notablemente a su fotoactividad.

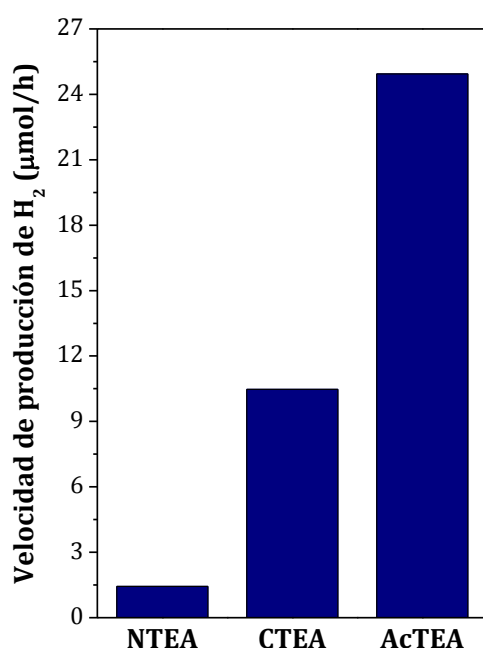


Figura 5.13. Velocidad de producción de hidrógeno de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na₂S/0.02 M Na₂SO₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones).

5.4. Discusión

5.4.1. Efecto de la sal de Cd sobre las características fisicoquímicas de las nanoestructuras de CdS

La sal de Cd empleada en la síntesis solvotérmica de nanoestructuras 1D de CdS es una variable apenas estudiada en bibliografía [8, 73, 79]. Es por ello que en esta discusión se van a analizar los dos factores asociados a la naturaleza de la sal de Cd que pueden influir sobre las características fisicoquímicas del CdS: (i) la solubilidad de las sales de Cd en el disolvente etilendiamina y, (ii) el efecto de los aniones de las sales de Cd.

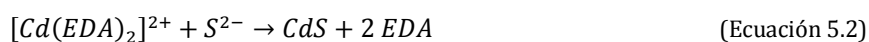
5.4.1.1. Solubilidad de las sales de Cd en EDA

Las reacciones implicadas en la génesis y crecimiento del CdS en medio solvotérmico pueden verse influenciadas por la concentración de las especies químicas en el medio de reacción. Esta concentración está determinada por la solubilidad de los reactivos en el disolvente usado en la síntesis solvotérmica [80-84]. En la primera etapa del proceso solvotérmico de formación de las nanoestructuras de CdS, que se estudiará en detalle en el Capítulo 7, tiene lugar la coordinación de la etilendiamina con el catión Cd^{2+} formando el complejo estable $[Cd(EDA)_2]^{2+}$ (Ecuación 5.1).



La velocidad de coordinación de los cationes Cd^{2+} con las moléculas de EDA depende de la solubilidad de las distintas sales de cadmio en este disolvente. Debido a la formación del complejo $[Cd(EDA)_2]^{2+}$ ($\log \beta_2 = 10.09$, donde β_2 representa la constante de estabilidad del ion de coordinación $[Cd(EDA)_2]^{2+}$) [3], la velocidad de crecimiento de los núcleos cristalinos de CdS a través de la reacción representada en la Ecuación 5.2 es relativamente baja, lo que hace que la concentración de unidades básicas iniciales de CdS disponibles para el crecimiento cristalino sea mayor. Estudios previos determinaron que durante la etapa de nucleación, la concentración de unidades básicas iniciales de CdS, tras la descomposición del complejo $[Cd(EDA)_2]^{2+}$,

es determinante en la morfología de las nanoestructuras de CdS obtenidas [63, 85, 86]. Como consecuencia, la estructura y morfología de los nanocristales de CdS resultantes están controladas por la presencia de los cationes Cd²⁺ en el medio de reacción.



Son escasas las investigaciones en las que se estudia o se hace referencia a la solubilidad de distintas sales de Cd en etilendiamina [87, 88], siendo inexistentes en el caso del Cd(NO₃)₂·4H₂O o el Cd(CH₃COO)₂·2H₂O. La diferente solubilidad de las sales de Cd empleadas en este estudio se observó de forma cualitativa. Se determinó que la solubilidad en EDA de las sales de Cd sigue la secuencia: Cd(NO₃)₂·4H₂O >> CdCl₂ > Cd(CH₃COO)₂·2H₂O. Con diferencia la sal de nitrato es la que posee una mayor solubilidad en EDA, seguida de la sal de cloruro que requiere un mayor tiempo de agitación para su total disolución. La menor solubilidad de la sal de cloruro coincide con lo observado por Isbin y Kobe [88] en su estudio sobre la solubilidad de diferentes sales metálicas en etilendiamina, en el que determinaron que los cloruros son relativamente menos solubles en EDA en comparación con otras sales como nitratos, bromuros, ioduros, etc. El acetato de Cd presentó la menor solubilidad en EDA, siendo necesario más del doble del tiempo requerido por la sal de cloruro para alcanzar su total disolución en el disolvente.

Atendiendo a las propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores de CdS, es posible encontrar una relación directa entre la solubilidad de las sales precursoras de Cd y el grado de cristalinidad, la morfología, el tamaño de partícula y el área superficial de las nanoestructuras de CdS. El fotocatalizador NTEA está preparado con la sal precursora que presenta la mayor solubilidad en EDA (nitrato de cadmio), y por tanto, la que posee mayor disponibilidad de cationes Cd²⁺ en EDA para formar el complejo [Cd(EDA)₂]²⁺. La mayor complejación del Cd²⁺ supone una baja velocidad de crecimiento de sus núcleos cristalinos y, en consecuencia, una mayor concentración de unidades básicas de CdS accesibles para el crecimiento cristalino de las nanoestructuras. Por esta razón, este fotocatalizador es el que posee la mayor cristalinidad y las nanobarras de mayor longitud. Además de las estructuras mono y bidimensionales de CdS también se ha observado en la muestra AcTEA, y en menor

medida en la muestra CTEA, la presencia de pequeñas nanoestructuras cristalinas de CdS con fuerte confinamiento cuántico (CdS-SQE). El mecanismo de formación de estas nanoestructuras no se conoce en detalle y son pocos los estudios en bibliografía que lo abordan. Teniendo en cuenta el mecanismo de formación de las nanoestructuras de CdS expuesto con anterioridad, una explicación plausible sobre la diferente formación de este tipo de nanoestructuras puede estar relacionada con la diferente concentración de unidades básicas de CdS derivadas de la diferente solubilidad de las sales de Cd utilizadas. Así, en el caso de presentar una baja concentración de unidades básicas de CdS, asociada a la menor solubilidad de las especies de Cd, se puede favorecer el crecimiento de pequeñas nanoestructuras CdS-SQE mediante la unión de pocas unidades básicas al estar menos favorecida la velocidad de crecimiento cristalino de los núcleos.

5.4.1.2. Efecto de los aniones de las sales de Cd

Otro de los factores a tener en cuenta cuando se evalúan los cambios observados en las características fisicoquímicas del CdS preparado con distinta sal de Cd puede ser la diferente naturaleza de los aniones de las sales utilizadas. Al igual que lo observado con los estudios de solubilidad de las sales de Cd, son muy escasos los trabajos publicados en los que se hace referencia a los aniones de las sales de Cd y su posible influencia en las características de las nanoestructuras de CdS [73, 79, 89]. Por ejemplo, Yu et al. [79] observaron que cuando el anión de la sal de cadmio es NO_3^- , el CdS preparado presenta una estructura cristalina hexagonal pura, mientras que si el anión es SO_4^{2-} , la muestra presenta un patrón de difracción también de CdS hexagonal pero con una pequeña cantidad de CdS con estructura cristalina cúbica. Los autores atribuyeron este efecto del anión de la sal de cadmio a diferencias en la solubilidad de las distintas sales en EDA y a diferencias en la difusividad de los aniones.

Independientemente de la sal precursora de Cd empleada en la síntesis solvotérmica, los fotocatalizadores presentan fase hexagonal de CdS (Figura 5.2) y una orientación preferencial de crecimiento en la dirección [001]. Sin embargo, las muestras presentan diferente tamaño de cristalita (Tabla 5.3), siendo el fotocatalizador preparado con cloruro el que exhibe el menor tamaño (longitud de 19

nm y anchura de 4 nm). A partir de estos resultados, parece claro que los aniones de las sales no tienen ningún efecto sobre la estructura cristalina de los fotocatalizadores, pero sí que influyen en el tamaño de cristalita.

El CdS es un cristal polar y la forma y relación de aspecto de sus cristales está determinada por las velocidades relativas de crecimiento en todas sus caras. En general, la velocidad de crecimiento de una cara está controlada por la combinación de factores internos relacionados estructuralmente (preferencias de unión intermoleculares o dislocaciones) y factores externos (supersaturación, temperatura, disolventes e impurezas) [90, 91]. Por ello, las diferentes relaciones de aspecto de las nanobarras de CdS son el resultado de diferentes velocidades de crecimiento a lo largo del eje *c* en el medio de reacción. La estructura obtenida en la síntesis solvotérmica del fotocatalizador preparado con CdCl₂ es una mezcla de nanoláminas (mayor proporción) y nanobarras (menor proporción) (Figuras 5.3.c y d y 5.4.c y d). La formación de un menor porcentaje de nanobarras de CdS puede estar relacionado con la adsorción preferencial de los iones Cl⁻ en los cationes metálicos terminales del plano (002) del CdS, que eventualmente obstaculizan el crecimiento a lo largo del eje como consecuencia de la fuerte unión de los iones cloruro promoviendo el crecimiento en otros planos cristalinos [73, 92]. En lo que respecta a los aniones nitrato y acetato, cuyas estructuras se representan en la Figura 5.14, las nanoestructuras de los fotocatalizadores obtenidos, NTEA y AcTEA, están constituidas por nanoláminas con nanobarras emergentes en su superficie (Figuras 5.3 y 5.4). La proporción de nanobarras/nanoláminas en ambas muestras es muy superior a la observada para el fotocatalizador CTEA, por lo que se puede concluir que ambos contraiones favorecen la formación de nanoestructuras 1D en forma de barras. Sin embargo, aunque la morfología de las nanoestructuras de ambos fotocatalizadores es similar, es el fotocatalizador NTEA el que presenta una morfología más definida. Esto puede ser consecuencia del tamaño del anión acetato, que al tratarse de un ion más voluminoso y de naturaleza orgánica puede limitar la difusión de los reactivos, dando lugar a una reducción del tamaño de cristalita (Tabla 5.3) y a la formación de nanobarras de menor longitud y anchura que las registradas para el fotocatalizador NTEA (Tabla 5.4) [9, 73].

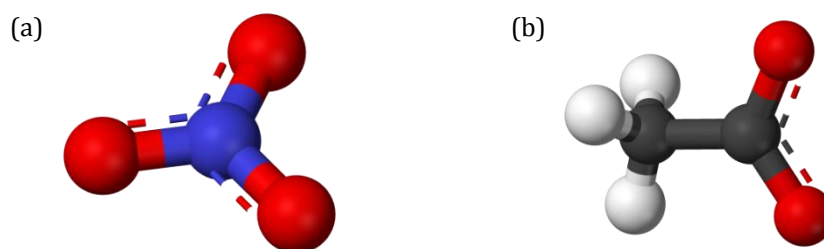


Figura 5.14. Estructuras de los aniones (a) nitrato (NO_3^-) y (b) acetato (CH_3COO^-).

5.4.2. Relación entre la estructura y fotoactividad del CdS preparado con diferente sal de Cd

La caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores de la serie, reflejó una significativa influencia de la sal de Cd sobre las propiedades texturales, estructurales, morfológicas y ópticas de las nanoestructuras de CdS sintetizadas. Estas propiedades afectan a la absorción de fotones y en consecuencia a la generación, separación, migración y transferencia de los portadores de carga fotogenerados (e^-/h^+) [93-95], y por lo tanto en el comportamiento fotocatalítico del CdS (Figura 5.13). Propiedades fotofísicas como la absorción de luz para fotogenerar portadores de carga y la posición de las bandas de conducción y valencia del fotocatalizador dependen de la composición y tamaño de las nanoestructuras de CdS. Sin embargo, el uso efectivo de estos pares e^-/h^+ fotogenerados es gobernado por el tamaño, cristalinidad y características superficiales de los fotocatalizadores.

Con el fin de justificar las diferencias de actividad fotocatalítica de producción de H_2 de los fotocatalizadores preparados con diferente sal de Cd es importante estudiar la capacidad de absorción de los fotones y la fotogeneración de portadores de carga (e^-/h^+), ambas relacionadas con los espectros de absorción UV-vis de los fotocatalizadores. Los espectros UV-vis de las muestras (Figura 5.9) presentaron diferente borde de absorción, cuya forma y posición dependen de las características del CdS. El *band gap* de todos los fotocatalizadores fue similar, en torno a 2.50 eV (Tabla 5.7) como consecuencia de la similar composición, estructura y tamaño de los fotocatalizadores. Por el contrario, la intensidad de absorción a una longitud de onda inferior a 500 nm presentó diferencias entre los distintos fotocatalizadores de la serie,

de acuerdo a la sucesión: NTEA \gg AcTEA > CTEA. Si se realiza la comparación de la producción de H₂ obtenida para cada uno de los fotocatalizadores de esta serie (Figura 5.13) con sus propiedades fotofísicas derivadas de los espectros UV-vis (Figura 5.9 y Tabla 5.7) es posible observar que no existe una relación directa entre la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores y su *band gap* y capacidad de absorción. Por lo tanto, las diferencias de fotoactividad observadas entre los fotocatalizadores de esta serie están relacionadas con otras características implicadas en la separación, migración y transporte de los portadores de carga e⁻/h⁺ fotogenerados.

Otro parámetro a tener en cuenta cuando se analiza el comportamiento fotocatalítico de las muestras es el área superficial, ya que, también influye en la capacidad de absorción de fotones y la fotogeneración de los pares e⁻/h⁺. En la Figura 5.15 se representa la velocidad de producción de H₂ normalizada por área superficial ($\mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{m}^2$) de los fotocatalizadores de CdS preparados con distinta sal de Cd con el propósito de extraer la posible influencia de los cambios estructurales superficie/*bulk* sobre la fotoactividad de los fotocatalizadores. De la Figura 5.15 se puede determinar que los fotocatalizadores presentan diferencias importantes en la velocidad de producción de H₂ normalizada por el área superficial (AcTEA \gg CTEA \gg NTEA) lo que implica que hay otras propiedades más allá del área superficial que afectan a la fotoactividad de las muestras.

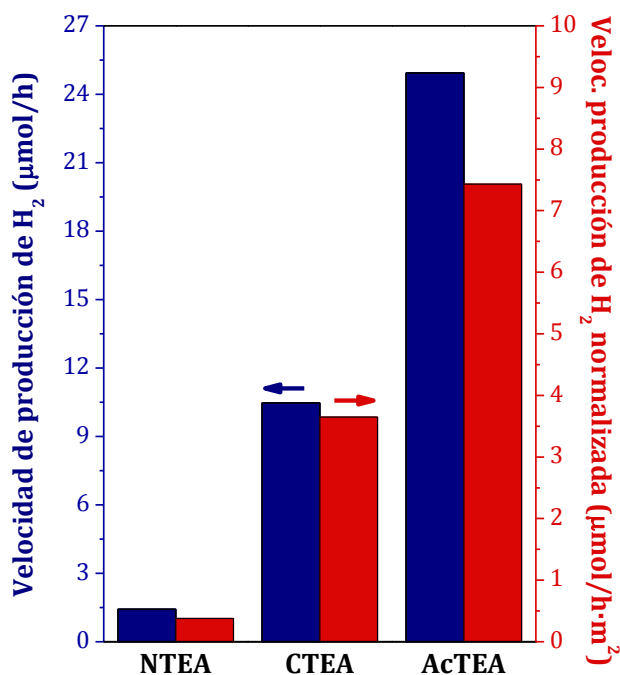


Figura 5.15. Velocidad de producción de hidrógeno normalizada por el área superficial de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na₂S/0.02 M Na₂SO₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones).

El transporte eficiente de los portadores de carga está determinado por el tamaño de cristal, la estructura cristalina, el tipo y número de defectos estructurales y las propiedades superficiales del fotocatalizador. En términos generales, nanoestructuras de elevada cristalinidad, pequeño tamaño de partícula y baja densidad de defectos superficiales tienen un efecto positivo sobre la fotoactividad del CdS. Los defectos superficiales actúan como centros de recombinación de los pares electrón/hueco, y su presencia se reduce de forma importante en nanoestructuras de elevada cristalinidad, tal y como corroboran los espectros PL de los distintos fotocatalizadores en la Figura 5.11. Los fotocatalizadores preparados presentaron todos ellos la fase hexagonal del CdS (Figura 5.2) y una orientación preferencial de crecimiento en la dirección [001], pero diferente grado de cristalinidad y tamaño de dominio cristalino (Tabla 5.3). Si ordenamos los fotocatalizadores en función de su grado de cristalinidad: NTEA >>

AcTEA > CTEA (Figuras 5.2 – 5.5), y se comparan con los correspondientes resultados de actividad fotocatalítica de producción de H₂: AcTEA ≫ CTEA ≫ NTEA (Figura 5.13), se puede ver que no existe una correlación directa entre estos dos parámetros. Esto indica que la mejora lograda en el transporte de los pares e⁻/h⁺ fotogenerados asociada a una mayor cristalinidad de las nanoestructuras de CdS no es el origen de las diferencias observadas en la fotoactividad de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd. Este resultado está en desacuerdo con lo publicado en otras investigaciones [1, 2, 4, 5] en las cuales la fotoactividad de las nanoestructuras de CdS preparadas mediante síntesis solvotérmica está directamente relacionada con la cristalinidad de las nanoestructuras.

Esta discrepancia de resultados puede estar relacionada con la presencia en los fotocatalizadores AcTEA y CTEA de pequeños nanocristales de CdS con un fuerte efecto de confinamiento cuántico (*quantum dots*, CdS-SQE), como se derivó del pico excitónico a 370 nm observado en sus espectros UV-vis (Figura 5.9). El análisis morfológico por HRTEM de los fotocatalizadores AcTEA y CTEA (Figura 5.5) corroboró la existencia de dichas nanoestructuras de CdS, que se encuentran en contacto directo con las nanoestructuras 1D y 2D de CdS. En bibliografía se reporta una mejora de la actividad de diversos fotocatalizadores como TiO₂ [96], ZnO [97], grafeno [98] o C₃N₄ [99], al combinarlos con *quantum dots* de CdS debido a que estas nanoestructuras mejoran significativamente la amplitud de la separación de e⁻ y h⁺ favoreciendo las reacciones interfaciales. Por lo tanto, los altos valores de fotoactividad alcanzados por los fotocatalizadores AcTEA, con una morfología principal de nanobarras, y CTEA, con una morfología principal de nanoláminas, podrían estar relacionados con la presencia de nanoestructuras CdS-SQE en la superficie de estos fotocatalizadores. Aparte de la existencia de nanocristales CdS-SQE en estos fotocatalizadores, la combinación de estos *quantum dots* de CdS con nanobarras de CdS parece jugar un papel importante en la actividad fotocatalítica de producción de H₂, ya que tanto el fotocatalizador AcTEA como el CTEA presentan en sus espectros de absorción el mismo excitón (Figura 5.9), y en consecuencia similares nanocristales CdS-SQE, mientras que su fotoactividad difiere de forma considerable (Figura 5.13). Las estructuras 1D de tipo nanobarra que poseen una anchura próxima al radio de Bohr del excitón del CdS, tal y como ocurre en los fotocatalizadores AcTEA

y CTEA (Tablas 5.3 y 5.4), tienen la habilidad de deslocalizar los portadores de carga e^-/h^+ fotogenerados a lo largo de la longitud de la nanoestructura confinándolos en la dirección radial disminuyendo de esta forma su recombinación y facilitando así una más eficiente separación de las cargas en comparación con otro tipo de nanoestructuras [100, 101]. Teniendo en cuenta que en el fotocatalizador AcTEA la morfología predominante son las nanobarras (Tabla 5.4 y Figuras 5.3-5.5), mientras que en el CTEA la morfología predominante son las nanoláminas (Tabla 5.4 y Figuras 5.3-5.5), la mayor actividad fotocatalítica de producción de H_2 alcanzada por el fotocatalizador AcTEA está relacionada con la integración de los nanocristales CdS-SQE con nanobarras con anchura próxima al radio de Bohr del excitón del CdS.

La creación de uniones de dos o más semiconductores con diferente *band gap* dispuestos en contacto directo (heterouniones o homouniones) es una estrategia de modificación de los semiconductores enfocada a mejorar la eficiencia de los procesos de separación y migración de las cargas fotogeneradas [102-108]. La diferencia en la estructura de bandas de los semiconductores favorece los procesos de separación de cargas, ya que los electrones son transferidos al material con la banda de conducción (BC) más baja, mientras que los huecos difunden a la banda de valencia (BV) con mayor potencial [109, 110]. En nuestro caso, la combinación de nanocristales CdS-SQE con nanobarras (CdS-NR) y nanoláminas (CdS-NS) de CdS se puede considerar una homounión, debido a la diferencia de posición entre las BC de los *quantum dots* CdS-SQE y las nanoestructuras de CdS, tal y como puede verse en la Figura 5.16. Esta diferencia de energía entre las BC origina una transferencia de electrones desde las nanopartículas CdS-SQE hacia las nanoestructuras de CdS, facilitando la separación de cargas y por tanto, disminuyendo la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados.

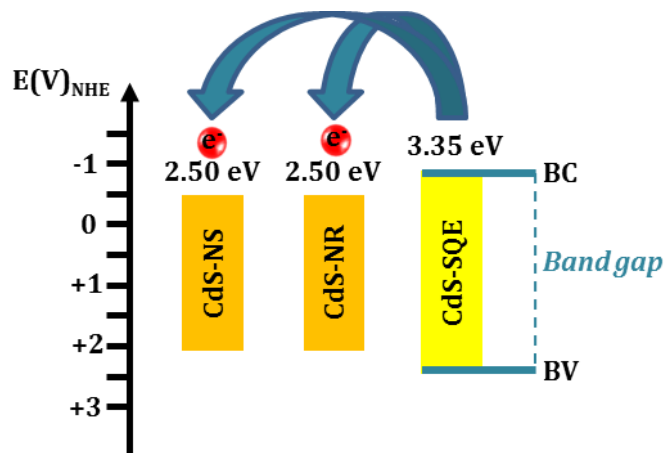


Figura 5.16. Diagrama de los niveles energéticos de las bandas de conducción (BC) y valencia (BV) de las nanoláminas 2D de CdS (CdS-NS), nanobarras 1D de CdS (CdS-NR) y las nanopartículas CdS-SQE.

En la Figura 5.17 se representa un esquema de la unión de una nanobarra de CdS con múltiples nanocristales de CdS-SQE en su superficie (sistema CdS-SQE/CdS-NR), y el mecanismo propuesto para la separación y transferencia de cargas en el sistema en el proceso fotocatalítico de producción de hidrógeno. Como en todo proceso fotocatalítico, la absorción de fotones de energía igual o superior a la energía correspondiente a su respectivo *band gap* hace que se produzca la separación de los pares e^-/h^+ fotogenerados en la nanobarra de CdS y las nanopartículas CdS-SQE. Estas cargas difunden a la superficie del semiconductor para reaccionar con las especies adsorbidas en su superficie. Al existir un contacto directo entre ambos tipos de nanoestructuras, los electrones generados en las nanopartículas CdS-SQE son transferidos a la nanobarra de CdS deslocalizándose a lo largo de su longitud, evitándose en cierto grado los procesos de recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados. Los electrones localizados en la BC de las nanobarras de CdS son transferidos a las moléculas de H_2O adsorbidas en su superficie iniciando el proceso de reducción para producir H_2 . Mientras que en la BV, los huecos oxidan las especies usadas como agentes de sacrificio evitando la fotocorrosión del CdS.

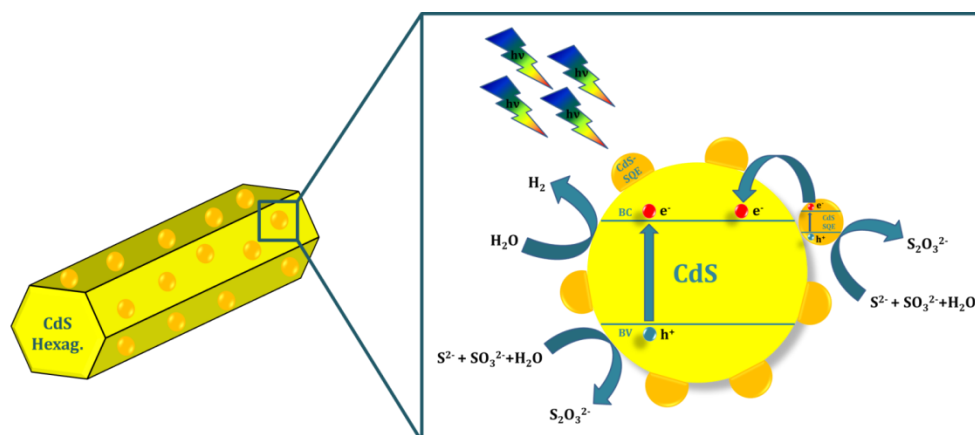


Figura 5.17. Representación esquemática de la unión de nanocrisales de CdS con fuerte efecto de confinamiento cuántico y nanobarras de CdS (sistema CdS-SQE-CdS-NR) y el mecanismo propuesto para la separación y transferencia de cargas en el sistema CdS-SQE/CdS-NR en el proceso fotocatalítico de producción de H_2 bajo luz visible de una disolución acuosa que contiene 0.05 M Na_2S /0.02 M Na_2SO_3 como agentes de sacrificio donadores de electrones.

5.5. Conclusiones

En el presente Capítulo se ha estudiado la influencia de la sal precursora de Cd en las propiedades fisicoquímicas y la actividad fotocatalítica de producción de H_2 de los fotocatalizadores de CdS preparados mediante síntesis solvotérmica. De los resultados obtenidos y discusión de los mismos se han extraído las siguientes conclusiones:

1. La sal de cadmio empleada en la síntesis solvotérmica de CdS tiene influencia en el área superficial, la morfología y el grado de cristalinidad de las nanoestructuras de CdS.
2. Aunque todos los fotocatalizadores presentan la fase hexagonal del CdS y tienen una orientación preferencial de crecimiento en la dirección [001], el uso de nitrato de cadmio como precursor da lugar a la formación de nanoestructuras 1D más definidas y desarrolladas.

3. El área superficial del CdS varía con la sal de Cd utilizada en la síntesis, siendo el fotocatalizador preparado con nitrato el que presenta el mayor desarrollo de área superficial.
4. Los cambios en la estructura y morfología de las nanoestructuras de CdS preparadas con diferente sal de Cd afectan notablemente a las propiedades ópticas de los fotocatalizadores.
5. Los fotocatalizadores preparados con acetato y cloruro de cadmio presentan en sus espectros UV-vis un pico de excitón asociado a un fuerte efecto de confinamiento cuántico consecuencia de la presencia de pequeñas nanoestructuras cristalinas de CdS (*quantum dots*, CdS-SQE).
6. El análisis morfológico por HRTEM permite determinar la existencia de nanocristales de CdS con diámetro entre 2-4 nm en los fotocatalizadores preparados con acetato y cloruro de cadmio. Estos nanocristales se encuentran en contacto directo con las nanoláminas y/o nanobarras de CdS.
7. El tipo y número de defectos superficiales de los fotocatalizadores, posibles centros de recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados, dependen de la sal de Cd empleada en la síntesis solvotérmica. La concentración de defectos superficiales y por tanto, la velocidad de los procesos de recombinación aumentan siguiendo la secuencia: NTEA > CTEA > AcTEA.
8. Tanto la solubilidad de las sales precursoras de Cd en etilendiamina como los aniones de las sales juegan un papel importante en la génesis y crecimiento de las nanoestructuras de CdS.
9. Existe una relación directa entre la solubilidad de las sales de Cd y el grado de cristalinidad, la morfología, el tamaño de partícula y el área superficial de las nanoestructuras de CdS.

10. Las diferencias en la morfología de las nanoestructuras de CdS también se derivan del efecto de los aniones por diferencias en su adsorción en la dirección de crecimiento de las nanoestructuras. La proporción de nanobarras/nanoláminas aumenta siguiendo la secuencia: NTEA > AcTEA > CTEA.
11. La actividad fotocatalítica de producción de H₂ de los fotocatalizadores preparados depende de las características fisicoquímicas del CdS, determinadas por la sal de cadmio empleada.
12. Los altos valores de actividad fotocatalítica obtenidos por los fotocatalizadores preparados con acetato y cloruro de cadmio, con morfologías principales de nanobarras y nanoláminas, respectivamente, pueden ser consecuencia de la presencia de nanocristales CdS-SQE en estos fotocatalizadores. El fotocatalizador preparado con nitrato de cadmio, es el fotocatalizador que presentó una menor actividad fotocatalítica debido a la ausencia de nanocristales CdS-SQE en su superficie.
13. La mayor actividad fotocatalítica de producción de H₂ alcanzada por el fotocatalizador preparado con acetato de cadmio como precursor catiónico está relacionada con la integración de los nanocristales CdS-SQE con nanobarras con anchura próxima al radio de Bohr del excitón del CdS.

5.6. Bibliografía

- [1] Jang JS, Joshi UA, Lee JS, Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires for Photocatalytic Hydrogen and Electricity Production, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13280-13287.
- [2] Lang D, Xiang Q, Qiu G, Feng X, Liu F, Effects of crystalline phase and morphology on the visible light photocatalytic H₂-production activity of CdS nanocrystals, *Dalton Transactions*, 43 (2014) 7245-7253.
- [3] Li Y, Hu Y, Peng S, Lu G, Li S, Synthesis of CdS Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 9352-9358.
- [4] Yu J, Yu Y, Zhou P, Xiao W, Cheng B, Morphology-dependent photocatalytic H₂-production activity of CdS, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157 (2014) 184-191.
- [5] Zhang B, Yao W, Huang C, Xu Q, Wu Q, Shape effects of CdS photocatalysts on hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 7224-7231.
- [6] Xiong S, Xi B, Qian Y, CdS hierarchical nanostructures with tunable morphologies: preparation and photocatalytic properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 14029-14035.
- [7] Jin J, Yu J, Liu G, Wong PK, Single crystal CdS nanowires with high visible-light photocatalytic H₂-production performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 10927-10934.
- [8] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S, Effect of Cd and S sources on the morphologies of CdS synthesized by solvothermal reactions in mixed solvents, *Current Applied Physics*, 9 (2009) S201-S204.
- [9] Pudukudy M, Yaakob Z, Simple chemical synthesis of novel ZnO nanostructures: Role of counter ions, *Solid State Sciences*, 30 (2014) 78-88.
- [10] Pourrahimi AM, Liu D, Pallon LKH, Andersson RL, Martinez Abad A, Lagaron JM, Hedenqvist MS, Strom V, Gedde UW, Olsson RT, Water-based synthesis and cleaning methods for high purity ZnO nanoparticles - comparing acetate, chloride, sulphate and nitrate zinc salt precursors, *RSC Advances*, 4 (2014) 35568-35577.
- [11] Giraldi TR, Santos GVF, de Mendonca VR, Ribeiro C, Weber IT, Effect of synthesis parameters on the structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO, *Materials Chemistry and Physics*, 136 (2012) 505-511.
- [12] Wu Q, Zhang F, Xiao P, Tao H, Wang X, Hu Z, Lu Y, Great influence of anions for controllable synthesis of CeO₂ nanostructures: from nanorods to nanocubes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 17076-17080.

- [13] Wu Q, Chen J, Zhang F, Xiao P, Lü Y, Wang X, Hu Z, Anion-induced morphological regulation of $\text{In}(\text{OH})_3$ nanostructures and their conversion into porous In_2O_3 derivatives, *CrystEngComm*, 14 (2012) 3397-3403.
- [14] Hu Z-A, Xie Y-L, Wang Y-X, Xie L-J, Fu G-R, Jin X-Q, Zhang Z-Y, Yang Y-Y, Wu H-Y, Synthesis of α -cobalt hydroxides with different intercalated anions and effects of intercalated anions on their morphology, basal plane spacing, and capacitive property, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 12502-12508.
- [15] Ren B, Cao M, Zhang Q, Huang J, Zhao Z, Jin X, Li C, Shen Y, Wang L, Controllable synthesis of CdS nanowire by a facile solvothermal method and its temperature dependent photoluminescent property, *Journal of Alloys and Compounds*, 659 (2016) 74-81.
- [16] Wang X, Feng Z, Fan D, Fan F, Li C, Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanostructures via a Solvothermal Method, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 5312-5318.
- [17] Oliveira JFA, Milão TM, Araújo VD, Moreira ML, Longo E, Bernardi MIB, Influence of different solvents on the structural, optical and morphological properties of CdS nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 6880-6883.
- [18] Yang J, Zeng J-H, Yu S-H, Yang L, Zhou G-e, Qian Y-t, Formation Process of CdS Nanorods via Solvothermal Route, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 3259-3263.
- [19] Qingqing W, Gang X, Gaorong H, Solvothermal synthesis and characterization of uniform CdS nanowires in high yield, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2680-2685.
- [20] Dalvand P, Mohammadi MR, Controlling morphology and structure of nanocrystalline cadmium sulfide (CdS) by tailoring solvothermal processing parameters, *J Nanopart Res*, 13 (2011) 3011-3018.
- [21] Thommes M, Kaneko K, Neimark Alexander V, Olivier James P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing Kenneth SW, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *pac*, 87 (2015) 1051-1069.
- [22] Chen R, Yu J, Xiao W, Hierarchically porous MnO_2 microspheres with enhanced adsorption performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 11682-11690.
- [23] Wang D, Li D, Guo L, Fu F, Zhang Z, Wei Q, Template-Free Hydrothermal Synthesis of Novel Three-Dimensional Dendritic CdS Nanoarchitectures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 5984-5990.
- [24] Mahdi MA, Hassan JJ, Ng SS, Hassan Z, Growth of CdS nanosheets and nanowires through the solvothermal method, *Journal of Crystal Growth*, 359 (2012) 43-48.
- [25] Yan S, Sun L, Qu P, Huang N, Song Y, Xiao Z, Synthesis of uniform CdS nanowires in high yield and its single nanowire electrical property, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 2941-2945.

- [26] Jang JS, Choi SH, Park H, Choi W, Lee JS, A Composite Photocatalyst of CdS Nanoparticles Deposited on TiO₂ Nanosheets, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (2006) 3642-3646.
- [27] Rhee CH, Lee JS, Chung SH, Synthesis of Nitrogen-Doped Titanium Oxide Nanostructures Via a Surfactant-Free Hydrothermal Route, *Journal of Materials Research*, 20 (2005) 3011-3020.
- [28] Thangadurai P, Balaji S, Manoharan PT, Growth and mechanism of CdS nanorods by microstructure analysis, *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2009) 420-424.
- [29] Parayil SK, Baltrusaitis J, Wu C-M, Koodali RT, Synthesis and characterization of ligand stabilized CdS-Trititanate composite materials for visible light-induced photocatalytic water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 2656-2669.
- [30] Qutub N, Pirzada BM, Umar K, Sabir S, Synthesis of CdS nanoparticles using different sulfide ion precursors: Formation mechanism and photocatalytic degradation of Acid Blue-29, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 808-817.
- [31] Patel SV PM, Patel R., Synthesis and characterization of novel substituted Spiro[isobenzofuran-1(3H), 9'-xanthene]-3-ones, *J Serb Chem Soc*, 70 (2005) 931-936.
- [32] Bera P, Kim C-H, Seok SI, High-yield synthesis of quantum-confined CdS nanorods using a new dimeric cadmium(II) complex of S-benzylthiocarbamate as single-source molecular precursor, *Solid State Sciences*, 12 (2010) 532-535.
- [33] Zhang H, Xin C, Wang X, Wang K, Facile synthesis of Cd_{0.2}Zn_{0.8}S-ethylenediamine hybrid solid solution and its improved photocatalytic performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 12019-12028.
- [34] Bai HJ, Zhang ZM, Guo Y, Yang GE, Biosynthesis of cadmium sulfide nanoparticles by photosynthetic bacteria *Rhodospseudomonas palustris*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 70 (2009) 142-146.
- [35] Hernández-Gordillo A, Oros-Ruiz S, Gómez R, Preparation of efficient cadmium sulfide nanofibers for hydrogen production using ethylenediamine (NH₂CH₂CH₂NH₂) as template, *Journal of Colloid and Interface Science*, 451 (2015) 40-45.
- [36] Wageh S, Maize M, Han S, Al-Ghamdi AA, Fang X, Effect of solvent and environmental conditions on the structural and optical properties of CdS nanoparticles, *RSC Advances*, 4 (2014) 24110-24118.
- [37] Zhao P, Huang K, Preparation and Characterization of Netted Sphere-like CdS Nanostructures¹, *Crystal Growth & Design*, 8 (2007) 717-722.
- [38] Dalvand P, Mohammadi MR, Fray DJ, One-dimensional cadmium sulfide (CdS) nanostructures by the solvothermal process: Controlling crystal structure and morphology aided by different solvents, *Materials Letters*, 65 (2011) 1291-1294.

- [39] Krishnan K, Plane RA, Raman and Infrared Spectra of Complexes of Ethylenediamine with Zinc(II), Cadmium(II), and Mercury(II), *Inorganic Chemistry*, 5 (1966) 852-857.
- [40] Zhao P, Huang K, Preparation and Characterization of Netted Sphere-like CdS Nanostructures, *Crystal Growth & Design*, 8 (2008) 717-722.
- [41] Kim DS, Cho YJ, Park J, Yoon J, Jo Y, Jung M-H, (Mn, Zn) Co-Doped CdS Nanowires, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 10861-10868.
- [42] Biswas S, Kar S, Santra S, Jompol Y, Arif M, Khondaker SI, Solvothermal Synthesis of High-Aspect Ratio Alloy Semiconductor Nanowires: Cd_{1-x}Zn_xS, a Case Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 3617-3624.
- [43] Wagner CD, Davis LE, Zeller MV, Taylor JA, Raymond RH, Gale LH, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, *Surface and Interface Analysis*, 3 (1981) 211-225.
- [44] Phuruangrat A, Dumrongrojthanath P, Yayapao O, Thongtem T, Thongtem S, Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of CdS nanowires under UV and visible irradiation, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 (2014) 329-335.
- [45] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S, Solvothermal synthesis of CdS nanorods using poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) as a capping agent in ethylenediamine solvent, *Powder Technology*, 221 (2012) 383-386.
- [46] Arguello CA, Rousseau DL, Porto SPS, First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals, *Physical Review*, 181 (1969) 1351-1363.
- [47] Mondal SP, Das K, Dhar A, Ray SK, Characteristics of CdS nanowires grown in a porous alumina template using a two-cell method, *Nanotechnology*, 18 (2007) 095606.
- [48] Phuruangrat A, Thongtem T, Pongphab P, Thongtem S, Solvothermal synthesis of uniform and high aspect ratio of CdS nanowires and their optical properties, *Solid State Sciences*, 14 (2012) 1023-1029.
- [49] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S, Novel combined sonochemical/solvothermal syntheses, characterization and optical properties of CdS nanorods, *Powder Technology*, 233 (2013) 155-160.
- [50] Pan A, Liu R, Yang Q, Zhu Y, Yang G, Zou B, Chen K, Stimulated Emissions in Aligned CdS Nanowires at Room Temperature, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 24268-24272.
- [51] Wang Y, Meng G, Zhang L, Liang C, Zhang J, Catalytic Growth of Large-Scale Single-Crystal CdS Nanowires by Physical Evaporation and Their Photoluminescence, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 1773-1777.
- [52] Kar S, Satpati B, Satyam PV, Chaudhuri S, Synthesis and Optical Properties of CdS Nanoribbons, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 19134-19138.

- [53] Wang ZQ, Gong JF, Duan JH, Huang HB, Yang SG, Zhao XN, Zhang R, Du YW, Direct synthesis and characterization of CdS nanobelts, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 033102.
- [54] Mahdi MA, Hassan Z, Ng SS, Hassan JJ, Bakhori SKM, Structural and optical properties of nanocrystalline CdS thin films prepared using microwave-assisted chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 3477-3484.
- [55] Mahdi MA, Hassan JJ, Kasim SJ, NG SS, Hassan Z, Solvothermal growth of single-crystal CdS nanowires, *Bulletin of Materials Science*, 37 (2014) 337-345.
- [56] Cao BL, Jiang Y, Wang C, Wang WH, Wang LZ, Niu M, Zhang WJ, Li YQ, Lee ST, Synthesis and Lasing Properties of Highly Ordered CdS Nanowire Arrays, *Advanced Functional Materials*, 17 (2007) 1501-1506.
- [57] Mahdi M, Ramizy A, Hassan Z, Ng S, Hassan J, Kasim S, CdS nanocrystalline structured grown on porous silicon substrates via chemical bath deposition method, *Chalcogenide Lett*, 9 (2012) 19-25.
- [58] Jianxi Y, Gaoling Z, Dan W, Gaorong H, Solvothermal synthesis and characterization of CdS nanowires/PVA composite films, *Materials Letters*, 59 (2005) 3652-3655.
- [59] Mo D, Liu J, Yao HJ, Duan JL, Hou MD, Sun YM, Chen YF, Xue ZH, Zhang L, Preparation and characterization of CdS nanotubes and nanowires by electrochemical synthesis in ion-track templates, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 612-616.
- [60] Zhang J, Wageh S, Al-Ghamdi A, Yu J, New understanding on the different photocatalytic activity of wurtzite and zinc-blende CdS, *Applied Catalysis B: Environmental*, 192 (2016) 101-107.
- [61] Allégre J, Arnaud G, Mathieu H, Lefebvre P, Granier W, Boudes L, Absorption properties of CdS nanocrystals in glasses; evidence of both weak and strong confinement regimes, *Journal of Crystal Growth*, 138 (1994) 998-1003.
- [62] Brus LE, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *The Journal of Chemical Physics*, 80 (1984) 4403-4409.
- [63] Kamat PV, Dimitrijevic NM, Fessenden RW, Photoelectrochemistry in particulate systems. 6. Electron-transfer reactions of small cadmium sulfide colloids in acetonitrile, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 396-401.
- [64] Pan Q, Huang K, Ni S, Wang Q, Yang F, He D, Fabrication and photoluminescence properties of large-scale hierarchical CdS dendrites, *Materials Letters*, 61 (2007) 4773-4776.
- [65] Spanhel L, Haase M, Weller H, Henglein A, Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987) 5649-5655.

- [66] Xu GQ, Liu B, Xu SJ, Chew CH, Chua SJ, Gana LM, Luminescence studies of CdS spherical particles via hydrothermal synthesis, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 (2000) 829-836.
- [67] Wang H, Chen W, Zhang J, Huang C, Mao L, Nickel nanoparticles modified CdS – A potential photocatalyst for hydrogen production through water splitting under visible light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 340-345.
- [68] Wang X, Zou B, Zhang Q, Lei A, Zhang W, Ren P, Synthesis and photoluminescence of wurtzite CdS and ZnS architectural structures via a facile solvothermal approach in mixed solvents, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 9959-9963.
- [69] Chae W-S, Ko J-H, Hwang I-W, Kim Y-R, Emission characteristics of CdS nanoparticles induced by confinement within MCM-41 nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 365 (2002) 49-56.
- [70] Takaaki O, Shin-ichi K, Kiyoto M, Seinosuke O, Toshihiro A, Photoluminescence of CdS nanoparticles suspended in vacuum and its temperature increase by laser irradiation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (2002) 9743.
- [71] Zhang J, Sun L, Liao C, Yan C, Size control and photoluminescence enhancement of CdS nanoparticles prepared via reverse micelle method, *Solid State Communications*, 124 (2002) 45-48.
- [72] Gao F, Lu Q, Single Crystalline Cadmium Sulfide Nanowires with Branched Structure, *Nanoscale Research Letters*, 4 (2009) 371-376.
- [73] Gaur R, Jeevanandam P, Effect of anions on the morphology of CdS nanoparticles prepared via thermal decomposition of different cadmium thiourea complexes in a solvent and in the solid state, *New Journal of Chemistry*, 39 (2015) 9442-9453.
- [74] Onwudiwe DC, Strydom CA, Oluwafemi OS, Effect of some nitrogen donor ligands on the optical and structural properties of CdS nanoparticles, *New Journal of Chemistry*, 37 (2013) 834-842.
- [75] Wang W, Germanenko I, El-Shall MS, Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CdS, ZnS, and $Cd_xZn_{1-x}S$, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 3028-3033.
- [76] López-Cabaña Z, Sotomayor Torres CM, González G, Semiconducting properties of layered cadmium sulphide-based hybrid nanocomposites, *Nanoscale Research Letters*, 6 (2011) 1-8.
- [77] Ali GAM, Fouad OA, Makhoulf SA, Structural, optical and electrical properties of sol-gel prepared mesoporous Co_3O_4/SiO_2 nanocomposites, *Journal of Alloys and Compounds*, 579 (2013) 606-611.
- [78] Zhao FH, Su Q, Xu NS, Ding CR, Wu MM, Selectively hydrothermal and solvothermal growth of CdS nanospheres and nanorods: a facile way to tune finely optical properties, *Journal of Materials Science*, 41 1449-1454.

- [79] Yu S-H, Yang J, Han Z-H, Zhou Y, Yang R-Y, Qian Y-T, Zhang Y-H, Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies and particle sizes by a novel solvothermal process, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 1283-1287.
- [80] Demazeau G, Solvothermal processes : definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends, *Zeitschrift fur Naturforschung B*, 65 (2010) 999-1006.
- [81] Demazeau G, Solvothermal processes: new trends in materials chemistry, *Journal of Physics: Conference Series*, 121 (2008) 082003.
- [82] Demazeau G, Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 2104-2114.
- [83] Demazeau G, Solvothermal and hydrothermal processes: the main physico-chemical factors involved and new trends, *Research on Chemical Intermediates*, 37 (2011) 107-123.
- [84] Knauss KG, Dibley MJ, Bourcier WL, Shaw HF, Ti(IV) hydrolysis constants derived from rutile solubility measurements made from 100 to 300°C, *Applied Geochemistry*, 16 (2001) 1115-1128.
- [85] He X, Gao L, Morphology and Phase Evolution of Hierarchical Architectures of Cadmium Sulfide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 10981-10989.
- [86] Zhu P, Zhang J, Wu Z, Zhang Z, Microwave-Assisted Synthesis of Various ZnO Hierarchical Nanostructures: Effects of Heating Parameters of Microwave Oven, *Crystal Growth & Design*, 8 (2008) 3148-3153.
- [87] Bruckenstein S, Mukherjee LM, Equilibria in Ethylenediamine. I. The Relative Dissociation Constants of Silver Salts and Alkali Metal Halides, *The Journal of Physical Chemistry*, 64 (1960) 1601-1607.
- [88] Isbin HS, Kobe KA, The Solubility of Some Salts in Ethylenediamine, Monoethanolamine and Ethylene Glycol¹, *Journal of the American Chemical Society*, 67 (1945) 464-465.
- [89] Nejo AO, Nejo AA, Pullabhotla RVSR, Revaprasadu N, A simple route to shape controlled CdS nanoparticles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2013) 245-249.
- [90] ter Horst JH, Geertman RM, van Rosmalen GM, The effect of solvent on crystal morphology, *Journal of Crystal Growth*, 230 (2001) 277-284.
- [91] Wong EM, Bonevich JE, Searson PC, Growth Kinetics of Nanocrystalline ZnO Particles from Colloidal Suspensions, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 7770-7775.
- [92] Rai P, Kwak W-K, Yu Y-T, Solvothermal Synthesis of ZnO Nanostructures and Their Morphology-Dependent Gas-Sensing Properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 3026-3032.
- [93] Navarro RM, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Álvarez-Galván MC, Fierro JLG, Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development, in:

- Hugo IdL, Benito Serrano R (Eds.) *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 2009, 111-143.
- [94] Navarro Yerga RM, Alvarez-Galván MC, Vaquero F, Arenales J, Fierro JLG, Chapter 3 - Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysts, in: Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM (Eds.) *Renewable Hydrogen Technologies*, Elsevier, Amsterdam, 2013, 43-61.
- [95] Navarro Yerga RM, Alvarez Galvan MC, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Fierro JL, Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation, *ChemSusChem*, 2 (2009) 471-485.
- [96] Chang P, Cheng H, Li W, Zhuo L, He L, Yu Y, Zhao F, Photocatalytic reduction of o-chloronitrobenzene under visible light irradiation over CdS quantum dot sensitized TiO₂, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 16606-16614.
- [97] Eley C, Li T, Liao F, Fairclough SM, Smith JM, Smith G, Tsang SCE, Nanojunction-Mediated Photocatalytic Enhancement in Heterostructured CdS/ZnO, CdSe/ZnO, and CdTe/ZnO Nanocrystals, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 7838-7842.
- [98] Fu M, Jiao Q, Zhao Y, One-step vapor diffusion synthesis of uniform CdS quantum dots/reduced graphene oxide composites as efficient visible-light photocatalysts, *RSC Advances*, 4 (2014) 23242-23250.
- [99] Ge L, Zuo F, Liu J, Ma Q, Wang C, Sun D, Bartels L, Feng P, Synthesis and Efficient Visible Light Photocatalytic Hydrogen Evolution of Polymeric g-C₃N₄ Coupled with CdS Quantum Dots, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 13708-13714.
- [100] Cozzoli PD, Kornowski A, Weller H, Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO₂ Nanorods, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 14539-14548.
- [101] Saunders AE, Ghezelbash A, Sood P, Korgel BA, Synthesis of High Aspect Ratio Quantum-Size CdS Nanorods and Their Surface-Dependent Photoluminescence, *Langmuir*, 24 (2008) 9043-9049.
- [102] Zhang G, Lin B, Qiu Y, He L, Chen Y, Gao B, Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen generation by immobilizing CdSe nanocrystals on ZnCr-layered double hydroxide nanosheets, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 4758-4765.
- [103] Yang G, Yang B, Xiao T, Yan Z, One-step solvothermal synthesis of hierarchically porous nanostructured CdS/TiO₂ heterojunction with higher visible light photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 283 (2013) 402-410.
- [104] Yao X, Liu T, Liu X, Lu L, Loading of CdS nanoparticles on the (101) surface of elongated TiO₂ nanocrystals for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution from water splitting, *Chemical Engineering Journal*, 255 (2014) 28-39.

- [105] Zhang LJ, Xie TF, Wang DJ, Li S, Wang LL, Chen LP, Lu YC, Noble-metal-free CuS/CdS composites for photocatalytic H₂ evolution and its photogenerated charge transfer properties, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 11811-11817.
- [106] Ma S, Xie J, Wen J, He K, Li X, Liu W, Zhang X, Constructing 2D layered hybrid CdS nanosheets/MoS₂ heterojunctions for enhanced visible-light photocatalytic H₂ generation, *Applied Surface Science*.
- [107] Feng Y, Yan X, Liu C, Hong Y, Zhu L, Zhou M, Shi W, Hydrothermal synthesis of CdS/Bi₂MoO₆ heterojunction photocatalysts with excellent visible-light-driven photocatalytic performance, *Applied Surface Science*, 353 (2015) 87-94.
- [108] Yan S, Hu D, Wu J, Xu X, Wang J, Xiao Z, Solution-based synthesis of ZnO nanoparticle/CdS nanowire heterostructure, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) L239-L243.
- [109] Qin Z-Q, Zhang F-J, Surface decorated Cd_xZn_{1-x}S cluster with CdS quantum dot as sensitizer for highly photocatalytic efficiency, *Applied Surface Science*, 285 (2013) 912-917.
- [110] Shinde PS, Park JW, Mahadik MA, Ryu J, Park JH, Yi Y-J, Jang JS, Fabrication of efficient CdS nanoflowers-decorated TiO₂ nanotubes array heterojunction photoanode by a novel synthetic approach for solar hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*.

Chapter 6

**Evolution of the structure and morphology
of CdS with the solvothermal temperature
and its effect on the photoactivity**

Chapter 6

Evolution of the structure and morphology of CdS with the solvothermal temperature and its effect on the photoactivity

6.1. Introduction.....	- 315 -
6.2. Experimental	- 317 -
6.2.1. CdS preparation.....	- 317 -
6.3. Results.....	- 318 -
6.3.1. Physicochemical characterization.....	- 318 -
6.3.1.1. TXRF analysis and textural data.....	- 318 -
6.3.1.2. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM).....	- 319 -
6.3.1.3. X-ray diffraction (XRD).....	- 321 -
6.3.1.4. Transmission electron microscopy (TEM).....	- 323 -
6.3.1.5. UV-vis spectroscopy.....	- 325 -
6.3.2. Photocatalytic activity measurements.....	- 327 -
6.4. Discussion	- 328 -
6.5. Conclusions.....	- 333 -
6.6. References.....	- 334 -

6

Evolution of the structure and morphology of CdS with the solvothermal temperature and its effect on the photoactivity

6.1. Introduction

While variables such as Cd precursor, sulfur source and concentrations of precursors have been scarcely studied in the bibliography, the influence of temperature on the characteristics of CdS prepared by solvothermal method has been studied in more detail [1-12], because the temperature controls the growth of the CdS nanostructures, and therefore their final structure and morphology [13-15]. Since the photocatalytic activity of nanomaterials is strongly dependent on their morphology, crystalline phase and crystallinity, as well as the textural properties and crystallite size [16-19], the solvothermal temperature has a significant influence on the photocatalytic behavior of the CdS photocatalysts. Among the studies related with the effect of solvothermal temperature, only few investigations are focused on the effect of this variable on the photocatalytic behavior of CdS [1, 20-23]. Jang et al. [1] studied the formation of CdS nanowires at different solvothermal temperature observing that the photocatalytic activity of CdS nanowires was correlated with the crystallinity of

the samples. Li et al. [23] also studied the influence of temperature, determining that the final yield of CdS with micro/nanoleaves morphology and its photocatalytic activity strongly depend on solvothermal temperature. Other works [21, 22] also corroborated that the nanomorphology of CdS is sensitive to the solvothermal temperature and this solvothermal variable has a clear influence on the photoactivity of CdS nanostructures. Therefore, understanding the effect of the temperature on the structure, morphology and size of the CdS nanostructures prepared by the solvothermal method with EDA is very important to develop CdS photocatalysts with improved photoactivity.

In the previous Chapter, the formation mechanism of the CdS nanostructures under solvothermal conditions was studied using different Cd precursors (Cd nitrate, Cd chloride and Cd acetate) and thiourea as S source. It was proved that the use of Cd acetate led to the hierarchical integration of nanostructures of CdS with strong quantum confinement effect (CdS-SQE) with CdS nanorods (1D). This combination produces high H₂ photoactivity and it will be the basis used in this chapter.

The solvothermal growth of CdS takes place through the *solvent coordination molecular template* mechanism (SCMT) [24-26]. According to this mechanism the CdS structure during the solvothermal growth changes from nanosheets (2D) to nanorods (1D), and these to nanowires and wires (1D). The effect of these nanocrystalline structures on the photoactivity of CdS has received little attention. The present Chapter will address the solvothermal synthesis of CdS nanostructures at different temperature allowing a detailed study of the morphological and structural evolution of CdS nanostructures during solvothermal synthesis. The Chapter will study the influence of the structural, morphological and surface characteristics of the different CdS nanostructures (nanosheets, nanorods, rods and nanowires) formed during the solvothermal growth of CdS from low (90 °C) to high solvothermal temperature (190 °C). Textural, structural and surface properties of the prepared CdS nanostructures were determined and related to the photoactivity results in the production of H₂ under visible light from aqueous solutions containing Na₂SO₃ and Na₂S as sacrificial electron donor agents.

6.2. Experimental

6.2.1. CdS preparation

CdS samples were prepared by solvothermal synthesis using a Teflon-lined stainless steel autoclave charged with ethylenediamine (80 vol. % capacity of the autoclave), cadmium acetate ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as Cd salt and thiourea (NH_2CSNH_2) as sulfur source, in a Cd/thiourea molar ratio = 1/3. Water was also added to produce the thermal hydrolysis of the thiourea to form the S^{2-} anions (thiourea/water = 1/2 mol). Cd/thiourea/water ratio was selected from previous studies in order to control the formation rate of S^{2-} anions in the temperature range studied. The autoclave was tightly closed, heated at the selected temperature (90, 120, 150 and 190 °C) for 12 h and subsequently left to cool down to room temperature. The yellow precipitates were collected by centrifugation, washed with distilled water and ethanol several times to remove the ethylenediamine, and then dried under vacuum at 70 °C for 2 h. According to the temperature used in the solvothermal synthesis, samples were labelled as CdS- x ($x = 90, 120, 150$ and 190). Table 6.1 shows the conditions of preparation of CdS photocatalysts studied in this Chapter, as well as the nomenclature used to define them. Commercial CdS (CdS-comm, from Sigma Aldrich) was also studied as reference representative of the hexagonal crystalline phase of CdS.

Table 6.1. Nomenclature of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.

Nomenclature	Temperature (°C)
CdS-90	90
CdS-120	120
CdS-150	150
CdS-190	190

6.3. Results

6.3.1. Physicochemical characterization

6.3.1.1. TXRF analysis and textural data

Table 6.2 shows the surface atomic percentages of Cd and S obtained from TXRF analyses on the CdS-*x* samples. All the prepared CdS-*x* samples have similar surface composition and surface coordination of Cd with S irrespective of the temperature used during solvothermal synthesis. In all samples, the Cd/S atomic surface ratio concentration is lower than bulk stoichiometry, indicating the existence of Cd defect at surface level on all samples.

Table 6.2. Surface composition (atomic percentage from TXRF analyses) and specific surface area (from N₂ adsorption) of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.

	Surface composition		BET (m ² /g)
	Cd (%)	S (%)	
CdS-90	47.3	52.7	108.6
CdS-120	45.9	54.1	67.2
CdS-150	46.2	53.8	58.7
CdS-190	46.6	53.4	38.6

N₂ adsorption/desorption isotherms were undertaken with the aim to determine the textural properties of the CdS-*x* samples. The nitrogen adsorption-desorption isotherms curves are presented in Figure 6.1. All CdS-*x* samples exhibit similar adsorption/desorption patterns corresponding to type IV isotherms, characteristics of mesoporous solids with low contribution of microporous structure [27]. BET surface area derived from N₂ adsorption-desorption isotherms (Table 6.1) shows that the specific surface area developed by the CdS-*x* samples varies with the temperature used in the solvothermal synthesis. The CdS synthesized at lower temperature

(CdS-90) showed a mesoporous structure with the highest specific surface area that gradually transforms into a larger porous structure with lower specific surface area as the solvothermal temperature increases (from 108.6 m²/g of the sample synthesized at 90 °C to 38.6 m²/g of the sample prepared at 190 °C).

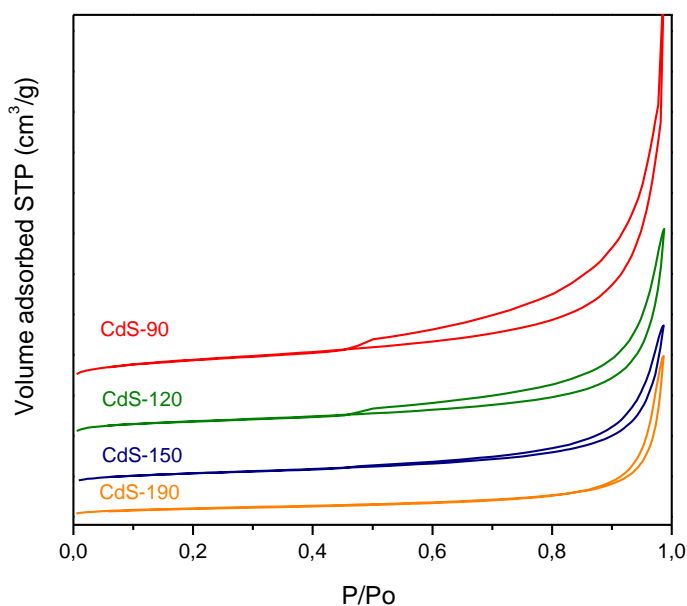


Figure 6.1. N₂ adsorption-desorption isotherms of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.

6.3.1.2. *Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)*

In line with the textural data, the FE-SEM images of the CdS-x samples (Figure 6.2) showed that the solvothermal temperature has a significant effect on the morphological evolution of the CdS agglomerates. The sample prepared at 90 °C formed irregular nanosheet structures (CdS-90, Figure 6.2.a and b). Increasing the solvothermal temperature to 120 °C led to the break of the CdS nanosheets with the growth of some filamentous structures (CdS-120, Figure 6.2.c and d). Samples prepared at 150 °C (CdS-150, Figure 6.2.e and f) and 190 °C (CdS-190, Figure 6.2.g and h) showed filamentous structures which definition, number and length are higher in the sample prepared at higher temperature (CdS-190).

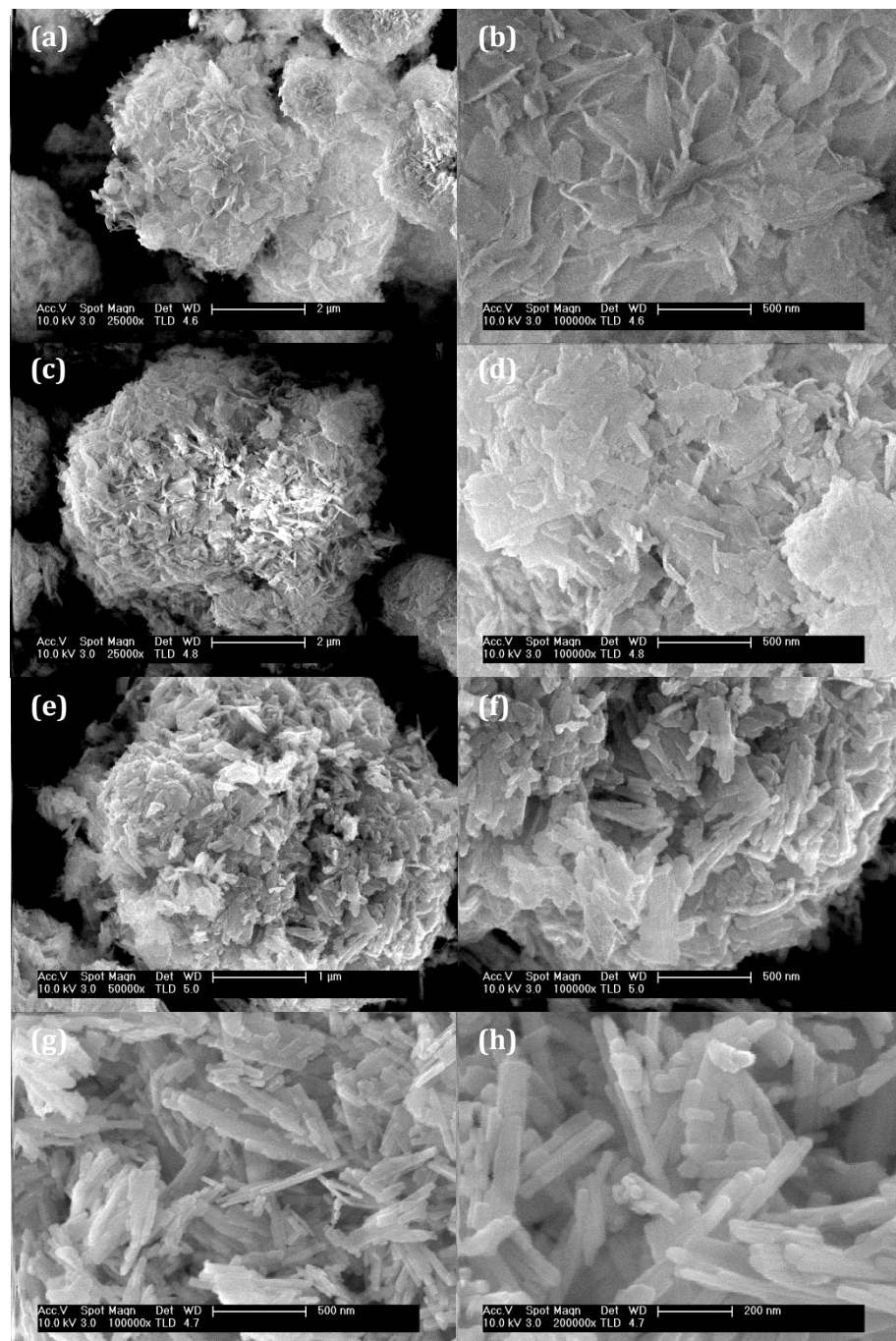


Figure 6.2. FE-SEM images of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature: 90 °C (a and b), 120 °C (c and d), 150 °C (e and f) and 190 °C (g and h).

6.3.1.3. X-ray diffraction (XRD)

The crystalline structure of the CdS-x samples was studied by X-ray diffraction (Figure 6.3). XRD patterns of all samples displayed reflections corresponding to the formation of CdS with hexagonal crystal structure (JCPDS 01-077-2306). Sample prepared at low temperature (CdS-90) shows high intensity in the (002) peak and broad peaks for other XRD lines that implies stronger development of crystallinity along the *c*-axis and poor crystallinity in the *x-y* plane. As the solvothermal temperature increases from 90 °C to 190 °C, the intensities and width of diffraction peaks of CdS crystal structures changed, evidencing an evolution in the crystallinity and size of the CdS nanostructures.

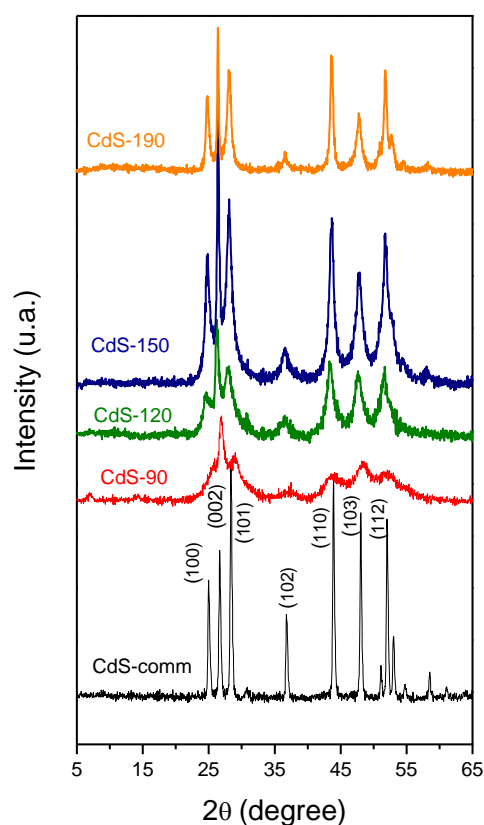


Figure 6.3. X-ray diffraction patterns of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.

In all CdS-x samples the relative intensities of the (101) and (002) diffraction peaks (Table 6.3) deviate from those of standard hexagonal CdS, indicating the oriented growth direction of the CdS nanostructures. It can be observed that the relative intensity of (101)/(002) planes decreased as solvothermal temperature increases. This fact indicates the development of crystallinity in the x-y plane and the preferential orientation along the c-axis that means formation of 1D nanostructures at temperatures higher than 120 °C. The observed growth along the c-axis with solvothermal temperature was in line with previous results published in literature that found that the preferred orientation of the CdS depend on the solvothermal temperature [1, 2, 20, 21, 28-31]. The quantitative estimation of length and width of the CdS nanostructures (Table 6.3) were derived from Debye-Scherrer equation applied to (002) and (101) peaks, respectively. It can be observed from these data that the length and width of the CdS nanostructures increases in parallel with the solvothermal temperature rise.

Table 6.3. Structural properties of the CdS nanostructures prepared at different solvothermal temperature determined from XRD data.

	Crystal structure	XRD Intensity	Dp (nm)	
		$I_{(101)}/I_{(002)}$	(002)	(101)
CdS-comm	Hexagonal	1.75	29	29
CdS-90	Hexagonal	0.53	12	--
CdS-120	Hexagonal	0.57	22	6
CdS-150	Hexagonal	0.63	27	12
CdS-190	Hexagonal	0.70	37	19

6.3.1.4. *Transmission electron microscopy (TEM)*

The differences in the nanomorphology and structure of the CdS-x samples were analyzed by TEM and HRTEM (Figure 6.4). The TEM image corresponding to CdS sample prepared at 90 °C (Figure 6.4.a and b) showed lamellar structures composed of many random arranged crystal lattices with short-range crystalline sizes around 2-5 nm (zone I in Figure 6.4.b). In the case of the sample synthesized at 120 °C it is observed the formation of smaller CdS nanosheets with growth of some small nanorods (Figure 6.4.c). Detail of nanorods in Figure 6.4.d showed the contact of the nanorods, with an average width around 8-10 nm, with arranged crystal lattices with short-range crystalline sizes around 2-4 nm (zone I Figure 6.4.d). When the solvothermal temperature increased to 150-190 °C (Figures 6.4.e-h) it is observed the only formation of rods and wires of CdS with no other nanostructures detected. The sample CdS-150 (Figure 6.4.e and f) exhibits rod structures with sizes between 60-136 nm in length and 11.1-18.5 nm in width that leads to an average length/width aspect ratio of 6.6. The sample CdS-190 (Figure 6.4.g and h) shows elongated wires with higher sizes, 175-434 nm in length and 17.5-32.5 nm in width, with an average length/width aspect ratio of 12.2.

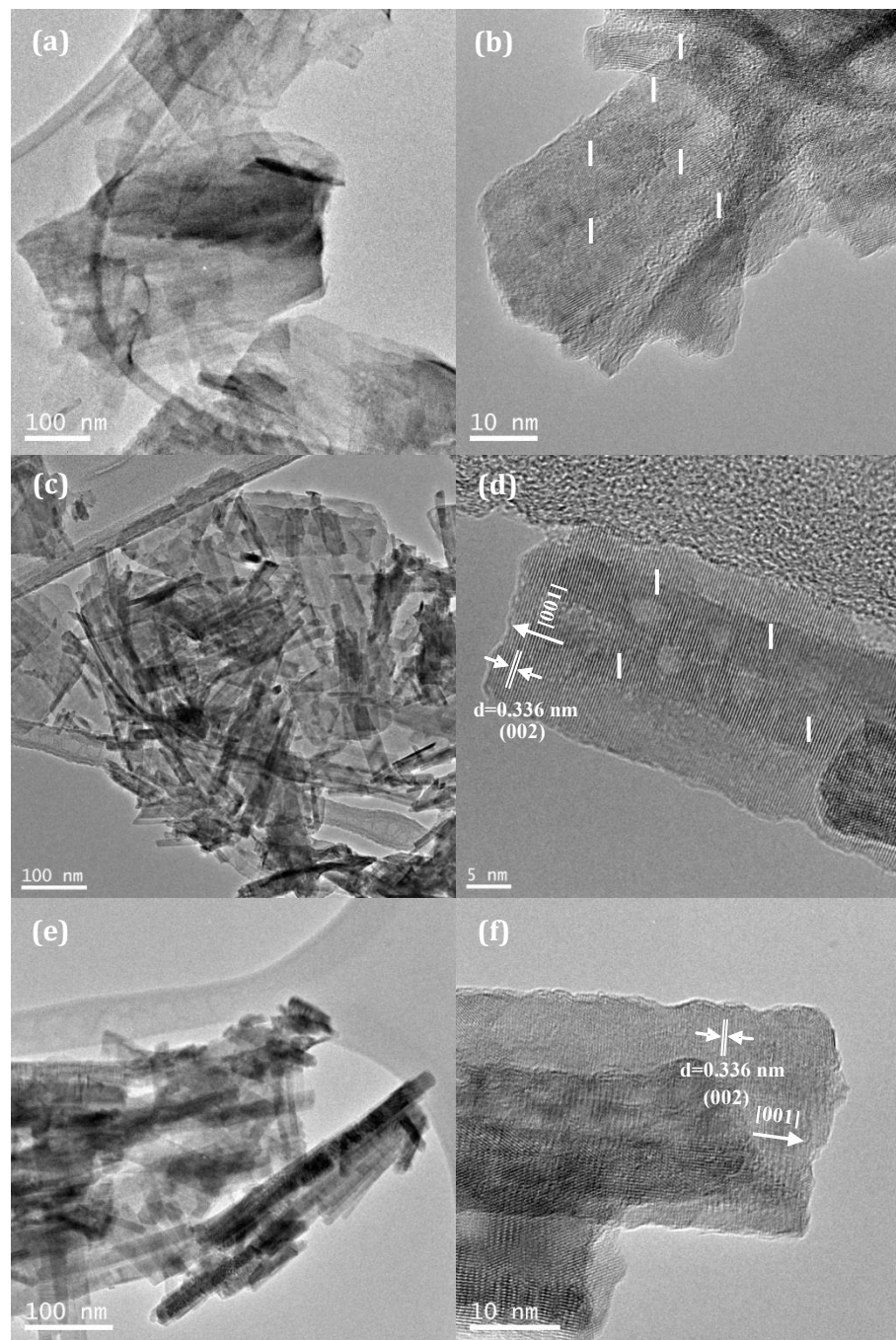


Figure 6.4. TEM and HRTEM images of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature: 90 °C (a and b), 120 °C (c and d), 150 °C (e and f) and 190 °C (g and h) (*Cont.*).

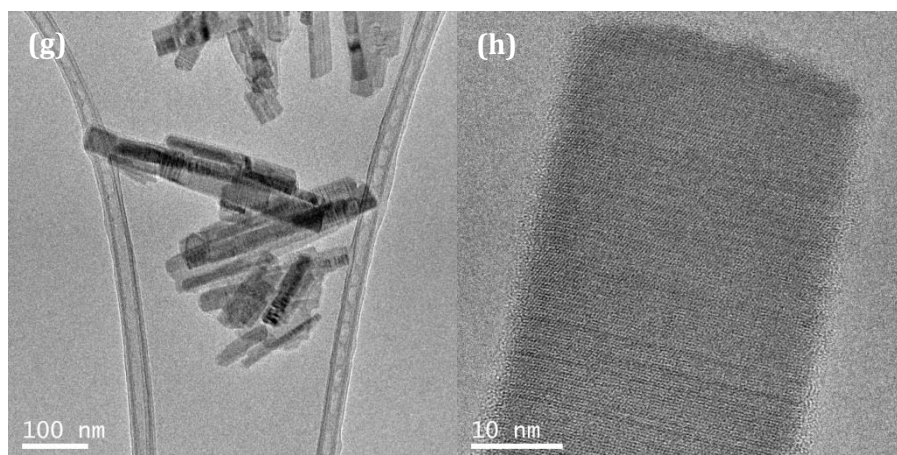


Figure 6.4 (Cont). TEM and HRTEM images of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature: 90 °C (a and b), 120 °C (c and d), 150 °C (e and f) and 190 °C (g and h).

6.3.1.5. *UV-vis spectroscopy*

The changes in the nanomorphology and structure of the CdS-x samples remarkably affect their optical properties. Figure 6.5 shows the Kubelka-Munk UV-vis spectra of the CdS-x samples. The absorption spectra of the samples synthesized at lower temperatures (90-120 °C) show a well-defined excitonic peak at 370 nm. This excitonic peak is associated with the presence of small CdS crystalline nanostructures of diameter lower than the CdS exciton Bohr radius (2.5 nm) which show strong quantum confinement effect (SQE) [7]. From the absorption position of the exciton peak it is possible to deduce the size of these small CdS nanostructures using the Brus formula [32]. According to this calculation, the size of these small CdS nanostructures was 2.2 nm. This value is close to the diameter of the small random arranged crystal lattices previously observed by TEM (zone I in Fig. 6.4.b and d). On increasing the solvothermal temperature to 150 °C, the excitonic peak strongly decreases in intensity, while in the sample treated at 190 °C the exciton peak completely disappears.

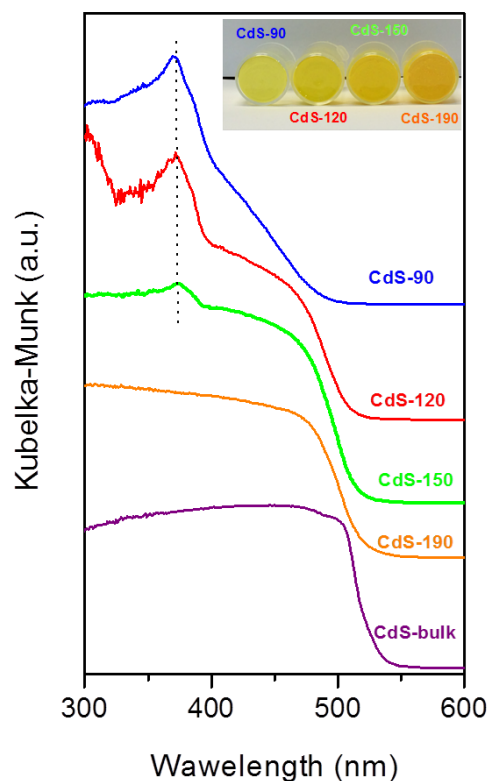


Figure 6.5. Kubelka-Munk UV-vis spectra of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.

In addition to the excitonic peaks, the CdS-*x* samples also showed different absorption edges whose definition and position are dependent on the temperature used during the solvothermal synthesis. Sample synthesized at 90 °C did not show a sharp absorption edge due to its poor crystallinity (as previously observed by XRD, Figure 6.3). The increase in the solvothermal temperature from 120 to 190 °C implies absorption edges more defined and shifted to higher wavelengths, which are in accordance with the formation of CdS nanostructures of higher crystallinity and size as observed by XRD (Figure 6.3) and TEM (Figure 6.4). The bandgap values of the CdS-*x* samples determined from Tauc plots were collected in Table 6.4.

Table 6.4. Band gap (from UV-vis spectra) of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.

	Band gap (eV)
CdS-comm	2.40
CdS-90	2.97
CdS-120	2.50
CdS-150	2.45
CdS-190	2.37

Compared to the band gap of commercial CdS (2.40 eV), the samples synthesized at 90 °C, 120 °C and 150 °C showed blue shift, indicating this fact a weak confinement associated to nanostructures of a particle size (5-10 nm) slightly higher than Bohr radius [33]. In the case of the CdS sample prepared at 190 °C its band gap was close to that observed in the commercial sample according to its higher size and crystallinity.

6.3.2. Photocatalytic activity measurements

Photocatalytic hydrogen rate from aqueous solution containing $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ as sacrificial electron donor agents over the CdS-x samples was measured under visible light irradiation and the results are depicted in Figure 6.6.

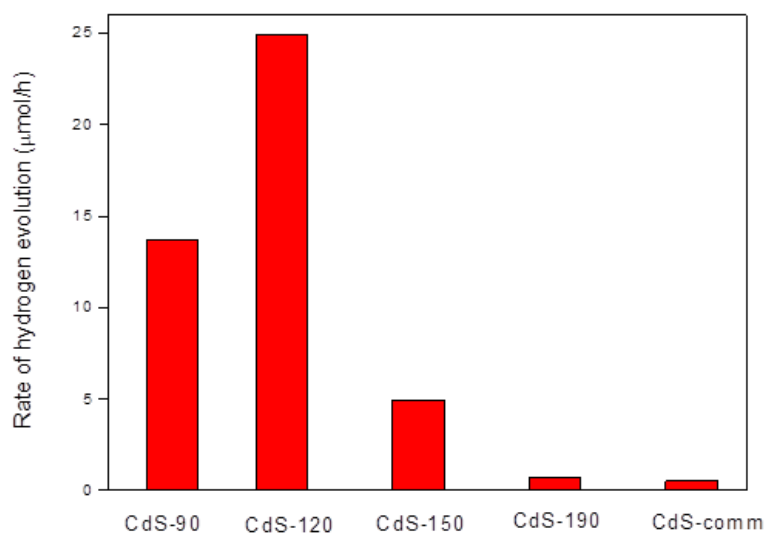


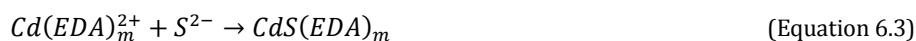
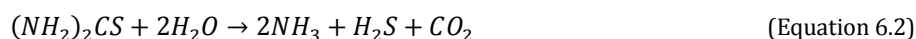
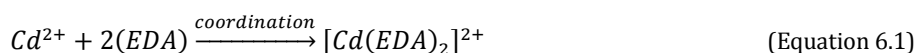
Figure 6.6. Hydrogen evolution rate from aqueous solution containing Na₂S + Na₂SO₃ sacrificial reagents under visible light irradiation over CdS-x photocatalysts.

All CdS-x samples showed higher H₂ production rate than that observed over the commercial CdS. Nevertheless, within the CdS-x series it was observed important differences in the photoactivity of the samples. The higher photoactivity was observed on the sample synthesized at 120 °C, while the samples synthesized at 150 °C and 190 °C showed a sharp decrease in their photoactivity. This indicates that the changes in the structure and surface characteristics of CdS associated to the different temperature used during the solvothermal synthesis play a determinant role in its photocatalytic activity. The stability of the CdS-120 sample was also evaluated analyzing its photocatalytic behaviour in consecutive light on/light off cycles. No signs of deactivation of the CdS-120 sample were observed after 5 consecutive cycles.

6.4. Discussion

Physicochemical characterization of the CdS-x samples have shown the evolution of the CdS nanostructures with the temperature used in the synthesis. The CdS nanostructures changes from lamellar entities composed of many random arranged crystal lattices with short-range crystalline sizes to the formation of highly crystalline

rods and wires with higher diameter and length as the solvothermal temperature rises. The observed changes in the nanomorphology with the temperature are consistent with the solvent coordination molecular template mechanism described in the literature for the CdS growth in solvothermal synthesis using ethylenediamine as solvent [12, 15, 26, 28]. In this mechanism, the Cd²⁺ ions first coordinate with ethylenediamine forming a stable [Cd(EDA)₂]²⁺ complex (Equation 6.1). In parallel, the thiourea is slowly hydrolyzed to produce S²⁻ ions (Equation 6.2) which reacts with the [Cd(EDA)₂]²⁺ complex forming a two dimensional structure of CdS(EDA)_m with ethylenediamine coordinated on surface (Equation 6.3). The 2D structure of CdS(EDA)_m is unstable at temperature higher than 120 °C and this structure fragments into a 1D needle-like structures to achieve stability (Equation 6.4) [12, 15, 31, 34, 35]. Besides the abovementioned 1D and 2D nanostructures, it was also observed on the CdS-x samples synthesized at lower temperatures (90-120 °C) the presence of small CdS crystalline nanostructures which show strong quantum confinement effect (SQE). According to the mechanism proposed in the previous Chapter, the different concentration of these CdS-SQE nanostructures observed in the samples synthesized at lower temperatures could be related with the lower concentration of the basic units of CdS which could favour the union of few basic units forming the CdS-SQE respect to the grow of 1D/2D nanostructures favoured at higher solvothermal temperature.



The observed changes in the photocatalytic activity of the CdS-x samples (Figure 6.6) should be analyzed with regard to the changes in their structure, size and surface characteristics because these parameters affect the absorption of photons and the

generation, separation, migration and transfer of the photogenerated charge carriers (h^+/e^-) [2, 36-38]. The UV-vis absorption spectra of the samples synthesized at 90 °C, 120 °C and 150 °C (Figure 6.5) showed blue shift in the optical band gap associated to CdS nanostructures of low particle size (5-10 nm). The comparison of hydrogen production on the CdS-*x* samples (Figure 6.6) with their photooptical properties (Figure 6.5) indicated the absence of correlation between the photoactivity and the optical absorption capacity and band gap of the samples. Therefore the differences in the photoactivity among the CdS-*x* samples should be related with other characteristics such as the separation and migration of photogenerated charge carriers (e^-/h^+).

The transport of charge carriers strongly depends on both the structural and surface properties of photocatalysts. In general, high crystalline degree of photocatalysts and high particle size have a positive effect on photoactivity as the density of defects caused by grain boundaries, which act as recombination centers of electrons and holes, decreases when crystallinity increases and crystal size of particles decrease. However for efficient transport of charge carriers, the diffusion length of charge carriers must be longer than the particle size. Keeping these facts in mind, by comparing the crystallinity of the CdS nanostructures (CdS-190 > CdS-150 > CdS-120 >> CdS-90, Figures 6.3 and 6.4) with the photocatalytic hydrogen production results (CdS-120 > CdS-90 >> CdS-150 > CdS-190, Figure 6.6), no direct correlation was found between the two parameters indicating that the improvement in charge carriers transport associated to higher crystallinity of nanostructures was not at the origin of the observed differences in photoactivity. This result contrasts with the data reported by Jang and coworkers [1] which showed that photoactivity of the CdS nanowires prepared with solvothermal method was correlated with the crystallinity of the samples. The origin of the difference could be related with the higher size of the nanowires studied in the work of Jang for which the effect of crystallinity could be dominant over the factors that influence on the nanostructures of different morphology and smaller size studied in the present work. The addition of Pt as cocatalyst for the nanowires used in the work of Jang and coworkers could also modify the behaviour of the nanowires respect to that observed in this work.

The surface area of the CdS is also a parameter to be taken into account when analyzing the photoactivity behaviour of the CdS-x nanostructures because higher specific surface areas imply higher light absorption capacity and higher number of surface centers for reaction. Figure 6.7 represents the rate of hydrogen production normalized per surface area of the CdS-x photocatalysts.

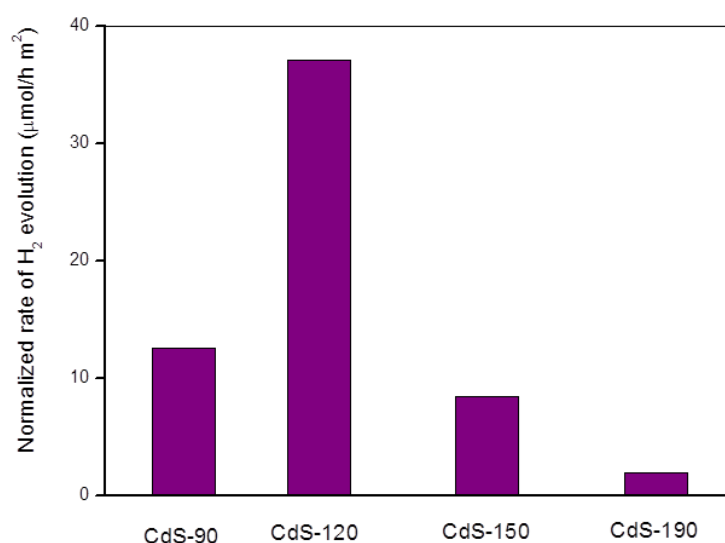


Figure 6.7. Rate of hydrogen production normalized per surface area over CdS-x photocatalysts.

As it is observed in Figure 6.7, the CdS-x photocatalysts presented differences in the surface-normalized production rates. A sharp increase in the normalized hydrogen production rate is observed in the sample synthesized at 120 °C regarding the values achieved on the CdS sample prepared at 90 °C and, especially, on the CdS samples prepared at 150 °C and 190 °C. This fact implies that there are characteristics beyond the surface of the CdS-x samples that affect their photoactivity.

Figure 6.8 compares the photoactivity of the CdS-x samples with their nanomorphology. The figure indicated that the samples of CdS with higher crystallinity and complete rod and wire formation, CdS-190 and CdS-150, achieve the lower photoactivity values, while the CdS-x samples with higher activity, CdS-90 and CdS-120, are those which have lower crystallinity and lower development of 1D

nanostructures. As indicated previously, the evolution of CdS-x samples with solvothermal temperature starts with the formation of two-dimensional CdS-ethylenediamine complex with lamellar structure that decomposes at temperatures higher than 120 °C forming 1D nanorods structures. In this evolution, it was observed that the samples prepared at 90 and 120 °C show the presence of small CdS nanocrystals with strong confinement effect (CdS-SQE, zone I in Figure 6.4.b and d, and exciton peak at 370 nm in Figure 6.5).

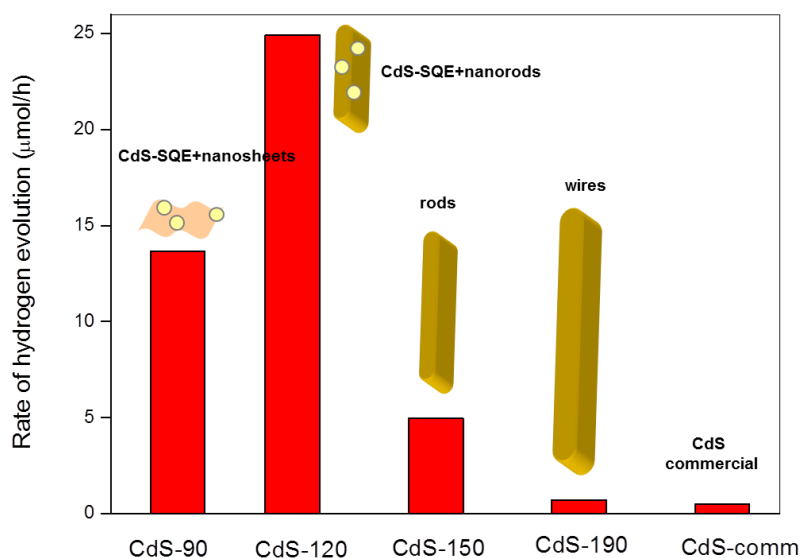


Figure 6.8. Rate of hydrogen production over CdS-x photocatalysts and illustration of their corresponding morphology.

CdS nanostructures showing strong quantum confinement effect (SQE) has been reported in the literature to improve the photoactivity when combines with TiO₂ [39], ZnO [40], graphene [41] or g-C₃N₄ [42] because the CdS-SQE nanostructures significantly enhance the surface amplitude of electrons and holes which facilitates interfacial reactions. Taking this fact into account, the better photoactivity observed on the CdS samples prepared at 90 and 120 °C could be related with the presence of the CdS-SQE on these samples (Figure 6.8). In addition to the existence of the CdS-SQE nanocrystals, the combination of these nanocrystals with CdS in form of nanorods could also plays an important role in the photoactivity since the samples prepared at

90 °C and 120 °C showed similar CdS-SQE nanocrystals (same excitonic peak at 370 nm in Figure 6.5) while their photoactivity differs considerably (Figure 6.6). It is known that conduction band edges of CdS-SQE nanocrystals are higher than those of bulk CdS due to the quantum confinement effect [43] enabling electron transfer from CdS-SQE nanocrystals to other CdS nanostructures. On the other hand, nanorod structures having a width close to the exciton Bohr radius, as the CdS-120 sample, have the ability to delocalize electron and hole carriers along the length of the nanostructure but restrained in the radial direction slowing down their recombination and facilitating therefore a more efficient charge separation than others nanostructures [44, 45]. Taking both aspects into account, the better activity observed in the sample prepared a 120 °C could be derived from the integration of CdS-SQE nanocrystals with nanorods with width close to the exciton Bohr radius because the combination of both nanostructures could exhibit complementary donor and acceptor functionalities promoting the spatial separation of charges. In this sense, the conduction band edges of CdS-SQE may facilitate the interfacial electron transfer from CdS-SQE species to CdS nanorods, while the increased delocalization of these electrons into nanorods it is expected to ensure a more efficient charge separation and thus promote the photocatalytic hydrogen production as it was observed in the CdS-120 sample.

6.5. Conclusions

In this Chapter, the evolution of CdS nanostructures obtained from solvothermal synthesis at different temperatures was investigated studying their effect in their photoactivity for hydrogen production under visible light. The physicochemical characterization of the CdS nanostructures shows that the increase in solvothermal temperature from 90 to 190 °C leads to changes in the CdS from lamellar structures composed of many random arranged crystal lattices with short-range crystalline sizes to the formation of highly crystalline nanorods with high diameter and length. The photoactivity results for hydrogen production have shown that the nanostructures of CdS with higher crystallinity and complete rod and wire formation achieve the lower photoactivity values, while the CdS nanostructure with higher activity was the sample

prepared at 120 °C which showed the coexistence of small CdS nanocrystals with strong confinement effect (CdS-SQE) combined with nanorods. The performance of this photocatalyst suggests that the combination between CdS-SQE and CdS nanorods could increase the delocalization of electrons from CdS-SQE species into CdS nanorods, where they are free to move throughout the length, ensuring by this way a more efficient charge separation.

6.6. References

- [1] Jang JS, Joshi UA, Lee JS, Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires for Photocatalytic Hydrogen and Electricity Production, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13280-13287.
- [2] Vaquero F, G. Fierro J, Navarro Yerga R, From Nanorods to Nanowires of CdS Synthesized by a Solvothermal Method: Influence of the Morphology on the Photoactivity for Hydrogen Evolution from Water, *Molecules*, 21 (2016) 401.
- [3] Wang X, Feng Z, Fan D, Fan F, Li C, Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanostructures via a Solvothermal Method, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 5312-5318.
- [4] Xu D, Liu Z, Liang J, Qian Y, Solvothermal synthesis of CdS nanowires in a mixed solvent of ethylenediamine and dodecanethiol, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 14344-14349.
- [5] Xiong S, Xi B, Qian Y, CdS hierarchical nanostructures with tunable morphologies: preparation and photocatalytic properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 14029-14035.
- [6] Ren B, Cao M, Zhang Q, Huang J, Zhao Z, Jin X, Li C, Shen Y, Wang L, Controllable synthesis of CdS nanowire by a facile solvothermal method and its temperature dependent photoluminescent property, *Journal of Alloys and Compounds*, 659 (2016) 74-81.
- [7] Zhao P, Huang K, Preparation and Characterization of Netted Sphere-like CdS Nanostructures¹, *Crystal Growth & Design*, 8 (2007) 717-722.
- [8] Kazeminezhad I, Hekmat N, Kiasat A, Effect of growth parameters on structural and optical properties of CdS nanowires prepared by polymer controlled solvothermal route, *Fibers and Polymers*, 15 (2014) 672-679.
- [9] Chu H, Li X, Chen G, Zhou W, Zhang Y, Jin Z, Xu J, Li Y, Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanocrystals in Mixed Solvents, *Crystal Growth & Design*, 5 (2005) 1801-1806.
- [10] Singh R, Pal B, Fine-tuning the photoluminescence and photocatalytic properties of CdS nanorods of varying dimensions, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 1403-1410.

- [11] Maleki M, Mirdamadi S, Ghasemzadeh R, Sasani Ghamsari M, Preparation and characterization of cadmium sulfide nanorods by novel solvothermal method, *Materials Letters*, 62 (2008) 1993-1995.
- [12] Yang J, Zeng J-H, Yu S-H, Yang L, Zhou G-e, Qian Y-t, Formation Process of CdS Nanorods via Solvothermal Route, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 3259-3263.
- [13] Dalvand P, Mohammadi MR, Controlling morphology and structure of nanocrystalline cadmium sulfide (CdS) by tailoring solvothermal processing parameters, *J Nanopart Res*, 13 (2011) 3011-3018.
- [14] Demazeau G, Solvothermal processes: new trends in materials chemistry, *Journal of Physics: Conference Series*, 121 (2008) 082003.
- [15] Qingqing W, Gang X, Gaorong H, Solvothermal synthesis and characterization of uniform CdS nanowires in high yield, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2680-2685.
- [16] Peng X, Manna L, Yang W, Wickham J, Scher E, Kadavanich A, Alivisatos AP, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature*, 404 (2000) 59-61.
- [17] Cao HQ, Xu Y, Hong JM, Liu HB, Yin G, Li BL, Tie CY, Xu Z, Sol-Gel Template Synthesis of an Array of Single Crystal CdS Nanowires on a Porous Alumina Template, *Advanced Materials*, 13 (2001) 1393-1394.
- [18] Pan D, Jiang S, An L, Jiang B, Controllable Synthesis of Highly Luminescent and Monodisperse CdS Nanocrystals by a Two-Phase Approach under Mild Conditions, *Advanced Materials*, 16 (2004) 982-985.
- [19] Ashokkumar M, An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (1998) 427-438.
- [20] Li Y, Hu Y, Peng S, Lu G, Li S, Synthesis of CdS Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 9352-9358.
- [21] Li C, Yuan J, Han B, Shangguan W, Synthesis and photochemical performance of morphology-controlled CdS photocatalysts for hydrogen evolution under visible light, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 4271-4279.
- [22] Yu J, Yu Y, Cheng B, Enhanced visible-light photocatalytic H₂-production performance of multi-armed CdS nanorods, *RSC Advances*, 2 (2012) 11829-11835.
- [23] Li C, Han L, Liu R, Li H, Zhang S, Zhang G, Controlled synthesis of CdS micro/nano leaves with (0001) facets exposed: enhanced photocatalytic activity toward hydrogen evolution, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 23815-23820.
- [24] Li Y, Liao H, Ding Y, Fan Y, Zhang Y, Qian Y, Solvothermal Elemental Direct Reaction to CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanorod, *Inorganic Chemistry*, 38 (1999) 1382-1387.

- [25] Li Y-D, Liao H-W, Ding Y, Qian Y-T, Yang L, Zhou G-E, Nonaqueous Synthesis of CdS Nanorod Semiconductor, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 2301-2303.
- [26] Wang X, Li Y, Solution-Based Synthetic Strategies for 1-D Nanostructures, *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 7522-7534.
- [27] Thommes M, Kaneko K, Neimark Alexander V, Olivier James P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing Kenneth SW, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *pac*, 87 (2015) 1051-1069.
- [28] Mahdi MA, Hassan JJ, Ng SS, Hassan Z, Growth of CdS nanosheets and nanowires through the solvothermal method, *Journal of Crystal Growth*, 359 (2012) 43-48.
- [29] Yan S, Sun L, Qu P, Huang N, Song Y, Xiao Z, Synthesis of uniform CdS nanowires in high yield and its single nanowire electrical property, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 2941-2945.
- [30] Zhao FH, Su Q, Xu NS, Ding CR, Wu MM, Selectively hydrothermal and solvothermal growth of CdS nanospheres and nanorods: a facile way to tune finely optical properties, *Journal of Materials Science*, 41 1449-1454.
- [31] Phuruangrat A, Thongtem T, Pongphab P, Thongtem S, Solvothermal synthesis of uniform and high aspect ratio of CdS nanowires and their optical properties, *Solid State Sciences*, 14 (2012) 1023-1029.
- [32] Brus LE, Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *The Journal of Chemical Physics*, 80 (1984) 4403-4409.
- [33] Allégre J, Arnaud G, Mathieu H, Lefebvre P, Granier W, Boudes L, Absorption properties of CdS nanocrystals in glasses; evidence of both weak and strong confinement regimes, *Journal of Crystal Growth*, 138 (1994) 998-1003.
- [34] Dalvand P, Mohammadi MR, Fray DJ, One-dimensional cadmium sulfide (CdS) nanostructures by the solvothermal process: Controlling crystal structure and morphology aided by different solvents, *Materials Letters*, 65 (2011) 1291-1294.
- [35] M. Maleki SM, R. Ghasemzadeh, M. Sasani Ghamsari, Effect of Sulfur Precursor on Dimensions of One-dimensional CdS Nanocrystals, *J. Mater. Sci. Technol.*, 25 (2009) 462-464.
- [36] Navarro RM, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Álvarez-Galván MC, Fierro JLG, Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development, in: Hugo IdL, Benito Serrano R (Eds.) *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 2009, 111-143.
- [37] Navarro Yerga RM, Alvarez Galvan MC, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Fierro JL, Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation, *ChemSusChem*, 2 (2009) 471-485.

- [38] Navarro Yerga RM, Alvarez-Galván MC, Vaquero F, Arenales J, Fierro JLG, Chapter 3 - Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysts, in: Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM (Eds.) *Renewable Hydrogen Technologies*, Elsevier, Amsterdam, 2013, 43-61.
- [39] Chang P, Cheng H, Li W, Zhuo L, He L, Yu Y, Zhao F, Photocatalytic reduction of o-chloronitrobenzene under visible light irradiation over CdS quantum dot sensitized TiO₂, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 16606-16614.
- [40] Eley C, Li T, Liao F, Fairclough SM, Smith JM, Smith G, Tsang SCE, Nanojunction-Mediated Photocatalytic Enhancement in Heterostructured CdS/ZnO, CdSe/ZnO, and CdTe/ZnO Nanocrystals, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 7838-7842.
- [41] Fu M, Jiao Q, Zhao Y, One-step vapor diffusion synthesis of uniform CdS quantum dots/reduced graphene oxide composites as efficient visible-light photocatalysts, *RSC Advances*, 4 (2014) 23242-23250.
- [42] Ge L, Zuo F, Liu J, Ma Q, Wang C, Sun D, Bartels L, Feng P, Synthesis and Efficient Visible Light Photocatalytic Hydrogen Evolution of Polymeric g-C₃N₄ Coupled with CdS Quantum Dots, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 13708-13714.
- [43] Ho W, Yu JC, Lin J, Yu J, Li P, Preparation and Photocatalytic Behavior of MoS₂ and WS₂ Nanocluster Sensitized TiO₂, *Langmuir*, 20 (2004) 5865-5869.
- [44] Cozzoli PD, Kornowski A, Weller H, Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO₂ Nanorods, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 14539-14548.
- [45] Saunders AE, Ghezelbash A, Sood P, Korgel BA, Synthesis of High Aspect Ratio Quantum-Size CdS Nanorods and Their Surface-Dependent Photoluminescence, *Langmuir*, 24 (2008) 9043-9049.

Capítulo 7

Efecto de la fuente de S y la concentración de Cd^{2+} en las características y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica

Capítulo 7

Efecto de la fuente de S y la concentración de Cd²⁺ en las características y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica

7.1. Introducción.....	- 343 -
7.2. Efecto de la fuente de S sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS.....	- 345 -
7.2.1. Experimental.....	- 345 -
7.2.1.1. Preparación de CdS.....	- 345 -
7.2.2. Resultados	- 346 -
7.2.2.1. Caracterización fisicoquímica.....	- 346 -
7.2.2.2. Actividad fotocatalítica.....	- 367 -
7.2.3. Discusión.....	- 368 -
7.2.3.1. Efecto de la fuente de azufre en el mecanismo de formación de las nanoestructuras de CdS.....	- 368 -
7.2.3.2. Relación entre la estructura y fotoactividad del CdS preparado con diferente fuente de S.....	- 377 -
7.3. Efecto de la concentración de Cd²⁺ sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS.....	- 383 -
7.3.1. Experimental.....	- 383 -
7.3.1.1. Preparación de CdS.....	- 383 -
7.3.2. Resultados	- 384 -
7.3.2.1. Caracterización fisicoquímica.....	- 384 -
7.3.2.2. Actividad fotocatalítica.....	- 406 -

7.3.3. Discusión.....	- 407 -
7.3.3.1. Efecto de la concentración de Cd ²⁺ en la estructura y morfología del CdS	- 407 -
7.3.3.2. Relación entre la estructura y fotoactividad del CdS preparado con diferente concentración de Cd ²⁺	- 408 -
7.4. Conclusiones	- 414 -
7.5. Bibliografía	- 417 -

7

Efecto de la fuente de S y la concentración de Cd²⁺ en las características y fotoactividad del CdS preparado por síntesis solvotérmica

7.1. Introducción

Las variables fuente de S y concentración inicial de la sal de Cd han sido también poco estudiadas en la bibliografía correspondiente a la preparación solvotérmica de CdS, siendo escasos los trabajos en los que se hace un estudio de su influencia en las características fisicoquímicas y actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de CdS preparadas por síntesis solvotérmica.

En el caso de la fuente de S, las investigaciones que la estudian lo hacen de forma indirecta [1-3] o estudiando su influencia sólo sobre la estructura y morfología de las nanoestructuras sin incluir estudios de fotoactividad [4-8]. Por ejemplo, Yu et al. [1], limitaron el estudio de la influencia de la fuente de S a un estudio previo para la selección de la fuente de S que proporciona mayor producción de H₂. Otros estudios como el realizado por Qingqing et al. [4], se centran en la variación de la fuente de S (S⁰, tiourea y Na₂S) utilizada en la síntesis solvotérmica de nanobarras o nanohilos de CdS con el propósito de aumentar tanto la relación de aspecto de las nanoestructuras

como el rendimiento de la síntesis, sin prestar especial atención a aspectos como su caracterización fisicoquímica y su actividad. Recientemente, Esmaeili et al. [5] investigaron el efecto de la fuente de S en la morfología de las nanoestructuras de CdS obtenidas mediante síntesis hidrotérmica. También Phuruangrat et al. [6], demostraron que la morfología, cristalinidad y relación de aspecto de las diferentes nanoestructuras de CdS estaban controladas por las fuentes de Cd y S empleadas en la síntesis solvotérmica. Li et al. [7], prepararon nanocristales de CdS por síntesis solvotérmica con diferentes fuentes de S, determinando una gran influencia de dicha variable sobre la estructura y morfología de las nanoestructuras, pero sin efecto alguno sobre la fotoluminiscencia a temperatura ambiente. En todos estos estudios no se incluyen los efectos de los cambios morfológicos de las nanoestructuras de CdS sobre la fotoactividad.

En lo que respecta a la concentración de la sal de Cd, el número de investigaciones que ocupan esta variable es mucho menor, y prácticamente nulo si se refiere a trabajos que incluyan estudios de fotoactividad. Destaca el trabajo de Phuruangrat et al. [9], en el que se preparan nanohilos de CdS uniformes y de elevada relación de aspecto mediante síntesis solvotérmica. En este trabajo, estudian como variable la concentración de la sal de Cd además de otras variables como la temperatura y el tiempo, determinando que la concentración inicial de Cd^{2+} influye notablemente en la cristalinidad y morfología de las nanoestructuras puesto que dicha variable afecta a las velocidades de nucleación y crecimiento cristalino. Wang et al. [10] observaron también que la concentración de Cd^{2+} empleada en la síntesis solvotérmica condiciona la morfología del CdS debido a su efecto sobre la formación de los núcleos de CdS, determinantes de la forma de las estructuras. En su investigación, obtuvieron nanobarras, *multipods* y nanocristales con forma triangular de CdS en función de la concentración de Cd^{2+} empleada.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, el principal objetivo que se persigue en el presente Capítulo es estudiar en detalle el efecto de la fuente de S y la concentración de la sal de Cd sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS preparado por método solvotérmico usando EDA como disolvente y acetato de Cd como sal precursora de Cd.

7.2. Efecto de la fuente de S sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS

7.2.1. Experimental

7.2.1.1. Preparación de CdS

De entre las diferentes fuentes de S empleadas en la síntesis solvotérmica de nanoestructuras de CdS: tiourea [11], L-cisteína [12], tioacetamida [5], tiosemicarbazida [13], ácido tioglicólico [8], H₂S [14], (NH₄)₂S [6], Na₂S [15], Na₂S₂O₃ [16], azufre elemental (S) [7] y CS₂ [17], se han seleccionado para esta serie de fotocatalizadores: tiourea, azufre elemental y L-cisteína. El azufre elemental (S) se ha seleccionado por ser una fuente económica y de fácil uso, además de ser ampliamente usada en la síntesis de nanobarras y nanocables de CdS [2-4, 18-20]. Por otro lado, la L-cisteína es una fuente de S práctica y respetuosa con el medio ambiente que ha sido empleada también para la síntesis de nanoestructuras de sulfuros de metales de transición, tales como nanocables de SbS [21], nanoestructuras porosas de Ni₃S₂ [22], nanotubos de PbS [23], nanopartículas de CuS [24], etc....

La preparación de las muestras de esta serie se ha realizado usando las siguientes condiciones experimentales: acetato de Cd como sal de Cd (Cd(CH₃COO)₂·2H₂O), concentración inicial de sal de Cd y fuente de S de 0.010 M y 0.030 M respectivamente, relación molar Cd/tiourea de 1:3, relación molar H₂O/tiourea de 2.0, etilendiamina como disolvente y agente director de crecimiento, temperatura de 120 °C y tiempo de síntesis de 12 h. En la Tabla 7.1 se recoge la nomenclatura empleada para definir las muestras de esta serie a lo largo de la Memoria de Tesis.

Tabla 7.1. Nomenclatura de los fotocatalizadores de CdS preparados con distinta fuente de S.

Nomenclatura	Fuente de S ²⁻
CdS-AT	Tiourea
CdS-AL	L-cisteína
CdS-AS	Azufre elemental (S)

7.2.2. Resultados

7.2.2.1. Caracterización fisicoquímica

7.2.2.1.1. Análisis químico por TXRF

En la Tabla 7.2 se recogen los porcentajes atómicos superficiales de Cd y S obtenidos del análisis químico por TXRF de los fotocatalizadores de CdS preparados con distinta fuente de S.

Tabla 7.2. Composición superficial (porcentaje atómico determinado por análisis TXRF) de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

	Composición superficial		Relación Cd/S
	Cd (%)	S (%)	
CdS-AT	45.9	54.1	0.85
CdS-AL	48.2	51.8	0.93
CdS-AS	48.1	51.9	0.93

La Tabla 7.2 indica que los fotocatalizadores preparados con azufre elemental (CdS-AS) y L-cisteína (CdS-AL) presentan similar composición superficial y coordinación del Cd con el S. El fotocatalizador sintetizado con tiourea (CdS-AT)

presenta una relación Cd/S inferior a la presentada por los otros fotocatalizadores de la serie, indicativo de una menor exposición superficial de Cd. No obstante, todas las muestras de la serie exhiben una relación atómica superficial Cd/S inferior a la unidad, indicando defecto de Cd a nivel superficial.

7.2.2.1.2. Análisis textural

La Figura 7.1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los fotocatalizadores de la serie, así como sus correspondientes distribuciones de tamaño de poro. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC [25], todos los fotocatalizadores presentan isotermas de tipo IV característica de materiales mesoporosos con baja contribución de estructura microporosa. A pesar de que todos los fotocatalizadores presentan isotermas de forma similar, éstos tienen diferente capacidad de adsorción de N₂ (Figura 7.1). El fotocatalizador preparado con L-cisteína (CdS-AL) presenta un volumen total de N₂ adsorbido de 310 cm³ STP/g, mientras que las muestras preparadas con tiourea y azufre elemental presentan volúmenes de adsorción inferiores, 255 y 135 cm³ STP/g, respectivamente. Las isotermas de adsorción-desorción de todos los fotocatalizadores presentan un ciclo de histéresis de tipo H3 [25] cuyo intervalo de presiones relativas (P/P₀) varía según la muestra. El mayor ciclo de histéresis lo exhibe la isoterma del fotocatalizador-CdS-AT en un intervalo de presiones relativas comprendido entre 0.5 y 1, indicativo de una distribución de tamaño de poro bimodal en las regiones de mesoporos (poros tipo cuello de botella [26]) y macroporos. Por el contrario, los fotocatalizadores CdS-AL y CdS-AS presentan un ciclo de histéresis en un intervalo de presiones relativas más estrecho, entre 0.7-1 y entre 0.9-1, respectivamente, indicativo de poros con forma de ranuras estrechas por la aglomeración de las partículas de CdS.

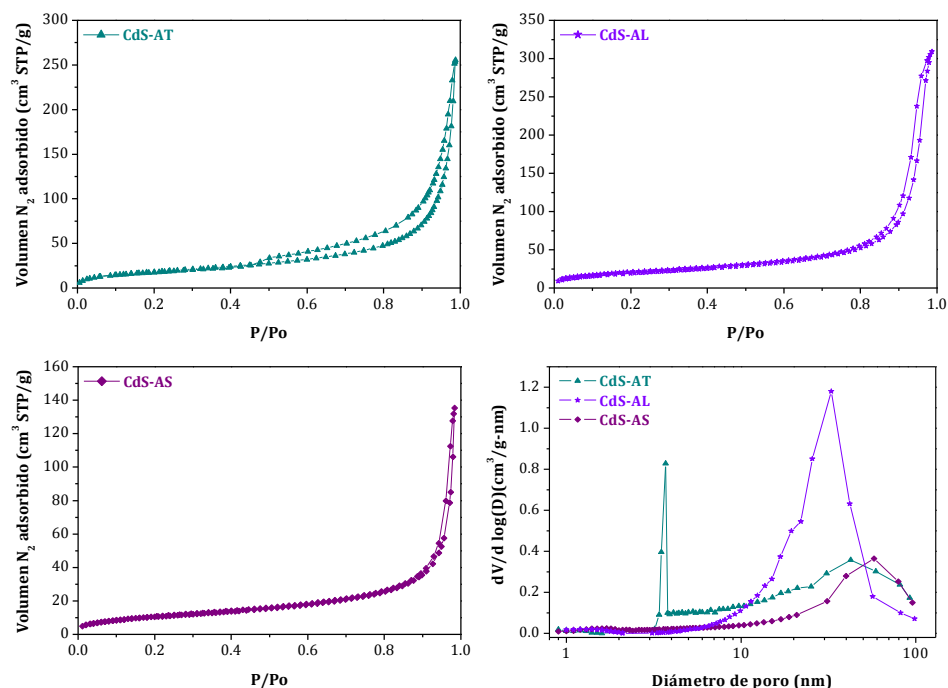


Figura 7.1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

La Figura 7.1 recoge la distribución cuantitativa de tamaño de poro de los fotocatalizadores preparados con distinta fuente de S. Todos los fotocatalizadores presentan una distribución de tamaño de poro amplia pero diferente entre sí, con diámetros de poro entre los 10–100 nm. El fotocatalizador CdS-AL presenta estructura mesoporosa con el diámetro de poro máximo alrededor de 32 nm. El fotocatalizadores CdS-AS presenta también estructura mesoporosa pero con menor desarrollo y centrada alrededor de un diámetro de poro de 58 nm. El fotocatalizador CdS-AT muestra una distribución de tamaño de poro bimodal con pequeños mesoporos con un diámetro de poro máximo de 3.7 nm y grandes mesoporos y macroporos con un diámetro de poro máximo de 42 nm [27].

En la Tabla 7.3 se recogen los valores de área superficial específica y volumen de poro calculados para esta serie de fotocatalizadores. De estos valores se deduce que la

superficie desarrollada por las partículas de CdS desciende de acuerdo a la secuencia: CdS-AL > CdS-AT > CdS-AS.

Tabla 7.3. Área superficial específica y volumen de poro de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

	BET (m²/g)	V_{poro} (cm³/g)
CdS-AT	67.2	0.40
CdS-AL	72.0	0.47
CdS-AS	39.0	0.20

7.2.2.1.3. Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 7.2 recoge los difractogramas de los fotocatalizadores de la serie incluyendo una ampliación de la región comprendida entre 20 y 32°. Todos los perfiles de difracción muestran únicamente reflexiones correspondientes a la fase hexagonal del CdS (JPDS 01-077-2306) con grupo espacial *P63mc* y parámetros de red $a = 4.1360 \text{ \AA}$ y $c = 6.7130 \text{ \AA}$. La ausencia de un pico de difracción a $2\theta = 31.5^\circ$ permite asegurar la ausencia de la fase cúbica del CdS en las muestras [20, 28].

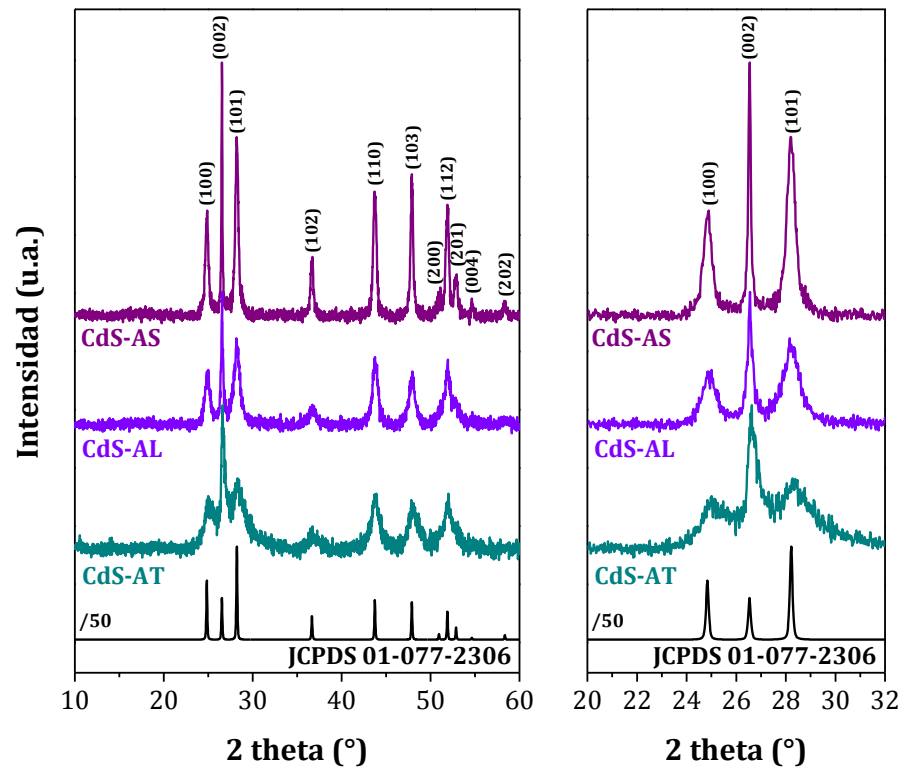


Figura 7.2. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

En los difractogramas de todas las muestras de la serie se observa que el pico de difracción correspondiente al plano (002) es más intenso de lo correspondiente al estándar de la fase hexagonal del CdS, lo que indica la orientación preferencial de los cristales en la dirección [001] (a lo largo del eje c) [9, 29-33]. El fotocatalizador CdS-AT, presenta cristalinidad a lo largo del eje c y una menor cristalinidad en el resto de direcciones. En el caso de los fotocatalizadores CdS-AL y CdS-AS, todos los picos de difracción son más intensos y estrechos que los observados para el CdS-AT, revelando un aumento en la cristalinidad y el tamaño de cristalita de estas muestras. Los datos cuantitativos correspondientes a tamaño cristalino, intensidad de picos y parámetros de red derivados de los difractogramas de rayos X de las muestras de CdS de la serie se encuentran recogidos en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Propiedades cristalinas determinadas a partir del análisis XRD de las nanoestructuras de CdS preparadas con diferente fuente de S.

	Intensidad XRD		Dp (nm)		Parámetros de red	
	I ₍₁₀₀₎ /I ₍₀₀₂₎	I ₍₁₀₁₎ /I ₍₀₀₂₎	(002)	(101)	a (Å)	c (Å)
CdS-AT	0.41	0.57	22	6	4.10	6.69
CdS-AL	0.40	0.65	41	12	4.12	6.71
CdS-AS	0.42	0.71	96	24	4.13	6.71

Todos los fotocatalizadores presentan parámetros de red a y c similares y correspondientes a la fase hexagonal del CdS, independientemente de la fuente de S empleada en la síntesis. Los datos de la Tabla 7.4 indican que el uso de azufre elemental o L-cisteína influye en el desarrollo relativo de los picos de difracción (101)/(002), pero manteniéndolo constante la relación (100)/(002). Además, la fuente de azufre modifica el tamaño de dominio cristalino del CdS. Se observa un descenso en el tamaño cristalino siguiendo la secuencia CdS-AS > CdS-AL > CdS-AT.

7.2.2.1.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

La Figura 7.3 muestra las imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores preparados con diferente fuente de S. Al igual que lo observado en el análisis XRD, las imágenes FE-SEM muestran que la fuente de azufre también influye en la agregación y la morfología de los aglomerados de CdS.

El fotocatalizador CdS-AT (Figura 7.3.a y b) presenta nanoláminas fracturadas con crecimiento de estructuras filamentosas de forma definida (nanobarras) y con tamaño comprendido entre 0.5 y 8 μm. El fotocatalizador CdS-AL (Figura 7.3.c y d) presenta aglomerados irregulares de nanoláminas de CdS en cuya superficie se observa la formación incipiente de nanobarras de tamaño heterogéneo (0.5 a 5 μm). En el caso del fotocatalizador CdS-AS (Figura 7.3.e y f), se observa una morfología constituida

por agrupaciones de nanobarras de forma más definida y mayor tamaño que las observadas en los fotocatalizadores anteriores.

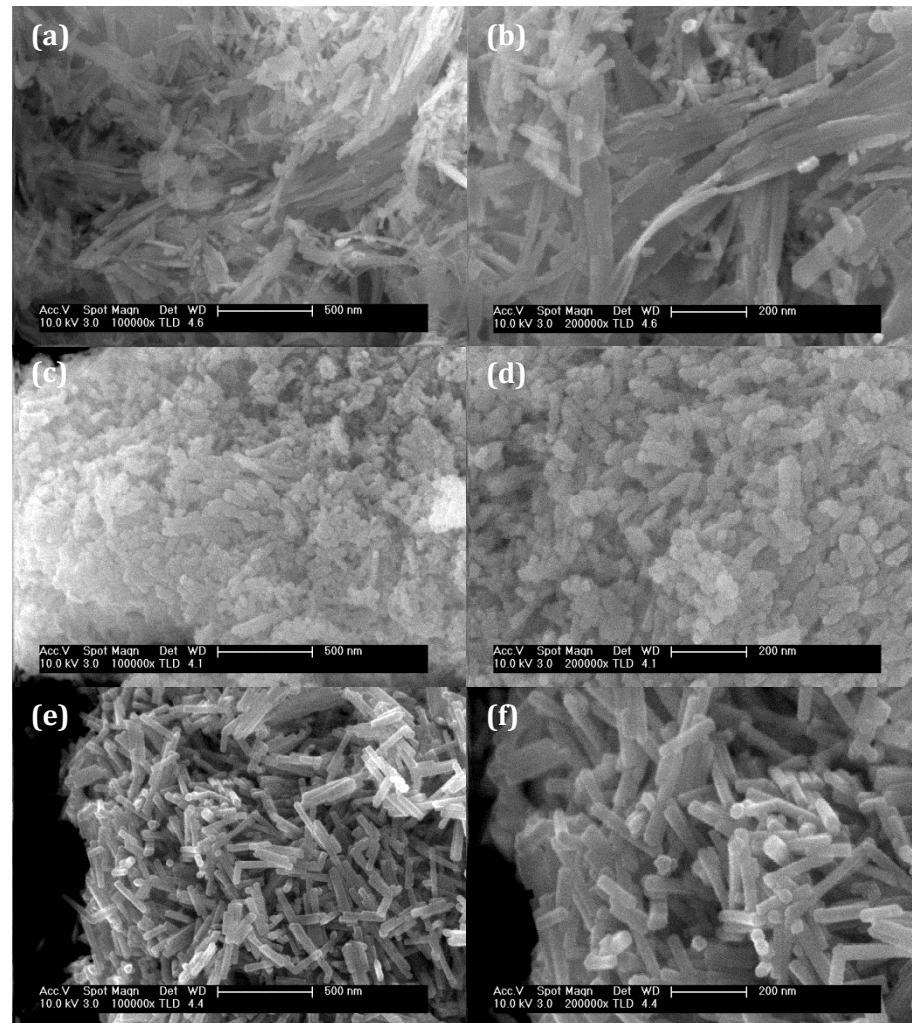


Figura 7.3. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S: CdS-AT (a y b), CdS-AL (c y d) y CdS-AS (e y f).

7.2.2.1.5. *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

Las imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de la serie (Figuras 7.4 y 7.5) indican que la fuente de azufre empleada en la síntesis solvotérmica tiene un efecto significativo en la cristalinidad, nanomorfología y tamaño (distribuciones de longitud y anchura, Figura 7.6) de las nanoestructuras de CdS.

En las imágenes TEM y HRTEM del fotocatalizador CdS-AT (Figura 7.4) se observa la formación de nanoestructuras 1D con un tamaño medio de 45 nm de longitud y 6.7 nm de anchura, y una relación de aspecto de 6.9, característica de nanoestructuras 1D de tipo nanobarras (Tabla 7.5). Además de las nanobarras, es posible observar la presencia de pequeñas nanoláminas de CdS de tamaño heterogéneo (Figura 7.4.a), que se dan en menor cantidad que las nanobarras. La imagen HRTEM del fotocatalizador CdS-AT (Figura 7.4.c) presenta nanobarras de CdS en las que se distinguen distancias interplanares de 0.336 nm características del plano cristalográfico (002) de la fase hexagonal del CdS, corroborando la orientación preferencial de crecimiento en la dirección [001] observada por XRD. Además, en la imagen HRTEM se observa el contacto entre las nanobarras de CdS con entidades cristalinas segregadas con un diámetro en torno a 2–4 nm (barras verticales blancas, Figura 7.4c) que se encuentran dispuestas a lo largo de las nanobarras.

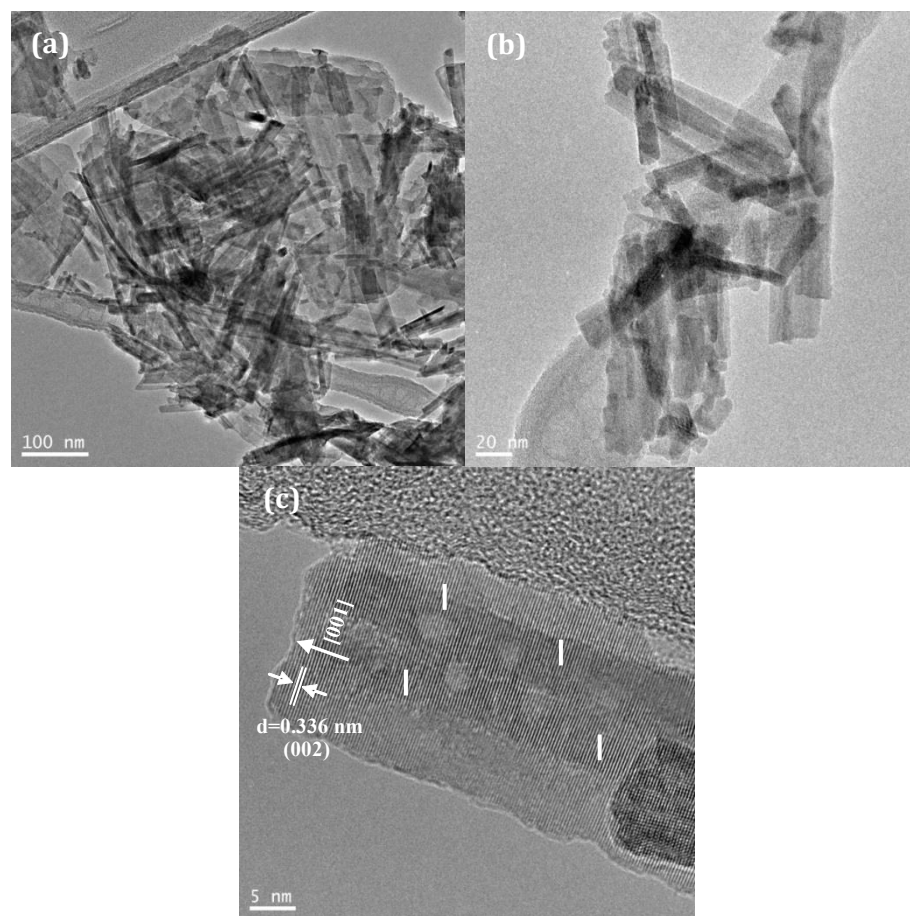


Figura 7.4. Imágenes TEM (a y b) y HRTEM (c) del fotocatalizador CdS-AT preparado con tiourea como fuente de S.

Las imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores preparados con L-cisteína y azufre elemental como fuente de S se muestran en la Figura 7.5. El fotocatalizador CdS-AL (Figura 7.5.a-c) presenta una morfología constituida por nanoestructuras 1D de forma definida con un tamaño medio de 9.5 nm de anchura y 45 nm de longitud, y una relación de aspecto de 4.7, característica de nanobarras (Tabla 7.5). En esta muestra, se observan nanobarras con distancia interplanar de 0.336 nm, y también algunas nanobarras en las que es posible determinar otra distancia interplanar de 0.316 nm (imagen HRTEM interna de la Figura 7.5.c) que se asocia al plano cristalográfico (101) de la fase hexagonal del CdS. Este hecho indica que, aunque el

fotocatalizador CdS-AL está constituido por nanobarras con un crecimiento preferencial en la dirección [001], como las expuestas en la Figura 7.5.c, el uso de L-cisteína conlleva un mayor desarrollo en otros planos cristalográficos, principalmente el (101), lo que permite el incremento de la anchura de las nanobarras (Tabla 7.5) como consecuencia del mayor desarrollo en otras direcciones de crecimiento.

Tabla 7.5. Características morfológicas de las nanoestructuras de CdS derivadas de TEM-HRTEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

	Longitud media (nm)	Anchura media (nm)	Relación de aspecto (Long./Anch.)	Morfología
CdS-AT	45	6.7	6.7	Nanobarras
CdS-AL	45	9.5	4.7	Nanobarras
CdS-AS	150	23.2	6.5	Nanobarras

El fotocatalizador CdS-AS (Figura 7.5.d-f) presenta nanoestructuras muy desarrolladas de tipo nanobarra de 150 nm de longitud media y 23.2 nm de anchura media (Tabla 7.5). En la imagen HRTEM del fotocatalizador CdS-AS (Figura 7.5.f) se distinguen nanobarras con distancias interplanares de 0.336 nm que se asocian al plano cristalográfico (002) de la fase hexagonal del CdS, corroborándose que las nanobarras de dicho fotocatalizador crecen de forma preferencial en la dirección [001]. Si se comparan las características morfológicas de las nanoestructuras de los fotocatalizadores CdS-AT y CdS-AS (Tabla 7.5), es posible determinar que las nanobarras de ambas muestras poseen similar relación de aspecto. Esto indica que el uso de cualquiera de estas fuentes de S afecta por igual al crecimiento de las nanobarras en todas las direcciones, no solo en la dirección preferencial [001]. Por último, un análisis detallado de las imágenes HRTEM de los fotocatalizadores CdS-AL y CdS-AS determina que en ninguna de las dos muestras existen pequeñas redes cristalinas coexistiendo con las nanobarras de CdS, al contrario de lo determinado en el caso del fotocatalizador CdS-AT.

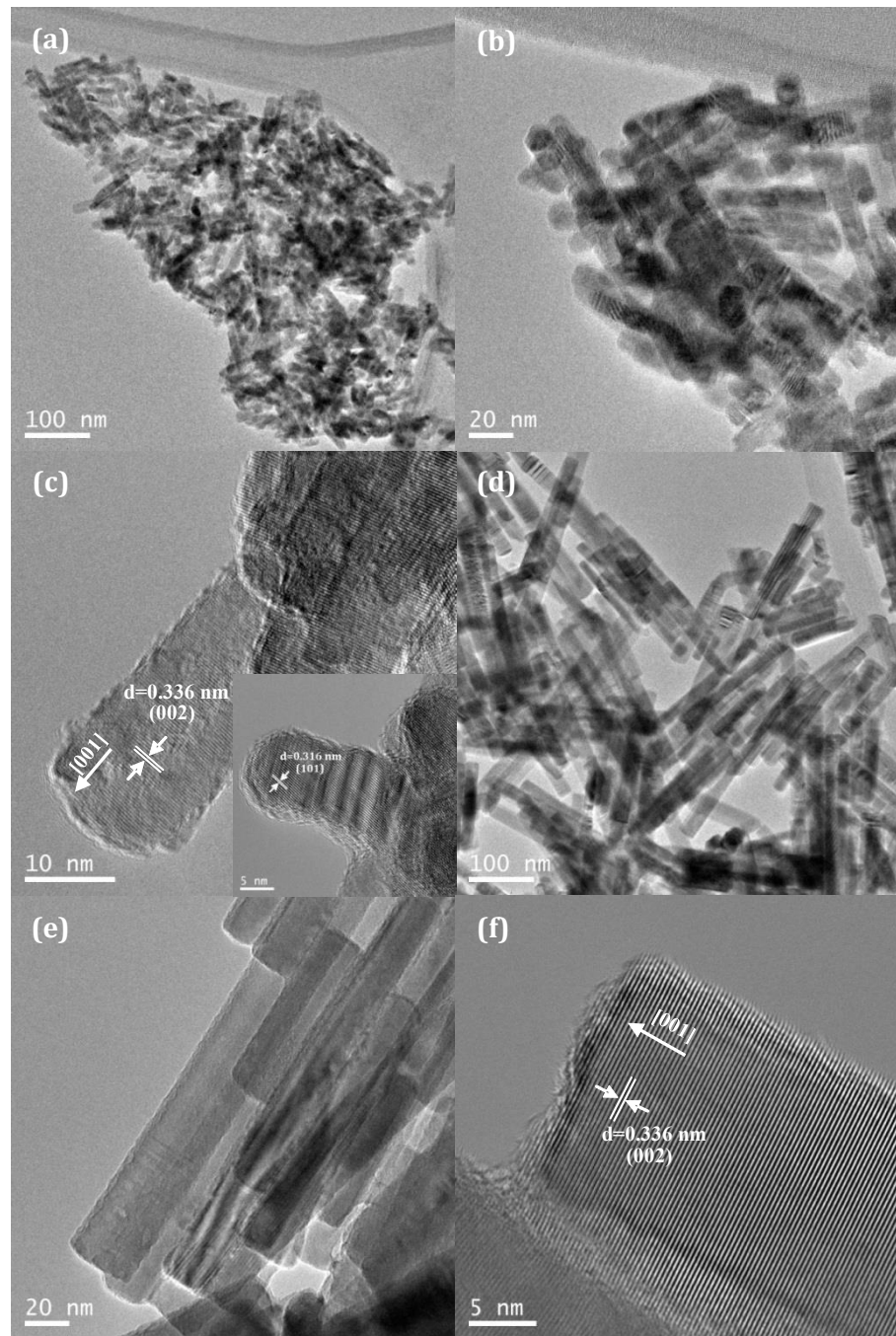


Figura 7.5. Imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S: CdS-AL (a - c) y CdS-AS (d - f).

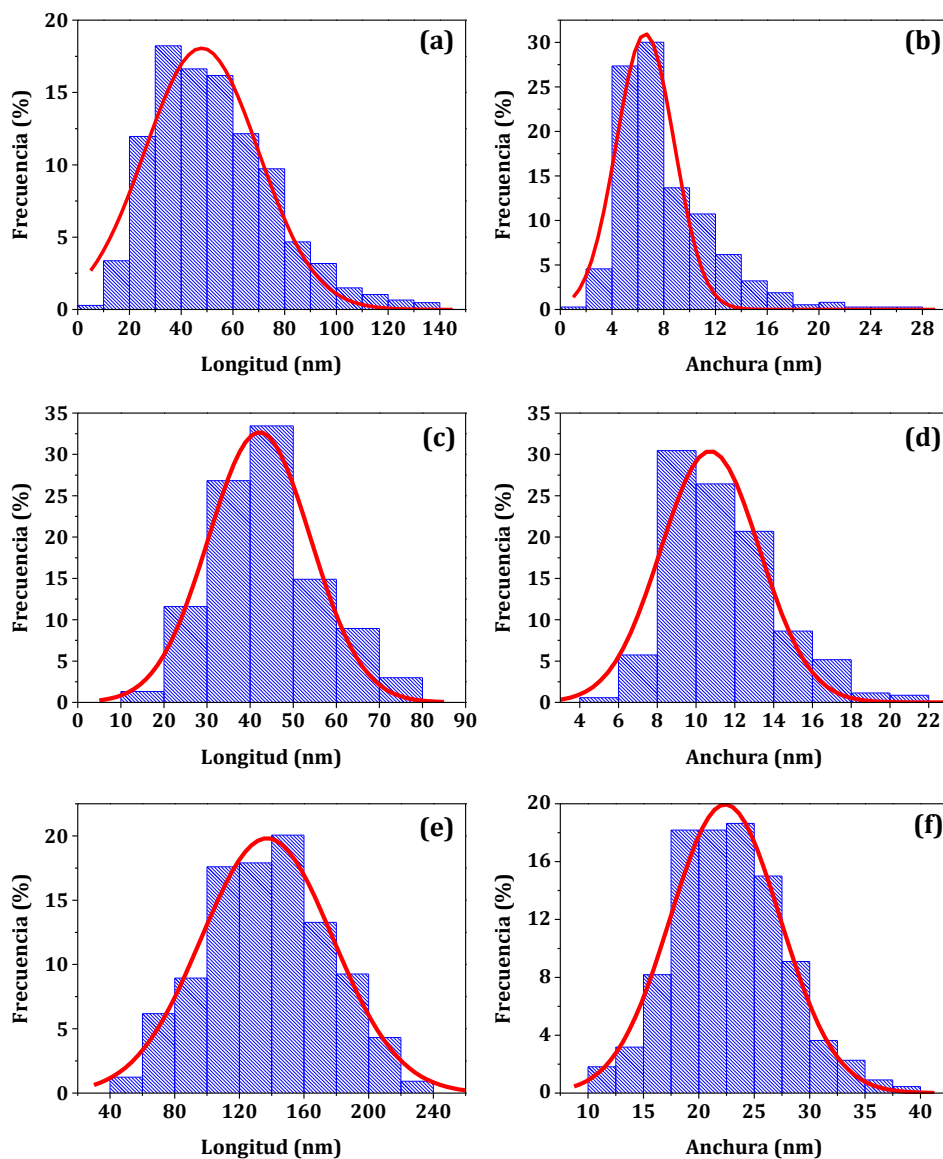


Figura 7.6. Curvas de distribución de la longitud y anchura de las nanobarras detectadas en los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S: CdS-AT (a y b), CdS-AL (c y d) y CdS-AS (e y f).

7.2.2.1.6. Espectroscopia Raman

En la Figura 7.7 se muestran los espectros Raman a temperatura ambiente bajo excitación de laser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) de las muestras preparadas con diferentes fuentes de S. Los espectros Raman de todos los fotocatalizadores de la serie exhiben dos bandas a 305 y 606 cm^{-1} , que se corresponden con los modos ópticos longitudinales de primer (1LO) y segundo orden (2LO), respectivamente, del CdS hexagonal [34-38], que están polarizados en la cara x - z y fuertemente acoplados al excitón a lo largo del eje c [37-42]. La muestra CdS-AS presenta además una banda en torno a 900 cm^{-1} asociada con el modo óptico longitudinal de tercer orden (3LO) [9, 12, 43].

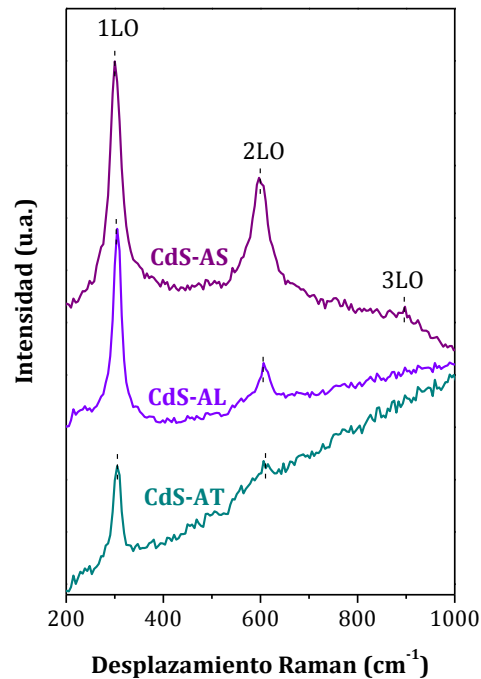


Figura 7.7. Espectros Raman de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

Como se comentó en capítulos anteriores, la fuerza de acoplamiento excitón-fonón en las muestras de CdS se puede determinar mediante la relación de intensidades I_{2LO}/I_{1LO} [44]. La Tabla 7.6 presenta la relación de intensidades del fonón

armónico y el fonón fundamental para los fotocatalizadores de la serie. Los datos de la Tabla 7.6 indican que todos los fotocatalizadores presentan una relación de intensidades inferior a la unidad, lo que es característico de una fuerza de acoplamiento excitón-fonón débil. A pesar de ello, se observan diferencias entre los fotocatalizadores, disminuyendo la fortaleza del acoplamiento excitón-fotón en el orden: CdS-AS > CdS-AL > CdS-AT. Las nanoestructuras de CdS que poseen una relación de intensidades Raman elevada manifiestan fuertes excitones-fonones LO debido al confinamiento del fonón en las direcciones transversales y la transferencia de la excitación elemental (portadores, excitones y fonones) a la dirección longitudinal [45]. En el Capítulo 5, ya se determinó que las nanoestructuras 1D muestran un mayor efecto de confinamiento de fonones que las nanoestructuras 2D [46]. Por ello, es lógico que el fotocatalizador CdS-AT, que exhibe según su análisis FE-SEM (Figura 7.3.a y b) y TEM (Figura 7.4) una morfología principal de nanoestructuras 1D de tipo nanobarra con una pequeña porción de nanoestructuras 2D de tipo nanolamina, presente una fuerza de acoplamiento excitón-fonón más débil que la observada para los fotocatalizadores CdS-AL y CdS-AS cuya morfología está constituida exclusivamente por nanobarras.

Tabla 7.6. Relaciones de intensidades del fonón armónico y el fonón fundamental (I_{2LO}/I_{1LO}) determinadas a partir del análisis Raman de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

	I_{2LO}/I_{1LO}
CdS-AT	0.28
CdS-AL	0.32
CdS-AS	0.48

7.2.2.1.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS de los fotocatalizadores de la serie mostraron la presencia de Cd, S, N, O y C en su superficie. Los valores de las energías de ligadura de los niveles Cd $3d_{5/2}$, S $2p$, N $1s$ y O $1s$ de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S se recogen en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd $3d_{5/2}$, S $2p$, N $1s$ y O $1s$ correspondientes a los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

	Cd $3d_{5/2}$ (eV)	S $2p_{3/2}$ (eV)	N $1s$ (eV)	O $1s$ (eV)
CdS-AT	405.0	161.4	399.9	531.6
CdS-AL	405.1	161.4	399.6	531.7
CdS-AS	405.0	161.4	399.6	531.6

Los espectros XPS del nivel Cd $3d$ de los fotocatalizadores de la serie se comparan en la Figura 7.8. Se observa que todas las muestras presentan la componente Cd $3d_{5/2}$ (405.0 – 405.1 eV) y Cd $3d_{3/2}$ (411.8 – 411.9 eV) con un desdoblamiento espín-órbita en torno a los 6.8 eV, correspondientes a iones Cd²⁺ en CdS [47-50]. El espectro XPS del nivel S $2p$ de todos los fotocatalizadores de la serie presenta un pico simétrico con un valor de energía de ligadura de 161.4 eV, indicando la presencia de especies de S²⁻ en la superficie de las nanoestructuras de CdS [51, 52]. El nivel N $1s$ de todos los fotocatalizadores (Tabla 7.7) presenta una componente principal a 399.6 eV correspondiente a grupos C-NH₂ [53], asociados a restos de EDA adsorbidos en superficie. El espectro XPS del nivel O $1s$ de todas las muestras también presenta una componente a 531.6 eV indicativa de la presencia superficial de hidroxilos, hydroxycarbonatos o carbonatos adsorbidos [53].

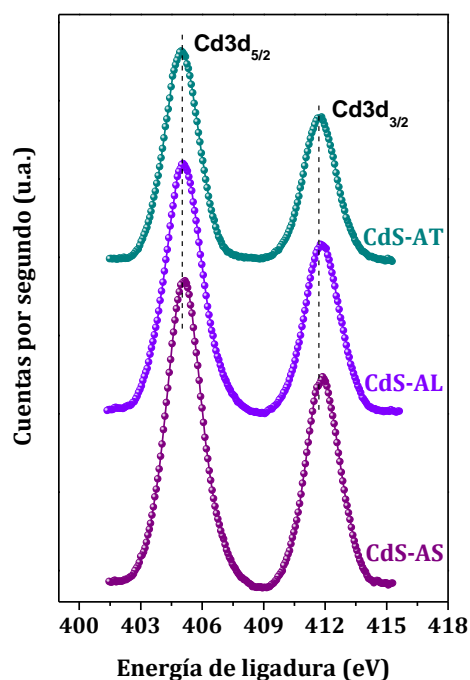


Figura 7.8. Espectros XPS del nivel Cd 3d de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

A partir de las intensidades de las señales Cd $3d_{5/2}$, S $2p_{3/2}$, N $1s$ y O $1s$ normalizadas con los factores de sensibilidad [54] se calcularon las concentraciones superficiales de Cd, S, N y O de los fotocatalizadores de la serie, recogidas en la Tabla 7.8. Se observa que todos los fotocatalizadores presentan una relación atómica superficial Cd/S similar entre sí y, superior al valor nominal, indicando la existencia de un defecto de S^{2-} en la superficie de los fotocatalizadores como consecuencia de la presencia de nitrógeno (de la EDA) y/u oxígeno coordinados con el Cd superficial. El defecto de azufre es superior en el fotocatalizador preparado con L-cisteína respecto al observado en los fotocatalizadores preparados con tiourea y azufre elemental. Además, se observan diferencias en el contenido superficial de N en las muestras, presentando el fotocatalizador preparado con L-cisteína el menor valor de concentración superficial de N, lo que es indicativo de una menor adsorción de moléculas de EDA en la superficie de sus nanoestructuras. Por el contrario, los fotocatalizadores CdS-AT y CdS-AS presentan un contenido en N próximo entre sí, 8.1

y 6.5 % respectivamente, indicativo de una adsorción similar de EDA sobre sus superficies.

Tabla 7.8. Composición superficial (porcentajes atómicos) y relaciones superficiales de las especies identificadas por XPS en los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

	Cd (%)	S (%)	N (%)	O (%)	Cd/S	Cd/(S+O)
CdS-AT	45.4	38.2	8.1	8.3	1.19	0.99
CdS-AL	45.3	36.2	0.7	17.8	1.25	0.84
CdS-AS	45.9	38.5	6.5	9.1	1.19	0.96

La relación atómica Cd/(S+O) de los fotocatalizadores CdS-AT y CdS-AS presenta valor similar y próximo a la unidad, mientras que el fotocatalizador CdS-AL exhibe una relación Cd/(S+O) inferior consecuencia de una mayor concentración a nivel superficial de especies de oxígeno. Todos los fotocatalizadores de la serie presentan oxígeno en su composición superficial (Tabla 7.8). Mientras que los fotocatalizadores CdS-AT y CdS-AS presentan concentraciones superficiales de oxígeno próximas, el fotocatalizador CdS-AL exhibe una mayor concentración de oxígeno. En general, la presencia de oxígeno superficial en este tipo de muestras se debe a la hidroxilación/carbonatación de la superficie por reacción con el H₂O y CO₂ atmosférico [55]. La menor adsorción de moléculas de EDA en la superficie del fotocatalizador CdS-AL puede estar relacionada con este mayor contenido en oxígeno, ya que la presencia de EDA en la superficie de las nanoestructuras de CdS puede prevenir el contacto con las especies oxigenadas del aire.

7.2.2.1.8. Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 7.9 se muestran los espectros UV-vis de los fotocatalizadores preparados con distinta fuente de S.

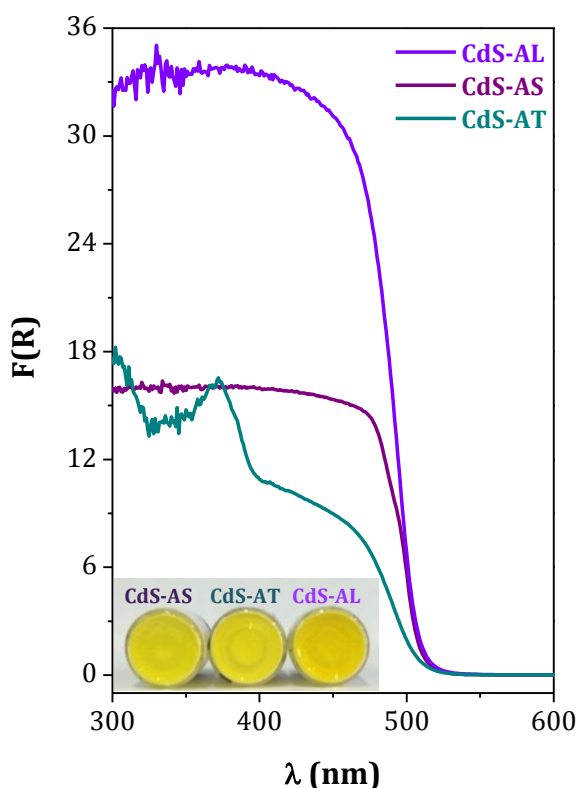


Figura 7.9. Espectros UV-vis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S. Interior: fotografías de la coloración de los fotocatalizadores de CdS preparados.

Se observa que los fotocatalizadores presentan diferente forma y posición del borde de absorción dependiendo de la fuente de S empleada en la síntesis. Los fotocatalizadores CdS-AS y CdS-AL presentan un borde de absorción muy definido a 510 nm. Este borde de absorción es típico de nanoestructuras de CdS de elevada cristalinidad y tamaño (Figuras 7.2 y 7.5). El fotocatalizador CdS-AT presenta un espectro UV-vis con un borde de absorción menos definido, en línea con el menor grado de cristalinidad y tamaño de sus nanoestructuras de CdS (Figuras 7.2 y 7.4). Se observa un ligero desplazamiento del borde de absorción en todos los fotocatalizadores de la serie hacia menores longitudes de onda en comparación con el reportado para el CdS hexagonal (515 nm) [4, 56, 57]. Este desplazamiento indica un efecto de confinamiento cuántico en las nanobarras de CdS presentes en las muestras [2, 3, 12, 58]. Además, se observa un leve desplazamiento hacia el azul de los bordes

de absorción de los fotocatalizadores preparados con azufre elemental o L-cisteína, que se atribuye a la eliminación de niveles de energía sumideros, especialmente los debidos a defectos estructurales e impurezas superficiales, como consecuencia de la mayor cristalinidad de las nanoestructuras de estos fotocatalizadores [59]. Por otro lado, en la Figura 7.9 se observa que la capacidad de absorción de las muestras a longitudes de onda inferiores a los 500 nm aumenta siguiendo la secuencia: CdS-AT < CdS-AS << CdS-AL. Como ya se ha comentado, estas diferencias en la intensidad de absorción pueden estar relacionadas con las variaciones en el tamaño de partícula de los fotocatalizadores de la serie.

En el espectro UV-vis del fotocatalizador CdS-AT se observa la presencia de un pico excitónico de absorción a la longitud de onda de 370 nm. Este pico excitónico se debe a un fuerte efecto de confinamiento cuántico (*strong quantum confinement effect, SQE*) derivado de la presencia de nanoestructuras cristalinas de CdS (CdS-SQE) de radio inferior al radio de Bohr del excitón del CdS [60]. El radio de estas pequeñas nanoestructuras de CdS es de 2.2 nm, calculado a partir de la fórmula de Brus para la posición de absorción del pico excitónico [61]. Los espectros UV-vis del resto de fotocatalizadores de la serie no exhiben este pico excitónico.

Las energías de banda prohibida (*band gap*) de los fotocatalizadores de la serie, estimadas mediante la representación de Tauc considerando la transición directa de la fase hexagonal del CdS (Figura 7.10), se recogen en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9. Energías de banda prohibida (*band gap*) determinadas por análisis UV-vis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

	<i>Band gap</i> (eV)
CdS-AT	2.50
CdS-AL	2.49
CdS-AS	2.46

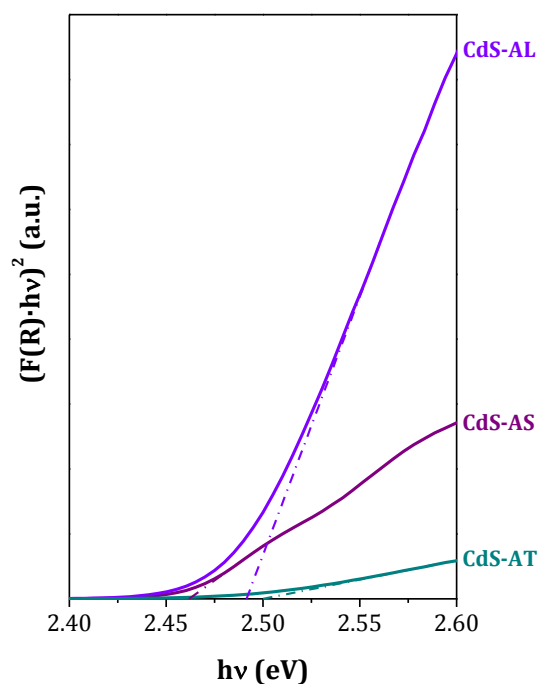


Figura 7.10. Representación de Tauc para la determinación del *band gap* de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.

La Tabla 7.9 muestra que los fotocatalizadores CdS-AT y CdS-AL presentan similar valor de *band gap* mientras que el fotocatalizador CdS-AS exhibe un valor de *band gap* ligeramente inferior. Los fotocatalizadores de la serie presentan valores de *band gap* superiores al reportado para el CdS cristalino (2.40 eV) indicativo de un débil efecto de confinamiento asociado a nanoestructuras 1D de tamaño de partícula ligeramente superior al radio de Bohr [62, 63].

7.2.2.1.9. Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

En la Figura 7.11 se recogen los espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores de la serie, medidos a temperatura ambiente bajo una longitud de onda de excitación de 532 nm.

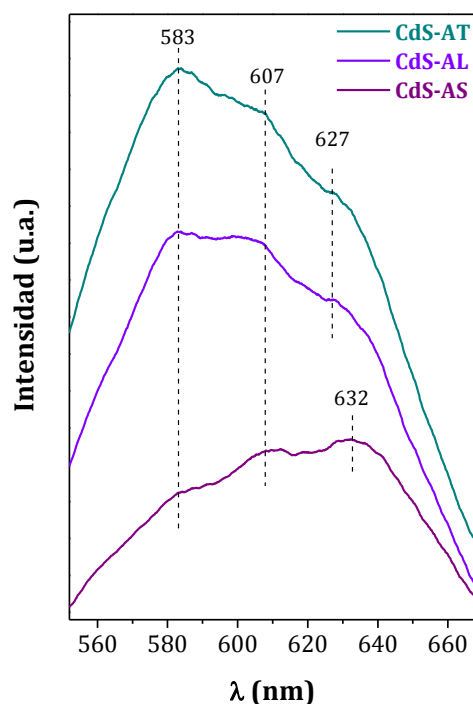


Figura 7.11. Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S ($\lambda_{\text{excitación}} = 532 \text{ nm}$, laser verde).

Las nanoestructuras de CdS presentan dos emisiones de fotoluminiscencia [64-69]: la emisión del borde de banda localizada en torno a $\lambda = 420\text{--}500 \text{ nm}$ [70, 71] (que no se observa en la Figura 7.11 por la longitud de onda empleada en los análisis), y la emisión a $\lambda = 530\text{--}680 \text{ nm}$ correspondiente a los defectos superficiales tales como trampas o estados superficiales como son las vacantes de S y/o valencias insatisfechas de átomos de S que se encuentran inmovilizados [72, 73]. Los espectros PL de todos los fotocatalizadores de la serie muestran una banda de absorción amplia con tres picos de emisión a 583, 607 y 627 nm. El pico localizado a mayores longitudes de onda sufre un ligero desplazamiento hasta los 632 nm cuando la fuente de S empleada en la síntesis solvotérmica es azufre elemental. La primera emisión localizada a 583 nm se atribuye a vacantes de S (V_S) o Cd (V_{Cd}) en la superficie de las nanoestructuras de CdS [74, 75]. Teniendo en cuenta que la relación atómica superficial Cd/S de los fotocatalizadores de la serie determinada mediante análisis XPS (Tabla 7.8) muestra para todos ellos un exceso de Cd superficial, se puede determinar que este primer pico

de emisión se debe a V_s . La siguiente emisión a 607 nm se debe a un nivel profundo o una emisión de estado trampa [75-77], consecuencia del proceso de recombinación de un electrón atrapado en una V_s con un hueco de la banda de valencia del CdS [64, 65, 67]. La emisión localizada a 627 nm para los fotocatalizadores CdS-AT y CdS-AL y a 632 nm para el fotocatalizador CdS-AS, se atribuye a defectos en las regiones intergranulares [77, 78].

Al comparar la cristalinidad (Figura 7.2) y la intensidad de PL (Figura 7.11) de los fotocatalizadores de la serie se encuentra una relación indirecta que relaciona ambos parámetros. En general, nanoestructuras de CdS de mayor cristalinidad presentan menor concentración de defectos superficiales que actúan como centros de recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados [32, 67]. Así, es posible atribuir las diferencias observadas en la intensidad de PL al distinto grado de cristalinidad de los tres fotocatalizadores de CdS. Aunque existen otros parámetros tales como el área y la composición superficial que mantienen una estrecha relación con la velocidad de los procesos de recombinación de los pares fotogenerados [10], en este caso es la cristalinidad de las nanoestructuras de CdS la característica de mayor peso en el grado de desarrollo de defectos superficiales. El fotocatalizador CdS-AT preparado con tiourea presenta la mayor intensidad de PL y densidad de defectos superficiales del tipo V_s , lo que se asocia a un menor tiempo de vida de sus pares electrón/hueco fotogenerados como consecuencia de su mayor velocidad en los procesos de recombinación. En el caso del fotocatalizador CdS-AL, la superficie de sus nanoestructuras presentan principalmente defectos del tipo V_s y niveles profundos o trampas. El fotocatalizador CdS-AS exhibe la menor intensidad de PL como consecuencia de una menor velocidad de los procesos de recombinación. Al contrario que el resto de fotocatalizadores de la serie, en este fotocatalizador predominan los defectos en las regiones intergranulares.

7.2.2.2. Actividad fotocatalítica

En la Figura 7.12 se representa la evolución temporal de la producción de hidrógeno bajo irradiación de luz visible de los fotocatalizadores de CdS preparados con distinta fuente de S. Los datos representados en la figura indican que existen

diferencias significativas en la actividad de los fotocatalizadores de la serie. El fotocatalizador CdS-AT es el más activo de la serie con una producción total de 124.69 μmol H_2 a las 5 h de reacción, mientras que los fotocatalizadores CdS-AL y CdS-AS presentan menor fotoactividad, con valores de 8.38 y 2.43 μmol de H_2 a las 5 horas de reacción, respectivamente.

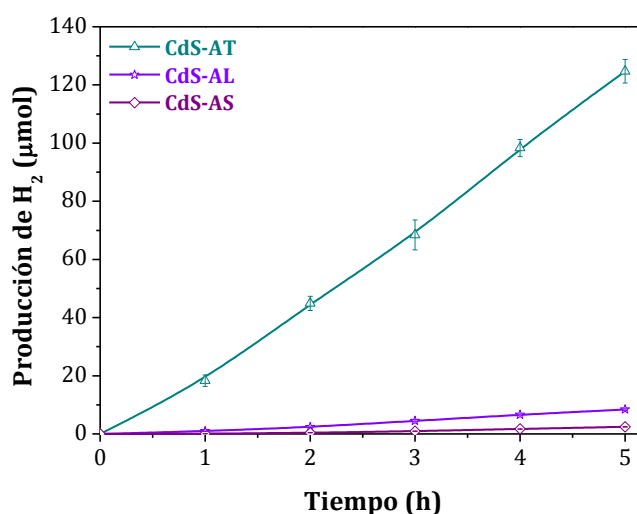


Figura 7.12. Evolución de la producción de hidrógeno sobre los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na_2S /0.02 M Na_2SO_3 como agentes de sacrificio donadores de electrones).

7.2.3. Discusión

7.2.3.1. Efecto de la fuente de azufre en el mecanismo de formación de las nanoestructuras de CdS

Los cambios en la estructura y morfología de las nanoestructuras de CdS preparadas mediante el método solvotérmico con distinta fuente de S están relacionados con las diferentes velocidades de formación del anión S^{2-} [4-6, 13]. De forma general, una velocidad baja de liberación del anión S^{2-} unida a una elevada estabilidad del complejo inicial de Cd-EDA conduce a bajas velocidades de nucleación cristalina del CdS [58, 79]. Una nucleación lenta implica baja densidad de núcleos y en

consecuencia, una elevada concentración de unidades básicas de CdS disponibles en la posterior etapa de crecimiento, lo que permite aumentar el crecimiento cristalino de las nanoestructuras de CdS a lo largo de la dirección [001] de acuerdo al efecto de empaquetamiento compacto (*closed-packing*) [80].

Como se ha visto en capítulos anteriores, la formación de las nanoestructuras de CdS mediante el proceso solvotérmico con EDA como disolvente tiene lugar a través del mecanismo *Solvent Coordination Molecular Template (SCMT)* [81-83]. Para el caso del empleo de tiourea como fuente de azufre, el mecanismo de formación de las nanoestructuras está compuesto de cuatro etapas. En una primera etapa tiene lugar la coordinación de la EDA con el catión Cd^{2+} formando el complejo estable $[Cd(EDA)_2]^{2+}$ (Ecuación 7.1 y Figura 7.13), por ser más estable que el complejo con tiourea (Tu) $[Cd(Tu)_2]^{2+}$ [84-87], ya que la constante de estabilidad del complejo $[Cd(EDA)_2]^{2+}$ es mucho mayor que la del complejo $[Cd(Tu)_2]^{2+}$, $pK = 5.4$ y 1.58 respectivamente [88].

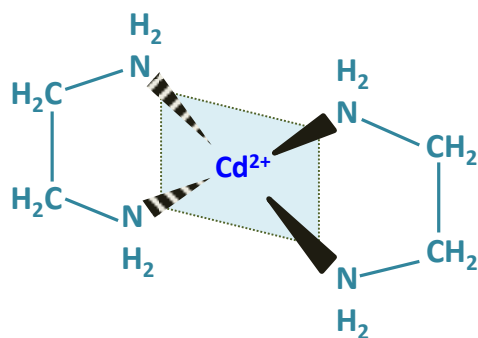
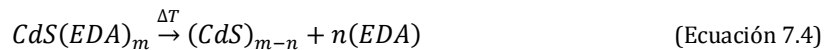
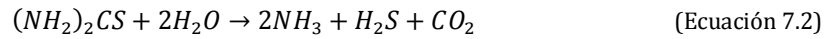


Figura 7.13. Estructura plana del complejo estable $[Cd(EDA)_2]^{2+}$ formado durante la preparación de nanoestructuras de CdS con etilendiamina como disolvente.

Simultáneamente a la formación del complejo $[Cd(EDA)_2]^{2+}$, tiene lugar la reacción de hidrólisis de la tiourea donde se generan los iones S^{2-} (Ecuación 7.2). A continuación, tiene lugar la reacción del complejo $[Cd(EDA)_2]^{2+}$ con los aniones S^{2-} para formar las estructuras 2D $CdS(EDA)_m$ (Ecuación 7.3), y finalmente con el aumento de temperatura las moléculas de EDA son eliminadas de la estructura $CdS(EDA)_m$ resultando en la cristalización de las nanoestructuras de CdS (Ecuación 7.4) [4, 9, 29, 89, 90].



De entre las fuentes de S empleadas en este estudio, la tiourea presenta la mayor velocidad de liberación de aniones S^{2-} , en concordancia con lo obtenido en otras investigaciones en las que se comparan distintas fuentes de S [2, 3, 7, 8]. La mayor velocidad de liberación de S^{2-} de la tiourea implica una mayor velocidad de nucleación cristalina y en consecuencia una elevada densidad de núcleos. Debido a ello, la concentración de unidades básicas de CdS disponibles para el crecimiento preferencial 1D de las nanoestructuras se ve reducido, dando lugar a nanoestructuras 1D de menores dimensiones [3, 12, 91].

En el mecanismo de formación de nanoestructuras de CdS empleando L-cisteína como fuente de aniones S^{2-} , el proceso de nucleación es dominado por la L-cisteína, mientras que la EDA domina el proceso de ensamblaje de unidades básicas de CdS y orientación de las nanoestructuras [92-94]. Debido a la fuerte capacidad para coordinarse con cationes metálicos de la L-cisteína, el mecanismo de formación de nanoestructuras de CdS se inicia con la unión de los iones Cd^{2+} y las moléculas de L-cisteína para formar el complejo Cd^{2+} -L-cisteína representado en la Figura 7.14 (Ecuación 7.5) [95, 96]. El aumento de temperatura solvotérmica hace que el enlace C-S y el complejo Cd^{2+} -L-cisteína se rompan de forma gradual, y se liberen los aniones S^{2-} que se combinan con los cationes Cd^{2+} para formar el CdS amorfo inicial (Ecuación 7.6). A continuación, las partículas amorfas iniciales de CdS sirven como núcleos para el crecimiento de las nanobarras de CdS en la disolución, que es asistido por la EDA que se encuentra adsorbida en las caras [010] y [100] de los núcleos de CdS, formándose las estructuras CdS-*m*EDA (Ecuación 7.7) [93, 94, 97]. Esta adsorción de moléculas de EDA en la superficie de los nucleos de CdS no solo influye previniendo la

aglomeración de las partículas, sino también, influyendo en el crecimiento de sus planos. Esto puede permitir que el crecimiento avance más lentamente, proporcionando tiempo suficiente al crecimiento anisotrópico de pequeñas nanobarras primarias en la superficie de los núcleos del CdS [93], teniendo en cuenta que el plano [001] posee mayor energía respecto a los planos [010] y [100] con EDA en su superficie. La evidencia directa de esta hipótesis requiere de un estudio más preciso y detallado y se recoge en el próximo Capítulo de la Memoria. Finalmente, el aumento de temperatura hace que se eliminen de las estructuras CdS-*m*EDA las moléculas de EDA intercaladas entre las láminas de CdS, resultando en la cristalización de las nanoestructuras de CdS (Ecuación 7.7) [4, 9, 29, 89, 90].

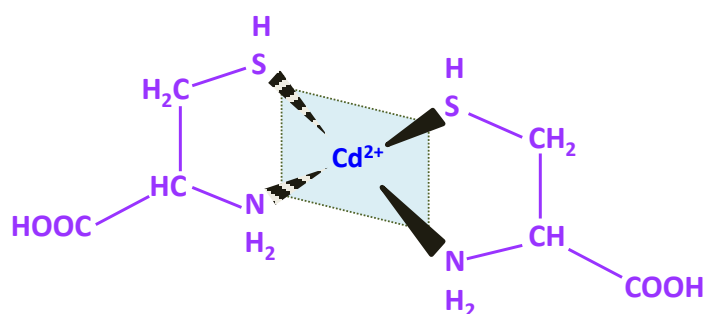
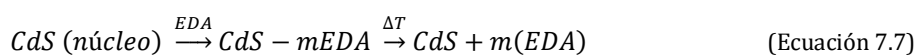
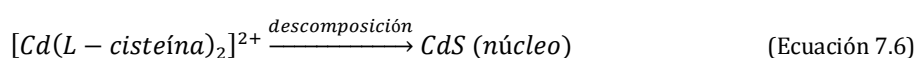
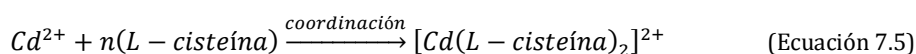


Figura 7.14. Estructura plana del complejo estable [Cd(L-cisteína)₂]²⁺ formado durante la preparación de nanoestructuras de CdS con L-cisteína como fuente de S.



Además, existe la posibilidad de que dos moléculas de L-cisteína reaccionen entre ellas mediante un enlace amida originando un péptido que pueda asistir en el crecimiento 1D de las estructuras de CdS (Ecuación 7.8 y 7.9, Figura 7.15).

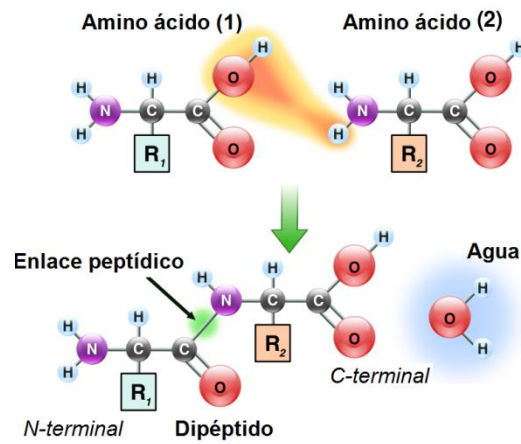
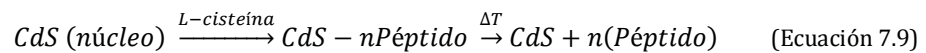


Figura 7.15. Formación del enlace peptídico entre el grupo carboxílico de un aminoácido y el grupo amino de otro aminoácido.

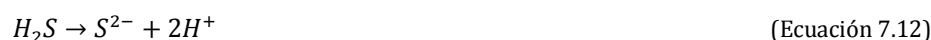
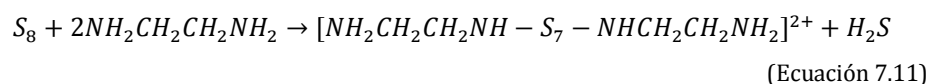
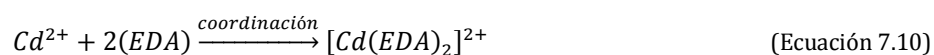


Aunque en los sistemas que utilizan EDA como disolvente, la amina ya actúa como agente director del crecimiento 1D, Gai et al. [94] determinaron que con la ayuda de los péptidos es posible obtener un mayor control y desarrollo de las nanoestructuras 1D. Con la ayuda de los péptidos y la EDA, las nanobarras primarias comienzan a crecer alrededor de los núcleos de CdS. Con el paso del tiempo, la reacción se desarrolla de acuerdo al proceso de maduración de Ostwald [98-100] y las nanobarras comienzan a aumentar su longitud y anchura.

Las nanobarras del CdS-AL (Figura 7.5.a-c) son de mayor anchura y forma más definida que las correspondientes al CdS-AT (Figura 7.4), lo que indica un mayor desarrollo cristalino. Las diferencias en el grado de cristalinidad entre ambos fotocatalizadores vienen determinadas por el diferente mecanismo que opera en la formación de las nanoestructuras de CdS que componen cada uno de ellos. En el caso de la tiourea, el mecanismo de formación de las nanoestructuras de CdS se basa en la formación de la especie CdS(EDA)_m tras la hidrólisis de la tiourea, mientras que en el

caso de la L-cisteína, el mecanismo es la formación de las especies CdS-*m*EDA-*n*Péptido tras la descomposición del complejo [Cd(L-cisteína)₂]²⁺, que da lugar a núcleos de CdS más cristalinos y con mayor desarrollo en direcciones distintas a la [001]. La L-cisteína posee una velocidad de descomposición y generación de iones S²⁻ inferior a la tiourea, con parte de las unidades básicas de CdS empleadas en incrementar la cristalinidad del núcleo, y otra parte importante empleada en el crecimiento de las nanoestructuras en direcciones distintas de la [001], aumentando así su anchura, en lugar de su longitud.

El mecanismo de formación de las nanoestructuras de CdS empleando azufre elemental como fuente de S puede dividirse en las siguientes etapas:



Al igual que para el resto de mecanismos estudiados, la primera etapa se basa en la formación de un complejo estable, en este caso, mediante la coordinación de la EDA y los cationes Cd²⁺, [Cd(EDA)₂]²⁺ (Ecuación 7.10 y Figura 7.13). El azufre elemental, que se encuentra formando anillos de 8 átomos de S (S₈) se disuelve en EDA [18, 19] y sufre un ataque nucleófilo por parte de los átomos de N de la EDA formando un ion polisulfuro activo de cadena abierta [18, 101, 102]. El ión polisulfuro presenta enlaces S-S débiles [103] que reaccionan con el exceso de EDA formando S²⁻ (Ecuación 7.11 y 7.12). Tras la liberación de los aniones S²⁻ (Ecuación 7.12), el resto del proceso es similar al estudiado para el caso de emplear tiourea como fuente de S: reacción del

complejo $[\text{Cd}(\text{EDA})_2]^{2+}$ con los aniones S^{2-} para formar las estructuras 2D $\text{CdS}(\text{EDA})_m$ (Ecuación 7.13), y finalmente con el aumento de temperatura las moléculas de EDA son eliminadas de la estructura $\text{CdS}(\text{EDA})_m$ resultando en la cristalización de las nanoestructuras de CdS (Ecuación 7.14). Qingqing et al. [4] investigaron la generación de iones S^{2-} a partir de una disolución de S-EDA mediante análisis UV-vis, determinando que la generación de los iones S^{2-} a partir de azufre elemental y EDA es muy lenta. Esta lenta generación de iones S^{2-} hace que el crecimiento preferencial de las nanoestructuras continúe siempre que la concentración de unidades básicas de CdS sea lo suficientemente alta en el medio de reacción. De esta forma, el empleo de azufre elemental como fuente de S implica la obtención de nanoestructuras 1D uniformes con una elevada relación de aspecto (Figura 7.5.d-f). Por lo tanto, la EDA no solo actúa como agente coordinador para el control de la concentración de Cd^{2+} , sino también, jugando un papel importante en la generación de los aniones S^{2-} y ajustando su concentración en el sistema, siendo ambas funciones vitales para el crecimiento de nanoestructuras 1D uniformes [92, 97, 104]. Debido a la baja velocidad de liberación de los iones S^{2-} y la baja concentración de cationes Cd^{2+} como consecuencia de la elevada estabilidad del complejo Cd-EDA [4, 33], la velocidad de crecimiento de los núcleos cristalinos de CdS es bastante baja, lo que hace que la concentración de unidades básicas de CdS disponibles en la posterior etapa de crecimiento 1D sea mayor, favoreciendo así el crecimiento orientado de las nanoestructuras de CdS tras el calentamiento en la síntesis solvotérmica.

Teniendo en cuenta todos los aspectos relacionados con la influencia de la fuente de azufre en el crecimiento de las nanoestructuras de CdS, la Figura 7.16 muestra un diagrama esquemático de la formación de las nanoestructuras usando las diferentes fuentes de S elegidas para este estudio. En el diagrama se observa que la velocidad de liberación de los aniones S^{2-} de las distintas fuentes de S y en consecuencia, la concentración de núcleos generados, disminuyen siguiendo la secuencia: Tiourea > L-cisteína >> S. En una primera fase de la etapa de crecimiento tiene lugar la agregación de los núcleos de CdS, que evolucionan hacia nanoláminas. Estas nanolaminas se transforman en nanoestructuras 1D de acuerdo al mecanismo de formación de nanobarras por plegado-enrollado y ruptura de las nanoláminas (*Rolling mechanism*) [29, 30, 105-107]. Las nanobarras generadas comienzan una fase de

desarrollo, cuyo alcance depende de la concentración de unidades básicas de CdS disponibles, inversamente relacionada con la velocidad de crecimiento de los núcleos cristalinos de CdS. De acuerdo a este mecanismo, en el caso de los fotocatalizadores CdS-AT y CdS-AL se obtienen nanobarras de pequeñas dimensiones debido a la rápida velocidad de nucleación, consecuencia de la elevada concentración de aniones S²⁻ en el medio de reacción. Por tanto, la fuente de S es un factor fundamental en la formación de nanoestructuras de CdS ya que regula la velocidad de liberación del anión S²⁻, que juega un papel crucial en las etapas de nucleación y crecimiento de las nanoestructuras de CdS.

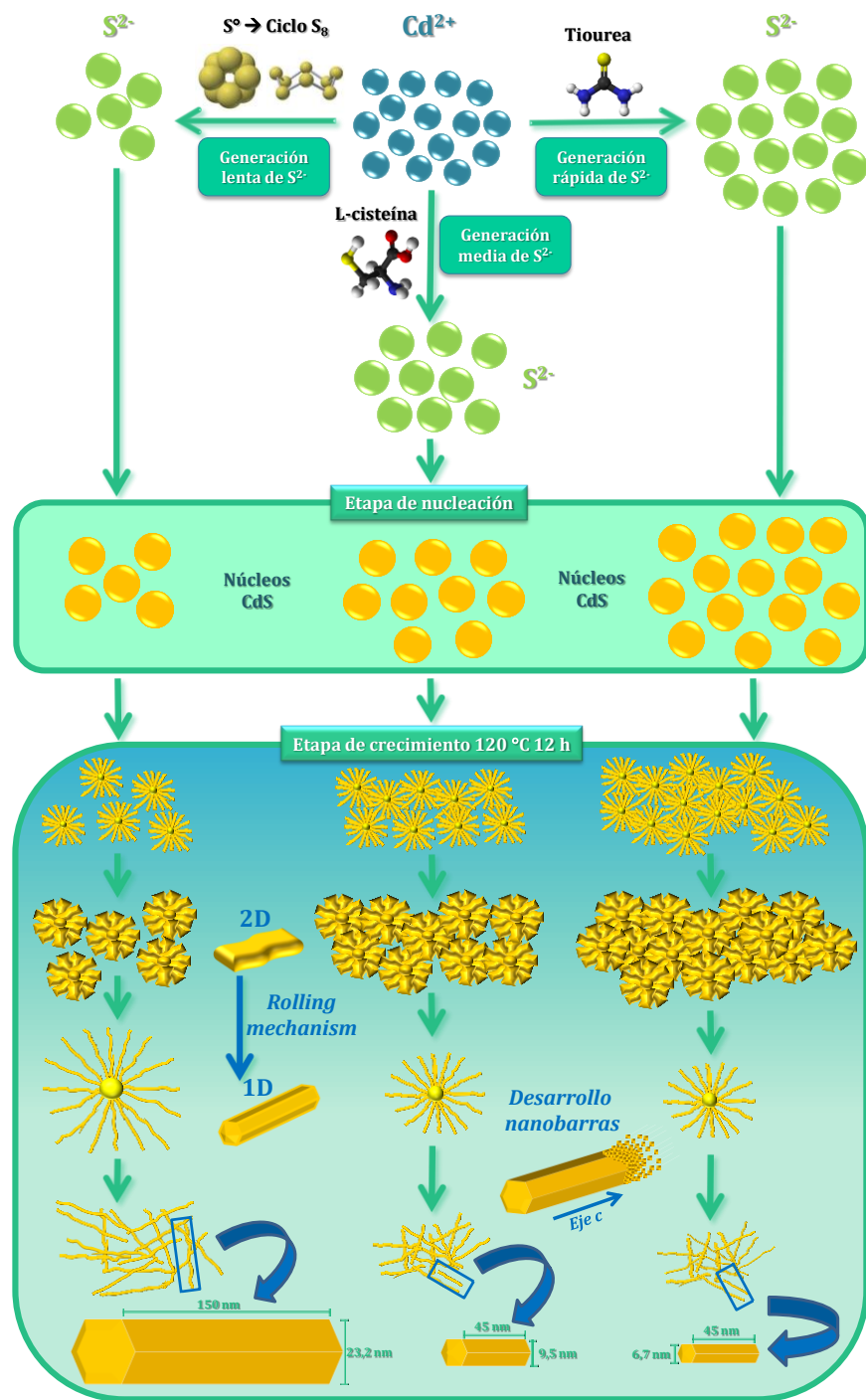


Figura 7.16. Diagrama esquemático de la formación de las nanoestructuras de CdS preparadas por el método solvotérmico usando diferentes fuentes de S.

7.2.3.2. *Relación entre la estructura y fotoactividad del CdS preparado con diferente fuente de S*

La caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores de esta serie determinó que la fuente de S es un parámetro que influye en las propiedades estructurales, morfológicas y texturales de las nanoestructuras de CdS, y por lo tanto, en su capacidad de absorción de fotones y generación, transporte y reactividad de los pares electron/hueco, que determinan las diferencias en la actividad fotocatalítica de producción de H₂ observadas (Figura 7.17) [108-111].

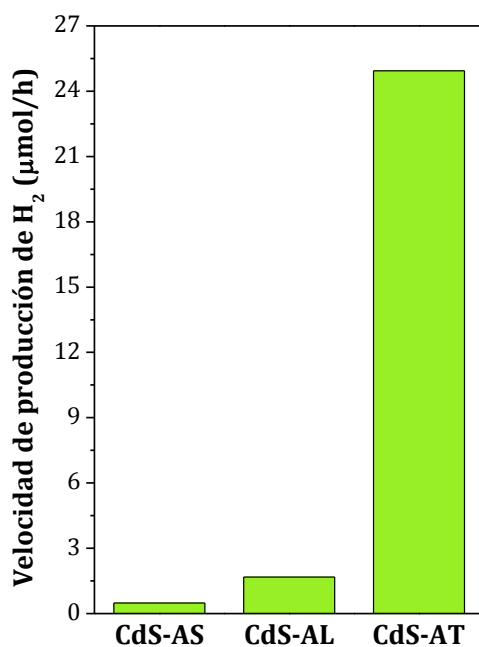


Figura 7.17. Velocidad de producción de hidrógeno de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na₂S/0.02 M Na₂SO₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones).

La absorción de fotones y la fotogeneración de portadores de carga (e⁻/h⁺), primeras etapas del proceso fotocatalítico, están relacionadas con las propiedades fotofísicas y las propiedades texturales de los fotocatalizadores. Las propiedades fotofísicas de los fotocatalizadores derivadas de sus espectros de absorción UV-vis (Figura 7.9) muestran diferencias importantes en el borde de absorción, cuya forma y

posición dependen de la fuente de S empleada. El uso de azufre elemental o L-cisteína en la síntesis produce un borde de absorción muy definido, con una fuerte pendiente y desplazado a mayores longitudes de onda, reflejo de nanoestructuras de elevada cristalinidad y tamaño, propiedades corroboradas por XRD (Figura 7.2) y TEM (Figuras 7.5). El mayor desplazamiento del borde de absorción lo presenta el fotocatalizador CdS-AT, hasta 504 nm, indicando un mayor efecto de confinamiento cuántico de las nanobarras de CdS. La capacidad de absorción a longitud de onda inferior a 500 nm está también fuertemente influenciada por la fuente de S, exhibiendo el fotocatalizador CdS-AL una capacidad de absorción muy superior a la observada para los otros dos fotocatalizadores de la serie. El *band gap* de los fotocatalizadores de la serie varía en función de la fuente de S (Figura 7.10 y Tabla 7.9), mostrando los fotocatalizadores CdS-AT y CdS-AL un *band gap* próximo entre sí (2.50 y 2.49 eV, respectivamente), mientras que el fotocatalizador CdS-AS exhibe una leve reducción de su valor (2.46 eV). Estas diferencias de *band gap* indican cambios mínimos en la composición, tamaño cristalino y estructura, principales factores de determinación del *band gap* de los fotocatalizadores de CdS. Si se compara la producción fotocatalítica de H₂ de los fotocatalizadores de la serie (Figuras 7.12 y 7.17) con sus propiedades fotoópticas (Figura 7.9 y Tabla 7.9) se determina que no existe una correlación directa entre estos dos parámetros. Por lo que las diferencias en la fotoactividad de los fotocatalizadores de esta serie deben estar relacionadas con la influencia de otras características diferentes de las propiedades fotofísicas.

El área superficial de los fotocatalizadores influye en la capacidad de absorción de fotones y en el uso eficiente de los portadores de carga fotogenerados en las reacciones de oxidación/reducción superficiales [112, 113]. En la Figura 7.18 se representa la velocidad de producción de H₂ normalizada por área superficial ($\mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{m}^2$) de los fotocatalizadores de CdS de esta serie, con el fin de extraer la posible influencia de la superficie sobre la fotoactividad de producción de H₂ de los fotocatalizadores.

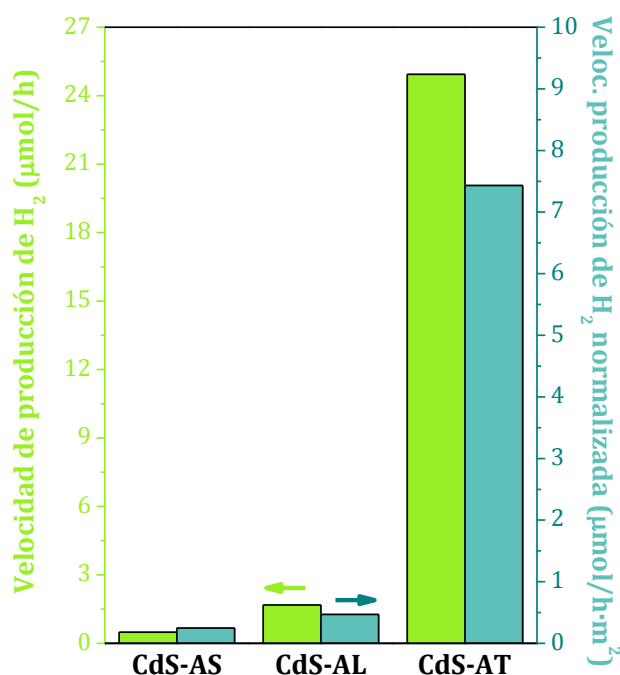


Figura 7.18. Velocidad de producción de hidrógeno normalizada por el área superficial de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na_2S /0.02 M Na_2SO_3 como agentes de sacrificio donadores de electrones).

Como muestra la Figura 7.18, la tendencia observada en la velocidad de producción de hidrógeno normalizada por área superficial es similar a la observada para la actividad fotocatalítica de producción de H_2 : $CdS-AT \gg CdS-AL > CdS-AS$. Los fotocatalizadores preparados con L-cisteína y azufre elemental exhiben valores de producción de H_2 normalizada por área superficial próximos entre sí. Esto indica que la actividad fotocatalítica de ambos fotocatalizadores está principalmente relacionada con cambios en su área superficial más que con cambios en la cristalinidad y/o el tamaño de sus nanoestructuras. El uso de azufre elemental como fuente de S se traduce en un notable aumento de la cristalinidad (Figuras 7.2 y 7.5.d-f) y tamaño de las nanoestructuras de CdS (Tabla 7.4). Este mayor desarrollo cristalino se traduce en una reducción de los defectos superficiales asociados a la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados (Figura 7.11), y en consecuencia, cabría esperar por parte del

fotocatalizador CdS-AS un elevado valor de fotoactividad. Sin embargo, esto no es lo que sucede (Figura 7.18), ya que la mejora en actividad asociada a la cristalinidad es compensada por una disminución del área superficial (Tabla 7.3). En el caso del fotocatalizador CdS-AL, el descenso de la cristalinidad (Figuras 7.2 y 7.5.a-c) y tamaño de cristalita de sus nanoestructuras (Tabla 7.4) respecto del fotocatalizador CdS-AS, está asociado con un mayor valor de área superficial (Tabla 7.3). Por esta razón, el fotocatalizador CdS-AL a pesar de poseer nanoestructuras menos cristalinas presenta una fotoactividad superior al fotocatalizador CdS-AS. Para el fotocatalizador preparado con tiourea, en la Figura 7.18 se observa un fuerte aumento de la producción de H₂ normalizada por área superficial respecto a la alcanzada por los otros dos fotocatalizadores de la serie. La mayor producción de hidrógeno normalizada por área superficial del fotocatalizador CdS-AT implica que hay otras características más allá del área superficial que afectan su fotoactividad.

Además de la absorción de fotones y la fotogeneración de los pares e⁻/h⁺, las diferencias en la etapa de separación y transporte de los portadores de carga deben ser también analizadas con el propósito de justificar las diferencias de fotoactividad de los distintos fotocatalizadores de la serie. Es bien conocido que nanoestructuras con elevada cristalinidad, pequeño tamaño cristalino y baja concentración de defectos superficiales favorecen la fotoactividad de producción de H₂ de los fotocatalizadores de CdS [1, 30, 109, 110]. Todos los fotocatalizadores de la serie cristalizan en la fase hexagonal del CdS con una orientación preferencial de crecimiento a lo largo de la dirección [001]. Los perfiles de difracción de los fotocatalizadores (Figura 7.2) revelan un incremento de cristalinidad y tamaño de cristalita cuando se utilizan como fuente de azufre L-cisteína y azufre elemental. Además, estas fuentes de S permiten el desarrollo de las nanoestructuras en otros planos cristalográficos en mayor medida, tales como el (101) y (100), pero manteniéndose el crecimiento orientado a lo largo del eje *c*. Los cambios observados por XRD se corroboran mediante el análisis morfológico por FE-SEM (Figura 7.3) y TEM-HRTEM (Figuras 7.4 y 7.5). El uso de tiourea como fuente de S implica la formación de nanoestructuras 1D de tipo nanobarra que coexisten con nanoláminas que se encuentran en mucha menor medida (Figura 7.4) y son consecuencia de la evolución morfológica que sufren las nanoestructuras de CdS durante la síntesis solvotérmica desde nanoestructuras 2D

(nanoláminas) hacia nanoestructuras 1D (nanobarras) por su ondulación y ruptura [30, 107, 114]. El uso de L-cisteína o azufre elemental conlleva la obtención de nanoestructuras de tipo nanobarra más definidas y de mayores dimensiones (Figura 7.5), especialmente en el caso del fotocatalizador CdS-AS (Tabla 7.5).

La densidad de defectos superficiales puede modificar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores de CdS, ya que pueden actuar como trampas de electrones y centros de recombinación de los pares e⁻/h⁺, lo que se traduce en un descenso de la producción fotocatalítica de H₂ [112, 115]. Normalmente, la presencia de defectos superficiales se reduce en nanoestructuras que poseen una elevada cristalinidad y tamaño [32, 67]. De acuerdo a este hecho, la densidad de defectos superficiales derivados de los espectros de emisión PL (Figura 7.11) disminuye en el siguiente orden: CdS-AT > CdS-AL > CdS-AS, y por lo tanto, la influencia de los procesos de recombinación de cargas en la producción fotocatalítica de H₂ debería disminuir en el mismo orden. Teniendo en cuenta las propiedades implicadas en la etapa fotocatalítica de separación, migración y transporte de los pares e⁻/h⁺ fotogenerados, al comparar el grado de cristalinidad, el tamaño de cristalita, las dimensiones, y la menor densidad de defectos superficiales de las nanoestructuras de CdS obtenidas con las distintas fuentes de S (CdS-AS >> CdS-AL > CdS-AT), con los resultados de producción fotocatalítica de H₂ (Figuras 7.12 y 7.17; CdS-AT >> CdS-AL > CdS-AS), se determina que no existe una correlación directa entre estos parámetros. Esto indica que las mejoras en la separación y transporte de los portadores de carga asociados a una mayor cristalinidad y menor densidad de defectos superficiales de las nanoestructuras 1D no son el origen de las importantes diferencias de fotoactividad observadas.

La jerarquización a escala nanométrica es otro factor que es necesario analizar para determinar la causa de las diferencias de fotoactividad de los fotocatalizadores de la serie. En este sentido, el espectro de absorción UV-vis del fotocatalizador preparado con tiourea muestra la presencia de pequeños nanocristales de CdS con un fuerte efecto de confinamiento cuántico (CdS-SQE, pico excitónico a $\lambda = 370$ nm en la Figura 7.9). Estas pequeñas nanoestructuras cristalinas de CdS (CdS-SQE) también se observan en la imagen HRTEM del fotocatalizador (Figura 7.4.c, barras verticales

blancas), las cuales se localizan a lo largo de las nanobarras de CdS y se encuentran en contacto directo con estas. Por el contrario, el resto de fotocatalizadores de la serie no exhiben ni el pico excitónico en sus respectivos espectros UV-vis (Figura 7.9), ni se observan en sus imágenes HRTEM (Figuras 7.5.c y f) estas pequeñas redes cristalinas a lo largo de sus nanobarras. La combinación de nanoestructuras de CdS con efecto de confinamiento cuántico con otros semiconductores tales como TiO₂ [116], g-C₃N₄ [117], BiOBr [118], ZnO [119] o grafeno [120], da lugar a un incremento notable de la fotoactividad de los semiconductores como consecuencia de una mejora del proceso de separación de cargas e⁻/h⁺, que se traduce en una menor recombinación de los pares fotogenerados. De acuerdo a estos hechos, la elevada actividad fotocatalítica alcanzada por el fotocatalizador CdS-AT puede estar relacionada con la presencia de nanoestructuras CdS-SQE en combinación con las nanobarras de CdS. Además, en esta muestra las nanobarras poseen una anchura próxima al radio de Bohr del excitón del CdS (Tabla 7.5), que tienen la capacidad de deslocalizar los portadores de carga fotogenerados a lo largo de la longitud de la nanobarra confinándolos en la dirección radial, disminuyendo así los procesos de recombinación y facilitando una separación eficiente de las cargas [121, 122]. Por lo tanto, la mayor fotoactividad de la muestra preparada con tiourea (CdS-AT, Figuras 7.12 y 7.17) puede estar relacionada con la integración jerárquica de las nanoestructuras CdS-SQE con las nanobarras de CdS, en línea con lo observado en otras nanoestructuras jerárquicas autoensambladas de CdS previamente recogidas en literatura [123] que facilitan la separación de cargas fotogeneradas.

7.3. Efecto de la concentración de Cd²⁺ sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS

7.3.1. Experimental

7.3.1.1. Preparación de CdS

Se preparó una nueva serie de fotocatalizadores siguiendo la metodología solvotérmica explicada en el apartado 3.2.1 del Capítulo 3 de la Memoria en la que la concentración de la sal de Cd fue variada entre 0.05 M, 0.10 M y 0.20 M. Las muestras fueron preparadas usando Cd(CH₃COO)₂·2H₂O como sal de Cd, tiourea como fuente de S, una relación molar Cd/tiourea = 1/3 y H₂O/tiourea = 2.0, y etilendiamina como disolvente y agente director de crecimiento. La temperatura de síntesis fue de 120 °C mantenida durante 12 h. En la Tabla 7.10 se indica la nomenclatura empleada para definir a los fotocatalizadores de la serie a lo largo del presente Capítulo.

Tabla 7.10. Nomenclatura de los fotocatalizadores de CdS preparados con distinta concentración de sal de Cd.

Nomenclatura	Conc. inicial Cd²⁺ (mol/L)	Conc. inicial S²⁻ (mol/L)
CdS-0.05	0.05	0.15
CdS-0.10	0.10	0.30
CdS-0.20	0.20	0.60

7.3.2. Resultados

7.3.2.1. Caracterización fisicoquímica

7.3.2.1.1. Análisis químico por TXRF

El análisis químico elemental de los fotocatalizadores preparados con distinta concentración de Cd^{2+} se realizó por fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF). En la Tabla 7.11 se muestran los porcentajes atómicos superficiales de cadmio y azufre obtenidos de dicho análisis. Todos los fotocatalizadores de la serie poseen una composición superficial y coordinación Cd-S similar e inferior al valor nominal, indicando la existencia de defectos de Cd a nivel superficial. No obstante, el fotocatalizador preparado con la menor concentración de Cd^{2+} presenta una relación Cd/S ligeramente superior al resto indicando un mayor grado de coordinación Cd-S.

Tabla 7.11. Composición superficial (porcentaje atómico) determinado por análisis TXRF de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} .

	Composición superficial		Relación Cd/S
	Cd (%)	S (%)	
CdS-0.05	47.9	52.1	0.92
CdS-0.10	45.9	54.1	0.85
CdS-0.20	47.1	52.9	0.89

7.3.2.1.2. Análisis textural

En la Figura 7.19 se representan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los fotocatalizadores de la serie. Todas las muestras presentan isotermas de tipo IV, según la nomenclatura de la IUPAC [25, 124], característica de sólidos mesoporosos. Además, todas las isotermas muestran un ciclo de histéresis de tipo H3 [25] en un rango de presiones relativas (P/P_0) de 0.5 a 1.0 indicando una distribución de tamaño de poro bimodal en las regiones de mesoporos y macroporos. El rango de presiones

relativas de 0.5 a 0.8 del ciclo de histéresis se asocia con poros de tipo cuello de botella formados a través de la agregación de partículas, mientras que el rango de presiones relativas de 0.8 a 1.0 del ciclo de histéresis se relaciona con la presencia de poros tipo ranura como consecuencia de la aglomeración de partículas de CdS [1].

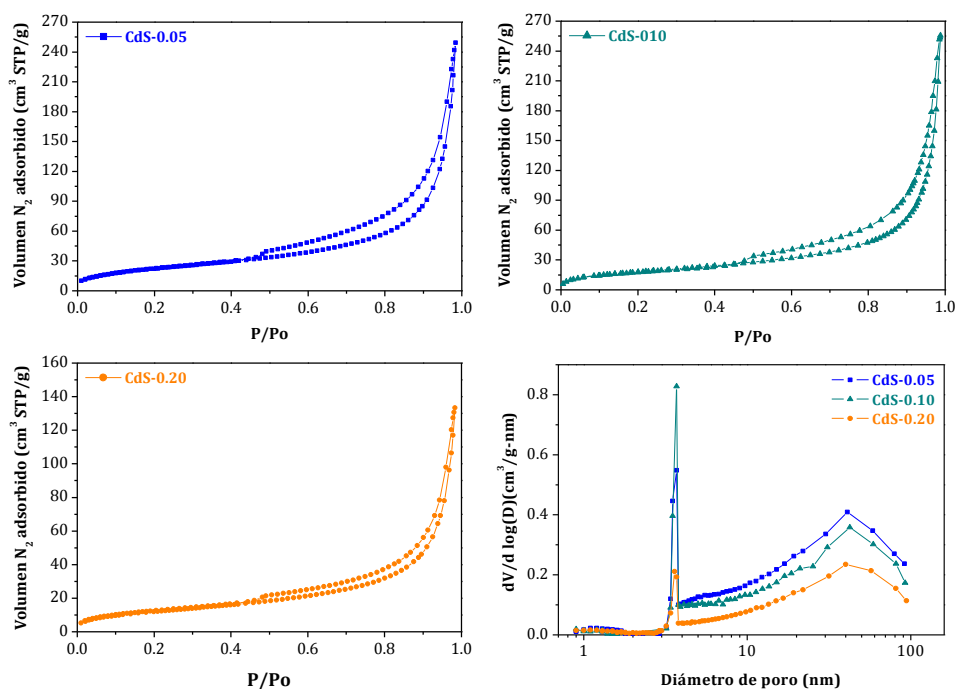


Figura 7.19. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd²⁺.

En las isothermas de la Figura 7.19, se observa una reducción progresiva de la anchura del ciclo de histéresis con el incremento de la concentración de Cd²⁺, así como una disminución de la presión relativa de inicio del ciclo de histéresis. Asimismo, se observa que existe un descenso en el volumen total de N₂ adsorbido en la muestra preparada con mayor concentración de Cd²⁺. Estas modificaciones indican que la variación de la concentración inicial de Cd²⁺ ocasiona cambios texturales apreciables en las nanoestructuras de CdS sintetizadas.

Todas las muestras presentan una distribución de tamaño de poro (Figura 7.19) amplia y similar entre sí, con la presencia de mesoporos, con un diámetro de poro máximo de 3.7 nm, y macroporos, con máximos de diámetros de poro de 42 nm [27]. Se observa que el incremento de la concentración inicial de Cd²⁺ implica una disminución de la mesoporosidad de las muestras de CdS.

En la Tabla 7.12 se recogen los valores de superficie específica, volumen y tamaño medio de poro calculados para esta serie de fotocatalizadores.

Tabla 7.12. Área superficial específica, tamaño medio y volumen de poro de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd²⁺.

	BET (m²/g)	Ø_{medio poro} (nm)	V_{poro} (cm³/g)
CdS-0.05	82.7	15.1	0.37
CdS-0.10	67.2	16.7	0.40
CdS-0.20	42.7	14.7	0.20

Se observa que el área superficial específica de las muestras de CdS desciende con el aumento de la concentración de Cd²⁺ utilizado en la síntesis solvotérmica. El incremento de la concentración de Cd²⁺ de 0.05 M a 0.10 M implica una disminución de área del 18.7 %, mientras que el aumento de la concentración de 0.10 M a 0.20 M da lugar a una reducción de área superficial del 36.5 %. En relación al diámetro medio y volumen de poro, dichos parámetros no varían en paralelo al incremento de la concentración de Cd²⁺, siendo el fotocatalizador preparado con una concentración de 0.10 M el que presenta mayor volumen y diámetro de poro.

7.3.2.1.3. Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 7.20 se muestran los difractogramas de los fotocatalizadores de esta serie, así como una ampliación de la región comprendida entre 20 y 32°.

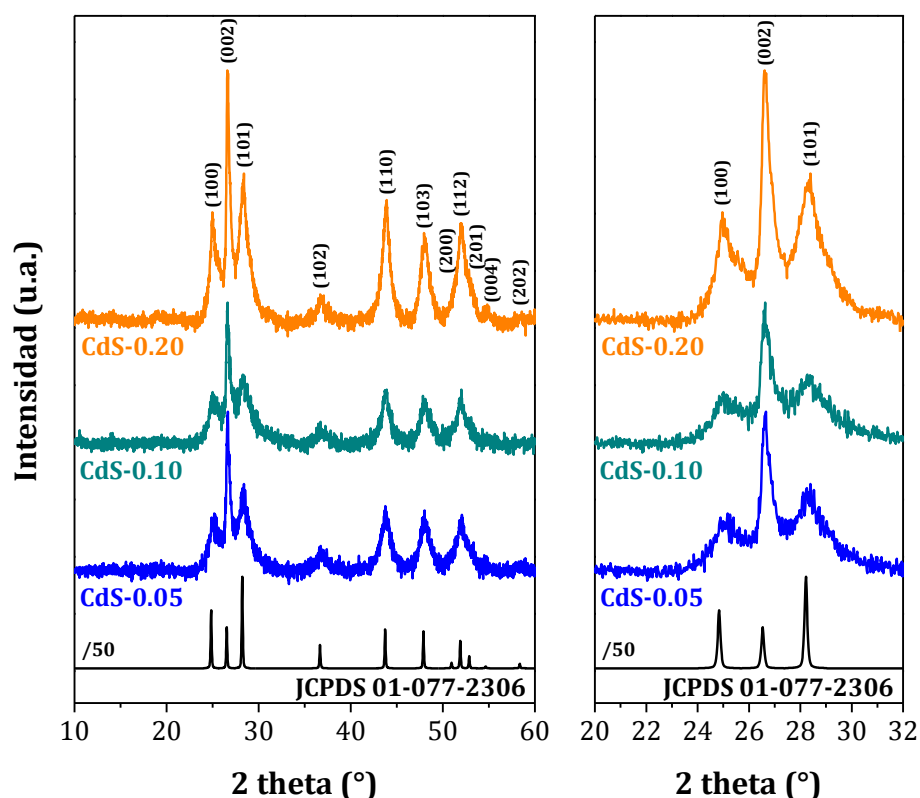


Figura 7.20. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} .

Todas las reflexiones se asignan a la fase hexagonal del CdS (JCPDS 01-077-2306) con grupo espacial $P63mc$ y parámetros de red $a = 4.1360 \text{ \AA}$ y $c = 6.7130 \text{ \AA}$. No se detectaron picos de difracción adicionales correspondientes a otras fases de CdS ni la presencia de otros compuestos cristalinos. Para todos los fotocatalizadores, el pico de difracción correspondiente al plano (002) fue más intenso que el correspondiente para la fase hexagonal del CdS, indicando una orientación preferencial de crecimiento en la dirección [001] (a lo largo del eje c), propia de nanoestructuras 1D [9, 29-33,

125]. El incremento de la concentración inicial de la sal de Cd desde 0.05 M hasta 0.20 M hace que cambien la intensidad y la anchura de los picos de difracción de los nanocristales, evidenciando una evolución en la cristalinidad y tamaño de las nanoestructuras de CdS. En la Tabla 7.13 se recogen las propiedades estructurales determinadas del análisis XRD de los cristales de CdS sintetizados con distinta concentración de Cd²⁺.

Tabla 7.13. Propiedades estructurales determinadas a partir del análisis XRD de las nanoestructuras de CdS preparadas con diferente concentración de Cd²⁺.

	Intensidad XRD		Dp (nm)		Parámetros de red	
	I ₍₁₀₀₎ /I ₍₀₀₂₎	I ₍₁₀₁₎ /I ₍₀₀₂₎	(002)	(101)	a (Å)	c (Å)
CdS-0.05	0.37	0.55	21	5	4.10	6.68
CdS-0.10	0.41	0.57	22	6	4.10	6.69
CdS-0.20	0.44	0.58	23	7	4.10	6.69

Los parámetros de red cristalina determinados a partir de los perfiles de difracción (Tabla 7.13) no muestran cambios relevantes en los parámetros de red a y c, correspondientes a la fase hexagonal de CdS, independientemente de la concentración de Cd²⁺ empleada en la síntesis. En la Tabla 7.13 se observa como las relaciones de intensidades de los picos (100)/(002) y (101)/(002) aumentan ligeramente al incrementarse la concentración inicial de la sal de Cd, lo que indica nanoestructuras 1D de CdS más desarrolladas como consecuencia de un leve aumento de la orientación preferencial a lo largo de la dirección [001]. Los valores de tamaño de dominio cristalino presentan un ligero aumento tanto en longitud (reflexión (002)) como en anchura (reflexión (101)) con el incremento de la concentración inicial de Cd²⁺.

7.3.2.1.4. *Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)*

En la Figura 7.21 se muestran las imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de esta serie. Las imágenes muestran que el incremento de la concentración de Cd²⁺ implica cambios en la morfología y el tamaño de los aglomerados de las nanoestructuras de CdS. El fotocatalizador preparado con una concentración intermedia de Cd²⁺ (CdS-0.10) presenta una morfología de nanoláminas fracturadas que dan lugar al crecimiento de nanobarras de forma definida y con un tamaño comprendido entre 0.5 y 8 μm (Figura 7.21.c y d). En el caso del fotocatalizador preparado con la menor concentración de Cd²⁺ (CdS-0.05, Figura 7.21.a y b), se observa una morfología de nanoláminas irregulares que poseen en su superficie multitud de estructuras filamentosas heterogéneas en tamaño con una longitud comprendida entre 0.5–5 μm y una anchura de 100–250 nm. En la Figura 7.21.b es posible observar cómo estos fragmentos de nanoláminas se comienzan a fraccionar en nanobarras de menor tamaño reflejándose la transición de nanoláminas a nanobarras observada con anterioridad en otros sistemas [107, 114]. El fotocatalizador preparado con mayor concentración de Cd²⁺ (CdS-0.20, Figura 7.21.e y f) presenta una morfología constituida en su mayoría por nanobarras con forma más definida, más numerosas y de mayor tamaño que las observadas para el fotocatalizador CdS-0.10.

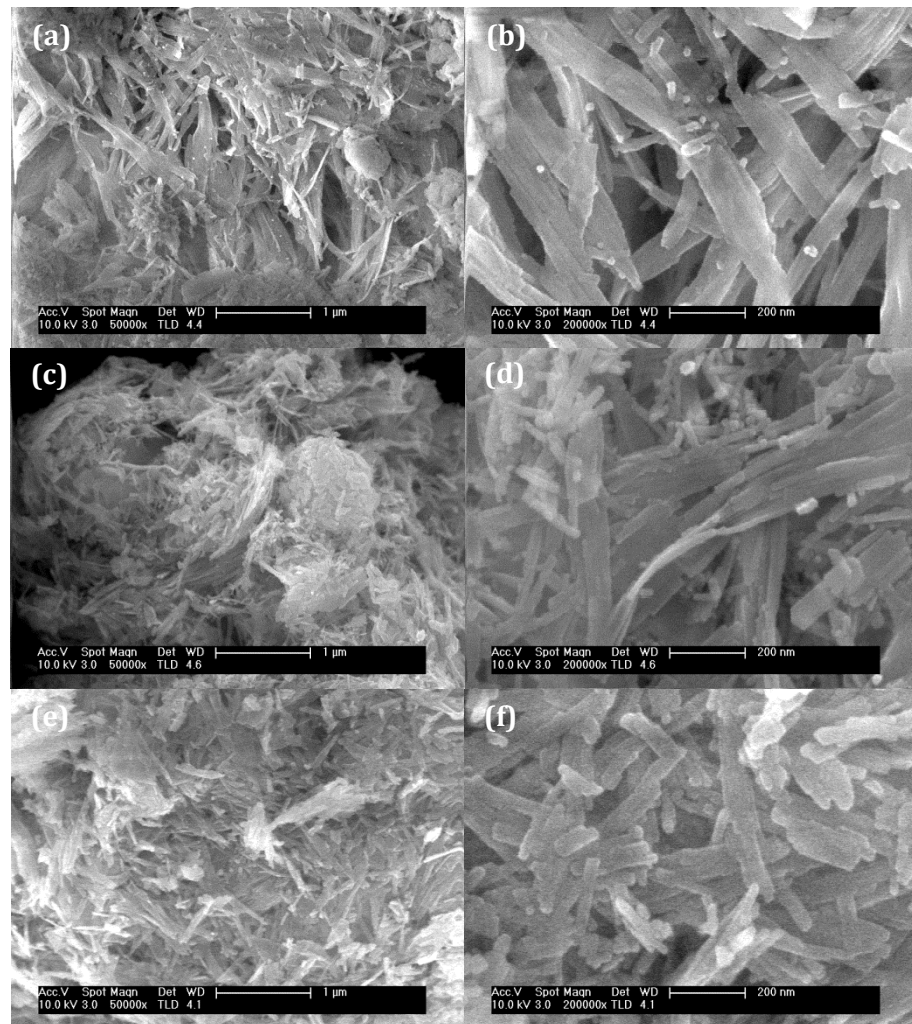


Figura 7.21. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd²⁺: CdS-0.05 (a y b), CdS-0.10 (c y d) y CdS-0.20 (e y f).

7.3.2.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El estudio morfológico de la serie de fotocatalizadores se completó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y TEM de alta resolución (HRTEM). En las Figuras 7.22 y 7.23 se muestran las imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de CdS de la serie, así como las correspondientes distribuciones de tamaño de las nanoestructuras (longitud y anchura), respectivamente. Además, en la Tabla 7.14 se recogen las características morfológicas derivadas de la cuantificación de las nanoestructuras de CdS de los fotocatalizadores de la serie.

En las imágenes TEM y HRTEM se aprecia que la concentración de Cd²⁺ tiene un importante efecto sobre la cristalinidad y el tamaño de las nanoestructuras de CdS, corroborando lo observado previamente en los análisis XRD (Figura 7.20 y Tabla 7.13). El incremento de la concentración inicial de la sal de Cd se traduce en una mayor proporción de nanobarras/nanoláminas y nanobarras de mayores dimensiones (longitud y anchura) y con una forma más definida. En las imágenes HRTEM de los fotocatalizadores CdS-0.05 y CdS-0.10 (Figura 7.22.b y d) se presentan nanobarras de CdS en las que se distinguen distancias interplanares de 0.336 nm, características del plano cristalográfico (002) de la fase hexagonal del CdS. Esto corrobora que las nanobarras crecen a lo largo del eje *c* y por tanto, en la dirección [001]. En la Figura 7.22.f se muestran las imágenes HRTEM del fotocatalizador CdS-0.20, en donde se distinguen dos espacios interplanares distintos, 0.336 y 0.316 nm, que se asignan respectivamente a los planos cristalográficos (002) y (101) de la fase hexagonal del CdS. Por ello, se determina que aunque el fotocatalizador CdS-0.20 está constituido en su mayoría por nanobarras con crecimiento preferencial en la dirección [001] (interior de la Figura 7.22.f) también se observa un mayor desarrollo en otros planos cristalográficos, principalmente el (101) y el (100). Este hecho se corrobora con el incremento de anchura para dicho fotocatalizador (Tabla 7.14) en comparación con los otros dos fotocatalizadores de la serie, que mantuvieron su anchura media constante. Todos los fotocatalizadores de la serie presentan una relación de aspecto próxima a 7 (Tabla 7.14), lo que indica que el aumento de la concentración de Cd²⁺ afecta por igual al crecimiento de las nanobarras en todas las direcciones.

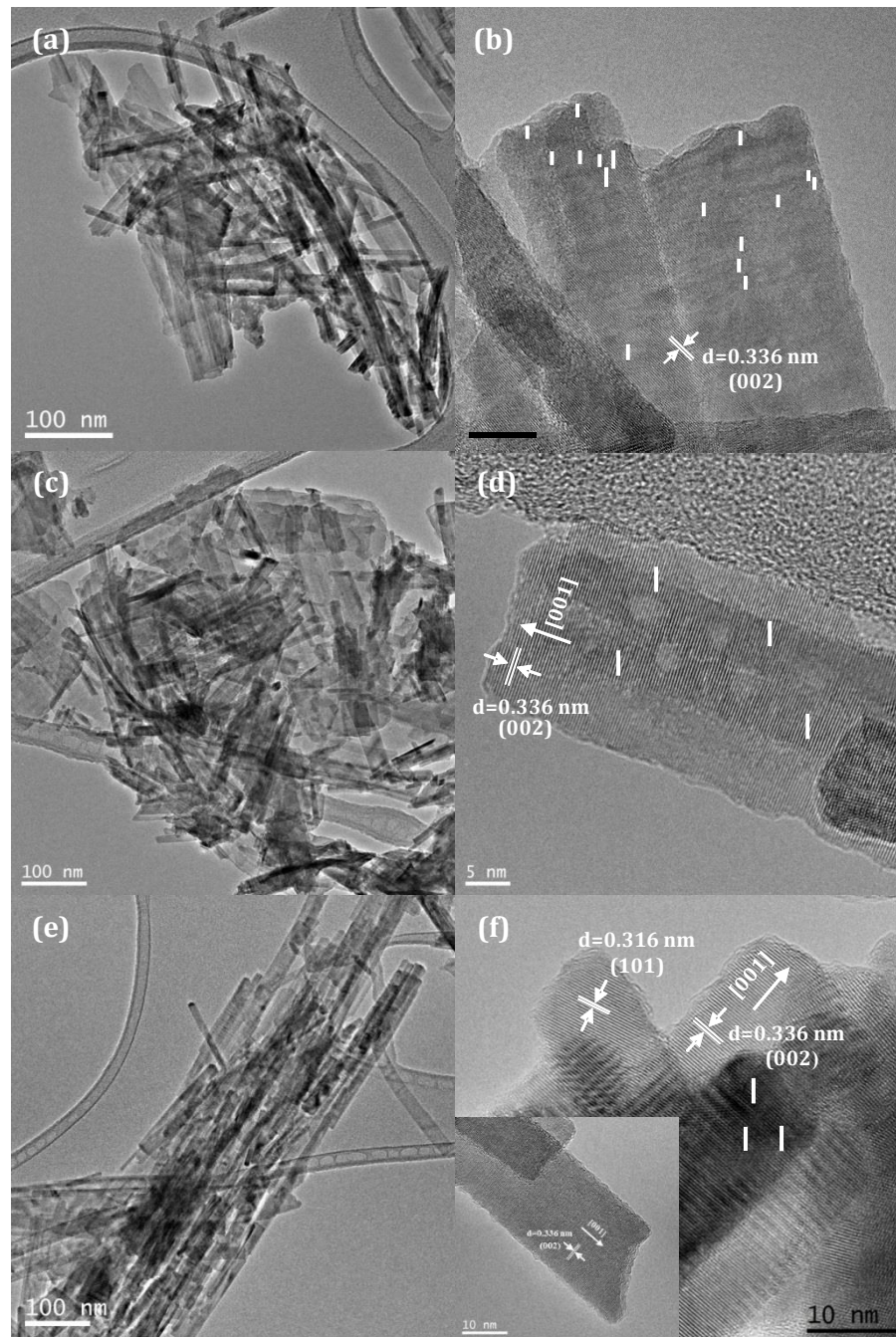


Figura 7.22. Imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} : CdS-0.05 (a y b), CdS-0.10 (c y d) y CdS-0.20 (e y f).

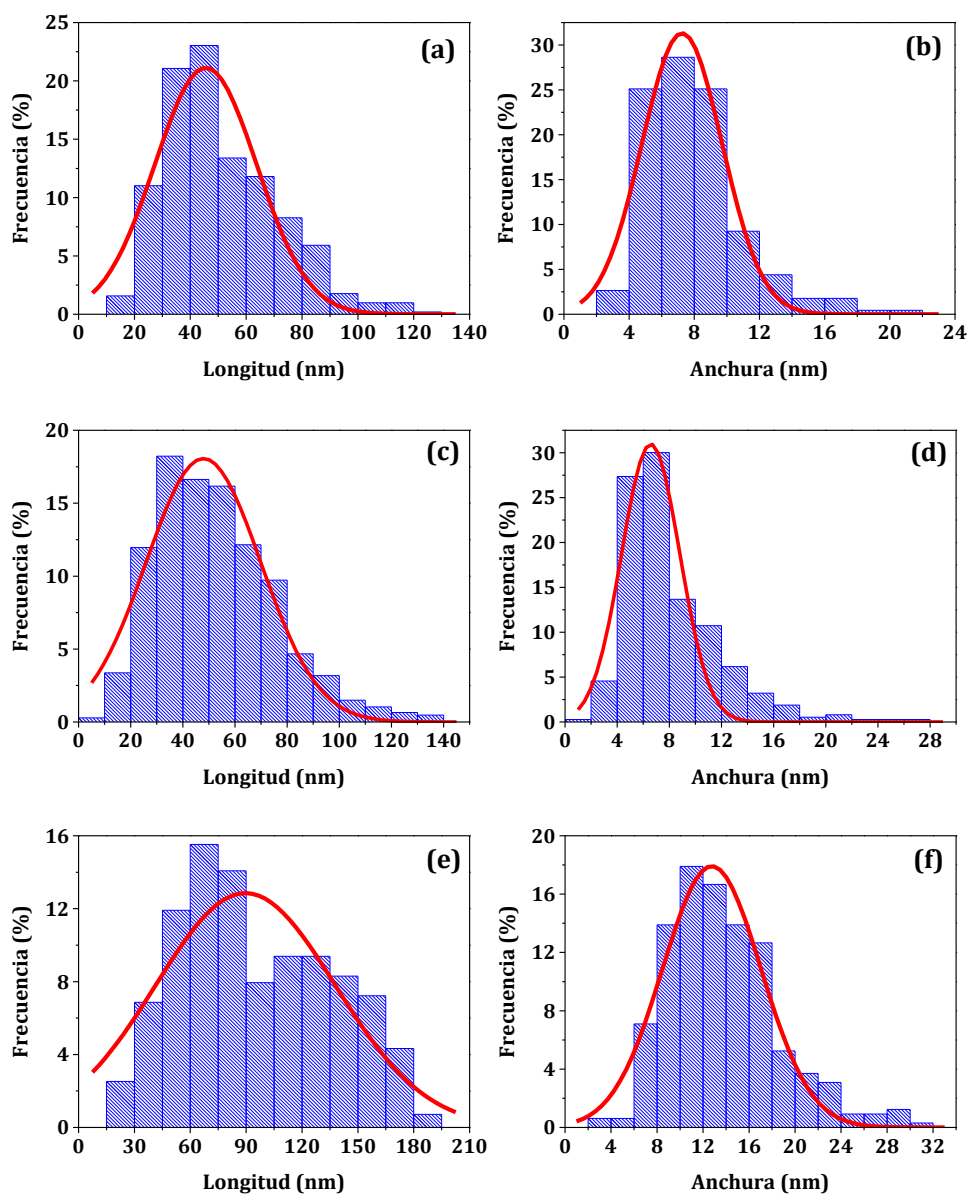


Figura 7.23. Curvas de distribución de la longitud y anchura de las nanobarras detectadas en los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} : CdS-0.05 (a y b), CdS-0.10 (c y d) y CdS-0.20 (e y f).

En las imágenes HRTEM (Figura 7.22.b, d y f), se observa que en todas las muestras de la serie existe un contacto directo entre las nanobarras de CdS con estructuras cristalinas de pequeño tamaño (barras verticales blancas, Figura 7.22) que se encuentran dispuestas a lo largo de las nanobarras. El tamaño de estas pequeñas estructuras cristalinas está comprendido entre 1-3 nm para el catalizador CdS-0.05, 2-4 nm para el CdS-0.10 y 2.5-5 nm para el CdS-0.20.

Tabla 7.14. Características morfológicas determinadas por análisis TEM-HRTEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd²⁺.

	Longitud media (nm)	Anchura media (nm)	Relación de aspecto (Long./Anch.)	Morfología
CdS-0.05	45	6.5	6.9	Nanobarras (+) Nanoláminas (-)
CdS-0.10	45	6.7	6.7	Nanobarras
CdS-0.20	80	12.0	6.7	Nanobarras

El fotocatalizador preparado con la menor concentración de Cd²⁺ (CdS-0.05, Figura 7.22.a y b) presenta una morfología constituida por una mezcla de nanoláminas de tamaño heterogéneo y nanoestructuras 1D con un tamaño medio de 45 nm de longitud, 6.5 nm de anchura y con una relación de aspecto de 6.9, característica de estructuras tipo nanobarra (Tabla 7.14). El fotocatalizador CdS-0.10 (Figura 7.22.c y d) presenta menor cantidad de nanolaminas aunque las nanoestructuras 1D son de tamaño similar (longitud: 45 nm, anchura: 6.7 nm y relación de aspecto: 6.7). El mayor cambio morfológico lo presenta el fotocatalizador CdS-0.20 (Figura 7.22.e y f), que posee una morfología constituida completamente por nanoestructuras 1D de tipo nanobarra con un tamaño medio de 80 nm de longitud y 12.0 nm de anchura, y con una relación de aspecto similar a la del resto de la serie (Tabla 7.14).

Parte de las nanoestructuras de CdS del fotocatalizador CdS-0.20 presentan defectos, tal y como puede verse en la Figura 7.24.a y b. En los fotocatalizadores es importante el estudio de este tipo de defectos aunque existe cierta controversia en su papel como centro de recombinación de cargas o favoreciendo su separación [32, 67, 126, 127]. Los defectos bidimensionales son defectos asociados a la estructura y organización de los planos reticulares y suelen ocurrir durante la formación de semiconductores con morfologías 1D. Principalmente están constituidos por las dislocaciones, los defectos de apilamiento (*stacking faults*), los planos de simetría (*twins*) y los defectos de deslizamiento. A la vista de las imágenes HRTEM de la Figura 7.24, las nanoestructuras del fotocatalizador CdS-0.20 presentan defectos de apilamiento, formados como consecuencia de cambios en la secuencia de los planos atómicos en las nanoestructuras 1D. Para la fase hexagonal del CdS, existen tres posibles tipos de defectos de apilamiento: I1, I2 y E, originados por la extracción de una capa, dos capas y la inserción de una capa, respectivamente [9, 128-130]. Las nanoestructuras de CdS del fotocatalizador CdS-0.20 presentan una secuencia de apilamiento paralela al plano (001) del tipo ABABAB. En determinadas áreas locales es posible apreciar unas nuevas secuencias que se identifican como ...ABABACABAB... y ...ABABABCABAB... sugiriendo la existencia de defectos de apilamiento del tipo I1 e I2 respectivamente, como se muestra en la Figura 7.24.c. La secuencia de apilamiento ABABAB cambia a ABCABC en algunas zonas locales como muestra la Figura 7.24.d, correspondientes a la formación de la estructura blenda de zinc (BZ, fase cúbica) en la matriz wurtzita (W, fase hexagonal) [128].

Tabla 7.15. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd 3d_{5/2}, S 2p, N 1s y O 1s correspondientes a los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd²⁺.

	Cd 3d_{5/2} (eV)	S 2p_{3/2} (eV)	N 1s (eV)	O 1s (eV)
CdS-0.05	405.2	161.4	399.8	531.6
CdS-0.10	405.0	161.4	399.9	531.6
CdS-0.20	405.2	161.5	399.8	531.6

En la Figura 7.25 se recogen los espectros XPS del nivel Cd 3d de los fotocatalizadores de la serie. Todos los espectros presentan la componente Cd 3d_{5/2} (405.0–405.2 eV) y Cd 3d_{3/2} (411.8–412.0 eV) con un desdoblamiento espín-órbita en torno a los 6.8 eV, correspondientes a iones Cd²⁺ en CdS [47-50]. El nivel S 2p de todos los fotocatalizadores exhibe un pico simétrico con energía de ligadura comprendida entre los 161.4–161.5 eV, indicando la presencia de especies de S²⁻ en la superficie de las nanoestructuras de CdS [52]. El nivel N 1s de todas las muestras presenta una componente principal a 399.8 eV correspondiente a grupos C-NH₂ [53], asociados a la existencia de restos de EDA adsorbidos en superficie. El espectro XPS del nivel O 1s de todos los fotocatalizadores también presenta una componente a 531.6 eV, indicativa de la presencia superficial de hidroxilos, hydroxycarbonatos o carbonatos adsorbidos [53].

En la Tabla 7.16 se muestran las concentraciones superficiales de Cd, S, N y O de los fotocatalizadores, calculadas a partir de las intensidades de las señales Cd 3d_{5/2}, S 2p_{3/2}, N 1s y O 1s normalizadas con los factores de sensibilidad [54]. Todos los fotocatalizadores presentan una relación atómica superficial Cd/S próxima entre sí y superior al valor nominal, consecuencia de un empobrecimiento de S²⁻ a nivel superficial. Se observa una reducción del empobrecimiento superficial de S²⁻ con el aumento de la concentración de Cd²⁺ en la síntesis.

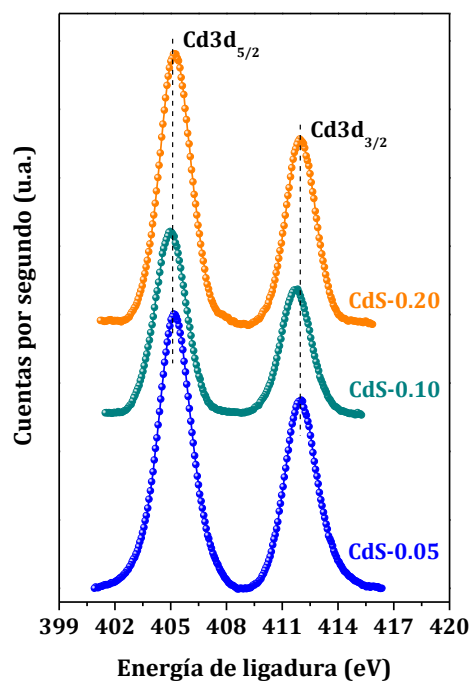


Figura 7.25. Espectros XPS de alta resolución del nivel Cd 3d de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd²⁺.

Tabla 7.16. Composición superficial (porcentajes atómicos) y relaciones superficiales de las especies identificadas por XPS en los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd²⁺.

	Cd (%)	S (%)	N (%)	O (%)	Cd/S	Cd/(S+O)
CdS-0.05	45.5	33.1	10.9	10.5	1.37	1.04
CdS-0.10	45.4	38.2	8.1	8.3	1.19	0.99
CdS-0.20	51.9	42.5	0.4	5.2	1.22	1.09

La composición superficial de los fotocatalizadores de la serie (Tabla 7.16) también muestra que el contenido de nitrógeno y oxígeno en superficie de los

fotocatalizadores se reduce con el incremento de la concentración inicial de la sal de Cd. Destaca la importante reducción de la concentración superficial de nitrógeno (de 8.1 % a 0.4 %) como resultado de incrementar la concentración inicial de Cd²⁺ de 0.10 a 0.20 M. Esta reducción es indicativa de una menor cantidad de EDA anclada en la superficie de las nanobarras de CdS. Todos los fotocatalizadores de la serie presentan una concentración de oxígeno que desciende con el aumento de la concentración de Cd²⁺. En general, la presencia de oxígeno superficial en este tipo de muestras se debe a la hidroxilación/carbonatación de la superficie por reacción con el H₂O y CO₂ atmosférico [55]. La menor adsorción de moléculas de EDA y oxígeno en la superficie del CdS al aumentar la concentración de Cd²⁺ podría estar relacionada con la menor superficie desarrollada por las nanoestructuras de CdS que puede prevenir el contacto con la EDA y las especies oxigenadas del aire.

7.3.2.1.7. Espectroscopia Raman

En la Figura 7.26 se recogen los espectros obtenidos por espectroscopia Raman a temperatura ambiente bajo excitación de laser verde ($\lambda = 532$ nm) de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd²⁺. Los espectros Raman de los fotocatalizadores presentan dos bandas a 305 y 606 cm⁻¹, correspondientes a los modos ópticos longitudinales de primer (1LO) y segundo orden (2LO) del CdS hexagonal respectivamente, que están polarizados en la cara x-z y fuertemente acoplados al excitón a lo largo del eje c [9, 36-40, 131, 132].

En la Tabla 7.17 se recoge la relación de intensidades del fonón armónico y el fonón fundamental (I_{2LO}/I_{1LO}) para los fotocatalizadores de la serie. Mediante dicha relación de intensidades es posible determinar la fuerza de acoplamiento excitón-fonón en los fotocatalizadores de CdS [44]. Todos los fotocatalizadores presentan una relación de intensidades I_{2LO}/I_{1LO} inferior a la unidad y por lo tanto, una fuerza de acoplamiento excitón-fonón débil. Sin embargo, la relación de intensidades I_{2LO}/I_{1LO} aumenta al incrementar la concentración Cd²⁺, lo que implica un fortalecimiento del acoplamiento excitón-fotón [9]. Dicho fortalecimiento se asocia, tal y como se ha discutido en secciones anteriores de la Memoria, a un aumento en la concentración de

las nanoestructuras 1D, ya que éstas muestran un mayor efecto de confinamiento de fonones que las nanoestructuras 2D [46].

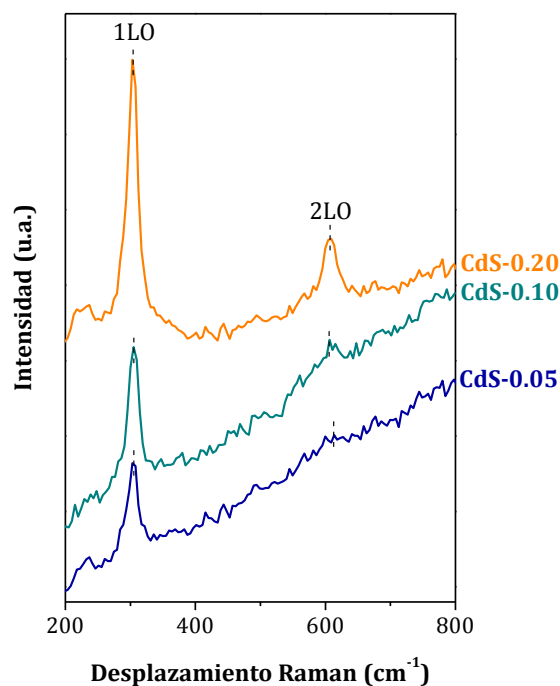


Figura 7.26. Espectros Raman de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} .

Tabla 7.17. Relaciones de intensidades del fonón armónico y el fonón fundamental (I_{2LO}/I_{1LO}) determinadas a partir del análisis Raman de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} .

	I_{2LO}/I_{1LO}
CdS-0.05	0.14
CdS-0.10	0.28
CdS-0.20	0.33

7.3.2.1.8. Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 7.27 se representan los espectros UV-vis (F(R)) de los fotocatalizadores preparados con diferente concentración de Cd^{2+} .

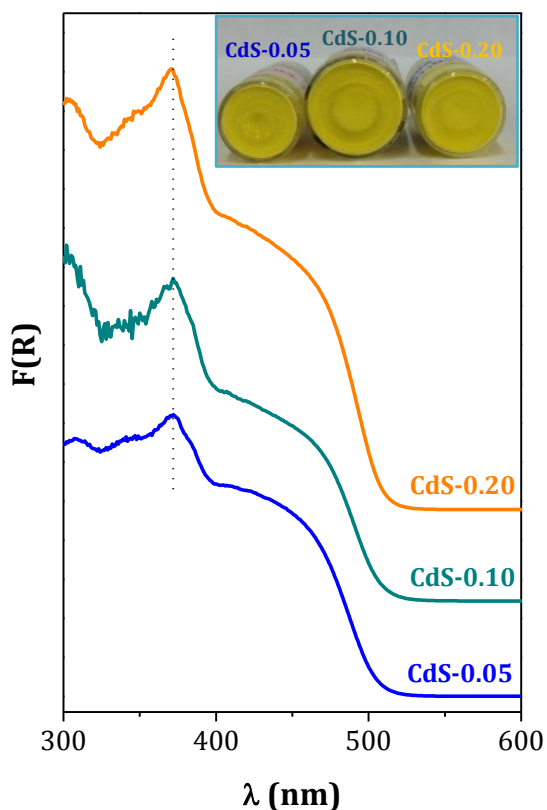


Figura 7.27. Espectros UV-vis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} . Interior: fotografías de la coloración de los fotocatalizadores de CdS preparados.

Todos los fotocatalizadores de la serie presentan bordes de absorción intensos, similares entre sí y que se desplazan ligeramente a mayores longitudes de onda cuando la concentración de Cd^{2+} empleada en la síntesis aumenta. El ligero desplazamiento hacia el azul del borde de absorción con el incremento de la concentración de Cd^{2+} , puede atribuirse a la eliminación de niveles de energía

sumideros, especialmente los debidos a defectos estructurales e impurezas superficiales, asociados al aumento de la cristalinidad de los fotocatalizadores [59].

El fotocatalizador preparado con la mayor concentración de Cd^{2+} , CdS-0.20, presenta un borde de absorción muy definido, con una fuerte pendiente y desplazado a mayores longitudes de onda, en concordancia con la formación de nanobarras de CdS de elevada cristalinidad y tamaño, tal y como se determinó por XRD y TEM (Figuras 7.20 y 7.22). Además, el fotocatalizador presenta una capacidad de absorción a longitudes inferiores a los 500 nm ligeramente superior a la observada para el resto de los fotocatalizadores de la serie, posiblemente como consecuencia de las variaciones en el tamaño de partícula de los fotocatalizadores.

Los espectros UV-vis de todos los fotocatalizadores de la serie (Figura 7.27) presentan un pico de absorción directa bien definido a una longitud de onda de 370 nm debido a un excitón, derivado de la presencia de nanoestructuras cristalinas con un fuerte confinamiento cuántico (CdS-SQE) con radio inferior al radio de Bohr del excitón del CdS (2.5 nm) [60]. Empleando la fórmula de Brus para la posición de absorción del pico excitónico [61] es posible calcular el radio de estas nanoestructuras de CdS, cuyo valor es de 2.2 nm. La intensidad del pico de absorción asociado a las nanoestructuras CdS-SQE (Figura 7.27) aumenta con el incremento de la concentración de Cd^{2+} usada en la síntesis de los fotocatalizadores de la serie.

En la Figura 7.28 se recogen las representaciones de Tauc considerando la transición directa de la fase hexagonal del CdS para el cálculo de las energías de banda prohibida (*band gap*) de los fotocatalizadores de la serie. Todos los fotocatalizadores presentan un *band gap* (Tabla 7.18) ligeramente superior al reportado para el CdS cristalino (2.40 eV), indicando un efecto de confinamiento débil asociado a nanoestructuras de tamaño de partícula ligeramente superior al radio de Bohr [62, 63] Se observa una ligera reducción del *band gap* de los fotocatalizadores al incrementar la concentración de Cd^{2+} empleada en la síntesis, en concordancia con lo reportado en bibliografía [9, 133].

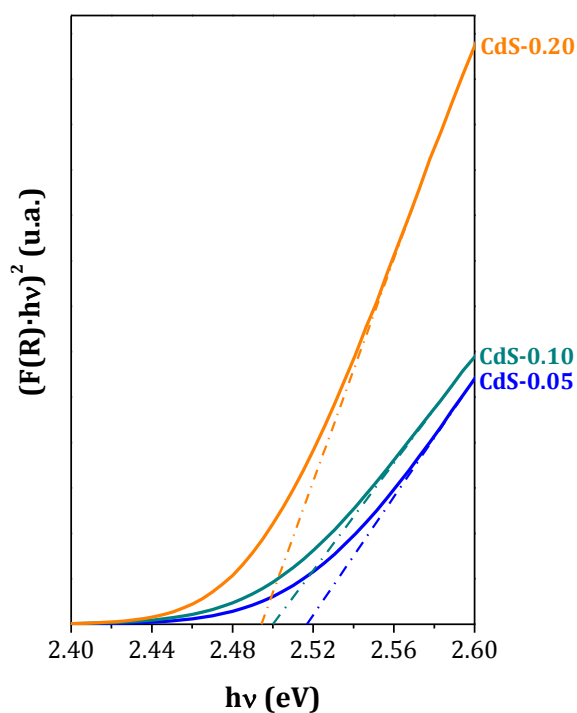


Figura 7.28. Representación de Tauc para la determinación del *band gap* de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} .

Tabla 7.18. Energías de banda prohibida (*band gap*) determinadas por análisis UV-vis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} .

	<i>Band gap</i> (eV)
CdS-0.05	2.52
CdS-0.10	2.50
CdS-0.20	2.49

7.3.2.1.9. Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

En la Figura 7.29 se muestran los espectros de fotoluminiscencia (PL) de los fotocatalizadores de la serie, obtenidos empleando una longitud de onda de excitación de 532 nm (laser verde).

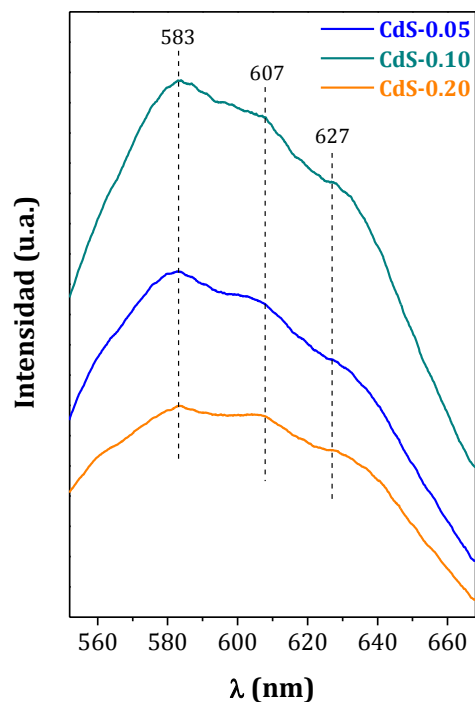


Figura 7.29. Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} ($\lambda_{\text{excitación}} = 532 \text{ nm}$, laser verde).

Los espectros de PL de todos los fotocatalizadores exhiben una banda de absorción amplia y similar, caracterizada por la presencia de tres picos de emisión a 583, 607 y 627 nm. Atendiendo a estudios previos sobre el comportamiento fotoluminiscente de las nanoestructuras de CdS [64-69], el tipo de emisión entre 530–680 nm es indicativa de defectos tales como las vacantes de S (V_S) o Cd (V_{Cd}) y/o valencias insatisfechas de átomos de S que se encuentran inmovilizados [67, 72, 73]. El pico ubicado a 583 nm se atribuye a vacantes de S (V_S) o Cd (V_{Cd}) en las nanoestructuras de CdS [74]. Teniendo en cuenta que la relación atómica superficial XPS Cd/S de todos los fotocatalizadores de la serie (Tabla 7.16) muestra un exceso de

Cd superficial, se puede determinar que este primer pico de emisión se debe a V_s . En lo que respecta a la composición superficial de los fotocatalizadores, existen pequeñas diferencias entre las muestras de la serie (Tabla 7.11 y 7.16), de tal forma que la intensidad de emisión PL a 583 nm no está relacionada con este hecho. La variación en el área superficial de las muestras podría explicar la variación de intensidad observada [67], pero el área superficial de los fotocatalizadores disminuye a medida que aumenta la concentración de Cd²⁺ usada en la preparación (Tabla 7.12). De acuerdo a estos datos, el fotocatalizador CdS-0.05 debería presentar el mayor número de V_s , sin embargo, es el fotocatalizador CdS-0.10 el que exhibe la mayor intensidad de emisión. Esta discrepancia indica que en el número de V_s relacionadas con el pico PL a 583 nm participan vacantes superficiales y vacantes en el seno de las nanopartículas de CdS. El segundo pico de emisión a 607 nm es característico de defectos profundos o trampas [75-77], consecuencia de la recombinación de un electrón atrapado en una V_s con un hueco en la banda de valencia del CdS [64, 65, 67]. El tercer pico de emisión de PL a 627 nm se atribuye a defectos en la región intergranular de las nanoestructuras de CdS [77, 78]. De la intensidad relativa de los picos de emisión se deriva que las vacantes de S son los defectos que predominan en la superficie de todos los fotocatalizadores de la serie.

Usualmente, las diferencias de intensidad de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores de CdS (Figura 7.29) se pueden relacionar con el grado de cristalinidad de sus nanoestructuras (Figura 7.20). En general, las nanoestructuras de CdS con un mayor grado de cristalinidad presentan una menor concentración de defectos superficiales que puedan actuar como centros de recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados [32, 67]. Por ello, el fotocatalizador CdS-0.20, como consecuencia de su mayor cristalinidad presenta la menor intensidad de emisión de PL, lo que se asocia a una menor velocidad de los procesos de recombinación. También, de acuerdo a lo propuesto por He et al. [126], los defectos de apilamiento determinados por análisis HRTEM para el fotocatalizador CdS-0.20 (Figura 7.24), podrían promover la efectiva separación de los pares electrón/hueco debido a la hibridación de su BC y BV, resultando en una reducción de los procesos de recombinación, que se refleja en la menor intensidad del pico de emisión a 607 nm asociado a este tipo de procesos.

7.3.2.2. Actividad fotocatalítica

En la Figura 7.30 se presentan los resultados de las medidas de actividad fotocatalítica de producción de H₂ bajo irradiación de luz visible de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd²⁺.

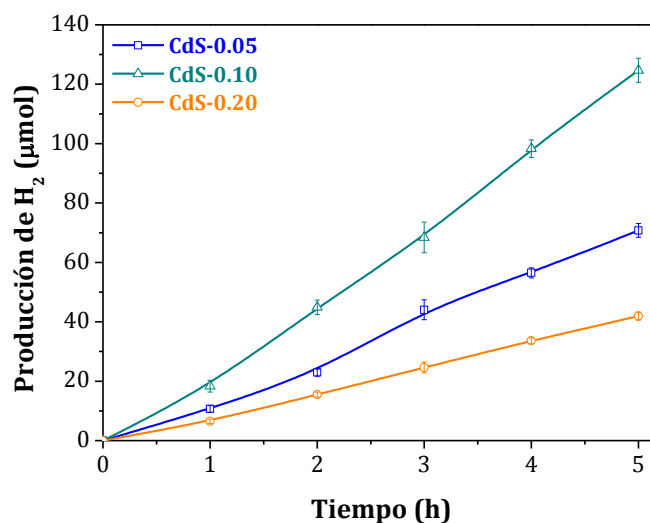


Figura 7.30. Evolución de la producción de hidrógeno sobre los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd²⁺ (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na₂S/0.02 M Na₂SO₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones).

Se observan diferencias en la actividad fotocatalítica de producción de H₂ de los distintos fotocatalizadores de la serie. El fotocatalizador más activo es el preparado con la concentración intermedia de Cd²⁺ (CdS-0.10, 124.69 µmoles de H₂ tras 5 h de reacción), seguido del fotocatalizador CdS-0.05 (70.78 µmoles de H₂ tras 5 h de reacción), y en último lugar, el fotocatalizador CdS-0.20 (41.92 µmoles de H₂ tras 5 h de reacción). A la vista de estos resultados, se determina que las diferentes características de las nanoestructuras de CdS derivadas de la diferente concentración inicial de Cd²⁺ empleada en la síntesis afectan de forma notable en su fotoactividad para la producción de H₂.

7.3.3. Discusión

7.3.3.1. Efecto de la concentración de Cd²⁺ en la estructura y morfología del CdS

La morfología y las características superficiales de las nanoestructuras de CdS están determinadas por las condiciones solvotérmicas empleadas en su preparación [134]. Los cambios en las nanoestructuras 2D y 1D, y su evolución como consecuencia del incremento de la concentración inicial de Cd²⁺ se identificaron mediante XRD (Figura 7.20), FE-SEM (Figura 7.21) y TEM-HRTEM (Figura 7.22). Los análisis XRD de los fotocatalizadores confirmaron un aumento de cristalinidad como consecuencia del incremento de la concentración de Cd²⁺ en la disolución de partida. Los resultados obtenidos mediante el análisis FE-SEM y TEM-HRTEM muestran que la formación y crecimiento de las nanoestructuras 1D de CdS aumentan con el incremento de la concentración de Cd²⁺ (Figuras 7.21 y 7.22), pasando de tener una morfología principal de nanoláminas para el fotocatalizador preparado con la menor concentración de Cd²⁺ (CdS-0.05) a tener una morfología de nanobarras para el fotocatalizador preparado con la mayor concentración de Cd²⁺ (CdS-0.20).

La morfología de las nanoestructuras de CdS está controlada por las velocidades de las etapas de nucleación y crecimiento cristalino. La concentración de Cd²⁺ es un parámetro de gran influencia en las velocidades de nucleación y crecimiento de los nanocristales de CdS [92, 135]. Estudios previos determinaron que durante la etapa de nucleación, la concentración de unidades básicas iniciales de CdS, tras la descomposición del complejo [Cd(EDA)₂]²⁺, es determinante en la morfología de las nanoestructuras de CdS obtenidas [30, 136, 137]. De acuerdo a lo reportado por Wang et al. [10], el aumento de la concentración de Cd²⁺ proporciona una etapa de nucleación más rápida y uniforme, y en consecuencia, una mayor cantidad de núcleos de CdS. La velocidad de crecimiento de los nanocristales de CdS en cada una de las direcciones es dependiente de la concentración de unidades básicas de CdS en la disolución. Una baja concentración de núcleos de CdS implica una mayor cantidad de ligandos quelantes de EDA contenidos en cada uno de los núcleos de CdS [92]. Esto conlleva un menor desarrollo de las nanoestructuras con orientación preferencial, favoreciendo la presencia de nanoestructuras 2D (nanoláminas), que son las

estructuras precursoras de las nanobarras de CdS de acuerdo al mecanismo de formación de nanobarras por plegado-enrollado y ruptura de las nanoláminas (*rolling mechanism*) [29-31, 105, 107]. A pesar de la rápida etapa de nucleación de las entidades de CdS asociada a una elevada concentración de Cd^{2+} , el incremento de la concentración de unidades básicas de CdS registrado en la etapa de crecimiento favorece el desarrollo de nanoestructuras 1D más cristalinas, definidas y de mayor longitud y anchura. [135].

7.3.3.2. *Relación entre la estructura y fotoactividad del CdS preparado con diferente concentración de Cd^{2+}*

La caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} ha revelado cambios en la morfología, estructura y composición de las nanoestructuras de CdS obtenidas. Como se ha comentado en anteriores capítulos de la Memoria, estos cambios afectan a la absorción de fotones y la generación, separación, migración y transferencia de los portadores de carga fotogenerados (e^-/h^+) y, en consecuencia al comportamiento fotocatalítico de los fotocatalizadores de la serie (Figura 7.31) [108-111].

Para justificar las diferencias de fotoactividad de producción de H_2 de los fotocatalizadores de esta serie, es importante estudiar la absorción de los fotones y la fotogeneración de los portadores de carga (e^-/h^+). Esta primera etapa fotocatalítica depende de las propiedades fotofísicas (*band gap* y capacidad de absorción), las propiedades texturales y la composición de los fotocatalizadores. Con respecto a las características fotofísicas, los espectros UV-vis (Figura 7.27) mostraron que la forma, posición e intensidad de los bordes de absorción son similares en el caso de los fotocatalizadores preparados con las concentraciones de Cd^{2+} más bajas (CdS-0.05 y CdS-0.10), mientras que el fotocatalizador preparado con la mayor concentración de Cd^{2+} (CdS-0.20), exhibe un borde de absorción muy definido, con una fuerte pendiente y desplazado a mayores longitudes de onda, así como una capacidad de absorción a longitudes inferiores a los 500 nm ligeramente superior a la observada para el resto de los fotocatalizadores de la serie. Esta diferencia en el borde de absorción se asocia a la mayor cristalinidad en la formación de nanobarras de CdS, observada al

incrementar la concentración de la sal de Cd. Por otro lado, los valores de *band gap* (Tabla 7.18) presentan una ligera reducción al incrementar la concentración de partida de Cd^{2+} , como consecuencia del aumento en el tamaño cristalino (Tabla 7.13) dada la similar composición y estructura de los fotocatalizadores. Al comparar la producción fotocatalítica de H_2 de los fotocatalizadores de la serie (Figura 7.31) con las correspondientes propiedades fotofísicas (Figura 7.27 y Tabla 7.18) se determina que no existe una relación paralela en la comparación. Esta falta de relación indica que son otras características distintas de las propiedades fotofísicas las causantes de las diferencias de fotoactividad observadas entre los fotocatalizadores de la serie.

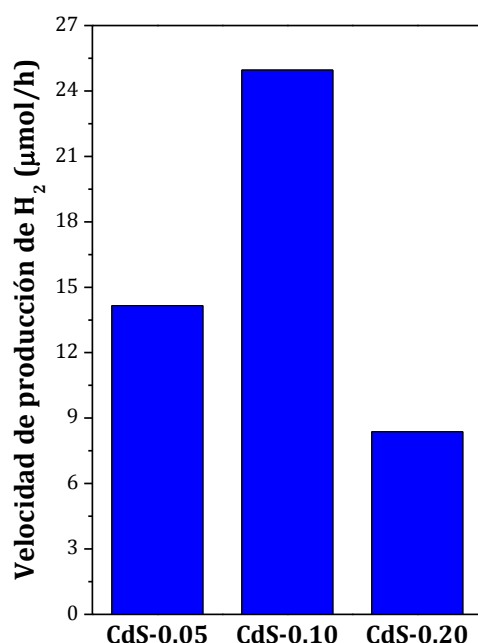


Figura 7.31. Velocidad de producción de hidrógeno de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na_2S /0.02 M Na_2SO_3 como agentes de sacrificio donadores de electrones).

Las propiedades texturales del fotocatalizador también están íntimamente relacionadas con la etapa de absorción de fotones y fotogeneración de los pares e^-/h^+ , puesto que un área superficial específica elevada implica una mayor capacidad de absorción de fotones y un mayor número de centros superficiales disponibles para la

reacción. En la Figura 7.32 se representa la producción de H₂ normalizada por área superficial de los fotocatalizadores preparados con distinta concentración de Cd²⁺.

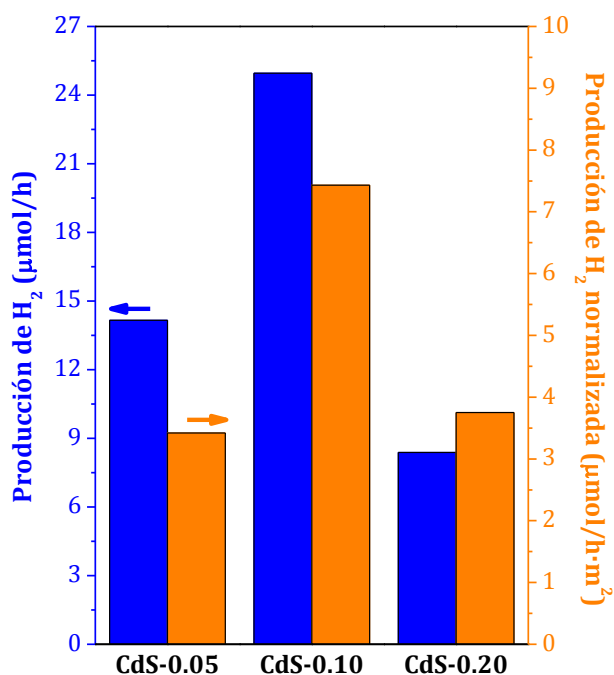


Figura 7.32. Velocidad de producción de hidrógeno normalizada por el área superficial de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd²⁺ (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na₂S/0.02 M Na₂SO₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones).

Como puede observarse en la Figura 7.32, los fotocatalizadores preparados con la menor y mayor concentración de Cd²⁺, CdS-0.05 y CdS-0.20 respectivamente, exhiben similar producción de H₂ normalizada por el área superficial, indicando que la fotoactividad de estos fotocatalizadores esta principalmente relacionada con los cambios en su área superficial más que con los cambios en otras de sus propiedades como la cristalinidad o el tamaño de sus nanoestructuras. El fotocatalizador CdS-0.20 presenta un aumento de la cristalinidad y tamaño de las nanoestructuras de CdS (Figuras 7.20-7.22 y Tabla 7.13), y en consecuencia una reducción del número de defectos superficiales asociados a la recombinación de los portadores de carga (Figura 7.29). Asociada a estas mejoras, cabría esperar una mejora de fotoactividad para dicha

muestra. Sin embargo, estas mejoras son compensadas por la disminución de su área superficial, que cae hasta 42.7 m²/g-(Tabla 7.12), lo que justifica la similar producción de H₂ normalizada por área superficial obtenida para los fotocatalizadores preparados con la mayor y menor concentración de Cd²⁺. En el caso del fotocatalizador preparado con la concentración de Cd²⁺ intermedia, CdS-0.10, se observa un notable aumento de la producción de H₂ normalizada por el área superficial en comparación con los otros fotocatalizadores de la serie. Esto indica que para este fotocatalizador existen otras causas que afectan de forma sustancial a su fotoactividad.

La separación y el transporte de los portadores de carga fotogenerados (e⁻/h⁺) están determinados por el tamaño de cristal, la estructura cristalina, la morfología, el tipo y número de defectos estructurales y las propiedades superficiales de los fotocatalizadores. Como regla general, una elevada cristalinidad, un pequeño tamaño de partícula y una baja concentración de defectos superficiales favorecen la fotoactividad de los fotocatalizadores de CdS [1, 30, 109, 112]. En lo que respecta a la estructura cristalina de los fotocatalizadores de la serie, todos ellos presentaron la fase hexagonal del CdS (Figura 7.20) y una orientación preferencial de crecimiento en la dirección [001]. El incremento de la concentración de Cd²⁺ afecta a la evolución de la cristalinidad y tamaño de las nanoestructuras de CdS (Tabla 7.13). El análisis TEM de los fotocatalizadores de la serie corrobora que la concentración inicial de Cd²⁺ en el medio de reacción tiene influencia sobre la cristalinidad y el tamaño de las nanoestructuras de CdS (Figuras 7.22 y 7.23, Tabla 7.14). Se aprecia una evolución morfológica desde nanoestructuras 2D tipo nanoláminas (CdS-0.05) hacia nanoestructuras 1D tipo nanobarras (CdS-0.20) [29, 107, 114]. Un incremento de la concentración inicial de Cd²⁺ se traduce en una mayor proporción nanobarras/nanoláminas y nanobarras de forma más definida y mayores dimensiones (longitud y anchura). Las nanoestructuras 1D observadas presentan dimensiones próximas al radio de Bohr del excitón del CdS (2.5 nm), presentando por tanto en las reacciones fotocatalíticas, las ventajas asociadas a la deslocalización de los pares e⁻/h⁺ a lo largo de la longitud de la nanoestructura [121, 122].

Los defectos superficiales y la relación Cd/S son propiedades de los fotocatalizadores que influyen en la etapa de separación y transporte de los

portadores de carga fotogenerados. Todos los fotocatalizadores de la serie presentan una relación Cd/S superficial similar (Tablas 7.11 y 7.16), lo que permite descartar esta propiedad como causa de las diferencias de actividad fotocatalítica observadas. Los espectros de PL de los fotocatalizadores de la serie (Figura 7.29) permitieron determinar que la concentración inicial de Cd^{2+} influye en el tipo y concentración de defectos presentes en las nanoestructuras de CdS. Por lo general, los defectos actúan como centros de recombinación de los pares electrón/hueco, y normalmente, su presencia se reduce de forma importante en nanoestructuras de elevada cristalinidad y pequeño tamaño de cristal, tal y como corrobora el espectro de emisión PL del fotocatalizador preparado con la mayor concentración de Cd^{2+} (CdS-0.20, Figura 7.29). En este fotocatalizador, se observan defectos de apilamiento (Figura 7.24) como consecuencia de las diferentes estructuras de bandas de la fase hexagonal y la fase cúbica que posibilitan la formación de una estructura de bandas en forma de terraza, que facilita la separación de las cargas fotogeneradas, resultando en una reducción de los procesos de recombinación [138, 139].

Atendiendo a las propiedades implicadas en la etapa fotocatalítica de separación y transporte de los pares e^-/h^+ (grado de cristalinidad, tamaño de cristalita, morfología y dimensiones de las nanoestructuras, defectos y composición superficial) los fotocatalizadores de CdS preparados con distinta concentración inicial de Cd^{2+} se ordenan según la secuencia: CdS-0.20 > CdS-0.10 > CdS-0.05. Si se compara dicha secuencia con la correspondiente a la producción de H_2 de los fotocatalizadores de la serie: CdS-0.10 \gg CdS-0.05 > CdS-0.20, se observa que no existe una correlación directa entre las propiedades de la etapa fotocatalítica de separación y transporte de los pares e^-/h^+ y la fotoactividad de los fotocatalizadores de la serie.

Las diferencias de fotoactividad entre los fotocatalizadores de la serie pueden estar relacionadas con la presencia de pequeñas nanoestructuras cristalinas de CdS con un fuerte efecto de confinamiento cuántico (CdS-SQE) observadas a partir de los análisis UV-vis de los fotocatalizadores de la serie (pico excitónico a $\lambda = 370$ nm en la Figura 7.27). La intensidad del pico excitónico asociado a estas nanoestructuras CdS-SQE aumenta con el incremento de la concentración de Cd^{2+} usado en la síntesis de los fotocatalizadores. Los análisis HRTEM corroboraron la existencia de estas

nanoestructuras CdS-SQE, observándose en las imágenes HRTEM de todos los fotocatalizadores (Figura 7.22) el contacto directo entre nanobarras de CdS y pequeñas redes cristalinas dispuestas a lo largo de las nanobarras. El tamaño de estos nanocristales CdS-SQE en contacto con las nanobarras de CdS depende directamente de la concentración de Cd²⁺ empleada en la síntesis. Como se ha indicado en capítulos anteriores de la Memoria, diversos fotocatalizadores han mejorado su actividad fotocatalítica mediante su combinación con este tipo de nanoestructuras CdS-SQE [116, 117, 119, 140], ya que facilitan la separación de cargas disminuyendo la recombinación de los pares e⁻/h⁺ fotogenerados.

Las nanoestructuras 1D tipo nanobarra que poseen una anchura próxima al radio de Bohr del excitón del CdS, tal y como ocurre en los fotocatalizadores CdS-0.20 y CdS-0.10 (Tabla 7.14), tienen la habilidad de deslocalizar los portadores de carga e⁻/h⁺ fotogenerados a lo largo de la longitud de la nanoestructura confinándolos en la dirección radial disminuyendo de esta forma su recombinación y facilitando así una más eficiente separación de las cargas en comparación con otro tipo de nanoestructuras. Teniendo en cuenta que en el fotocatalizador CdS-0.05 la morfología predominante son las nanoláminas (Tabla 7.14 y Figuras 7.21 y 7.22), la menor actividad fotocatalítica de producción de H₂ alcanzada sobre esta muestra puede estar relacionada con la menor integración de los nanocristales CdS-SQE con nanobarras observada en esta muestra. Sin embargo, esta hipótesis no explica la fotoactividad del fotocatalizador CdS-0.20, que a pesar de exhibir la mayor densidad de nanopartículas CdS-SQE y una morfología constituida por nanoestructuras 1D tipo nanobarra presenta baja fotoactividad relativa. Esta baja fotoactividad puede ser consecuencia, principalmente, de que las mejoras en fotoactividad asociadas a la combinación de nanopartículas CdS-SQE/nanobarras junto con su mayor cristalinidad, menor número de defectos superficiales y defectos de apilamiento, son compensadas por la importante disminución de área superficial que sufre dicho fotocatalizador (Tabla 7.12). El fotocatalizador CdS-0.20 muestra una concentración de nitrógeno superficial muy inferior a la reportada por el resto de los fotocatalizadores de la serie (Tabla 7.16), indicando una menor concentración de EDA en la superficie de sus nanoestructuras, que como se estudió en el anterior Capítulo 4, puede justificar su baja fotoactividad. Al presentar la superficie del fotocatalizador una menor

concentración de EDA adsorbida, la forma de adsorción de las especies reactivas H^+ y S_2/SO_3^{2-} a la superficie de las nanoestructuras de CdS puede verse afectada, y por tanto, influir en la velocidad de fotoproducción de H_2 de la muestra.

Por todo lo anterior, la mejor fotoactividad correspondiente al fotocatalizador CdS-0.10, se debe a un balance entre sus propiedades estructurales, texturales y morfológicas, y a la coexistencia de nanoestructuras CdS-SQE y nanobarras de CdS.

7.4. Conclusiones

En este Capítulo se ha estudiado la influencia de la naturaleza de la fuente de S y la concentración de Cd^{2+} sobre las características estructurales, morfológicas, texturales y fotoópticas, así como en la fotoactividad de producción de H_2 , de fotocatalizadores de CdS preparados mediante síntesis solvotérmica empleando etilendiamina como disolvente. De los resultados obtenidos y discusión de los mismos se han extraído las siguientes conclusiones.

Efecto de la fuente de S sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS

1. La fuente de S empleada en la síntesis solvotérmica tiene un papel importante en la cristalinidad, el área superficial, la morfología y el tamaño de las nanoestructuras de CdS.
2. Independientemente de la fuente de S, todos los fotocatalizadores presentan la fase hexagonal del CdS con una orientación preferencial en la dirección [001].
3. El CdS preparado con tiourea exhibe una morfología constituida principalmente por nanobarras y pequeñas nanoláminas. Además, presenta pequeñas nanoestructuras cristalinas con confinamiento cuántico (CdS-SQE) en contacto directo con las nanobarras de CdS.

4. El CdS preparado con L-cisteína presenta nanobarras con una menor relación de aspecto, mientras que el uso de azufre elemental favorece la formación de nanobarras más cristalinas, definidas, desarrolladas y de menor área superficial.
5. Los cambios en la estructura, morfología y relación de aspecto de las nanoestructuras de CdS preparadas con distinta fuente de S son derivados de las diferentes velocidades de liberación del anión S²⁻ que determinan las etapas de nucleación y crecimiento cristalino del CdS.
6. La mayor velocidad de liberación de S²⁻ de la tiourea y la L-cisteína implica una mayor velocidad de nucleación cristalina y una elevada densidad de núcleos cristalinos, reduciéndose la concentración de unidades básicas de CdS disponibles para el crecimiento preferencial de las nanoestructuras, obteniéndose nanoestructuras 1D de pequeñas dimensiones.
7. La baja velocidad de liberación de los iones S²⁻ en el caso del azufre elemental y la elevada estabilidad del complejo Cd-EDA favorece el crecimiento orientado de las nanoestructuras 1D de CdS.
8. El fotocatalizador preparado con tiourea es el más activo en la producción fotocatalítica de H₂. La mejor fotoactividad está relacionada con la integración jerárquica de nanoestructuras de CdS con fuerte efecto de confinamiento cuántico (CdS-SQE) con nanobarras de CdS.
9. Los fotocatalizadores de CdS preparados con azufre elemental y L-cisteína no exhiben nanoestructuras CdS-SQE a lo largo de sus nanobarras, por lo que su fotoactividad es muy inferior a la reportada por el fotocatalizador preparado con tiourea. La diferencia de actividad fotocatalítica entre ambos fotocatalizadores está principalmente relacionada con cambios en su área superficial más que con cambios en la cristalinidad y/o el tamaño de sus nanoestructuras.

Efecto de la concentración de Cd²⁺ sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS

1. La concentración inicial de Cd²⁺ empleada en la síntesis solvotérmica determina el área superficial, morfología, tamaño y cristalinidad de las nanoestructuras de CdS obtenidas.
2. El aumento de la concentración de Cd²⁺ implica una disminución del área superficial de las nanoestructuras de CdS.
3. El aumento de la concentración inicial de Cd²⁺ se traduce en un aumento de la coordinación de S²⁻ a nivel superficial y un menor número de moléculas de EDA ancladas en la superficie de las nanoestructuras de CdS.
4. Los fotocatalizadores preparados con distinta concentración de Cd²⁺ presentan un pico excitónico asociado a un fuerte efecto de confinamiento cuántico derivado de la presencia de nanoestructuras cristalinas de CdS (CdS-SQE). La concentración de nanopartículas CdS-SQE aumenta con el incremento de la concentración inicial de Cd²⁺.
5. El aumento de la concentración inicial de Cd²⁺ conlleva la formación de nanoestructuras 1D más cristalinas, definidas y de mayor longitud y anchura.
6. Los cambios en las nanoestructuras de CdS asociados al uso de diferente concentración inicial de Cd²⁺ afectan a la actividad fotocatalítica de producción de H₂.
7. La fotoactividad de las muestras preparadas con diferente concentración de Cd²⁺ se debe a la coexistencia de nanoestructuras CdS-SQE y nanobarras de CdS. La mejor fotoactividad se obtiene para la muestra preparada con una concentración intermedia de Cd²⁺, ya que combina nanoestructuras CdS-SQE con nanobarras de mayor área.

7.5. Bibliografía

- [1] Yu J, Yu Y, Zhou P, Xiao W, Cheng B, Morphology-dependent photocatalytic H₂-production activity of CdS, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157 (2014) 184-191.
- [2] Zhong S, Zhang L, Huang Z, Wang S, Mixed-solvothermal synthesis of CdS micro/nanostructures and their optical properties, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2599-2603.
- [3] Dalvand P, Mohammadi MR, Controlling morphology and structure of nanocrystalline cadmium sulfide (CdS) by tailoring solvothermal processing parameters, *J Nanopart Res*, 13 (2011) 3011-3018.
- [4] Qingqing W, Gang X, Gaorong H, Solvothermal synthesis and characterization of uniform CdS nanowires in high yield, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2680-2685.
- [5] Esmaeili E, Sabet M, Salavati-Niasari M, Zarghami Z, Bagheri S, Effect of Sulfur Source on Cadmium Sulfide Nanostructures Morphologies via Simple Hydrothermal Route, *Journal of Cluster Science*, 27 (2016) 351-360.
- [6] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S, Effect of Cd and S sources on the morphologies of CdS synthesized by solvothermal reactions in mixed solvents, *Current Applied Physics*, 9 (2009) S201-S204.
- [7] Li F, Bi W, Kong T, Wang C, Li Z, Huang X, Effect of sulfur sources on the crystal structure, morphology and luminescence of CdS nanocrystals prepared by a solvothermal method, *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (2009) 707-710.
- [8] Cao W, Gai H, Zhu B, Wu Y, Zhang C, Morphology-controlled synthesis and characterization of urchin-like CdS and nanowire, *Applied Physics A*, 108 (2012) 451-456.
- [9] Phuruangrat A, Thongtem T, Pongphab P, Thongtem S, Solvothermal synthesis of uniform and high aspect ratio of CdS nanowires and their optical properties, *Solid State Sciences*, 14 (2012) 1023-1029.
- [10] Wang X, Feng Z, Fan D, Fan F, Li C, Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanostructures via a Solvothermal Method, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 5312-5318.
- [11] Mo X, Wang C-y, You M, Zhu Y-r, Chen Z-y, Hu Y, A novel ultraviolet-irradiation route to CdS nanocrystallites with different morphologies, *Materials Research Bulletin*, 36 (2001) 2277-2282.
- [12] Phuruangrat A, Dumrongrojthanath P, Yayapao O, Thongtem T, Thongtem S, Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of CdS nanowires under UV and visible irradiation, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 (2014) 329-335.

- [13] Wu J, Jiang Y, Li Q, Liu X, Qian Y, Using thiosemicarbazide as starting material to synthesize CdS crystalline nanowhiskers via solvothermal route, *Journal of Crystal Growth*, 235 (2002) 421-424.
- [14] Qutub N, Pirzada BM, Umar K, Sabir S, Synthesis of CdS nanoparticles using different sulfide ion precursors: Formation mechanism and photocatalytic degradation of Acid Blue-29, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 808-817.
- [15] Zhang H, Ma X, Ji Y, Xu J, Yang D, Single crystalline CdS nanorods fabricated by a novel hydrothermal method, *Chemical Physics Letters*, 377 (2003) 654-657.
- [16] Chen M, Xie Y, Chen H, Qiao Z, Zhu Y, Qian Y, Templated Synthesis of CdS/PAN Composite Nanowires under Ambient Conditions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 229 (2000) 217-221.
- [17] Hernández-Gordillo A, Tzompantzi F, Oros-Ruiz S, Torres-Martinez LM, Gómez R, Enhanced blue-light photocatalytic H₂ production using CdS nanofiber, *Catalysis Communications*, 45 (2014) 139-143.
- [18] Bao C, Zhu G, Yang J, Liu M, Zhang R, Shen X, Small molecular amine mediated synthesis of hydrophilic CdS nanorods and their photoelectrochemical water splitting performance, *Dalton Transactions*, 44 (2015) 1465-1472.
- [19] Liu HB, Li YL, Luo HY, Fang HJ, Li HM, Xiao SQ, Shi ZQ, Xiao SX, Zhu DB, Controlled synthesis of CdS nanowires using diamines, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 24 (2003) 405-408.
- [20] Maleki M, Mirdamadi S, Ghasemzadeh R, Ghamsari MS, Effect of sulfur precursor on dimensions of one-dimensional CdS nanocrystals, *Journal of materials science & technology*, 25 (2009) 462.
- [21] Chen X, Zhang X, Shi C, Li X, Qian Y, A simple biomolecule-assisted hydrothermal approach to antimony sulfide nanowires, *Solid State Communications*, 134 (2005) 613-615.
- [22] Zhang B, Ye X, Dai W, Hou W, Xie Y, Biomolecule-Assisted Synthesis and Electrochemical Hydrogen Storage of Porous Spongelike Ni₃S₂ Nanostructures Grown Directly on Nickel Foils, *Chemistry–A European Journal*, 12 (2006) 2337-2342.
- [23] Tong H, Zhu YJ, Yang LX, Li L, Zhang L, Lead Chalcogenide Nanotubes Synthesized by Biomolecule-Assisted Self-Assembly of Nanocrystals at Room Temperature, *Angewandte Chemie*, 118 (2006) 7903-7906.
- [24] Xiong S, Xi B, Wang C, Zou G, Fei L, Wang W, Qian Y, Shape-Controlled Synthesis of 3D and 1D Structures of CdS in a Binary Solution with L-Cysteine's Assistance, *Chemistry–A European Journal*, 13 (2007) 3076-3081.

- [25] Thommes M, Kaneko K, Neimark Alexander V, Olivier James P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing Kenneth SW, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *pac*, 87 (2015) 1051-1069.
- [26] Chen R, Yu J, Xiao W, Hierarchically porous MnO₂ microspheres with enhanced adsorption performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 11682-11690.
- [27] Wang D, Li D, Guo L, Fu F, Zhang Z, Wei Q, Template-Free Hydrothermal Synthesis of Novel Three-Dimensional Dendritic CdS Nanoarchitectures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 5984-5990.
- [28] Chu H, Li X, Chen G, Zhou W, Zhang Y, Jin Z, Xu J, Li Y, Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanocrystals in Mixed Solvents, *Crystal Growth & Design*, 5 (2005) 1801-1806.
- [29] Yang J, Zeng J-H, Yu S-H, Yang L, Zhou G-e, Qian Y-t, Formation Process of CdS Nanorods via Solvothermal Route, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 3259-3263.
- [30] Jang JS, Joshi UA, Lee JS, Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires for Photocatalytic Hydrogen and Electricity Production, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13280-13287.
- [31] Zhang B, Yao W, Huang C, Xu Q, Wu Q, Shape effects of CdS photocatalysts on hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 7224-7231.
- [32] Zhao FH, Su Q, Xu NS, Ding CR, Wu MM, Selectively hydrothermal and solvothermal growth of CdS nanospheres and nanorods: a facile way to tune finely optical properties, *Journal of Materials Science*, 41 1449-1454.
- [33] Li Y, Hu Y, Peng S, Lu G, Li S, Synthesis of CdS Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 9352-9358.
- [34] Pan A, Liu R, Yang Q, Zhu Y, Yang G, Zou B, Chen K, Stimulated Emissions in Aligned CdS Nanowires at Room Temperature, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 24268-24272.
- [35] Wang Y, Meng G, Zhang L, Liang C, Zhang J, Catalytic Growth of Large-Scale Single-Crystal CdS Nanowires by Physical Evaporation and Their Photoluminescence, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 1773-1777.
- [36] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S, Novel combined sonochemical/solvothermal syntheses, characterization and optical properties of CdS nanorods, *Powder Technology*, 233 (2013) 155-160.
- [37] Fan HM, Fan XF, Ni ZH, Shen ZX, Feng YP, Zou BS, Orientation-Dependent Raman Spectroscopy of Single Wurtzite CdS Nanowires, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 1865-1870.

- [38] Fan HM, Ni ZH, Feng YP, Fan XF, Kuo JL, Shen ZX, Zou BS, Anisotropy of electron-phonon coupling in single wurtzite CdS nanowires, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 171911.
- [39] Kar S, Satpati B, Satyam PV, Chaudhuri S, Synthesis and Optical Properties of CdS Nanoribbons, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 19134-19138.
- [40] Wang ZQ, Gong JF, Duan JH, Huang HB, Yang SG, Zhao XN, Zhang R, Du YW, Direct synthesis and characterization of CdS nanobelts, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 033102.
- [41] Arguello CA, Rousseau DL, Porto SPS, First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals, *Physical Review*, 181 (1969) 1351-1363.
- [42] Mondal SP, Das K, Dhar A, Ray SK, Characteristics of CdS nanowires grown in a porous alumina template using a two-cell method, *Nanotechnology*, 18 (2007) 095606.
- [43] Rengaraj S, Venkataraj S, Jee SH, Kim Y, Tai C-w, Repo E, Koistinen A, Ferancova A, Sillanpää M, Cauliflower-like CdS Microspheres Composed of Nanocrystals and Their Physicochemical Properties, *Langmuir*, 27 (2011) 352-358.
- [44] Mahdi MA, Hassan JJ, Kasim SJ, NG SS, Hassan Z, Solvothermal growth of single-crystal CdS nanowires, *Bulletin of Materials Science*, 37 (2014) 337-345.
- [45] Cao BL, Jiang Y, Wang C, Wang WH, Wang LZ, Niu M, Zhang WJ, Li YQ, Lee ST, Synthesis and Lasing Properties of Highly Ordered CdS Nanowire Arrays, *Advanced Functional Materials*, 17 (2007) 1501-1506.
- [46] Mahdi M, Ramizy A, Hassan Z, Ng S, Hassan J, Kasim S, CdS nanocrystalline structured grown on porous silicon substrates via chemical bath deposition method, *Chalcongenide Lett*, 9 (2012) 19-25.
- [47] Kim DS, Cho YJ, Park J, Yoon J, Jo Y, Jung M-H, (Mn, Zn) Co-Doped CdS Nanowires, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 10861-10868.
- [48] Hota G, Idage SB, Khilar KC, Characterization of nano-sized CdS-Ag₂S core-shell nanoparticles using XPS technique, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 293 (2007) 5-12.
- [49] Villoria JA, Navarro Yerga RM, Al-Zahrani SM, Fierro JLG, Photocatalytic Hydrogen Production on Cd_{1-x}Zn_xS Solid Solutions under Visible Light: Influence of Thermal Treatment, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 6854-6861.
- [50] Yao X, Liu T, Liu X, Lu L, Loading of CdS nanoparticles on the (101) surface of elongated TiO₂ nanocrystals for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution from water splitting, *Chemical Engineering Journal*, 255 (2014) 28-39.
- [51] Huang S, Lin Y, Yang J, Li X, Zhang J, Yu J, Shi H, Wang W, Yu Y, Enhanced photocatalytic activity and stability of semiconductor by Ag doping and simultaneous deposition: the case of CdS, *RSC Advances*, 3 (2013) 20782-20792.

- [52] Zhang LJ, Xie TF, Wang DJ, Li S, Wang LL, Chen LP, Lu YC, Noble-metal-free CuS/CdS composites for photocatalytic H₂ evolution and its photogenerated charge transfer properties, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 11811-11817.
- [53] Moulder JF, Chastain J, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [54] Wagner CD, Davis LE, Zeller MV, Taylor JA, Raymond RH, Gale LH, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, *Surface and Interface Analysis*, 3 (1981) 211-225.
- [55] Biswas S, Kar S, Santra S, Jompol Y, Arif M, Khondaker SI, Solvothermal Synthesis of High-Aspect Ratio Alloy Semiconductor Nanowires: Cd_{1-x}Zn_xS, a Case Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 3617-3624.
- [56] Jianxi Y, Gaoling Z, Dan W, Gaorong H, Solvothermal synthesis and characterization of CdS nanowires/PVA composite films, *Materials Letters*, 59 (2005) 3652-3655.
- [57] Mo D, Liu J, Yao HJ, Duan JL, Hou MD, Sun YM, Chen YF, Xue ZH, Zhang L, Preparation and characterization of CdS nanotubes and nanowires by electrochemical synthesis in ion-track templates, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 612-616.
- [58] Yan S, Sun L, Qu P, Huang N, Song Y, Xiao Z, Synthesis of uniform CdS nanowires in high yield and its single nanowire electrical property, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 2941-2945.
- [59] Fan Y, Deng M, Chen G, Zhang Q, Luo Y, Li D, Meng Q, Effect of calcination on the photocatalytic performance of CdS under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 1477-1481.
- [60] Zhao P, Huang K, Preparation and Characterization of Netted Sphere-like CdS Nanostructures¹, *Crystal Growth & Design*, 8 (2007) 717-722.
- [61] Brus LE, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *The Journal of Chemical Physics*, 80 (1984) 4403-4409.
- [62] Chen S, Zhang X, Zhang Q, Yan J, Tan W, Synthesis, characterization and optical properties of CdS nanorods by a simple solution chemistry method, *Materials Science and Engineering: B*, 166 (2010) 158-162.
- [63] Zhang YC, Wang GY, Hu XY, Solvothermal synthesis of hexagonal CdS nanostructures from a single-source molecular precursor, *Journal of Alloys and Compounds*, 437 (2007) 47-52.
- [64] Kamat PV, Dimitrijevic NM, Fessenden RW, Photoelectrochemistry in particulate systems. 6. Electron-transfer reactions of small cadmium sulfide colloids in acetonitrile, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 396-401.

- [65] Pan Q, Huang K, Ni S, Wang Q, Yang F, He D, Fabrication and photoluminescence properties of large-scale hierarchical CdS dendrites, *Materials Letters*, 61 (2007) 4773-4776.
- [66] Spanhel L, Haase M, Weller H, Henglein A, Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987) 5649-5655.
- [67] Xu GQ, Liu B, Xu SJ, Chew CH, Chua SJ, Gana LM, Luminescence studies of CdS spherical particles via hydrothermal synthesis, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 (2000) 829-836.
- [68] Wang H, Chen W, Zhang J, Huang C, Mao L, Nickel nanoparticles modified CdS – A potential photocatalyst for hydrogen production through water splitting under visible light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 340-345.
- [69] Wang X, Zou B, Zhang Q, Lei A, Zhang W, Ren P, Synthesis and photoluminescence of wurtzite CdS and ZnS architectural structures via a facile solvothermal approach in mixed solvents, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 9959-9963.
- [70] Chae W-S, Ko J-H, Hwang I-W, Kim Y-R, Emission characteristics of CdS nanoparticles induced by confinement within MCM-41 nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 365 (2002) 49-56.
- [71] Takaaki O, Shin-ichi K, Kiyoto M, Seinosuke O, Toshihiro A, Photoluminescence of CdS nanoparticles suspended in vacuum and its temperature increase by laser irradiation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (2002) 9743.
- [72] Zhang J, Sun L, Liao C, Yan C, Size control and photoluminescence enhancement of CdS nanoparticles prepared via reverse micelle method, *Solid State Communications*, 124 (2002) 45-48.
- [73] Gao F, Lu Q, Single Crystalline Cadmium Sulfide Nanowires with Branched Structure, *Nanoscale Research Letters*, 4 (2009) 371-376.
- [74] Gaur R, Jeevanandam P, Effect of anions on the morphology of CdS nanoparticles prepared via thermal decomposition of different cadmium thiourea complexes in a solvent and in the solid state, *New Journal of Chemistry*, 39 (2015) 9442-9453.
- [75] Wang W, Germanenko I, El-Shall MS, Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CdS, ZnS, and $Cd_xZn_{1-x}S$, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 3028-3033.
- [76] Onwudiwe DC, Strydom CA, Oluwafemi OS, Effect of some nitrogen donor ligands on the optical and structural properties of CdS nanoparticles, *New Journal of Chemistry*, 37 (2013) 834-842.
- [77] López-Cabaña Z, Sotomayor Torres CM, González G, Semiconducting properties of layered cadmium sulphide-based hybrid nanocomposites, *Nanoscale Research Letters*, 6 (2011) 1-8.

- [78] Ali GAM, Fouad OA, Makhlof SA, Structural, optical and electrical properties of sol-gel prepared mesoporous Co₃O₄/SiO₂ nanocomposites, *Journal of Alloys and Compounds*, 579 (2013) 606-611.
- [79] Deng Z-X, Wang C, Sun X-M, Li Y-D, Structure-Directing Coordination Template Effect of Ethylenediamine in Formations of ZnS and ZnSe Nanocrystallites via Solvothermal Route, *Inorganic Chemistry*, 41 (2002) 869-873.
- [80] Cao H, Wang G, Zhang S, Zhang X, Rabinovich D, Growth and Optical Properties of Wurtzite-Type CdS Nanocrystals, *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 5103-5108.
- [81] Wang X, Li Y, Solution-Based Synthetic Strategies for 1-D Nanostructures, *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 7522-7534.
- [82] Li Y, Liao H, Ding Y, Fan Y, Zhang Y, Qian Y, Solvothermal Elemental Direct Reaction to CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanorod, *Inorganic Chemistry*, 38 (1999) 1382-1387.
- [83] Li Y-D, Liao H-W, Ding Y, Qian Y-T, Yang L, Zhou G-E, Nonaqueous Synthesis of CdS Nanorod Semiconductor, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 2301-2303.
- [84] Murugan AV, Kale BB, Kulkarni AV, Kunde LB, Saaminathan V, Novel approach to control CdS morphology by simple microwave-solvothermal method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 16 (2005) 295-299.
- [85] Phuruangrat A, Preparation and Characterization of CdS Nanowires by Polyethylene Glycol-Assisted Solvothermal Reaction, *Journal of Ovonic Research Vol*, 7 (2011) 125-130.
- [86] Vadivel Murugan A, Sonawane RS, Kale BB, Apte SK, Kulkarni AV, Microwave-solvothermal synthesis of nanocrystalline cadmium sulfide, *Materials Chemistry and Physics*, 71 (2001) 98-102.
- [87] Oliveira JFA, Milão TM, Araújo VD, Moreira ML, Longo E, Bernardi MIB, Influence of different solvents on the structural, optical and morphological properties of CdS nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 6880-6883.
- [88] Nie Q, Yuan Q, Chen W, Xu Z, Effects of coordination agents on the morphology of CdS nanocrystallites synthesized by the hydrothermal method, *Journal of Crystal Growth*, 265 (2004) 420-424.
- [89] M. Maleki SM, R. Ghasemzadeh, M. Sasani Ghamsari, Effect of Sulfur Precursor on Dimensions of One-dimensional CdS Nanocrystals, *J. Mater. Sci. Technol*, 25 (2009) 462-464.
- [90] Dalvand P, Mohammadi MR, Fray DJ, One-dimensional cadmium sulfide (CdS) nanostructures by the solvothermal process: Controlling crystal structure and morphology aided by different solvents, *Materials Letters*, 65 (2011) 1291-1294.
- [91] Shanmugapriya T, Vinayakan R, Thomas KG, Ramamurthy P, Synthesis of CdS nanorods and nanospheres: shape tuning by the controlled addition of a sulfide precursor at room temperature, *CrystEngComm*, 13 (2011) 2340-2345.

- [92] Ren B, Cao M, Zhang Q, Huang J, Zhao Z, Jin X, Li C, Shen Y, Wang L, Controllable synthesis of CdS nanowire by a facile solvothermal method and its temperature dependent photoluminescent property, *Journal of Alloys and Compounds*, 659 (2016) 74-81.
- [93] Xiong S, Xi B, Wang C, Zou G, Fei L, Wang W, Qian Y, Shape-Controlled Synthesis of 3D and 1D Structures of CdS in a Binary Solution with L-Cysteine's Assistance, *Chemistry – A European Journal*, 13 (2007) 3076-3081.
- [94] Gai H, Wu Y, Wu L, Wang Z, Shi Y, Jing M, Zou K, Solvothermal synthesis of CdS nanowires using L-cysteine as sulfur source and their characterization, *Applied Physics A*, 91 (2008) 69-72.
- [95] Shindo H, Brown TL, Infrared Spectra of Complexes of L-Cysteine and Related Compounds with Zinc (II), Cadmium (II), Mercury (II), and Lead (II)¹, *Journal of the American Chemical Society*, 87 (1965) 1904-1909.
- [96] Burford N, Eelman MD, Mahony DE, Morash M, Definitive identification of cysteine and glutathione complexes of bismuth by mass spectrometry: assessing the biochemical fate of bismuth pharmaceutical agents, *Chemical Communications*, (2003) 146-147.
- [97] Deng Z-X, Li L, Li Y, Novel Inorganic–Organic-Layered Structures: Crystallographic Understanding of Both Phase and Morphology Formations of One-Dimensional CdE (E = S, Se, Te) Nanorods in Ethylenediamine, *Inorganic Chemistry*, 42 (2003) 2331-2341.
- [98] Xu D, Liu Z, Liang J, Qian Y, Solvothermal synthesis of CdS nanowires in a mixed solvent of ethylenediamine and dodecanethiol, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 14344-14349.
- [99] Talapin DV, Rogach AL, Haase M, Weller H, Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 12278-12285.
- [100] Min BD, Kim Y, Kim EK, Min S-K, Park MJ, Suppression of Ostwald ripening in In_{0.5}Ga_{0.5}As quantum dots on a vicinal (100) substrate, *Physical Review B*, 57 (1998) 11879-11882.
- [101] McPhail MR, Weiss EA, Role of Organosulfur Compounds in the Growth and Final Surface Chemistry of PbS Quantum Dots, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 3377-3384.
- [102] Kim ET, Chung WJ, Lim J, Johe P, Glass RS, Pyun J, Char K, One-pot synthesis of PbS NP/sulfur-oleylamine copolymer nanocomposites via the copolymerization of elemental sulfur with oleylamine, *Polymer Chemistry*, 5 (2014) 3617-3623.
- [103] Thomson JW, Nagashima K, Macdonald PM, Ozin GA, From Sulfur–Amine Solutions to Metal Sulfide Nanocrystals: Peering into the Oleylamine–Sulfur Black Box, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 5036-5041.
- [104] Datta A, Chavan PG, Sheini FJ, More MA, Joag DS, Patra A, Growth, Optical, and Field Emission Properties of Aligned CdS Nanowires, *Crystal Growth & Design*, 9 (2009) 4157-4162.

- [105] Vaquero F, Navarro RM, Fierro JLG, Evolution of the nanostructure of CdS using solvothermal synthesis at different temperature and its influence on the photoactivity for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 11558-11567.
- [106] Mahdi MA, Hassan JJ, Ng SS, Hassan Z, Growth of CdS nanosheets and nanowires through the solvothermal method, *Journal of Crystal Growth*, 359 (2012) 43-48.
- [107] Rhee CH, Lee JS, Chung SH, Synthesis of Nitrogen-Doped Titanium Oxide Nanostructures Via a Surfactant-Free Hydrothermal Route, *Journal of Materials Research*, 20 (2005) 3011-3020.
- [108] Navarro RM, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Álvarez-Galván MC, Fierro JLG, Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development, in: Hugo IdL, Benito Serrano R (Eds.) *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 2009, 111-143.
- [109] Navarro Yerga RM, Alvarez-Galván MC, Vaquero F, Arenales J, Fierro JLG, Chapter 3 - Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysts, in: Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM (Eds.) *Renewable Hydrogen Technologies*, Elsevier, Amsterdam, 2013, 43-61.
- [110] Navarro Yerga RM, Alvarez Galvan MC, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Fierro JL, Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation, *ChemSusChem*, 2 (2009) 471-485.
- [111] Vaquero F, G. Fierro J, Navarro Yerga R, From Nanorods to Nanowires of CdS Synthesized by a Solvothermal Method: Influence of the Morphology on the Photoactivity for Hydrogen Evolution from Water, *Molecules*, 21 (2016) 401.
- [112] Zhao D, Wu Q, Yang C, Koodali RT, Visible light driven photocatalytic hydrogen evolution over CdS incorporated mesoporous silica derived from MCM-48, *Applied Surface Science*, 356 (2015) 308-316.
- [113] Zhou J-J, Wang R, Liu X-L, Peng F-M, Li C-H, Teng F, Yuan Y-P, In situ growth of CdS nanoparticles on UiO-66 metal-organic framework octahedrons for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation, *Applied Surface Science*, 346 (2015) 278-283.
- [114] Jang JS, Choi SH, Park H, Choi W, Lee JS, A Composite Photocatalyst of CdS Nanoparticles Deposited on TiO₂ Nanosheets, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (2006) 3642-3646.
- [115] Xiao Q, Xiao C, Surface-defect-states photoluminescence in CdS nanocrystals prepared by one-step aqueous synthesis method, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 7111-7114.
- [116] Chang P, Cheng H, Li W, Zhuo L, He L, Yu Y, Zhao F, Photocatalytic reduction of o-chloronitrobenzene under visible light irradiation over CdS quantum dot sensitized TiO₂, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 16606-16614.

- [117] Ge L, Zuo F, Liu J, Ma Q, Wang C, Sun D, Bartels L, Feng P, Synthesis and Efficient Visible Light Photocatalytic Hydrogen Evolution of Polymeric g-C₃N₄ Coupled with CdS Quantum Dots, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 13708-13714.
- [118] Liu Z, Wu B, Zhu Y, Wang F, Wang L, Cadmium sulphide quantum dots sensitized hierarchical bismuth oxybromide microsphere with highly efficient photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 392 (2013) 337-342.
- [119] Eley C, Li T, Liao F, Fairclough SM, Smith JM, Smith G, Tsang SCE, Nanojunction-Mediated Photocatalytic Enhancement in Heterostructured CdS/ZnO, CdSe/ZnO, and CdTe/ZnO Nanocrystals, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 7838-7842.
- [120] Li Q, Li X, Wageh S, Al-Ghamdi AA, Yu J, CdS/Graphene Nanocomposite Photocatalysts, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1500010-n/a.
- [121] Cozzoli PD, Kornowski A, Weller H, Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO₂ Nanorods, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 14539-14548.
- [122] Saunders AE, Ghezelbash A, Sood P, Korgel BA, Synthesis of High Aspect Ratio Quantum-Size CdS Nanorods and Their Surface-Dependent Photoluminescence, *Langmuir*, 24 (2008) 9043-9049.
- [123] Xiang Q, Cheng B, Yu J, Hierarchical porous CdS nanosheet-assembled flowers with enhanced visible-light photocatalytic H₂-production performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139 (2013) 299-303.
- [124] Nie L, Meng A, Yu J, Jaroniec M, Hierarchically Macro-Mesoporous Pt/ γ -Al₂O₃ Composite Microspheres for Efficient Formaldehyde Oxidation at Room Temperature, *Scientific Reports*, 3 (2013) 3215.
- [125] Jin J, Yu J, Liu G, Wong PK, Single crystal CdS nanowires with high visible-light photocatalytic H₂-production performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 10927-10934.
- [126] He K, Wang M, Guo L, Novel-CdS-nanorod with stacking fault structures: Preparation and properties of visible-light-driven photocatalytic hydrogen production from water, *Chemical Engineering Journal*, 279 (2015) 747-756.
- [127] Khranovskyy V, Eriksson MO, Radnoczi GZ, Khalid A, Zhang H, Holtz PO, Hultman L, Yakimova R, Photoluminescence study of basal plane stacking faults in ZnO nanowires, *Physica B: Condensed Matter*, 439 (2014) 50-53.
- [128] Ding Y, Wang ZL, Structure Analysis of Nanowires and Nanobelts by Transmission Electron Microscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 12280-12291.
- [129] Tham D, Nam CY, Fischer JE, Defects in GaN Nanowires, *Advanced Functional Materials*, 16 (2006) 1197-1202.

- [130] Yong K-T, Sahoo Y, Zeng H, Swihart MT, Minter JR, Prasad PN, Formation of ZnTe Nanowires by Oriented Attachment, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 4108-4110.
- [131] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S, Solvothermal synthesis of CdS nanorods using poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) as a capping agent in ethylenediamine solvent, *Powder Technology*, 221 (2012) 383-386.
- [132] Mahdi MA, Hassan Z, Ng SS, Hassan JJ, Bakhori SKM, Structural and optical properties of nanocrystalline CdS thin films prepared using microwave-assisted chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 3477-3484.
- [133] Habibi MH, Rahmati MH, Fabrication and characterization of ZnO@CdS core-shell nanostructure using acetate precursors: XRD, FESEM, DRS, FTIR studies and effects of cadmium ion concentration on band gap, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133 (2014) 13-18.
- [134] Djurišić AB, Leung YH, Tam KH, Ding L, Ge WK, Chen HY, Gwo S, Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength, *Applied Physics Letters*, 88 (2006).
- [135] Zarghami V, Mohammadi MR, Fray DJ, Morphological Manipulation of Solvothermal Prepared CdSe Nanostructures by Controlling the Growth Rate of Nanocrystals as a Kinetic Parameter, *Journal of Electronic Materials*, 41 (2012) 3050-3055.
- [136] Zhu P, Zhang J, Wu Z, Zhang Z, Microwave-Assisted Synthesis of Various ZnO Hierarchical Nanostructures: Effects of Heating Parameters of Microwave Oven, *Crystal Growth & Design*, 8 (2008) 3148-3153.
- [137] He X, Gao L, Morphology and Phase Evolution of Hierarchical Architectures of Cadmium Sulfide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 10981-10989.
- [138] Liu M, Jing D, Zhou Z, Guo L, Twin-induced one-dimensional homojunctions yield high quantum efficiency for solar hydrogen generation, *Nature communications*, 4 (2013).
- [139] Arbiol J, Fontcuberta i Morral A, Estradé S, Peiró F, Kalache B, Roca i Cabarrocas P, Morante JR, Influence of the (111) twinning on the formation of diamond cubic/diamond hexagonal heterostructures in Cu-catalyzed Si nanowires, *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 064312.
- [140] Fu M, Jiao Q, Zhao Y, One-step vapor diffusion synthesis of uniform CdS quantum dots/reduced graphene oxide composites as efficient visible-light photocatalysts, *RSC Advances*, 4 (2014) 23242-23250.

Chapter 8

Effect of the solvent on the characteristics and photoactivity of CdS prepared by solvothermal synthesis

Chapter 8

Effect of the solvent on the characteristics and photoactivity of CdS prepared by solvothermal synthesis

8.1. Introduction.....	- 433 -
8.2. Experimental	- 434 -
8.2.1. CdS preparation.....	- 434 -
8.3. Results.....	- 435 -
8.3.1. Physicochemical characterization.....	- 435 -
8.3.1.1. X-ray diffraction (XRD).....	- 435 -
8.3.1.2. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM) analysis	- 437 -
8.3.1.3. Raman spectroscopy.....	- 443 -
8.3.1.4. Textural analysis	- 445 -
8.3.1.5. XPS analysis.....	- 447 -
8.3.1.6. Photoluminescence spectroscopy (PL).....	- 450 -
8.3.1.7. UV-vis spectroscopy.....	- 452 -
8.3.2. Photocatalytic activity	- 454 -
8.4. Discussion	- 455 -
8.4.1. Influence of solvent on the structure and morphology of CdS.....	- 455 -
8.4.2. Relationship between structure, morphology and photoactivity ...	- 457 -
8.5. Conclusions.....	- 460 -
8.6. References.....	- 461 -

8

Effect of the solvent on the characteristics and photoactivity of CdS prepared by solvothermal synthesis

8.1. Introduction

Previous chapters have shown that solvothermal variables such as temperature, precursors and concentration play a fundamental role in the nanostructure and morphology developed by the CdS crystals. Although CdS nanocrystals synthesized with different solvothermal temperature and time have been investigated [1-4], the effect of the nature of solvent has only received limited attention. In solvothermal synthesis, the solvent can play different roles through its physico-chemical properties [5]: (i) it can control the concentration of the chemical species in the solution affecting the kinetics of the crystal growth, and (ii) it can modify the coordination of solvated species inducing specific nanostructures. The influence of ethylenediamine or mixed H₂O/ethylenediamine solvents on the morphology of CdS nanoparticles was studied by Zhao et al. [6]. In the absence of ethylenediamine, CdS with spherical morphology was obtained, while with the addition of ethylenediamine CdS growth along the [001] direction was observed. Li et al. [7] reported the formation of CdS nanorods via solvothermal method with different ethylenediamine/Cd²⁺ molar ratios. Lang et al. [8] also studied the solvothermal synthesis of CdS nanostructures with different

ethylenediamine/ethylene glycol mixtures and they reported the effect of crystalline phase and morphology control of CdS to improve its photocatalytic hydrogen production capacity. The above mentioned works are small examples which demonstrate that the selection of the solvothermal solvent can control the structure and define the morphology of the CdS nanocrystallites. In this scenario, the present Chapter was undertaken with the aim to investigate the influence of the chemical nature of the solvent (ethylenediamine, diethylenetriamine, triethanolamine and ethanol) on the morphological, structural and optical properties of the CdS photocatalysts prepared by solvothermal method. Textural, structural and surface properties of the prepared CdS samples have been determined and related to the photoactivity results in the production of H₂ under visible light from aqueous solutions containing Na₂SO₃ and Na₂S as sacrificial electron donor agents.

8.2. Experimental

8.2.1. CdS preparation

CdS samples were prepared by solvothermal synthesis using a Teflon-lined stainless steel autoclave charged with the selected solvent (80 vol. % capacity of the autoclave), cadmium acetate (Cd(CH₃COO)₂·2H₂O) as Cd salt and thiourea (NH₂CSNH₂) as sulfur source, in a Cd/thiourea molar ratio = 1/3. Water was also added (thiourea/water = 1/2 mol/mol) to produce S²⁻ anions from the thermal hydrolysis of thiourea [9, 10]. The autoclave was tightly closed, heated in an oven at 120 °C for 12 h and subsequently left to cool down to room temperature. The yellow precipitates of CdS were collected by centrifugation, washed with distilled water and absolute ethanol several times to remove the excess of solvent, and finally dried under vacuum at 70 °C for 2 h.

To investigate the effect of the chemical nature of the solvents on the morphology and crystal structure of CdS, solvothermal preparations were carried out using ethylenediamine (EDA), diethylenetriamine (DETA), triethanolamine (TEA) and ethanol (EtOH) as solvents. According to the solvent used in the synthesis, the samples were labelled as CdS-*x* (*x* = EtOH, TEA, EDA and DETA, Table 8.1).

Table 8.1. Nomenclature of CdS photocatalysts prepared with different solvothermal solvent.

Nomenclature	Solvent
CdS-EtOH	Ethanol
CdS-TEA	Triethanolamine
CdS-EDA	Ethylenediamine
CdS-DETA	Diethylenetriamine

8.3. Results

8.3.1. Physicochemical characterization

8.3.1.1. X-ray diffraction (XRD)

The crystalline structure and phase composition of the prepared CdS-x samples were analyzed by X-ray diffraction. Figure 8.1 displays the diffraction patterns of the CdS-x samples showing that the solvents used in the solvothermal synthesis have an important effect on the crystal structure of the CdS particles [11].

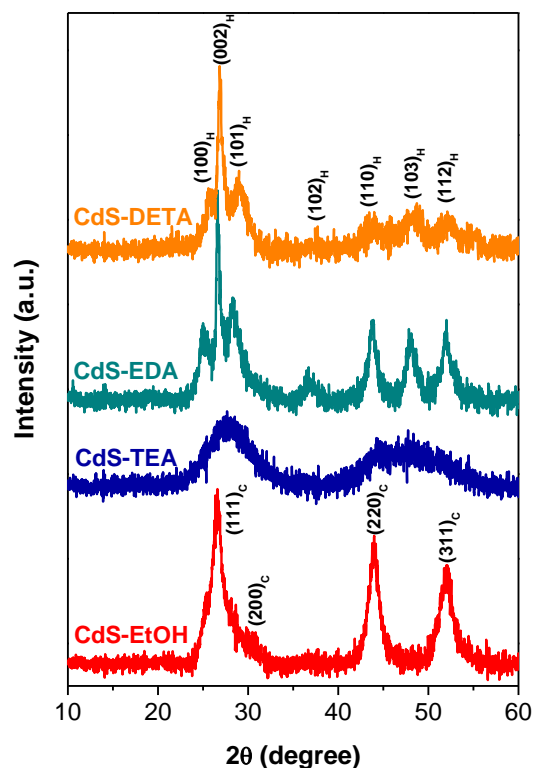


Figure 8.1. XRD patterns of CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.

Diffraction patterns of CdS-EDA and CdS-DETA samples can be indexed as (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (112) planes of the hexagonal phase of the wurtzite CdS structure with $P63mc$ space group and lattice parameters $a = 4.1360 \text{ \AA}$ and $c = 6.7130 \text{ \AA}$ (JCPDS 01-077-2306). In spite that no obvious peaks corresponding to the cubic phase were detected in the XRD patterns of CdS-EDA and CdS-DETA samples, the cubic/hexagonal phase content on these samples was approximately calculated from the relative intensities of (110) and (103) planes [8, 12, 13]. The intensity of (103) plane is only assigned to the hexagonal phase of CdS, while the intensity of the (110) plane is the sum of both cubic and hexagonal contributions. The relative intensity ratio of the (110) and (103) planes for the CdS-DETA and CdS-EDA samples was 0.94. If we compare this value with the value reported for the standard XRD pattern of hexagonal CdS (0.96) it is clear that the crystalline structure of

CdS-DETA and CdS-EDA samples was hexagonal. The strong and narrow (002) diffraction peaks observed in these samples indicate that the CdS crystals have a preferential orientation growth in the [001] direction (along the *c*-axis) with formation of 1D nanostructures [12, 14]. For these samples, a quantitative estimation of the length and width of CdS crystallites was calculated by applying the Debye-Scherrer equation to the broadening of the (002) and (101) reflections respectively. The sample CdS-EDA presents a crystallite size of 22.0 nm length and 5.6 nm width, while the CdS-DETA sample shows lower values, 13.9 nm length and 4.4 nm width.

The CdS-TEA sample shows broad diffraction peaks attributed to the incipient formation of (002), (110), (103) and (112) planes of the hexagonal phase of the CdS. These broad peaks indicate CdS particles of small size and poor crystallinity. Although it is difficult to distinguish the (103) and (110) peaks in the XRD pattern of the CdS-TEA sample, the ratio of the intensities of both peaks after careful deconvolution is about 0.94, suggesting the hexagonal crystal structure of this sample. The diffraction pattern of CdS-EtOH sample presents four reflection peaks at $2\theta = 26.5^\circ$, 30.7° , 44.0° and 52.0° characteristics of (111), (200), (220) and (311) reflections of the cubic phase of CdS (JCPDS 01-075-1546). Two additional weak diffraction peaks at $2\theta = 24.9^\circ$ and 28.3° are also detected that are attributed to the presence of a small contribution of CdS crystals with hexagonal phase.

8.3.1.2. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM) analysis

The morphology of the CdS-*x* samples was investigated using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Figure 8.2 shows the FE-SEM images of the CdS-*x* samples which display different morphologies.

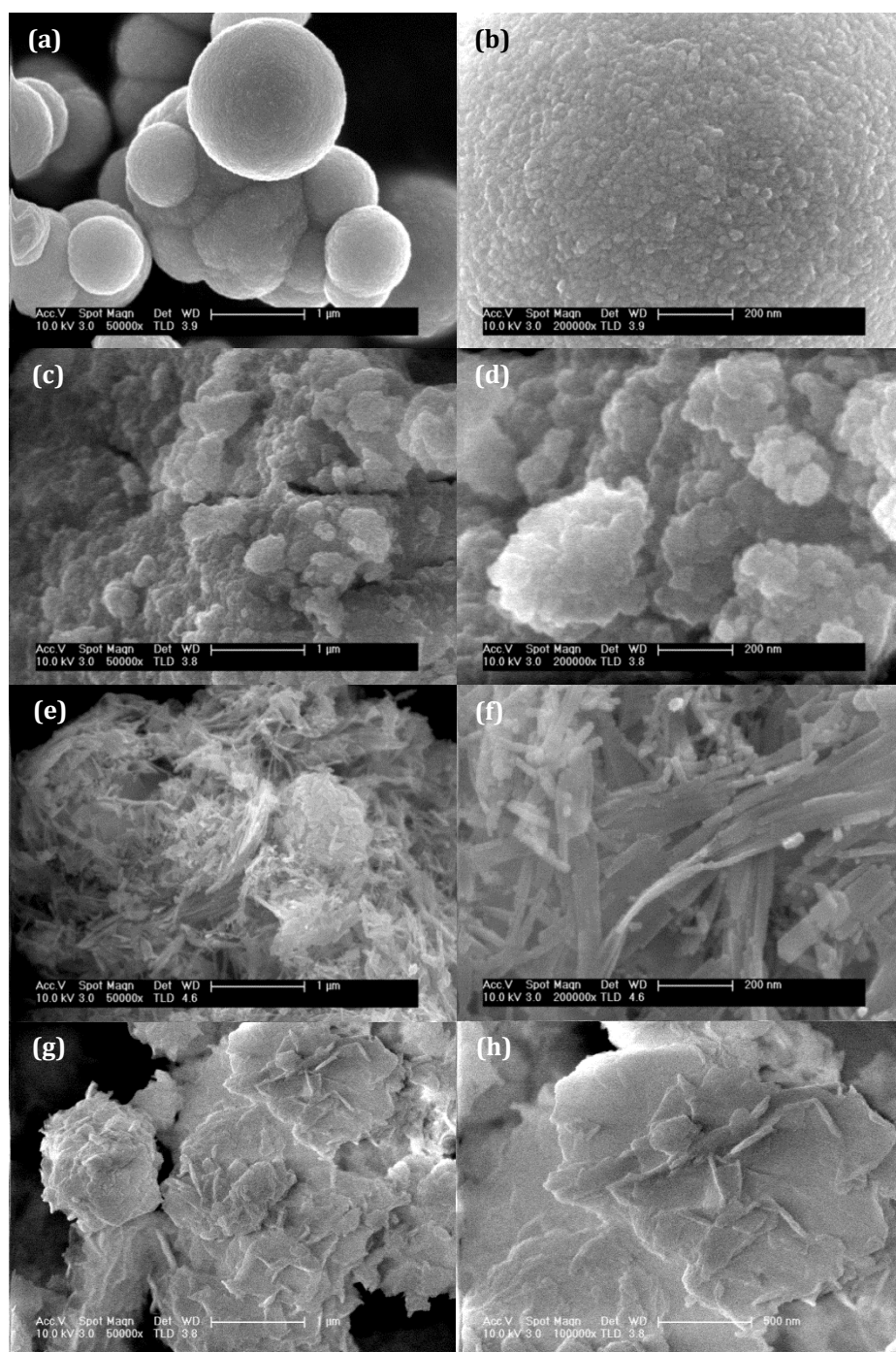


Figure 8.2. FE-SEM images of CdS-x samples synthesized by solvothermal method with different solvents: CdS-EtOH (a and b), CdS-TEA (c and d), CdS-EDA (e and f) and CdS-DETA (g and h).

As shown in Figure 8.2.a, the CdS-EtOH sample exhibits highly uniform and homogenous microspheres with diameters in the range 0.5-1.2 μm . Figure 8.2.b reveals the solid nature of the microspheres and its granular surface. The morphology of the CdS-TEA sample shows (Figure 8.2.c and d) irregular agglomerates composed of globular particles not homogenous in size. In the case of the sample CdS-EDA (Figure 8.2.e and f) it is observed irregular clusters of CdS filaments heterogeneous in size (from 0.5 to 8 μm). Finally, the FE-SEM images of the CdS-DETA sample (Figure 8.2.g and h) show the surface formation of flower-like agglomerates with diameters around 1 μm .

The nanomorphology of CdS-*x* samples was analyzed by TEM and HRTEM (Figures 8.3-8.6). The TEM image of CdS-EtOH sample (Figure 8.3.a) shows spherical forms with diameter around 200 nm together with some less compact particles assembled from two-dimensional (2D) sheets. Figure 8.3.b and c display the HRTEM images of the CdS-EtOH sample taken from the labelled area in Fig. 8.3.a. The lattice spacing of 0.336 nm in Fig. 8.3.b is in accordance with the spacing of the (111) crystal plane of the cubic CdS. Moreover, Figure 8.3.c shows two lattice spacing of 0.316 and 0.336 nm that can be assigned to the (101) and (002) planes, respectively, of the hexagonal CdS. Therefore, the HRTEM images of the CdS-EtOH sample demonstrate, in agreement with previous XRD results (Figure 8.1), that this sample shows a crystal intergrowth of both phases.

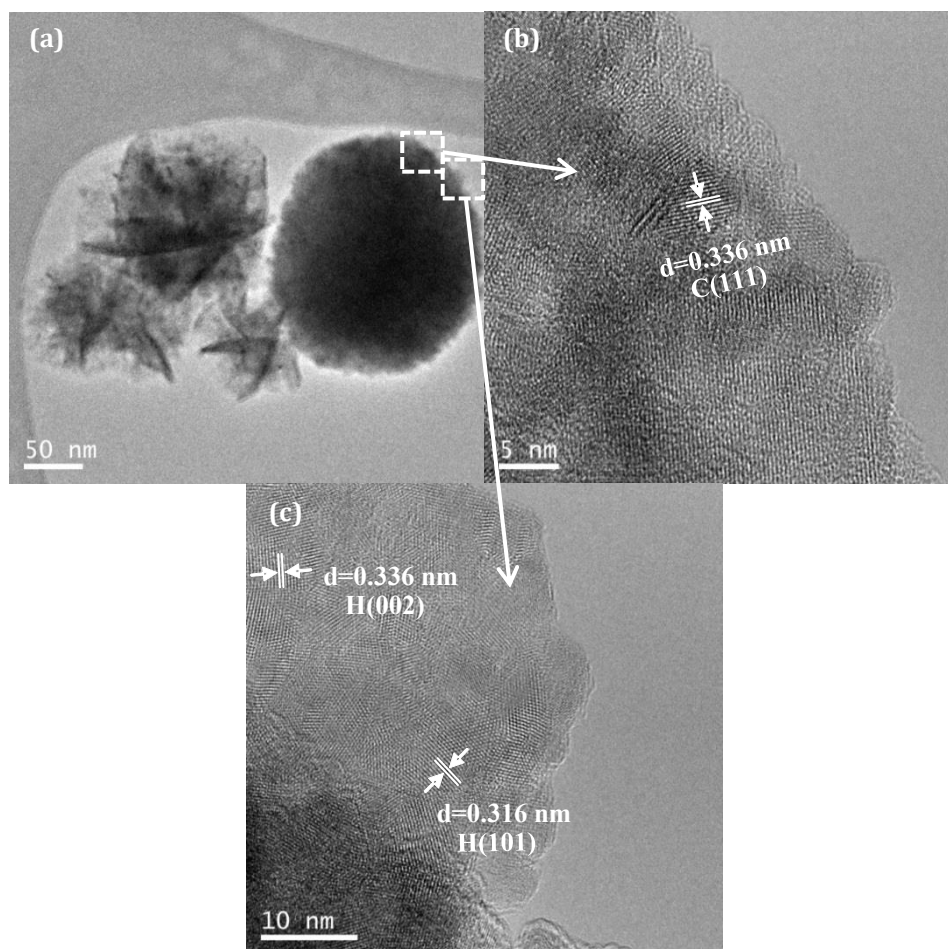


Figure 8.3. TEM and HRTEM images of the CdS sample synthesized by solvothermal method using ethanol as solvent (CdS-EtOH).

TEM image of the CdS-TEA sample (Figure 8.4.a) reveals the presence of closely aggregated nanoparticles with irregular shape. HRTEM image of CdS-TEA nanoparticles (Figure 8.4.b) shows disordered structures with small crystalline domains in the size range 2-4 nm. The measured spacing of the crystallographic planes in nanoparticles are 0.358, 0.336 and 0.316 nm which correspond to the (100), (002) and (101) lattice spacing of hexagonal CdS planes respectively.

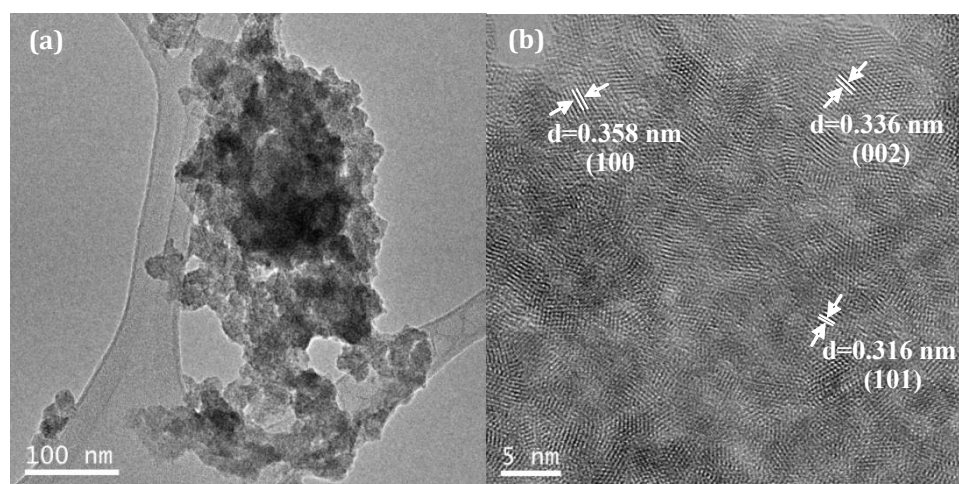


Figure 8.4. TEM and HRTEM images of the CdS sample synthesized by solvothermal method using triethanolamine as solvent (CdS-TEA).

The CdS-EDA sample (Figure 8.5) shows the formation of CdS nanosheets with incipient growth of small nanorods (Figure 8.5.a and b). HRTEM detail of nanorods in Figure 8.5.c shows the contact of the nanorods, with an average width range 8-10 nm, with small segregated crystals in the size range 2-4 nm (zone I Figure 8.5.c). The HRTEM image of nanorods (Figure 8.5.c) shows a lattice spacing of 0.336 nm which corresponds with the interplanar distance of the (002) planes of the hexagonal CdS.

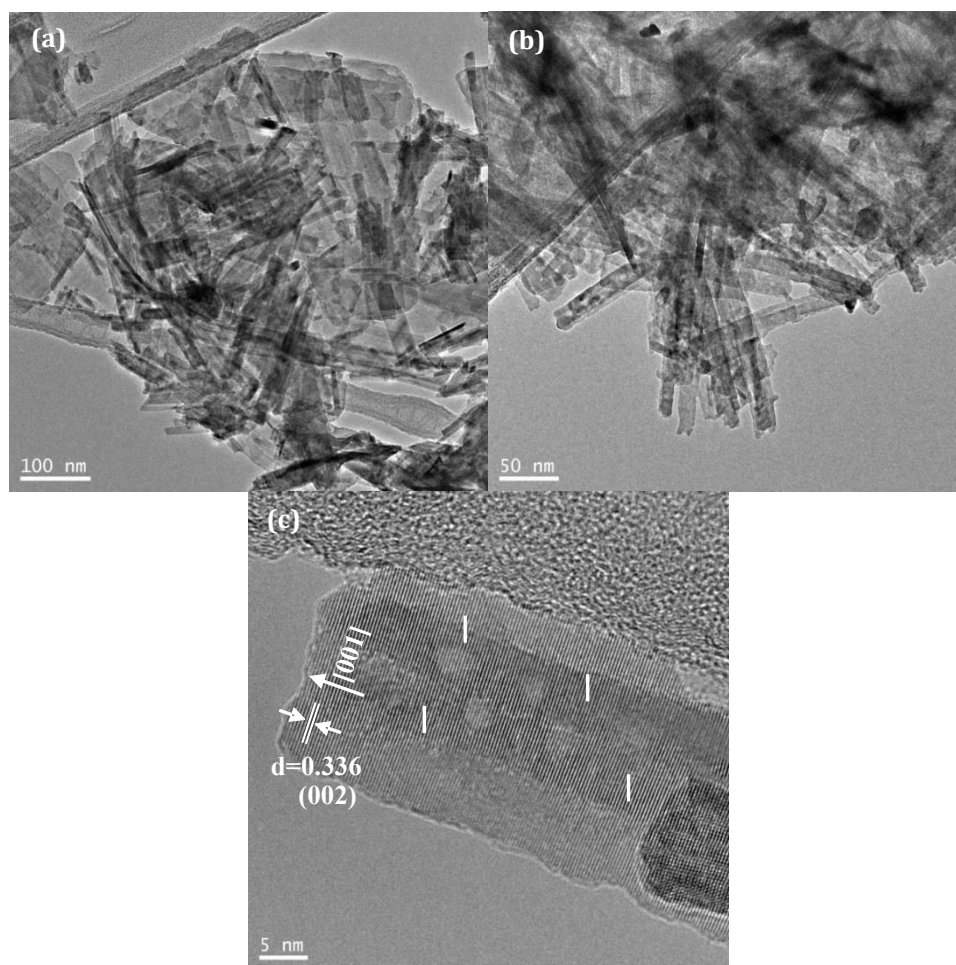


Figure 8.5. TEM and HRTEM images of the CdS sample synthesized by solvothermal method using ethylenediamine as solvent (CdS-EDA).

The TEM image of CdS-DETA sample (Figure 8.6.a) presents a nanomorphology in the form of sheets together with a small quantity of nanofibers (Figure 8.6.b). HRTEM detail in Figure 8.6.c also reveals the contact between sheets and small segregated crystals in the size range 2-4 nm (zone I Figure 8.6.c), similar to those observed in the CdS-EDA sample.

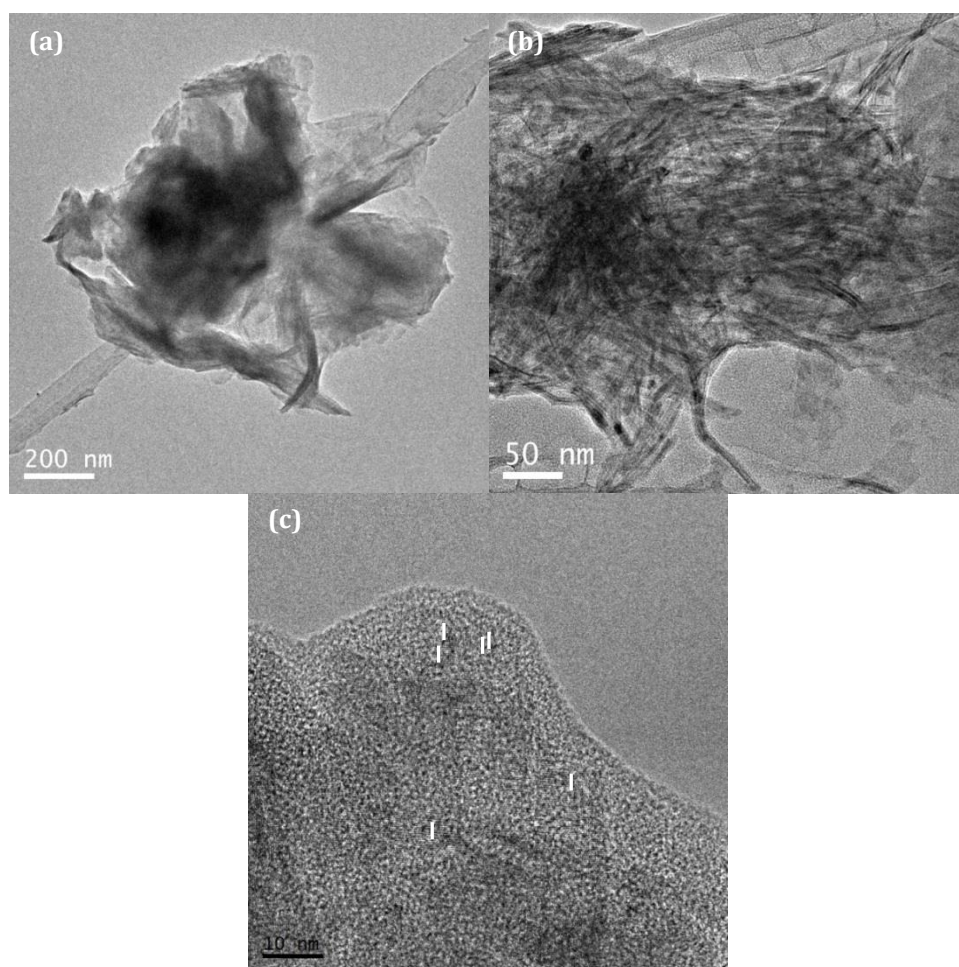


Figure 8.6. TEM and HRTEM images of the CdS sample synthesized by solvothermal method using diethylenetriamine as solvent (CdS-DETA).

8.3.1.3. Raman spectroscopy

Evaluation of structural properties of the CdS-x samples and changes in its crystallinity were studied by Raman spectroscopy. Amorphous or polycrystalline samples generally show a broad Raman bands while crystalline samples show sharp Raman bands [15-17]. The Raman vibrational modes of the hexagonal and cubic structures of CdS are very similar and from Raman spectroscopy is difficult to

distinguish between these two structures [18, 19]. Figure 8.7 shows the room-temperature Raman spectra of CdS-x samples excited by 532 nm laser light.

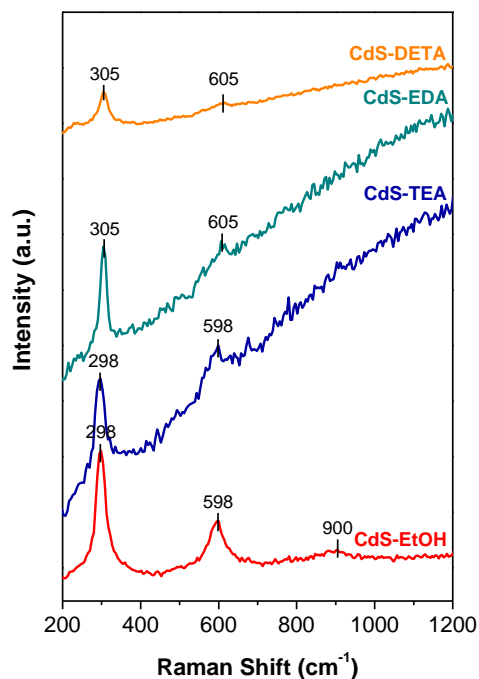


Figure 8.7. Raman spectra of CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.

The first two peaks in the Raman spectra of CdS-x samples correspond to the first-order (1LO) and second-order (2LO) longitudinal optical phonon modes of CdS [20-22]. Changes in the intensity and position of the Raman peaks were observed on CdS-x samples associated to their differences in crystallinity, size and morphology. For bulk CdS the fundamental 1LO and overtone 2LO modes are located at 305 and 605 cm⁻¹ respectively [23-25]. It is known that crystalline size and morphology of CdS can downshift the Raman peaks as compared to the bulk CdS as result of the relaxation of the momentum conservation and the confinement of optical phonons in the nanometer-sized scale [26]. As CdS decreases in size, more red-shift and broadening of Raman peak are observed caused by the negative phonon dispersion curve [27]. The 1LO and 2LO peaks of CdS-DETA and CdS-EDA samples are located at 305 and 605 cm⁻¹ respectively. The 1LO and 2LO Raman peaks of the CdS-TEA and CdS-EtOH

samples redshift to 298 and 598 cm^{-1} respectively. The red-shift in the positions of the 1LO and 2LO modes observed in CdS-TEA and CdS-EtOH samples are in conformity with their lower crystalline size and different morphology: microspheres and nanoparticles, in comparison with the sheets and nanorods of CdS-DETA and CdS-EDA samples, respectively.

8.3.1.4. Textural analysis

The N_2 adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore size distribution curves for the CdS-x samples are shown in Figure 8.8.a and b, respectively. All isotherms (Figure 8.8.a) could be assigned to type IV (characteristic of mesoporous materials, IUPAC classification) according to their shape [28]. The isotherms of all CdS-x samples exhibit H3 hysteresis loop associated to the presence of ink-bottle pores with narrow necks and wider bodies [29]. The average pore size, pore volume and BET surface area of CdS-x samples derived from N_2 adsorption-desorption isotherms are listed in Table 8.2. It can be seen that the specific surface area developed by CdS-x samples is affected by the solvent used in the synthesis. The pore size distribution plot of the CdS-x samples (Figure 8.8.b) shows two different levels of pores. The CdS-EtOH and CdS-TEA samples present pore diameters lower than 10 nm, with maximum pore diameters around 3.4-3.8 nm for the CdS-EtOH sample and 3.3-4.7 nm in the case of the CdS-TEA sample. The CdS-EDA and CdS-DETA samples exhibit a wide pore size distribution including mesopores, around 3.6-3.7 nm, and macropores with maximum pore diameter around 39 nm (CdS-DETA) and 42 nm (CdS-EDA) [30].

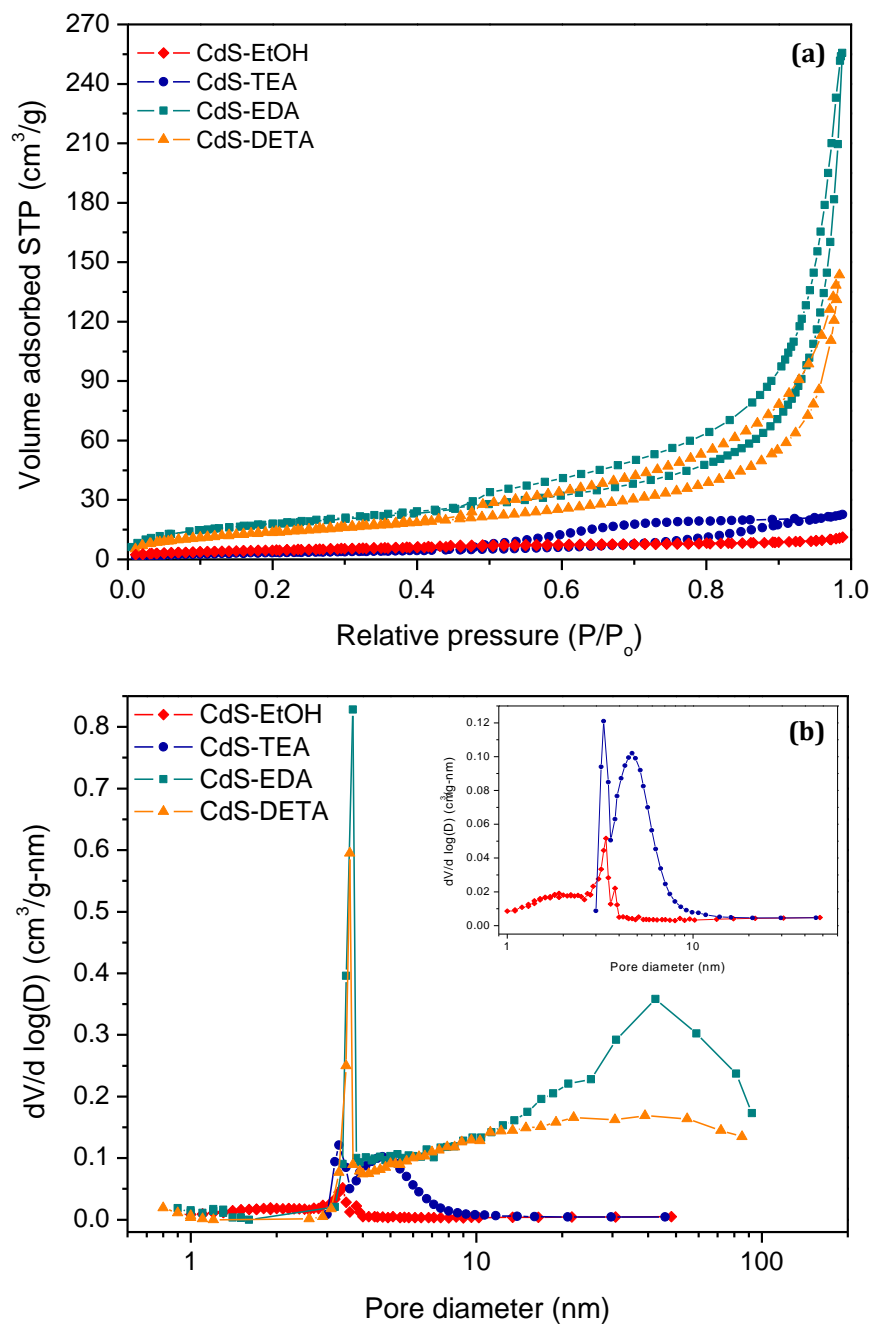


Figure 8.8. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore-size distribution curves (b) of CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.

Table 8.2. Specific surface area, pore volume and average pore diameter of the CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.

	BET (m²/g)	APD^a (nm)	PV^a (cm³/g)
CdS-EtOH	17.0	3.8	0.02
CdS-TEA	12.4	10.9	0.03
CdS-EDA	67.2	16.7	0.40
CdS-DETA	51.1	14.6	0.21

^a APD: average pore diameter; PV: pore volume.

It could be assumed that the porous structures of the CdS-x samples are formed by the agglomeration of the primary CdS particles. The higher aggregation of the primary CdS nanoparticles observed by TEM on CdS-EtOH and CdS-TEA samples (Figures 8.3 and 8.4) is in line with the low surface area and small mesopores observed on these samples. On the contrary, the wide pore distribution and high surface area achieved on CdS-EDA sample fit well with the lower aggregation of CdS particles observed in their TEM images (Figure 8.5). The CdS-DETA sample shows a slight reduction in the surface area respect to that developed on CdS-EDA as consequence of its higher aggregation degree (Figure 8.6).

8.3.1.5. XPS analysis

The chemical species and their relative concentration on the surface of the CdS-x samples were analysed by XPS. The Cd $3d_{5/2}$, S $2p$, N $1s$ and O $1s$ core-levels for all CdS-x samples are recorded and the binding energies are collected in Table 8.3. The CdS-x samples shows a Cd $3d_{5/2}$ level (Figure 8.9.a) with binding energies at 405.0-405.2 eV. The binding energies are close to that reported for Cd²⁺ in CdS entities [31]. The S $2p_{3/2}$ level of all CdS-x samples (Figure 8.9.b) shows a symmetric peak close to 161.4 eV, characteristic of S²⁻ species. The XPS spectra of the O $1s$ level (Figure 8.9.c) show a main contribution at 531.6 eV indicative of oxygen species in the form of

hydroxyls, hydroxycarbonates or carbonates adsorbed [32, 33]. The CdS-x samples prepared using solvents with amino groups show signals in the N 1s level (not shown here) indicative of the existence of some solvent remnants on their surface.

Table 8.3. XPS binding energies of core electrons of the CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.

	Cd 3d_{5/2} (eV)	S 2p_{3/2} (eV)	N 1s (eV)	O 1s (eV)
CdS-EtOH	405.0	161.4	--	531.6
CdS-TEA	405.2	161.4	399.8	531.6
CdS-EDA	405.0	161.4	399.9	531.6
CdS-DETA	405.1	161.4	399.9	531.6

The surface concentrations of Cd, S, N and O calculated from XPS intensities are listed in Table 8.4. In all CdS-x samples it is observed a metal/sulfur surface ratio higher than unity indicative of an impoverishment in sulfur as consequence of the presence of nitrogen (from solvents) and/or oxygen coordinated with Cd at the surface. Nitrogen from solvents was observed in samples prepared with amines and the concentration is particularly important in the case of the samples CdS-DETA and CdS-EDA. In these samples, the impoverishment in sulfur at surface level could be also related with the possibility of sulfur vacancies caused by the amine solvents at surface, because according to previous studies in the literature [34, 35] the amine ligands can act as a cation sequestering binding to the Cd²⁺ ions on the CdS surface creating sulfur vacancies.

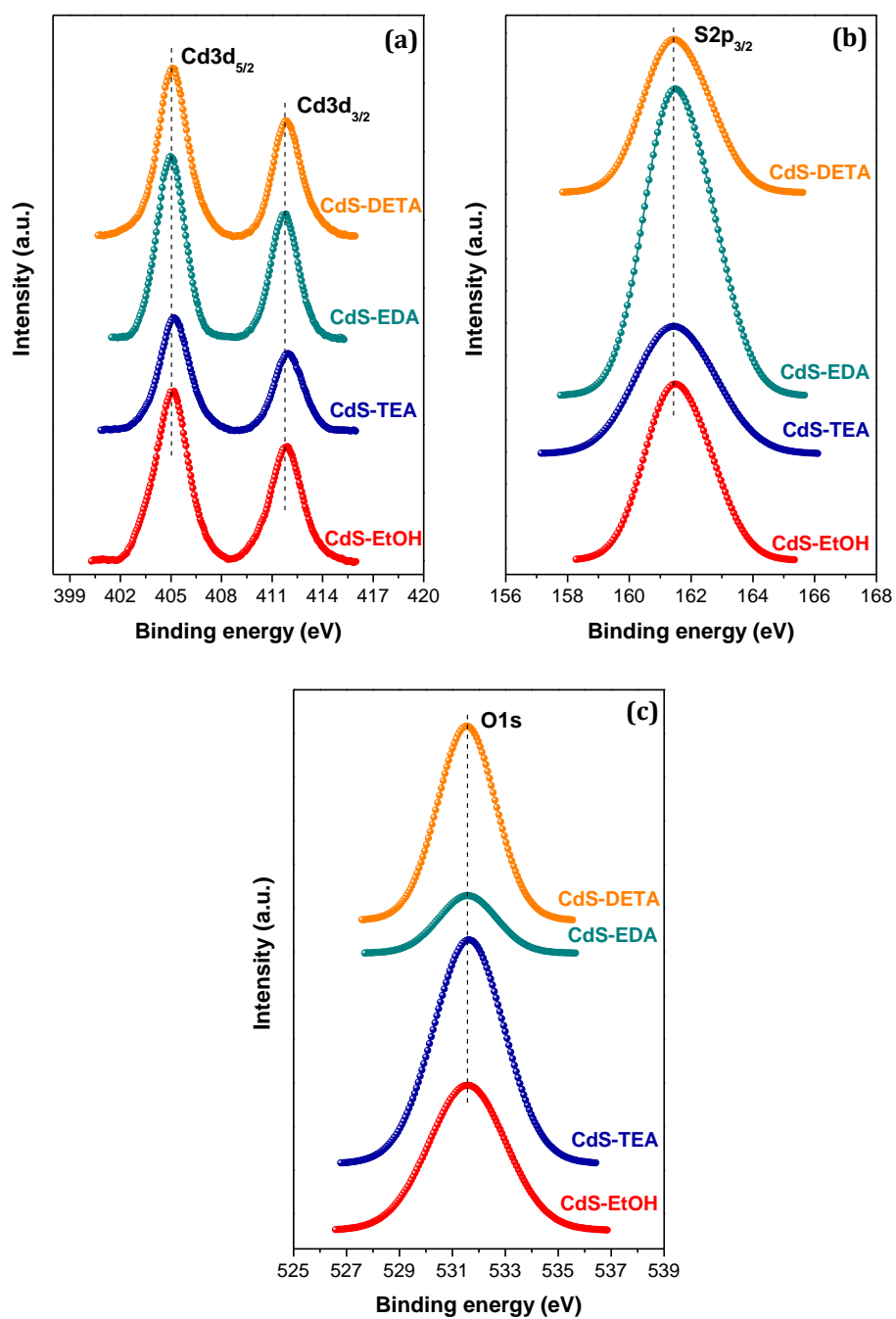


Figure 8.9. Cd 3d_{5/2} (a), S 2p_{3/2} (b) and O 1s (c) XPS levels of CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.

Table 8.4. XPS surface composition (atomic percentage) of the CdS-*x* samples synthesized by solvothermal method using different solvents.

	Cd (%)	S (%)	N (%)	O (%)	Cd/S	Cd/(S+O)
CdS-EtOH	49.6	38.2	0.0	12.2	1.29	0.98
CdS-TEA	41.0	35.5	0.5	23.0	1.15	0.70
CdS-EDA	45.4	38.2	8.1	8.3	1.19	0.99
CdS-DETA	41.4	30.2	13.3	15.1	1.37	0.91

The concentration of oxygen at surface was also significant in all CdS-*x* samples. The oxygen concentration on samples decreases following the sequence: CdS-TEA > CdS-DETA > CdS-EtOH > CdS-EDA. This sequence is indicative of differences in the surface hydroxylation/carbonation of CdS by reaction with atmospheric H₂O and CO₂ [36]. Higher presence of oxygen species was observed on CdS-TEA sample and it probably arises from its amorphous character and low particle size since these characteristics contribute to increase the probability of contact with oxygen and CO₂ from air [37]. Lower surface oxygen was observed on CdS-EtOH, CdS-DETA and CdS-EDA samples as consequence of their higher crystallinity and size. In the case of the CdS-DETA and CdS-EDA samples, the coordination of solvent molecules on the CdS surface could also passivate the surface preventing the absorption of oxygen and CO₂ from air.

8.3.1.6. Photoluminescence spectroscopy (PL)

Figure 8.10 shows the photoluminescence (PL) spectra of CdS-*x* samples measured at room temperature with excitation wavelength of 532 nm. CdS nanostructures generally have two PL emissions: band-edge emission (at 420-500 nm) [38-43] and surface-defect emission (at 530-680 nm) caused by surface states such as sulphur vacancies or/and sulphur dangling bonds [38, 39, 44].

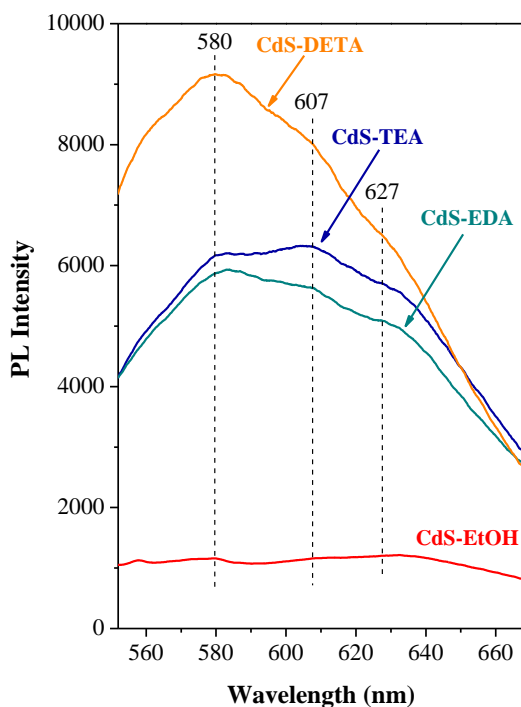


Figure 8.10. PL spectra of CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.

The PL spectra of CdS-x samples exhibit a broad PL emission band with three emission peaks at 580, 607 and 627 nm. The emission at 580 nm is attributable to the recombination of an electron trapped in a sulfur vacancy with a hole in the valence band of CdS [38, 39]. The next emission at 607 nm is due to deep level or trap states [45-47], and the emission tail at 627 nm is attributed to defects in the intergranular regions [47-49]. The sample CdS-EtOH shows the lowest PL intensity associated with a low rate of recombination processes (low density of surface defects). On the contrary, the CdS-DETA sample exhibits the highest PL intensity related to a shorter lifetime of photogenerated electron-hole pairs as consequence of its high rate of recombination. The CdS-EDA and CdS-TEA samples show similar PL intensity associated with sulphur vacancies at 580 nm while the CdS-TEA increases the PL intensity at 627 nm associated with defects in the intergranular regions. By comparing the crystallinity of the CdS-x samples with the PL spectra (Figure 8.10) no direct correlation was found indicating that PL spectra of CdS-x samples are derived from

defects (sulphur vacancies and intergranular defects) not evaluated from XRD analyses (Figure 8.1).

8.3.1.7. UV-vis spectroscopy

Figure 8.11.a shows the Kubelka-Munk UV-vis spectra of the CdS-x samples. The CdS-x samples showed different absorption edge whose definition and position are dependent on the solvent used in the solvothermal synthesis.

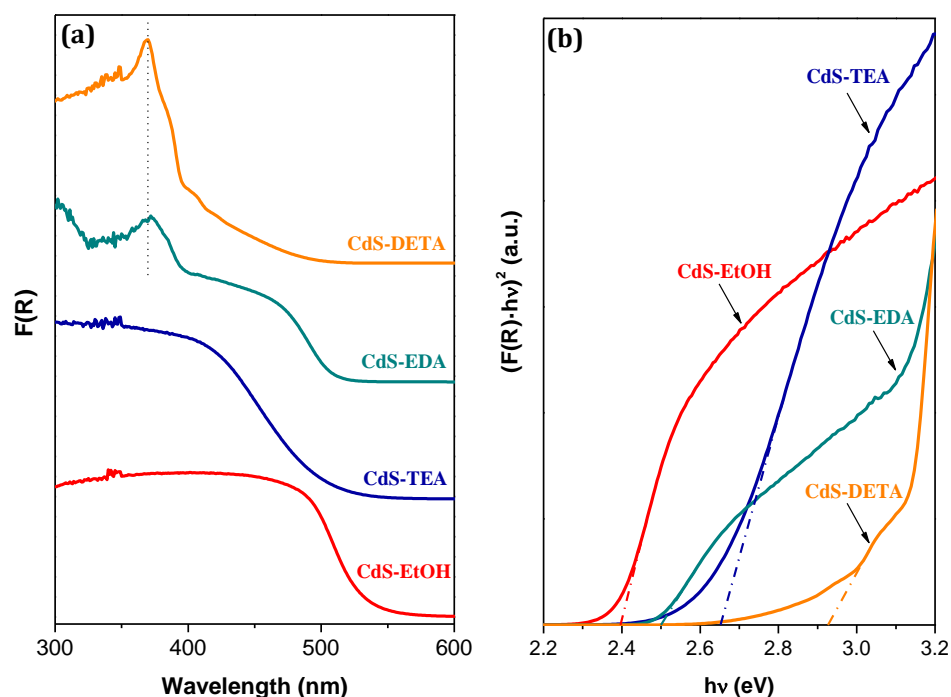


Figure 8.11. UV-vis spectra (a) and the Tauc plot for band gap determination (b) of CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.

The definition and narrowing of the absorption edge increase following the sequence CdS-DETA < CdS-TEA < CdS-EDA < CdS-EtOH. It has been shown [50] that in CdS nanostructures, the increase in the structural defects and strain lead to a broadening of the optical absorption edge. Therefore, the changes in the definition of the absorption edge observed on CdS-x samples may be related with a decrease in the

structural defects and strain of the CdS nanoparticles. Characterization by photoluminescence of the CdS-x samples (Figure 8.10) agrees with the sequence of structural defects derived from the differences in the UV-vis absorption edges. The absorbance intensity at a wavelength of less than 550 nm also shows differences between the CdS-x samples. Variations in the size of the CdS nanostructures may contribute to the observed changes in the absorbance intensity because small particles favour deep penetration of the radiation into the particles.

The band gap size for each CdS-x sample, calculated from Tauc plots (Figure 8.11.b), are listed in Table 8.5. Compared to the band gap of crystalline CdS in hexagonal phase (2.40 eV), all samples, except the CdS-EtOH, show blue shift. The absorption spectra of CdS-EDA and CdS-DETA samples also show a well-defined excitonic peak at 370 nm. This excitonic peak is result of the very strong quantum confinement effect (SQE) due to the presence of small CdS crystalline nanostructures of diameter lower than the CdS exciton Bohr radius (2.5 nm) [51]. It is possible to deduce the size of these small CdS nanostructures using the Brus formula from the absorption position of the exciton peak [52]. According to this formula the calculated size of these small CdS nanostructures was 2.2 nm close to the diameter of the randomly arranged crystal lattices observed by TEM on CdS-EDA (zone I in Figure 8.5.c) and CdS-DETA samples (zone I in Figure 8.6.c).

Table 8.5. Band gap energy of the CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.

	Band gap (eV)
CdS-EtOH	2.40
CdS-TEA	2.65
CdS-EDA	2.50
CdS-DETA	2.93

8.3.2. Photocatalytic activity

Photocatalytic hydrogen production of the different CdS-x samples from aqueous solution containing $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ as sacrificial electron donor agents were measured. Figure 8.12 shows the hydrogen evolution rate on the CdS-x samples.

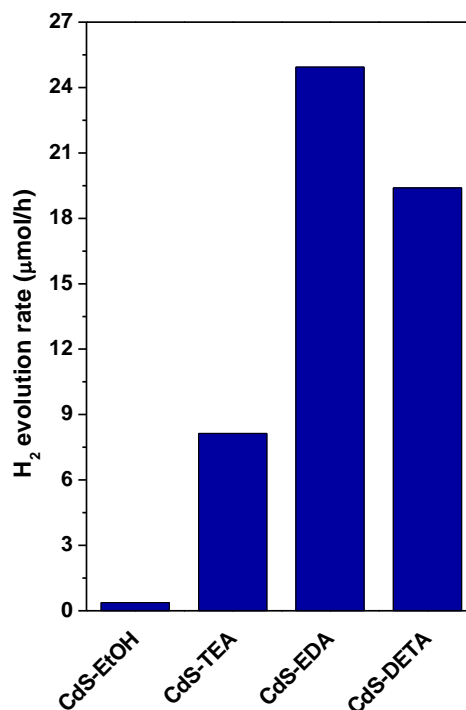


Figure 8.12. Hydrogen evolution rate over CdS-x photocatalysts from aqueous solution containing $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ sacrificial reagents under visible light irradiation (0.05 g, 150 mL (0.05 M Na_2S /0.02 M Na_2SO_3), 150 W Xe lamp, $t = 5$ h).

As shown in Figure 8.12, the photoactivity on CdS-x samples displays important differences in the rate of hydrogen production. The sample CdS-EDA showed the highest hydrogen production rate ($24.94 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) followed by the CdS-DETA sample ($19.40 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$). The CdS-TEA and CdS-EtOH samples show photocatalytic activity values much lower. In order to evaluate the photostability of the CdS-x samples, the stability of the CdS-EDA sample was studied by analysing their photocatalytic behaviour in light on/light off cycles. In these cycles no signs of deactivation were

observed after 5 cycles. To corroborate the absence of photocorrosion of CdS under photocatalytic testing we also analysed by XPS some samples before and after the photocatalytic tests. Surface composition and chemical species present in used sample are similar to that measured on fresh counterpart (CdS-EDA, Table 8.3 and 8.4). This result implies the absence of photocorrosion after reaction indicating the stabilization of the photocatalyst surfaces by the presence of excess S^{2-}/SO_3^{2-} ions in the reaction solution.

8.4. Discussion

8.4.1. Influence of solvent on the structure and morphology of CdS

The changes in the morphology and structure of the CdS-*x* samples prepared with different solvents are derived from the differences in the coordination and dielectric constant of solvents because they control the mechanism for the CdS growth. It should be noted that the morphology of CdS is intimately related with the growth direction of their nanocrystals. The solvents EDA and DETA contain nitrogen atoms that can be coordinated to superficial Cd atoms in the (100) and (010) faces controlling their relative growth. While the EDA molecule prefers to be vertically adsorbed on the (100) and (010) faces, in the case of the DETA molecule, the horizontal and vertical adsorptions on the (100) and (010) faces are possible [12, 53]. The EDA molecule can limit the growth of (100) and (010) faces because the distance between adjacent three-coordination N atoms in the EDA molecule is equal to that between adjacent Cd atoms in (100) and (010) faces, enhancing its interaction with CdS surface. As a result, the CdS-EDA sample presents rod-like morphology. In the case of the DETA solvent, the horizontal and vertical adsorption on (100) and (010) faces are weaker than the horizontal adsorption of EDA molecule. This fact causes that the growth in the (100) and (010) faces in DETA solvent are faster than in EDA counterpart, leading to a morphology in the form of sheets. For the CdS sample prepared with TEA as solvent, the presence of oxygen in its atomic chain modifies the lattice of CdS changing its crystal structure. This makes that the CdS-TEA sample presents a morphology composed by irregular nanoparticles. As indicated previously, the growth direction of crystals determines the morphology. It should be noted that if the rate of growth in all

directions is slow, the morphology of CdS crystals will be spherical due to the minimum surface energy effect. This effect is prevalent in the CdS sample synthesized with EtOH as solvent because the alcohol does not coordinate with surface Cd atoms being not able to modify the directional growth rate as EDA or DETA molecules do.

Another aspect to be considered to justify the differences in morphology associated with the solvents is the dielectric constant of the solvents because it influences on the solubility of CdS and therefore on the crystal growth and crystallinity. The dielectric constants of ethanol, triethanolamine, ethylenediamine and diethylenetriamine are 24.3, 28.9, 13.82 and 12.0 respectively. It is established that the free energy difference between cubic and hexagonal structures for CdS is small [54]. Thus, solvents with low dielectric constant may minimize the free energy difference between the hexagonal and cubic phases, and thus favor the formation of hexagonal phase CdS [55]. Decreasing the dielectric constant of the solvent (DETA and EDA) also implies lower solubility of CdS. The lower solubility implies higher supersaturation degree with higher nuclei concentration, faster crystal growth and therefore higher crystallinity. This fact is in good agreement with the more intense XRD patterns observed for the CdS-EtA and CdS-EDA samples (Figure 8.1). On the contrary, the use of solvents with high dielectric constant (EtOH and TEA) leads to slower crystal growth in equilibrium state forming less crystalline CdS structures (Figure 8.1).

Taking into account all the above aspects, Figure 8.13 summarizes a schematic diagram illustrating the growth of different CdS structures in the presence of the studied solvents. As shown in Figure 8.13, a small part of 2D sheets were transformed into 1D nanostructures according to the mechanism of formation of nanorods by rolling and breaking of sheets previously established in the literature [10, 14, 25].

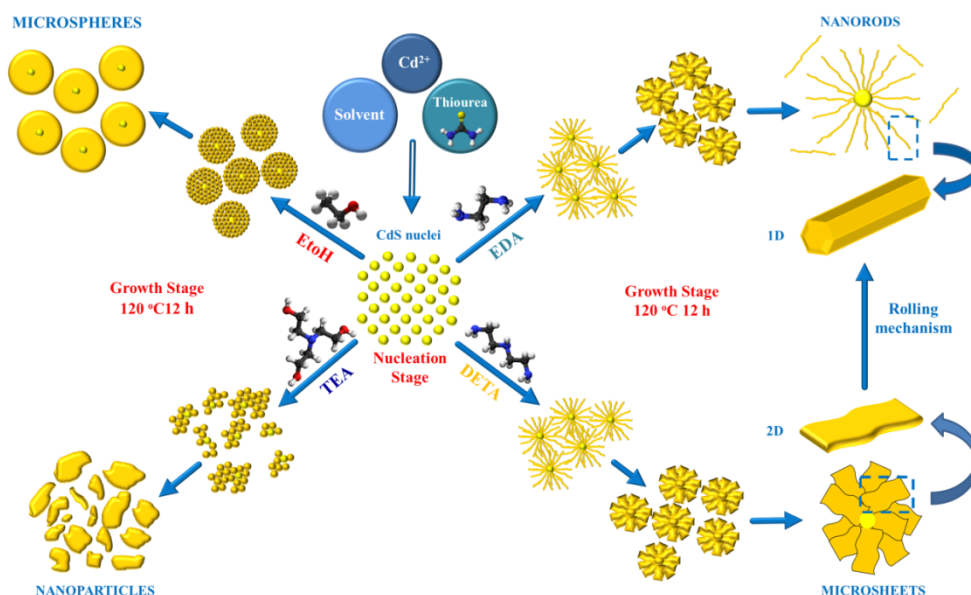


Figure 8.13. Schematic diagram showing the formation of CdS structures with various morphologies by solvothermal method using different solvents.

8.4.2. Relationship between structure, morphology and photoactivity

The physicochemical characterization of the CdS-*x* samples has shown that solvents induce changes in the morphology, structure and composition of the particles of CdS obtained. These parameters affect the absorption of photons and the generation, separation, migration and transfer of the photogenerated charge carriers (e^-/h^+) [56, 57] and, therefore the final photocatalytic behaviour of the CdS-*x* samples (Figure 8.12).

The absorption of photons and the photogeneration of charge carriers (e^-/h^+) are related to the Kubelka-Munk UV-vis spectra of the CdS-*x* samples (Figure 8.11). The comparison of hydrogen production on CdS-*x* samples (Figure 8.12) with their photooptical properties (Figure 8.11 and Table 8.5) indicates absence of correlation between both parameters. Therefore, the differences in the photoactivity of the CdS-*x* samples should be related with other characteristics such as the separation and migration of photogenerated charge carriers (e^-/h^+).

The efficient transport of photoexcited carriers is determined by the crystal size, the crystalline structure, the nature and number of structural defects and the surface properties of photocatalysts. As a general rule, high crystallinity and low particle size have a positive effect on photoactivity of CdS [10, 57, 58]. The XRD patterns of CdS-*x* samples (Figure 8.1) shows differences in crystal phase, crystallinity and size. The CdS-EtOH sample crystallizes in cubic phase with small contribution of hexagonal phase. This fact justify the low photoactivity observed for this sample (Figure 8.12) because CdS crystals with hexagonal structure are known to be much more efficient in hydrogen production than counterparts with cubic crystal structure [59]. The formation of internal electric field in hexagonal CdS is beneficial for the efficient separation and diffusion of photogenerated charge carriers. Moreover, the effective mass of photogenerated charge carriers of hexagonal CdS is smaller than those of cubic CdS, implying faster migration of photogenerated charge carriers [54]. The CdS-EDA and CdS-DETA samples present similar hexagonal crystallinity and much higher crystallinity than that observed for the CdS-TEA sample which shows poor crystalline growth. By comparing the crystallinity of the CdS-EDA, CdS-DETA and CdS-TEA samples (Figure 8.1) with their photocatalytic H₂-production rate (Figure 8.12), a direct correlation was found between these two parameters. This result is in line with other studies such as Yu et al. [53] which showed that photoactivity of CdS prepared by solvothermal synthesis with different solvents correlated with the crystallinity of the samples. The density of surface defects could also modify the photocatalytic activity of CdS-*x* samples because they can serve as electron traps and recombination centres for electrons and holes [12, 58, 60]. Low rate of recombination results in the improvement of the photocatalytic H₂ production. Analyzing the surface defects on CdS-*x* samples from PL spectra (Figure 8.10) it was observed that the density of surface defects decreases in the order CdS-DETA > CdS-TEA > CdS-EDA and therefore the influence of the charges recombination on the overall H₂ production should decrease in the same order.

The surface area influences on the efficiency of charge carriers use (in surface reduction/oxidation reactions) and in consequence is also a parameter to analyze in order to explain the photoactivity behaviour of CdS-*x* samples [58, 61]. Figure 8.14 represents the rate of hydrogen production normalized per surface area in order to

extract the possible influence of surface/bulk structural changes upon the photoactivity of CdS-x samples.

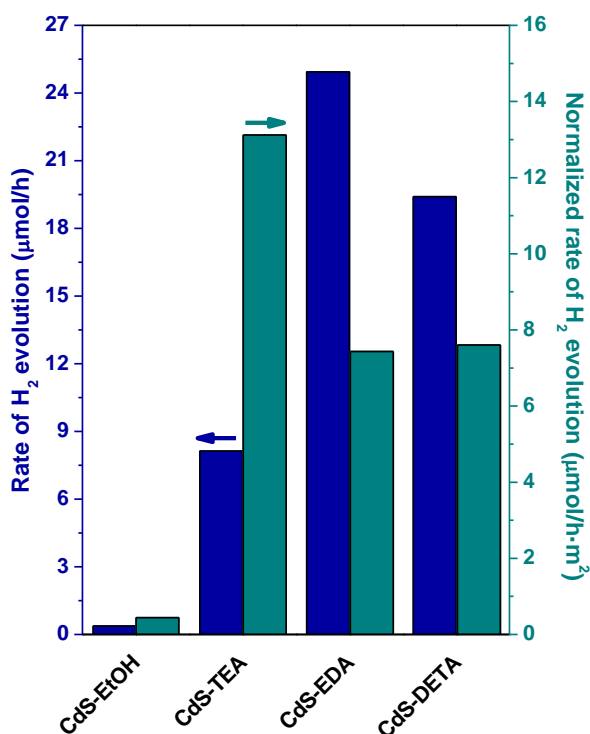


Figure 8.14. Comparison of rate of hydrogen production normalized per surface area and rate of hydrogen production over CdS-x photocatalysts synthesized by solvothermal method using different solvents.

As shown in Figure 8.14, the CdS-EDA and CdS-DETA samples show similar surface-normalized hydrogen production rates. This fact indicates that the photoactivity of these samples is mainly related to the changes in the surface area more than bulk structural changes. The Kubelka-Munk UV-vis spectra of the CdS-EDA and CdS-DETA samples (Figure 8.11) shows the presence of small CdS nanocrystals with strong quantum confinement effect (CdS-SQE, zone I in Figure 8.5.c and 8.6.c, and exciton peaks at 370 nm in Figure 8.11). CdS nanostructures showing strong quantum confinement effect (SQE) have been reported to improve the photoactivity when they combine with other semiconductors [62-67] because the CdS-SQE nanostructures enhance the surface amplitude of electrons and holes facilitating interfacial reactions.

In line with this, the similar hydrogen production normalized per surface area on CdS-EDA and CdS-DETA samples could be related with the similar surface concentration of the CdS-SQE on these samples. As shown in Figure 8.14, the sample CdS-TEA presents a sharp increase in the rate of hydrogen production normalized per surface area with respect to the values achieved on the CdS-EDA and CdS-DETA samples. This fact indicates that for the CdS-TEA sample the surface characteristics prevails against the lower recombination of e^-/h^+ associated to the higher crystalline degree of the CdS structures obtained in the case of CdS-EDA and CdS-DETA samples. Changes at surface level in the CdS-TEA sample may play a role in its high normalized photoactivity. In this sense, the significant presence of oxygenated species detected in the surface of the CdS-TEA sample (Table 8.4 XPS) may also play a role in the improvement of activity observed in this sample. The presence of oxygen in surface may be indicative of a higher number of adsorption sites for H_2O and S^{2-}/SO_3^{2-} on the photocatalyst surface improving its interaction with the generate $e^-/hole$ carriers. Nevertheless this assumption needs to be corroborated in a further research.

8.5. Conclusions

The solvents used in the solvothermal synthesis play an important role in the growth, structure and crystallinity of the CdS nanoparticles. Nanostructures of CdS with the highest crystallinity and surface area in the form of nanorods were obtained using ethylenediamine as solvent whereas sheets were produced in the case of diethylenetriamine solvent. The use of triethanolamine produces irregular particles of poorly crystalline hexagonal CdS whereas in the case of ethanol leads to the formation of spherical cubic CdS crystals. The photoactivity results for hydrogen production show that samples of CdS with hexagonal phase prepared with ethylenediamine and diethylenetriamine achieve the higher photoactivity rates, whereas CdS samples prepared using ethanol and triethanolamine show lower photoactivity as consequence of their poor crystallinity and formation of cubic phase respectively. The improvement in photoactivity of the samples prepared using ethylenediamine and diethylenetriamine could be related with the presence of small CdS nanocrystals with strong quantum confinement effect together with the better specific surface area

achieved on these samples. In spite of the low H₂ production rate obtained on the sample prepared using triethanolamine solvent, this sample shows the higher hydrogen production normalized per surface area that could be derived from the higher number of adsorption sites for H₂O and S²⁻/SO₃²⁻ on the photocatalyst surface improving its interaction with the generated e⁻/hole carriers.

8.6. References

- [1] Dalvand P, Mohammadi MR, Controlling morphology and structure of nanocrystalline cadmium sulfide (CdS) by tailoring solvothermal processing parameters, *J Nanopart Res*, 13 (2011) 3011-3018.
- [2] Demazeau G, Solvothermal processes: new trends in materials chemistry, *Journal of Physics: Conference Series*, 121 (2008) 082003.
- [3] Qingqing W, Gang X, Gaorong H, Solvothermal synthesis and characterization of uniform CdS nanowires in high yield, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2680-2685.
- [4] Guifu Z, Hui L, Yuanguang Z, Kan X, Yitai Q, Solvothermal/hydrothermal route to semiconductor nanowires, *Nanotechnology*, 17 (2006) S313.
- [5] Demazeau G, Solvothermal processes: definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends, *Zeitschrift fur Naturforschung B*, 65 (2010) 999-1006.
- [6] Zhao FH, Su Q, Xu NS, Ding CR, Wu MM, Selectively hydrothermal and solvothermal growth of CdS nanospheres and nanorods: a facile way to tune finely optical properties, *Journal of Materials Science*, 41 1449-1454.
- [7] Li Y, Hu Y, Peng S, Lu G, Li S, Synthesis of CdS Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 9352-9358.
- [8] Lang D, Xiang Q, Qiu G, Feng X, Liu F, Effects of crystalline phase and morphology on the visible light photocatalytic H₂-production activity of CdS nanocrystals, *Dalton Transactions*, 43 (2014) 7245-7253.
- [9] Vaquero F, G. Fierro J, Navarro Yerga R, From Nanorods to Nanowires of CdS Synthesized by a Solvothermal Method: Influence of the Morphology on the Photoactivity for Hydrogen Evolution from Water, *Molecules*, 21 (2016) 401.
- [10] Vaquero F, Navarro RM, Fierro JLG, Evolution of the nanostructure of CdS using solvothermal synthesis at different temperature and its influence on the photoactivity for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 11558-11567.

- [11] Wageh S, Maize M, Han S, Al-Ghamdi AA, Fang X, Effect of solvent and environmental conditions on the structural and optical properties of CdS nanoparticles, *RSC Advances*, 4 (2014) 24110-24118.
- [12] Hernández-Gordillo A, Oros-Ruiz S, Gómez R, Preparation of efficient cadmium sulfide nanofibers for hydrogen production using ethylenediamine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) as template, *Journal of Colloid and Interface Science*, 451 (2015) 40-45.
- [13] Wang X, Feng Z, Fan D, Fan F, Li C, Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanostructures via a Solvothermal Method, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 5312-5318.
- [14] Yang J, Zeng J-H, Yu S-H, Yang L, Zhou G-e, Qian Y-t, Formation Process of CdS Nanorods via Solvothermal Route, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 3259-3263.
- [15] Cao H, Wang G, Zhang S, Zhang X, Rabinovich D, Growth and Optical Properties of Wurtzite-Type CdS Nanocrystals, *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 5103-5108.
- [16] Nandakumar P, Vijayan C, Rajalakshmi M, Arora AK, Murti YVGS, Raman spectra of CdS nanocrystals in Nafion: longitudinal optical and confined acoustic phonon modes, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 11 (2001) 377-383.
- [17] Rengaraj S, Venkataraj S, Jee SH, Kim Y, Tai C-w, Repo E, Koistinen A, Ferancova A, Sillanpää M, Cauliflower-like CdS Microspheres Composed of Nanocrystals and Their Physicochemical Properties, *Langmuir*, 27 (2011) 352-358.
- [18] Zahn DRT, Maierhofer C, Winter A, Reckzügel M, Srama R, Thomas A, Horn K, Richter W, The growth of cubic CdS on InP(110) studied insitu by Raman spectroscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 9 (1991) 2206-2211.
- [19] Zelaya-Angel O, Castillo-Alvarado FdL, Avendaño-López J, Escamilla-Esquivel A, Contreras-Puente G, Lozada-Morales R, Torres-Delgado G, Raman studies in CdS thin films in the evolution from cubic to hexagonal phase, *Solid State Communications*, 104 (1997) 161-166.
- [20] Pan A, Liu R, Yang Q, Zhu Y, Yang G, Zou B, Chen K, Stimulated Emissions in Aligned CdS Nanowires at Room Temperature, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 24268-24272.
- [21] Wang Y, Meng G, Zhang L, Liang C, Zhang J, Catalytic Growth of Large-Scale Single-Crystal CdS Nanowires by Physical Evaporation and Their Photoluminescence, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 1773-1777.
- [22] Arguello CA, Rousseau DL, Porto SPS, First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals, *Physical Review*, 181 (1969) 1351-1363.
- [23] Zeiri L, Patla I, Acharya S, Golan Y, Efrima S, Raman Spectroscopy of Ultranarrow CdS Nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 11843-11848.
- [24] Mahdi MA, Hassan JJ, Kasim SJ, NG SS, Hassan Z, Solvothermal growth of single-crystal CdS nanowires, *Bulletin of Materials Science*, 37 (2014) 337-345.

- [25] Mahdi MA, Hassan JJ, Ng SS, Hassan Z, Growth of CdS nanosheets and nanowires through the solvothermal method, *Journal of Crystal Growth*, 359 (2012) 43-48.
- [26] Campbell IH, Fauchet PM, The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors, *Solid State Communications*, 58 (1986) 739-741.
- [27] Widulle F, Kramp S, Pyka NM, Göbel A, Ruf T, Debernardi A, Lauck R, Cardona M, The phonon dispersion of wurtzite CdSe, *Physica B: Condensed Matter*, 263-264 (1999) 448-451.
- [28] Thommes M, Kaneko K, Neimark Alexander V, Olivier James P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing Kenneth SW, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *pac*, 87 (2015) 1051-1069.
- [29] Chen R, Yu J, Xiao W, Hierarchically porous MnO₂ microspheres with enhanced adsorption performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 11682-11690.
- [30] Wang D, Li D, Guo L, Fu F, Zhang Z, Wei Q, Template-Free Hydrothermal Synthesis of Novel Three-Dimensional Dendritic CdS Nanoarchitectures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 5984-5990.
- [31] Kim DS, Cho YJ, Park J, Yoon J, Jo Y, Jung M-H, (Mn, Zn) Co-Doped CdS Nanowires, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 10861-10868.
- [32] Mayer D, Hallmeier KH, Chassé T, Szargan R, SXPS analysis of passivation and complexation on the CdS (101 $\bar{0}$) surface, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 361 (1998) 689-692.
- [33] Moulder JF, Chastain J, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [34] Ma X, Xu F, Liu Y, Liu X, Zhang Z, Qian Y, Double-dentate solvent-directed growth of multi-armed CdS nanorod-based semiconductors, *Materials Research Bulletin*, 40 (2005) 2180-2188.
- [35] Li S, Zhang L, Jiang T, Chen L, Lin Y, Wang D, Xie T, Construction of Shallow Surface States through Light Ni Doping for High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Production of CdS Nanocrystals, *Chemistry – A European Journal*, 20 (2014) 311-316.
- [36] Biswas S, Kar S, Santra S, Jompol Y, Arif M, Khondaker SI, Solvothermal Synthesis of High-Aspect Ratio Alloy Semiconductor Nanowires: Cd_{1-x}Zn_xS, a Case Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 3617-3624.
- [37] Marychurch M, Morris GC, X-ray photoelectron spectra of crystal and thin film cadmium sulphide, *Surface Science*, 154 (1985) L251-L254.
- [38] Kamat PV, Dimitrijevic NM, Fessenden RW, Photoelectrochemistry in particulate systems. 6. Electron-transfer reactions of small cadmium sulfide colloids in acetonitrile, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 396-401.

- [39] Xu GQ, Liu B, Xu SJ, Chew CH, Chua SJ, Gana LM, Luminescence studies of CdS spherical particles via hydrothermal synthesis, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 (2000) 829-836.
- [40] Pan Q, Huang K, Ni S, Wang Q, Yang F, He D, Fabrication and photoluminescence properties of large-scale hierarchical CdS dendrites, *Materials Letters*, 61 (2007) 4773-4776.
- [41] Spanhel L, Haase M, Weller H, Henglein A, Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987) 5649-5655.
- [42] Takaaki O, Shin-ichi K, Kiyoto M, Seinosuke O, Toshihiro A, Photoluminescence of CdS nanoparticles suspended in vacuum and its temperature increase by laser irradiation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (2002) 9743.
- [43] Chae W-S, Ko J-H, Hwang I-W, Kim Y-R, Emission characteristics of CdS nanoparticles induced by confinement within MCM-41 nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 365 (2002) 49-56.
- [44] Zhang J, Sun L, Liao C, Yan C, Size control and photoluminescence enhancement of CdS nanoparticles prepared via reverse micelle method, *Solid State Communications*, 124 (2002) 45-48.
- [45] Wang W, Germanenko I, El-Shall MS, Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CdS, ZnS, and $Cd_xZn_{1-x}S$, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 3028-3033.
- [46] Onwudiwe DC, Strydom CA, Oluwafemi OS, Effect of some nitrogen donor ligands on the optical and structural properties of CdS nanoparticles, *New Journal of Chemistry*, 37 (2013) 834-842.
- [47] López-Cabaña Z, Sotomayor Torres CM, González G, Semiconducting properties of layered cadmium sulphide-based hybrid nanocomposites, *Nanoscale Research Letters*, 6 (2011) 1-8.
- [48] Ali GAM, Fouad OA, Makhlof SA, Structural, optical and electrical properties of sol-gel prepared mesoporous Co_3O_4/SiO_2 nanocomposites, *Journal of Alloys and Compounds*, 579 (2013) 606-611.
- [49] Gaur R, Jeevanandam P, Effect of anions on the morphology of CdS nanoparticles prepared via thermal decomposition of different cadmium thiourea complexes in a solvent and in the solid state, *New Journal of Chemistry*, 39 (2015) 9442-9453.
- [50] O'Leary SK, Zukotynski S, Perz JM, Disorder and optical absorption in amorphous silicon and amorphous germanium, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210 (1997) 249-253.
- [51] Zhao P, Huang K, Preparation and Characterization of Netted Sphere-like CdS Nanostructures¹, *Crystal Growth & Design*, 8 (2007) 717-722.

- [52] Brus LE, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *The Journal of Chemical Physics*, 80 (1984) 4403-4409.
- [53] Yu J, Yu Y, Zhou P, Xiao W, Cheng B, Morphology-dependent photocatalytic H₂-production activity of CdS, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157 (2014) 184-191.
- [54] Zhang J, Wageh S, Al-Ghamdi A, Yu J, New understanding on the different photocatalytic activity of wurtzite and zinc-blende CdS, *Applied Catalysis B: Environmental*, 192 (2016) 101-107.
- [55] Yu S-H, Yang J, Han Z-H, Zhou Y, Yang R-Y, Qian Y-T, Zhang Y-H, Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies and particle sizes by a novel solvothermal process, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 1283-1287.
- [56] Navarro RM, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Álvarez-Galván MC, Fierro JLG, Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development, in: Hugo IdL, Benito Serrano R (Eds.) *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 2009, 111-143.
- [57] Navarro Yerga RM, Alvarez-Galván MC, Vaquero F, Arenales J, Fierro JLG, Chapter 3 - Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysts, in: Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM (Eds.) *Renewable Hydrogen Technologies*, Elsevier, Amsterdam, 2013, 43-61.
- [58] Zhao D, Wu Q, Yang C, Koodali RT, Visible light driven photocatalytic hydrogen evolution over CdS incorporated mesoporous silica derived from MCM-48, *Applied Surface Science*, 356 (2015) 308-316.
- [59] Matsumura M, Furukawa S, Saho Y, Tsubomura H, Cadmium sulfide photocatalyzed hydrogen production from aqueous solutions of sulfite: effect of crystal structure and preparation method of the catalyst, *The Journal of Physical Chemistry*, 89 (1985) 1327-1329.
- [60] Xiao Q, Xiao C, Surface-defect-states photoluminescence in CdS nanocrystals prepared by one-step aqueous synthesis method, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 7111-7114.
- [61] Zhou J-J, Wang R, Liu X-L, Peng F-M, Li C-H, Teng F, Yuan Y-P, In situ growth of CdS nanoparticles on UiO-66 metal-organic framework octahedrons for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation, *Applied Surface Science*, 346 (2015) 278-283.
- [62] Chang P, Cheng H, Li W, Zhuo L, He L, Yu Y, Zhao F, Photocatalytic reduction of o-chloronitrobenzene under visible light irradiation over CdS quantum dot sensitized TiO₂, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 16606-16614.
- [63] Li X, Yu J, Jaroniec M, Hierarchical photocatalysts, *Chemical Society Reviews*, 45 (2016) 2603-2636.

- [64] Eley C, Li T, Liao F, Fairclough SM, Smith JM, Smith G, Tsang SCE, Nanojunction-Mediated Photocatalytic Enhancement in Heterostructured CdS/ZnO, CdSe/ZnO, and CdTe/ZnO Nanocrystals, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 7838-7842.
- [65] Fu M, Jiao Q, Zhao Y, One-step vapor diffusion synthesis of uniform CdS quantum dots/reduced graphene oxide composites as efficient visible-light photocatalysts, *RSC Advances*, 4 (2014) 23242-23250.
- [66] Li Q, Li X, Wageh S, Al-Ghamdi AA, Yu J, CdS/Graphene Nanocomposite Photocatalysts, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1500010-n/a.
- [67] Ge L, Zuo F, Liu J, Ma Q, Wang C, Sun D, Bartels L, Feng P, Synthesis and Efficient Visible Light Photocatalytic Hydrogen Evolution of Polymeric g-C₃N₄ Coupled with CdS Quantum Dots, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 13708-13714.

Capítulo 9

Conclusiones/Conclusions

9

Conclusiones

A partir de los resultados experimentales obtenidos en esta Tesis Doctoral, en la que se ha llevado a cabo un amplio estudio sobre el efecto de las variables de la síntesis solvotérmica (temperatura, relación agua/tiourea, sal de Cd, fuente de S, concentración de Cd^{2+} y disolvente) sobre las características fisicoquímicas y la fotoactividad para la producción de H_2 de fotocatalizadores basados en CdS, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Efecto de la temperatura y de la relación molar agua/tiourea sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS.

1. La temperatura y relación molar agua/tiourea usadas en la síntesis solvotérmica determinan el área superficial, forma, longitud y grado de cristalinidad de las nanoestructuras de CdS obtenidas.
2. El aumento de la temperatura solvotérmica de 120 a 190 °C favorece la formación de nanobarras con mayor cristalinidad, longitud y anchura, y una menor área superficial, que se transforman en nanohilos de elevada longitud y cristalinidad a 190 °C.

3. Los fotocatalizadores de CdS sintetizados a diferente temperatura solvotérmica presentan similares valores de producción de hidrógeno normalizada por área superficial. Por lo tanto, la síntesis de nanobarras de pequeño tamaño y elevada área superficial, obtenidas a baja temperatura, conduce a una elevada fotoactividad por masa de fotocatalizador ya que la mejora debida al área superficial prevalece sobre la baja recombinación de los pares e^-/h^+ asociados al elevado grado de cristalinidad obtenido cuando se emplean temperaturas elevadas.
4. El cambio en la relación agua/tiourea afecta a la cristalinidad y longitud de las nanoestructuras de CdS en menor medida que la temperatura de síntesis. Un aumento de la relación molar agua/tiourea da lugar a nanobarras de CdS con mayor cristalinidad, menor relación de aspecto longitud/anchura y menor área superficial específica.
5. Los fotocatalizadores de CdS preparados con una relación de agua/tiourea de 1.3 y 2.0 muestran valores similares de producción de H_2 normalizado por área, mientras que la producción normalizada disminuye para el fotocatalizador sintetizado con una relación de agua/tiourea de 3.0. La menor actividad fotocatalítica del fotocatalizador de CdS preparado con la mayor concentración de agua puede ser consecuencia de una menor coordinación superficial de azufre en este fotocatalizador derivada de la probable oxidación parcial de la superficie del CdS.

Eliminación de la etilendiamina residual de la superficie del CdS y su efecto sobre la estructura, morfología y fotoactividad.

1. El método de extracción Soxhlet con etanol absoluto es un método eficiente para la eliminación de las moléculas de EDA depositadas en la superficie de las nanoestructuras de CdS preparadas por síntesis solvotérmica.
2. El incremento del tiempo y número de ciclos de extracción Soxhlet se traduce en una mayor eliminación de EDA superficial, existiendo una relación directa entre

el número de horas de extracción y el porcentaje de EDA eliminada durante el tratamiento.

3. La eliminación de la EDA de la superficie de las nanoestructuras de CdS no supuso cambios en las características superficiales, estructurales, morfológicas y ópticas de las nanoestructuras de CdS. Sin embargo, sí origina diferencias notables en las características texturales de los fotocatalizadores, así como en la longitud y el grado de compactación de las nanoestructuras de CdS.
4. La eliminación de la EDA mediante la extracción Soxhlet produjo importantes diferencias en la fotoactividad para producir H₂ de los fotocatalizadores de CdS tratados. Una eliminación de EDA entre el 10 y 20 % se traduce en una pequeña disminución de la producción de H₂, mientras que una mayor eliminación superficial, superior al 30 %, mejora de forma notable la producción fotocatalítica de H₂.
5. La mayor producción de H₂ se alcanza con el fotocatalizador tratado durante el mayor tiempo (80 h) y con el mayor número de extracciones/hora (extractor de menor volumen), siendo dicha producción 2.5 veces superior a la alcanzada por el fotocatalizador de referencia sin tratamiento.
6. Las diferencias de fotoactividad entre los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet son debidas a cambios en sus características texturales, longitud, el grado de compactación de sus nanoestructuras, así como el número de defectos superficiales que presentan.

Efecto de la sal de Cd sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS.

1. La sal de cadmio empleada en la síntesis solvotérmica de CdS tiene influencia en el área superficial, la morfología y el grado de cristalinidad de las nanoestructuras de CdS.
2. Aunque todos los fotocatalizadores presentan la fase hexagonal del CdS y tienen una orientación preferencial de crecimiento en la dirección [001], el uso de nitrato de cadmio como precursor da lugar a la formación de nanoestructuras 1D más definidas y desarrolladas.

3. El área superficial del CdS varía con la sal de Cd utilizada en la síntesis, siendo el fotocatalizador preparado con nitrato el que presenta el mayor desarrollo de área superficial.
4. Los cambios en la estructura y morfología de las nanoestructuras de CdS preparadas con diferente sal de Cd afectan notablemente a las propiedades ópticas de los fotocatalizadores.
5. Los fotocatalizadores preparados con acetato y cloruro de cadmio presentan en sus espectros UV-vis un pico de excitón asociado a un fuerte efecto de confinamiento cuántico consecuencia de la presencia de pequeñas nanoestructuras cristalinas de CdS (*quantum dots*, CdS-SQE).
6. El análisis morfológico por HRTEM permite determinar la existencia de nanocristales de CdS con diámetro entre 2–4 nm en los fotocatalizadores preparados con acetato y cloruro de cadmio. Estos nanocristales se encuentran en contacto directo con las nanoláminas y/o nanobarras de CdS.
7. El tipo y número de defectos superficiales de los fotocatalizadores, posibles centros de recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados, dependen de la sal de Cd empleada en la síntesis solvotérmica. La concentración de defectos superficiales y por tanto, la velocidad de los procesos de recombinación aumentan siguiendo la secuencia: NTEA > CTEA > AcTEA.
8. Existe una relación directa entre la solubilidad de las sales de Cd y el grado de cristalinidad, la morfología, el tamaño de partícula y el área superficial de las nanoestructuras de CdS.
9. Las diferencias en la morfología de las nanoestructuras de CdS también se derivan del efecto de los aniones por diferencias en su adsorción en la dirección de crecimiento de las nanoestructuras. La proporción de nanobarras/nanoláminas aumenta siguiendo la secuencia: NTEA > AcTEA > CTEA.
10. La actividad fotocatalítica de producción de H₂ de los fotocatalizadores preparados depende de las características fisicoquímicas del CdS, determinadas por la sal de cadmio empleada.

11. Los altos valores de actividad fotocatalítica obtenidos por los fotocatalizadores preparados con acetato y cloruro de cadmio, con morfologías principales de nanobarras y nanoláminas, respectivamente, pueden ser consecuencia de la presencia de nanocristales CdS-SQE en estos fotocatalizadores. El fotocatalizador preparado con nitrato de cadmio, es el fotocatalizador que presentó una menor actividad fotocatalítica debido a la ausencia de nanocristales CdS-SQE en su superficie.
12. La mayor actividad fotocatalítica de producción de H₂ alcanzada por el fotocatalizador preparado con acetato de cadmio está relacionada con la integración de los nanocristales CdS-SQE con nanobarras con anchura próxima al radio de Bohr del excitón del CdS.

Evolución de la estructura y morfología del CdS con la temperatura solvotérmica y su efecto sobre la fotoactividad.

1. La caracterización fisicoquímica de las nanoestructuras de CdS muestra que el aumento de la temperatura solvotérmica de 90 a 190 °C conduce a cambios en el CdS desde estructuras laminares hasta la formación de nanobarras y nanohilos de elevada cristalinidad, longitud y diámetro.
2. Los resultados de fotoactividad para la producción de hidrógeno demostraron que las nanoestructuras de CdS con mayor cristalinidad y completa formación de nanobarras y nanohilos alcanzan los valores de fotoactividad más bajos. Por el contrario, el fotocatalizador de CdS con mayor actividad fue el preparado a 120 °C debido a la coexistencia de pequeños nanocristales de CdS con fuerte efecto de confinamiento (CdS-SQE) y nanobarras.
3. El comportamiento fotocatalítico de las nanoestructuras preparadas a 120 °C sugiere que la combinación de CdS-SQE y nanobarras de CdS podría aumentar la deslocalización de los electrones desde las especies CdS-SQE hasta las nanobarras de CdS, donde son libres de moverse a lo largo de la longitud de la nanobarra, consiguiéndose así una separación de carga más eficiente.

Efecto de la fuente de S sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS.

1. La fuente de S empleada en la síntesis solvotérmica tiene un papel importante en la cristalinidad, el área superficial, la morfología y el tamaño de las nanoestructuras de CdS.
2. Independientemente de la fuente de S, todos los fotocatalizadores presentan la fase hexagonal del CdS con una orientación preferencial en la dirección [001].
3. El CdS preparado con tiourea exhibe una morfología constituida principalmente por nanobarras y pequeñas nanoláminas. Además, presenta pequeñas nanoestructuras cristalinas con confinamiento cuántico (CdS-SQE) en contacto directo con las nanobarras de CdS.
4. El CdS preparado con L-cisteína presenta nanobarras con una menor relación de aspecto, mientras que el uso de azufre elemental favorece la formación de nanobarras más cristalinas, definidas, desarrolladas y de menor área superficial.
5. Los cambios en la estructura, morfología y relación de aspecto de las nanoestructuras de CdS preparadas con distinta fuente de S son derivados de las diferentes velocidades de liberación del anión S^{2-} que determinan las etapas de nucleación y crecimiento cristalino del CdS.
6. La mayor velocidad de liberación de S^{2-} de la tiourea y la L-cisteína implica una mayor velocidad de nucleación cristalina y una elevada densidad de núcleos cristalinos, reduciéndose la concentración de unidades básicas de CdS disponibles para el crecimiento preferencial de las nanoestructuras, obteniéndose nanoestructuras 1D de pequeñas dimensiones.
7. La baja velocidad de liberación de los iones S^{2-} en el caso del azufre elemental y la elevada estabilidad del complejo Cd-EDA favorece el crecimiento orientado de las nanoestructuras 1D de CdS.
8. El fotocatalizador preparado con tiourea es el más activo en la producción fotocatalítica de H_2 . La mejor fotoactividad está relacionada con la integración jerárquica de nanoestructuras de CdS con fuerte efecto de confinamiento cuántico (CdS-SQE) con nanobarras de CdS.

9. Los fotocatalizadores de CdS preparados con azufre elemental y L-cisteína no exhiben nanoestructuras CdS-SQE a lo largo de sus nanobarras, por lo que su fotoactividad es muy inferior a la reportada por el fotocatalizador preparado con tiourea. La diferencia de actividad fotocatalítica entre ambos fotocatalizadores está principalmente relacionada con cambios en su área superficial más que con cambios en la cristalinidad y/o el tamaño de sus nanoestructuras.

Efecto de la concentración de Cd²⁺ sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS.

1. La concentración inicial de Cd²⁺ empleada en la síntesis solvotérmica determina el área superficial, morfología, tamaño y cristalinidad de las nanoestructuras de CdS obtenidas.
2. El aumento de la concentración de Cd²⁺ implica una disminución del área superficial de las nanoestructuras de CdS.
3. El aumento de la concentración inicial de Cd²⁺ se traduce en un aumento de la coordinación de S²⁻ a nivel superficial y un menor número de moléculas de EDA ancladas en la superficie de las nanoestructuras de CdS.
4. Los fotocatalizadores preparados con distinta concentración de Cd²⁺ presentan un pico excitónico asociado a un fuerte efecto de confinamiento cuántico derivado de la presencia de nanoestructuras cristalinas de CdS (CdS-SQE). La concentración de nanopartículas CdS-SQE aumenta con el incremento de la concentración inicial de Cd²⁺.
5. El aumento de la concentración inicial de Cd²⁺ conlleva la formación de nanoestructuras 1D más cristalinas, definidas y de mayor longitud y anchura.
6. Los cambios en las nanoestructuras de CdS asociados al uso de diferente concentración inicial de Cd²⁺ afectan a la actividad fotocatalítica de producción de H₂.
7. La fotoactividad de las muestras preparadas con diferente concentración de Cd²⁺ se debe la coexistencia de nanoestructuras CdS-SQE y nanobarras de CdS. La

mejor fotoactividad se obtiene para la muestra preparada con una concentración intermedia de Cd^{2+} , ya que combina nanoestructuras CdS-SQE con nanobarras de mayor área.

Efecto del disolvente sobre la estructura, morfología y fotoactividad del CdS.

1. El disolvente utilizado en la síntesis solvotérmica juega un papel importante en el crecimiento, la estructura y la cristalinidad de las nanopartículas de CdS.
2. El uso de etilendiamina como disolvente conduce a la obtención de las nanoestructuras de CdS con la mayor cristalinidad y área superficial en forma de nanobarras, mientras que el uso de dietilentriamina produce láminas de CdS. El uso de trietanolamina conduce a la obtención de partículas irregulares de CdS hexagonal de baja cristalinidad, mientras que el uso de etanol se traduce en la formación de cristales de CdS cúbico en forma de esferas.
3. Los resultados de fotoactividad para la producción de hidrógeno muestran que los fotocatalizadores de CdS con fase hexagonal preparados con etilendiamina y dietilentriamina alcanzan los mayores valores de fotoactividad, mientras que los fotocatalizadores de CdS preparados usando etanol y trietanolamina muestran una fotoactividad inferior como consecuencia de su baja cristalinidad y la formación de fase cúbica, respectivamente.
4. La mejora de la fotoactividad de las muestras preparadas utilizando etilendiamina y dietilentriamina podría estar relacionada con la presencia de pequeños nanocristales de CdS con un fuerte efecto de confinamiento cuántico junto con el mayor área superficial específica alcanzada en estas muestras.
5. A pesar de la baja producción de H_2 obtenida por el fotocatalizador preparado con trietanolamina como disolvente, este fotocatalizador muestra la mayor producción de hidrógeno normalizada por área superficial, que podría derivarse de un mayor número de centros de adsorción para el H_2O y las especies $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ sobre la superficie del fotocatalizador, mejorando su interacción con los pares e^-/h^+ fotogenerados.

Conclusions

Based on the experimental results obtained in this PhD Thesis, in which an extensive study of the effect of the solvothermal synthesis variables (temperature, water/thiourea ratio, Cd salt, S source, Cd²⁺ concentration and solvent) on the physicochemical characteristics and photoactivity of CdS for H₂ production, the following conclusions can be drawn:

Effect of temperature and water/thiourea ratio on the structure, morphology and photoactivity of CdS.

1. The temperature and water/thiourea ratio used in the solvothermal synthesis determine the surface area, shape, length and degree of crystallinity of the obtained CdS nanostructures.
2. The increase in the solvothermal temperature from 120 to 190 °C favors the formation of nanorods with higher crystallinity, greater length and width and smaller surface area. The nanostructures were finally transformed at 190 °C into nanowires of high length and crystallinity.
3. The CdS photocatalysts synthesized at different solvothermal temperature show similar values of hydrogen production normalized per surface area. Therefore,

the synthesis of nanorods with small size and high surface area, obtained at low temperature, leads to a high photoactivity per mass since the improvement due to the surface area prevails over the low recombination of the e^-/h^+ associated with the high degree of crystallinity obtained when using higher temperatures.

4. The variation in the water/thiourea ratio affects the crystallinity and length of the CdS nanostructures in a lesser extent than the temperature. An increase in the water/thiourea molar ratio results in CdS nanorods with higher crystallinity, a lower length/width aspect ratio and a smaller specific surface area.
5. The CdS photocatalysts prepared with a water/thiourea ratio of 1.3 and 2.0 show similar surface-normalized hydrogen production values, while the normalized production decreases for the photocatalyst synthesized with a water/thiourea ratio of 3.0. The lower photocatalytic activity of the CdS photocatalyst prepared with the highest water concentration may be a consequence of the lower sulfur surface coordination derived from the oxidation of the CdS surface.

Removal of the residual ethylenediamine from the surface of the CdS and its effect on the structure, morphology and photoactivity.

1. The Soxhlet extraction method with absolute ethanol is an efficient method for the removal of EDA molecules deposited on the surface of the CdS nanostructures prepared by solvothermal synthesis.
2. The increase of time and number of Soxhlet extraction cycles result in a greater elimination of surface EDA, with a direct relationship between the extraction time and the EDA removed.
3. The EDA removal from the surface of the CdS nanostructures did not imply changes in the CdS nanostructures at surface, structural, morphological and optical levels. However, it leads to significant differences in the textural characteristics of the photocatalysts, as well as in the length and degree of compaction of the CdS nanostructures.
4. The EDA removal by Soxhlet extraction produces important differences in the photoactivity of the treated CdS photocatalysts. EDA elimination around 10-20

wt% results in small changes in the H₂ production, while higher EDA elimination, more than 30 wt%, markedly improves the photocatalytic H₂ production.

5. The highest H₂ production is achieved by the photocatalyst treated for the longest time (80 h) and the highest number of extractions/hour, being the production 2.5 times higher than that achieved on the reference photocatalyst without treatment.
6. The photoactivity differences between photocatalysts treated with Soxhlet extraction are due to changes in their textural characteristics, length, degree of compaction of their nanostructures, as well as the number of surface defects.

Effect of Cd salt on the structure, morphology and photoactivity of CdS.

1. The salt of Cd used in the solvothermal synthesis of CdS influences on its surface area, morphology and crystallinity degree.
2. Although all photocatalysts present CdS with hexagonal phase and preferential growth in the direction [001], the use of cadmium nitrate as a precursor results in the formation of more defined and developed 1D nanostructures.
3. The surface area of the CdS varies with the salt of Cd used in the synthesis, being the photocatalyst prepared with nitrate the sample which presents the highest surface area development.
4. The changes in the structure and morphology of the CdS nanostructures prepared with different salt of Cd significantly affect the optical properties of the photocatalysts.
5. The photocatalysts prepared with cadmium acetate and chloride present in their UV-vis spectra an exciton peak associated with a strong quantum confinement effect due to the presence of small CdS crystalline nanostructures (quantum dots, CdS-SQE).
6. The morphological analysis by HRTEM allows determining the existence of CdS nanocrystals with diameter between 2-4 nm in the photocatalysts prepared with

cadmium acetate and chloride. These nanocrystals are in direct contact with the CdS nanosheets and/or nanorods.

7. The type and number of surface defects of the photocatalysts, possible recombination centers of the photogenerated electron/hole pairs, depend on the salt of Cd used in the solvothermal synthesis. The surface defects concentration and hence, the speed of recombination processes, increase following the sequence: NTEA > CTEA > AcTEA.
8. The solubility of the salt of Cd in ethylenediamine, as well as the nature of anions of the salts, play an important role in the genesis and growth of the CdS nanostructures.
9. There is a relationship between the solubility of the salt of Cd and the crystallinity degree, morphology, particle size and surface area of CdS nanostructures.
10. The differences in the morphology of the CdS nanostructures are also derived from the effect of the anions associated with differences in their adsorption in the growth direction of the nanostructures. The nanorods/nanosheets ratio increases following the sequence: NTEA > AcTEA > CTEA.
11. The photocatalytic activity for H₂ production of the photocatalysts of this series depends on the physicochemical characteristics of the CdS, determined by the salt of cadmium used.
12. The high photocatalytic activity values obtained on the photocatalysts prepared with cadmium acetate and chloride, with morphologies of nanorods and nanosheets respectively, may be a consequence of the presence of CdS-SQE nanocrystals in these photocatalysts. The photocatalyst prepared with cadmium nitrate is the photocatalyst that presented the lower photocatalytic activity due to the absence of CdS-SQE nanocrystals on its surface.
13. The higher photocatalytic activity achieved on the photocatalyst prepared with cadmium acetate as cationic precursor is related to the integration of the CdS-SQE nanocrystals with nanorods of width close to the Bohr radius of the CdS.

Evolution of the structure and morphology of CdS with the solvothermal temperature and its effect on the photoactivity.

1. The physicochemical characterization of the CdS nanostructures shows that the increase in solvothermal temperature from 90 to 190 °C leads to changes in the CdS from lamellar structures to the formation of highly crystalline nanorods with high diameter and length.
2. The nanostructures of CdS with higher crystallinity and complete rod and wire formation achieve lower photoactivity values, while the CdS nanostructures with higher activity was the sample prepared at 120 °C which showed the coexistence of small CdS nanocrystals with strong confinement effect (CdS-SQE) combined with nanorods.
3. The photocatalytic behavior of the nanostructures prepared at 120 °C suggests that the combination between CdS-SQE and CdS nanorods could increase the delocalization of electrons from CdS-SQE species to CdS nanorods, where they are free to move throughout the length, ensuring by this way a more efficient charge separation.

Effect of S source on the structure, morphology and photoactivity of CdS.

1. The S source used in the solvothermal synthesis modifies the crystallinity, surface area, morphology and size of the CdS nanostructures.
2. Irrespective of the S source, all photocatalysts have the hexagonal phase of CdS with a preferential orientation in the [001] direction.
3. The CdS prepared with thiourea exhibits a morphology constituted mainly by nanorods and small nanosheets. In addition, it presents small crystalline nanostructures with quantum confinement (CdS-SQE) in direct contact with CdS nanorods. The CdS prepared with L-cysteine presents nanorods with lower aspect ratio, whereas the use of elemental sulfur favors the formation of nanorods more crystalline and developed and with smaller surface area.

4. The changes in the structure, morphology and aspect ratio of the CdS nanostructures prepared with different S source are derived from the different release rates of the S^{2-} anion, which determines the nucleation and crystal growth of the CdS.
5. The higher release rate of S^{2-} from thiourea and L-cysteine imply a higher crystalline nucleation rate and high density of crystalline nuclei, reducing the CdS basic units concentration available for preferential growth of the nanostructures, obtaining by this way 1D nanostructures of small dimensions.
6. The low release rate of the S^{2-} ions in the case of elemental sulfur favors the oriented growth of the CdS 1D nanostructures.
7. The photocatalyst prepared with thiourea is the most active in the H_2 photocatalytic production. The best photoactivity is related to the hierarchical integration of CdS nanostructures with strong quantum confinement effect (CdS-SQE) with CdS nanorods.
8. The CdS photocatalysts prepared with elemental sulfur and L-cysteine do not exhibit CdS-SQE nanostructures and by this reason their photoactivity is much lower than that reported by the photocatalyst prepared with thiourea. The difference in photocatalytic activity between both photocatalysts is mainly related to changes in their surface area rather than changes in the crystallinity and/or size.

Effect of Cd^{2+} concentration on the structure, morphology and photoactivity of CdS.

1. The Cd^{2+} concentration used in the solvothermal synthesis determines the surface area, morphology, size and crystallinity of the obtained CdS nanostructures.
2. The increase in the Cd^{2+} concentration implies a decrease in the surface area of the CdS nanostructures.

3. The increase in the Cd^{2+} concentration results in an increase of the S^{2-} coordination at surface level and smaller number of EDA molecules anchored on the surface of the CdS nanostructures.
4. The photocatalysts prepared with different Cd^{2+} concentration have an excitonic peak associated with a strong quantum confinement effect derived from the presence of CdS crystalline nanostructures (CdS-SQE). The concentration of CdS-SQE nanoparticles increases with the increase of the Cd^{2+} concentration.
5. The increase of the Cd^{2+} concentration leads to the formation of 1D nanostructures with higher crystallinity, definition, length and width.
6. The differences in the photoactivity of the samples prepared with different Cd^{2+} concentration is due to the coexistence of CdS-SQE nanostructures and CdS nanorods. The best photoactivity is obtained on the sample prepared with the intermediate concentration of Cd^{2+} , since it combines CdS-SQE nanostructures with nanorods of higher area.

Effect of solvent on the structure, morphology and photoactivity of CdS.

1. The solvents used in the solvothermal synthesis play an important role in the growth, structure and crystallinity of the CdS nanoparticles.
2. Nanostructures of CdS with the highest crystallinity and surface area in the form of nanorods were obtained using ethylenediamine as solvent whereas sheets were produced in the case of diethylenetriamine solvent. The use of triethanolamine produces irregular particles of poorly crystalline hexagonal CdS whereas in the case of ethanol leads to the formation of spherical cubic CdS crystals.
3. The photoactivity results for hydrogen production show that samples of CdS with hexagonal phase prepared with ethylenediamine and diethylenetriamine achieve the higher photoactivity rates, whereas CdS samples prepared using ethanol and triethanolamine show lower photoactivity as consequence of their poor crystallinity and formation of cubic phase respectively.

4. The improvement in photoactivity of the samples prepared using ethylenediamine and diethylenetriamine could be related with the presence of small CdS nanocrystals with strong quantum confinement effect together with the better specific surface area achieved on these samples.
5. In spite of the low H₂ production rate obtained on the sample prepared using triethanolamine solvent, this sample shows the higher hydrogen production normalized per surface area that could be derived from the higher number of adsorption sites for H₂O and S²⁻/SO₃²⁻ on the photocatalyst surface improving its interaction with the generated e⁻/hole carriers.

Anexos

Anexo I. Acrónimos y Simbología

Listado de Acrónimos

AM	Air Mass; Masa de aire
APD	Average Pore Diameter; Diámetro de poro medio
APR	Aqueous Phase Reforming; Reformado en fase acuosa
ASTM	American Society for Testing and Materials; Asociación Americana de Ensayo de Materiales
ATR	Autothermal Reforming; Reformado autotérmico
BC	Conduction Band; Banda de Conducción
BET	Brunauer-Emmett-Teller; Brunauer-Emmett-Teller
BG	Band Gap; Banda prohibida
BJH	Barret-Joyner-Halenda; Barret-Joyner-Halenda
BSE	Backscattered Electrons; Electrones retrodispersados
BV	Valence Band; Banda de Valencia
CL	Catodoluminescence; Catodoluminiscencia
DETA	Diethylenetriamine; Dietilentriamina
DTG	Derivative Thermogravimetric Analysis; Derivada del análisis Termogravimétrico
EDA	Ethylenediamine; Etilendiamina
EtOH	Ethanol; Etanol
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy; Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy; Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
FWHM	Full Width at Half Maximum; Anchura a media altura
GC	Gas Chromatography; Cromatografía de gases
HCs	Hydrocarbons; Hidrocarburos
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy; Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IEA	International Energy Agency; Agencia Internacional de la Energía

IR	Infrared; Infrarrojo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry; Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Comité de estándares de difracción en polvo
MAF	Photocatalytic Activity Measurement; Medida de Actividad Fotocatalítica
NHE	Normal Hydrogen Electrode; Electrodo normal de hidrógeno
NR	Nanorod; Nanobarra
NS	Nanosheet; Nanolámina
OF	Ozone Free; Libre de Ozono
PEC	Photoelectrochemical cell; Celda Fotoelectroquímica
PL	Photoluminescence; Fotoluminiscencia
PSA	Pressure Swing Adsorption; Adsorción por variación de presión
PV	Pore volume; Volumen de poro
SE	Secondary Electrons; Electrones Secundarios
SMR	Steam Methane Reforming; Reformado con vapor de agua de gas natural
SQE	Strong Quantum Confinement Effect; Fuerte efecto de confinamiento cuántico
SR	Steam Reforming; Reformado con vapor de agua
SRE	Steam Reforming of Ethanol; Reformado con vapor de agua de etanol
TCD	Thermal Conductivity Detector; Detector de conductividad térmica
TEA	Triethanolamine; Trietanolamina
TEM	Transmission electron microscopy; Microscopía electrónica de transmisión
TG	Thermogravimetric; Termogravimétrico
TGA	Thermogravimetric Analysis; Análisis termogravimétrico
TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence; Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total
UV	Ultraviolet; Ultravioleta
vis	visible; visible

WGS	Water Gas shift; Desplazamiento de gas de agua
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy; Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
XRD	X-Ray Diffraction; Difracción de rayos X

Listado de Símbolos

		<u>Unidades</u>
A	Factor de adsorbato	--
a.u. (u.a.)	Unidades arbitrarias	--
B	Anchura del pico a la mitad de altura	°
b	Ordenada en el origen en la representación Tauc	eV
b ₀	Camino óptico	cm
C	Constante del modelo BET	
c	Concentración	mol·L ⁻¹
d	Tamaño de partícula cristalina	nm
ΔG°	Energía libre de Gibbs	kJ·mol ⁻¹
d _{hkl}	Distancia entre los planos paralelos hkl	nm
Dp	Diámetro de poro	nm
e ⁻	Electrón	
E _b	Energía de ligadura del electrón excitado	eV
E _c	Energía cinética del electrón emitido	eV
E _g	Banda prohibida (<i>Band gap</i>)	eV
eV	Electrónvoltio (1.602·10 ⁻¹⁹ J)	eV
F	Fracción de poros abiertos por ambos lados	--
F(R)	Función de Kubelka-Munk	--
g	Peso de adsorbente	g
h	Constante de Planck (6.6262 · 10 ³⁴ J·s)	J·s
h ⁺	Hueco	--
hkl	Índices de Miller	--
hν	Energía del fotón	eV

I	Intensidad	c.p.s.
K	Constante ecuación de Scherrer	--
K α	Línea K de emisión de rayos X producida por el salto de electrones internos del nivel electrónico interno a.	--
k _{ab}	Constante de absorción	--
k _s	Constante de dispersión	--
L	Distancia interplanar	Å
L _p	Longitud de poro	nm
M	Peso molecular	g·mol ⁻¹
m	Pendiente de la recta en la representación Tauc	--
MO _x	Óxido metálico	--
MO _{x-d}	Óxido metálico reducido	--
n	Orden de reflexión	--
N _A	Número de Avogadro (6.022·10 ²³)	moleculas/mol
Ox	Agente oxidante	--
P	Presión parcial del gas adsorbido	Pa
P ₀	Presión saturación del gas a temperatura de adsorción	Pa
P _r	Presión relativa	--
R	Reflectancia	--
R _{CK}	Radio del <i>core</i>	nm
Red	Agente reductor	--
S	Factor de sensibilidad atómica	--
S _{BET}	Superficie específica del catalizador obtenida al aplicar el método BET a la isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K	m ² ·g ⁻¹
V _{ads}	Volumen de gas adsorbido	cm ³
V _{Cd}	Vacante de cadmio	--
V _m	Volumen de monocapa	cm ³
V _M	Volumen molar del adsorbato	cm ³
V _p	Volumen de poro	cm ³ ·g ⁻¹
V _S	Vacante de azufre	--
Z	Número atómico	--

Listado de Símbolos en letras griegas

		<u>Unidades</u>
α	Coeficiente de absorción	--
ε	Coeficiente de extinción	L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
θ	Ángulo de incidencia	°
λ	Longitud de onda (<i>Wavelength</i>)	nm
σ	Área ocupada por un átomo o molécula	nm ²
ϕ	Función trabajo del espectrómetro	eV

Anexo II. Índice de tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1. Distribución de energía en el espectro solar terrestre (AM1.5).	62
---	----

Capítulo 3

Tabla 3.1. Reactivos y disolventes utilizados para la preparación de los diferentes fotocatalizadores de CdS.	116
--	-----

Tabla 3.2. Reactivos, disolventes y gases utilizados en la caracterización y medidas de actividad de los fotocatalizadores de CdS.	117
---	-----

Tabla 3.3. Resumen de las técnicas de caracterización empleadas en la presente Tesis Doctoral.	123
---	-----

Tabla 3.4. Irradiancia de las distintas regiones del espectro de la lámpara de arco de Xe OF de 150 W a una distancia focal de 0.5 m obtenido con el espectroradiómetro portátil <i>ITL550</i> en el intervalo de longitudes de onda de 250-900 nm.	161
--	-----

Tabla 3.5. Irradiancia de las distintas regiones del espectro de la lámpara de arco de Xe OF de 150 W a una distancia focal de 25 cm y del espectro solar en condiciones AM1.5 Directo (+ circunsolar) en el intervalo de longitudes de onda de 250-900 nm.	164
--	-----

Capítulo 4

Tabla 4.1. Nomenclatura y condiciones de síntesis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente temperatura de síntesis y relación molar agua/tiourea.	184
--	-----

Tabla 4.2. Composición superficial (porcentaje atómico determinado por TXRF) y área superficial específica (por adsorción de N ₂) de los fotocatalizadores de CdS sintetizados mediante el método solvotérmico a diferente temperatura y relación molar agua/tiourea.	185
--	-----

Tabla 4.3. Propiedades cristalinas determinadas por XRD de las nanoestructuras de CdS preparadas con diferente temperatura y relación molar H ₂ O/tiourea.	190
--	-----

Tabla 4.4. Características morfológicas determinadas por análisis FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS preparados a diferente temperatura y relación molar agua/tiourea.	192
Tabla 4.5. Características morfológicas determinadas a partir del análisis TEM-HRTEM de las nanoestructuras de CdS preparadas a diferente temperatura y relación molar H ₂ O/tiourea.	198
Tabla 4.6. <i>Band gap</i> de los fotocatalizadores de CdS preparados a diferente temperatura y relación molar H ₂ O/tiourea determinados a partir de los espectros UV-vis.	200
Tabla 4.7. Nomenclatura de los fotocatalizadores de CdS preparados para el estudio de eliminación de los restos de EDA adsorbida en su superficie mediante extracción Soxhlet, y condiciones de operación de la extracción Soxhlet.	211
Tabla 4.8. Composición superficial (porcentaje atómico determinado por análisis TXRF) de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).	212
Tabla 4.9. Área superficial específica, diámetro medio y volumen de poro de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).	216
Tabla 4.10. Propiedades estructurales determinadas a partir del análisis XRD de las nanoestructuras de CdS tratadas mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).	218
Tabla 4.11. Porcentaje de pérdida de masa por TGA de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet y porcentajes de EDA eliminada en la extracción (incluye referencia sin tratamiento (NTEA)).	230
Tabla 4.12. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd 3d _{5/2} , S 2p, N 1s y O 1s de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet y del fotocatalizador de referencia NTEA.	231
Tabla 4.13. Composición (porcentajes atómicos) y relaciones atómicas superficiales de las especies identificadas por XPS en los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet y del fotocatalizador de referencia NTEA.	233

Tabla 4.14. <i>Band gap</i> de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico en atmósfera inerte (NTEA Calc.)) determinados a partir de los espectros UV-vis.	236
---	-----

Capítulo 5

Tabla 5.1. Nomenclatura de los fotocatalizadores de CdS preparados con distinta sal de Cd.	263
Tabla 5.2. Composición superficial (porcentaje atómico determinado por análisis TXRF) y área superficial específica (por adsorción de N ₂) de los fotocatalizadores de CdS preparadas con diferente sal de Cd.	264
Tabla 5.3. Propiedades cristalinas determinadas a partir de XRD de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd.	267
Tabla 5.4. Características morfológicas determinadas por análisis HRTEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd.	270
Tabla 5.5. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd 3d _{5/2} , S 2p, N 1s y O 1s correspondientes a los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd.	276
Tabla 5.6. Composición superficial (porcentajes atómicos) y relaciones superficiales de las especies identificadas por XPS en los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd.	278
Tabla 5.7. <i>Band gap</i> determinados por análisis UV-vis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente sal de Cd.	283

Chapter 6

Table 6.1. Nomenclature of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.	317
Table 6.2. Surface composition (atomic percentage from TXRF analyses) and specific surface area (from N ₂ adsorption) of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.	318
Table 6.3. Structural properties of the CdS nanostructures prepared at different solvothermal temperature determined from XRD data.	322

Table 6.4. Band gap (from UV-vis spectra) of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.	327
--	-----

Capítulo 7

Tabla 7.1. Nomenclatura de los fotocatalizadores de CdS preparados con distinta fuente de S.	346
Tabla 7.2. Composición superficial (porcentaje atómico determinado por análisis TXRF) de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.	346
Tabla 7.3. Área superficial específica y volumen de poro de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.	349
Tabla 7.4. Propiedades cristalinas determinadas a partir del análisis XRD de las nanoestructuras de CdS preparadas con diferente fuente de S.	351
Tabla 7.5. Características morfológicas de las nanoestructuras de CdS derivadas de TEM-HRTEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.	355
Tabla 7.6. Relaciones de intensidades del fonón armónico y el fonón fundamental (I_{2LO}/I_{1LO}) determinadas a partir del análisis Raman de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.	359
Tabla 7.7. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd $3d_{5/2}$, S $2p$, N $1s$ y O $1s$ correspondientes a los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.	360
Tabla 7.8. Composición superficial (porcentajes atómicos) y relaciones superficiales de las especies identificadas por XPS en los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.	362
Tabla 7.9. Energías de banda prohibida (<i>band gap</i>) determinadas por análisis UV-vis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S.	364
Tabla 7.10. Nomenclatura de los fotocatalizadores de CdS preparados con distinta concentración de sal de Cd.	383
Tabla 7.11. Composición superficial (porcentaje atómico) determinado por análisis TXRF de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺	384

Tabla 7.12. Área superficial específica, tamaño medio y volumen de poro de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺	386
Tabla 7.13. Propiedades estructurales determinadas a partir del análisis XRD de las nanoestructuras de CdS preparadas con diferente concentración de Cd ²⁺	388
Tabla 7.14. Características morfológicas determinadas por análisis TEM-HRTEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺	394
Tabla 7.15. Energías de ligadura XPS de los niveles Cd 3d _{5/2} , S 2p, N 1s y O 1s correspondientes a los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺	397
Tabla 7.16. Composición superficial (porcentajes atómicos) y relaciones superficiales de las especies identificadas por XPS en los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺	398
Tabla 7.17. Relaciones de intensidades del fonón armónico y el fonón fundamental (I _{2LO} /I _{1LO}) determinadas a partir del análisis Raman de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺	400
Tabla 7.18. Energías de banda prohibida (<i>band gap</i>) determinadas por análisis UV-vis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺	403

Chapter 8

Table 8.1. Nomenclature of CdS photocatalysts prepared with different solvothermal solvent.	435
Table 8.2. Specific surface area, pore volume and average pore diameter of the CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.	447
Table 8.3. XPS binding energies of core electrons of the CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.	448
Table 8.4. XPS surface composition (atomic percentage) of the CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.	450
Table 8.5. Band gap energy of the CdS-x samples synthesized by solvothermal method using different solvents.	453

Anexo III. Índice de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1. Distribución del suministro mundial de energías primarias en el año 2014.	36
Figura 1.2. Distribución del suministro mundial de energías primarias en el periodo 1990-2040 (QUAD: 1015 Btu).	36
Figura 1.3. Energía por unidad de masa y volumen de diferentes combustibles referida a la presentada por la gasolina (Fuente: <i>U.S. Energy Information Administration</i> , http://www.eia.gov).	39
Figura 1.4. Principales métodos de producción de hidrógeno.	40
Figura 1.5. Esquema de las principales rutas de producción de hidrógeno no renovable.	41
Figura 1.6. Esquema de las principales rutas de producción de hidrógeno a partir de energías renovables.	41
Figura 1.7. Principales vías de producción de H ₂ a partir de la biomasa.	46
Figura 1.8. Principales tecnologías de producción de hidrógeno a partir del uso de energía solar directa.	51
Figura 1.9. Esquema de la reacción de disociación de la molécula de agua a partir de un ciclo termoquímico en dos etapas basado en reacciones redox de óxidos metálicos (MO _x : óxido metálico, MO _{x-d} : óxido metálico reducido).	53
Figura 1.10. Diagrama de una celda fotoelectroquímica (PEC) para la disociación de agua.	54
Figura 1.11. Cambio en la energía libre de Gibbs para la fotodisociación del agua (<i>uphill reaction</i>).	57
Figura 1.12. Principio de la disociación fotocatalítica del agua: (a) excitación fotoelectrónica en la generación de pares electrón/hueco y (b) los procesos de recombinación, oxidación y reducción que ocurren en la superficie de las partículas de fotocatalizador.	59

Figura 1.13. Esquema de la fotodisociación del agua con fotocatalizadores particulados suspendidos en medio acuoso.	60
Figura 1.14. Diagrama de energía potencial para la disociación fotocatalítica del agua usando un sistema simple de semiconductor.	61
Figura 1.15. Irradiancia del espectro solar (AM1.5) en términos de energía de radiación frente a longitud de onda fotónica.	62
Figura 1.16. Diagrama esquemático de la disociación fotocatalítica del agua en presencia de agentes de sacrificio: (a) agente reductor (Red) para la producción de H ₂ y (b) agente oxidante (Ox) para la producción de O ₂	65
Figura 1.17. Energía y posición relativa de la banda prohibida (<i>band gap</i>) de diferentes fotocatalizadores con respecto a los potenciales (NHE) de las reacciones de oxidación/reducción del agua.	66
Figura 1.18. Esquema de la estructura de una lámina perfecta de nitruro de carbono grafitico constituido por unidades Melem.	71
Figura 1.19. Estructura de bandas de un fotocatalizador con dopado catiónico con respuesta en el visible a partir de un fotocatalizador con respuesta en el UV (nivel donador (A) o nivel aceptor (B)).	73
Figura 1.20. Estructura de bandas de un fotocatalizador con dopado aniónico con respuesta en el visible a partir de un semiconductor con respuesta en el UV.	74
Figura 1.21. Estructura de bandas de un sistema compuesto mediante el acoplamiento de un fotocatalizador de <i>band gap</i> amplio y otro de <i>band gap</i> estrecho.	75
Figura 1.22. Estructura de bandas de una solución sólida obtenida mediante la mezcla de un fotocatalizador de <i>band gap</i> amplio y otro de <i>band gap</i> estrecho.	76
Figura 1.23. Modificación de la superficie de un fotocatalizador por la adición de un cocatalizador que facilita la evolución de hidrogeno (a) o de oxígeno (b) en la reacción de disociación del agua.	78
Figura 1.24. Estructuras cristalinas de la fase wurtzita y zinc-blenda del CdS. a y b son los modelos de bolas y palos de las fases wurtzita y zinc-blenda del CdS, respectivamente; c y d son los modelos de poliedros de las fases wurtzita y zinc-blenda del CdS, respectivamente.	81

Capítulo 2

Figura 2.1. Esquema de la organización de las variables de la síntesis solvotérmica estudiadas en la Tesis Doctoral.	108
Figura 2.2. Esquema de los objetivos parciales del plan de trabajo de la Tesis Doctoral.	109

Capítulo 3

Figura 3.1. Autoclave Parr empleado en la síntesis solvotérmica de los fotocatalizadores de CdS.	118
Figura 3.2. Esquema general de la preparación de los fotocatalizadores de CdS por el método solvotérmico.	119
Figura 3.3. Instalación experimental para la eliminación de EDA de la superficie de los fotocatalizadores de CdS mediante extracción Soxhlet con etanol absoluto.	121
Figura 3.4. Difracción de rayos X producida por los diferentes planos de un cristal.	130
Figura 3.5. Identificación esquemática de la dispersión de la luz tras irradiar la superficie de la muestra con un láser.	133
Figura 3.6. Transición entre niveles energéticos mostrando los estados implicados en la señal Raman.	134
Figura 3.7. Esquema de los componentes de un Espectrómetro Raman.	135
Figura 3.8. Interacción de un haz de electrones con la materia.	137
Figura 3.9. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i> , SEM).	138
Figura 3.10. Representación esquemática de un microscopio electrónico de transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i> , TEM).	140
Figura 3.11. Efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger.	143
Figura 3.12. Representación Tauc para la determinación del <i>band gap</i> de un fotocatalizador de CdS.	151
Figura 3.13. Determinación gráfica del punto de máxima pendiente de la curva $(F(R) \cdot hv)^2$ vs hv	152

Figura 3.14. Etapas del fenómeno de fotoluminiscencia en un semiconductor.	153
Figura 3.15. Diagrama de energía que muestra la absorción de luz y los procesos implicados en la emisión de luz como fluorescencia y fosforescencia.	154
Figura 3.16. Fotografía del sistema de reacción utilizado en la reacción fotocatalítica de producción de H ₂ sobre los fotocatalizadores de CdS.	157
Figura 3.17. Esquema del simulador solar con lámpara de arco de Xe OF 150 W utilizado en la reacción fotocatalítica de producción de H ₂	158
Figura 3.18. Espectros de las lámparas de tipo arco de LOT Oriel GmbH & CO KG (suministrados por el fabricante). Marcado el espectro de la lámpara de arco 150 W Xe OF empleada en la reacción fotocatalítica de producción de H ₂	159
Figura 3.19. Espectro de la lámpara de arco de Xe OF de 150 W a una distancia focal de 0.5 m obtenido con el espectroradiómetro portátil ITL550 de LOT Oriel GmbH & CO KG en el intervalo de longitudes de onda de 250-900 nm.	160
Figura 3.20. Espectros solares estándar según las normas ASTM E-490-00 (AM0) y ASTM G-173-03 (AM1.5 Global y AM1.5 Direct (+ circunsolar)) para su uso espacial y terrestre, respectivamente.	163

Capítulo 4

Figura 4.1. Representación esquemática de una nanobarra de CdS con moléculas de etilendiamina adsorbidas en su superficie.	182
Figura 4.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro (gráfico interno) de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a (a) diferente temperatura y (b) relación molar H ₂ O/tiourea.	186
Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a (a) diferente temperatura y (b) relación molar H ₂ O/tiourea.	188
Figura 4.4. Variación de las relaciones de intensidades (100)/(002) y (101)/(002) en los difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a (a) diferente temperatura y (b) relación molar H ₂ O/tiourea.	189

Figura 4.5. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a diferente temperatura: NTEA-120 (a y b), NTEA-150 (c y d) y NTEA-190 (e y f).	191
Figura 4.6. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente relación molar H ₂ O/tiourea: NTEA-1.3 (a y b), NTEA-2.0 (c y d) y NTEA-3.0 (e y f).	193
Figura 4.7. Imágenes TEM y HRTEM y curvas de distribución de tamaño (longitud y anchura) de las nanoestructuras de CdS obtenidas por método solvotérmico a diferente temperatura: NTEA-120 (a y b), NTEA-150 (c y d) y NTEA-190 (e y f).	195
Figura 4.8. Imágenes TEM y HRTEM y curvas de distribución de tamaño de las nanoestructuras de CdS sintetizadas por método solvotérmico con diferente relación molar H ₂ O/tiourea: NTEA-1.3 (a y b), NTEA-2.0 (c y d) y NTEA-3.0 (e y f).	197
Figura 4.9. Espectros UV-vis y representaciones Tauc para la determinación del <i>band gap</i> de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a diferente temperatura (a y c) y relación molar H ₂ O/tiourea (b y d).	199
Figura 4.10. Evolución de hidrógeno sobre los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a diferente temperatura (a) y relación molar H ₂ O/tiourea (b) (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na ₂ S/0.02 M Na ₂ SO ₃ como agentes de sacrificio).	201
Figura 4.11. Comparación entre la producción de hidrógeno y la integración de la absorbancia de UV-vis a longitudes de onda menores de 500 nm de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a (a) diferente temperatura y (b) relación molar H ₂ O/tiourea.	205
Figura 4.12. Comparación entre la producción de hidrógeno y la relación de aspecto (longitud/anchura derivada del análisis TEM) de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a diferente temperatura y relación molar H ₂ O/tiourea.	206
Figura 4.13. Comparación de la producción de hidrógeno y la producción de hidrógeno normalizada por área superficial de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico a diferente temperatura.	207

Figura 4.14. Comparación de la producción de hidrógeno y la producción de hidrógeno normalizada por área superficial de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente relación H ₂ O/tiourea.	208
Figura 4.15. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).	213
Figura 4.16. Distribuciones de tamaño de poro de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).	215
Figura 4.17. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico (NTEA Calc.)).	217
Figura 4.18. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet con diferente tiempo de extracción: NTEA (a y b), NTEA 32h (c y d), NTEA 56h (e y f) y NTEA 80h (g y h).	220
Figura 4.19. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet: volumen de extractor de 250 mL, NTEA 80h (a y b), volumen de extractor de 125 mL, NTEA 80h* (c y d) y muestra calcinada a 450 °C durante 3 h bajo atmósfera inerte, NTEA Calc. (e y f).	221
Figura 4.20. Imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet con diferente tiempo de extracción: NTEA (a y b), NTEA 32h (c y d), NTEA 56h (e y f) y NTEA 80h (g y h).	223
Figura 4.21. Imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet empleando extractor de distinto volumen: 250 mL, NTEA 80h (a y b); y 125 mL, NTEA 80h* (c-e).	225
Figura 4.22. Imágenes TEM y HRTEM del fotocatalizador NTEA Calc. calcinado a 450 °C durante 3 h bajo atmósfera inerte para eliminar la EDA superficial (a-d).	226
Figura 4.23. Espectros FTIR de los fotocatalizadores de CdS tratados para eliminar EDA residual mediante extracción Soxhlet con diferentes tiempos de operación y volumen de extractor: NTEA, NTEA 32h, NTEA 56h, NTEA 80h y NTEA 80h*; y tratamiento térmico en atmósfera inerte: NTEA Calc.	227

Figura 4.24. Análisis termogravimétrico sobre el fotocatalizador de referencia NTEA y sobre los fotocatalizadores tratados mediante extracción Soxhlet.	229
Figura 4.25. Espectros XPS de alta resolución del nivel Cd 3d de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet y del fotocatalizador de referencia NTEA.	232
Figura 4.26. Espectros UV-vis de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico en atmósfera inerte (NTEA Calc.)).	234
Figura 4.27. Representación de Tauc para la determinación del <i>band gap</i> de los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico en atmósfera inerte (NTEA Calc.)).	236
Figura 4.28. Evolución de hidrógeno sobre los fotocatalizadores de CdS tratados mediante extracción Soxhlet (incluye referencias sin tratamiento (NTEA) y con tratamiento térmico en atmósfera inerte (NTEA Calc.)) (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na ₂ S/0.02 M Na ₂ SO ₃ como agentes de sacrificio).	237
Figura 4.29. Representación esquemática de un conjunto de nanobarras de CdS unidas mediante moléculas de etilendiamina adsorbidas en su superficie.	239
Figura 4.30. Representación esquemática de un conjunto de nanobarras de CdS tratadas mediante extracción Soxhlet con etanol absoluto para eliminar moléculas de etilendiamina adsorbidas en su superficie.	241
Figura 4.31. Representación esquemática de una nanobarra de CdS y el mecanismo propuesto para la separación de cargas en el proceso fotocatalítico de disociación de H ₂ O bajo irradiación de luz visible de una disolución acuosa que contiene 0.05 M Na ₂ S/0.02 M Na ₂ SO ₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones.	244

Capítulo 5

Figura 5.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd.	265
--	-----

Figura 5.2. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd.	266
Figura 5.3. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd: NTEA (a y b), CTEA (c y d) y AcTEA (e y f).	269
Figura 5.4. Imágenes TEM y HRTEM y curvas de distribución de tamaño (longitud y anchura) de las nanoestructuras 1D de CdS sintetizadas por método solvotérmico con diferente sal de Cd: NTEA (a y b), CTEA (c y d) y AcTEA (e y f).	271
Figura 5.5. Imágenes HRTEM de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd que presentan la coexistencia de nanoestructuras 2D y 1D y <i>quantum dots</i> (I) de CdS (CdS-SQE): CTEA (a y b) y AcTEA (c y d).	273
Figura 5.6. Espectros FTIR de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd: NTEA, CTEA y AcTEA.	275
Figura 5.7. Espectros XPS de alta resolución del nivel Cd 3d de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd.	277
Figura 5.8. Espectros Raman de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd.	279
Figura 5.9. Espectros UV-vis de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd. Interior: fotografías de la coloración de los diferentes fotocatalizadores de esta serie.	281
Figura 5.10. Representación de Tauc para la determinación del <i>band gap</i> de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd.	282
Figura 5.11. Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd ($\lambda_{excitación} = 532$ nm, laser verde).	284
Figura 5.12. Evolución de hidrógeno de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na ₂ S/0.02 M Na ₂ SO ₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones).	286

Figura 5.13. Velocidad de producción de hidrógeno de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na ₂ S/0.02 M Na ₂ SO ₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones).	287
Figura 5.14. Estructuras de los aniones (a) nitrato (NO ₃ ⁻) y (b).acetato (CH ₃ COO ⁻).	292
Figura 5.15. Velocidad de producción de hidrógeno normalizada por el área superficial de los fotocatalizadores de CdS sintetizados por método solvotérmico con diferente sal de Cd (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na ₂ S/0.02 M Na ₂ SO ₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones).	294
Figura 5.16. Diagrama de los niveles energéticos de las bandas de conducción (BC) y valencia (BV) de las nanoláminas 2D de CdS (CdS-NS), nanobarras 1D de CdS (CdS-NR) y las nanopartículas CdS-SQE.	297
Figura 5.17. Representación esquemática de la unión de nanocristales de CdS con fuerte efecto de confinamiento cuántico y nanobarras de CdS (sistema CdS-SQE-CdS-NR) y el mecanismo propuesto para la separación y transferencia de cargas en el sistema CdS-SQE/CdS-NR en el proceso fotocatalítico de producción de H ₂ bajo luz visible de una disolución acuosa que contiene 0.05 M Na ₂ S/0.02 M Na ₂ SO ₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones.	298

Chapter 6

Figure 6.1. N ₂ adsorption-desorption isotherms of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.	319
Figure 6.2. FE-SEM images of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature: 90 °C (a and b), 120 °C (c and d), 150 °C (e and f) and 190 °C (g and h).	320
Figure 6.3. X-ray diffraction patterns of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.	321
Figure 6.4. TEM and HRTEM images of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature: 90 °C (a and b), 120 °C (c and d), 150 °C (e and f) and 190 °C (g and h).	324
Figure 6.5. Kubelka-Munk UV-vis spectra of the CdS samples prepared at different solvothermal temperature.	326

Figure 6.6. Hydrogen evolution rate from aqueous solution containing Na₂S + Na₂SO₃ sacrificial reagents under visible light irradiation over CdS-x photocatalysts. 328

Figure 6.7. Rate of hydrogen production normalized per surface area over CdS-x photocatalysts. 331

Figure 6.8. Rate of hydrogen production over CdS-x photocatalysts and illustration of their corresponding morphology. 332

Capítulo 7

Figura 7.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S. 348

Figura 7.2. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S. 350

Figura 7.3. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S: CdS-AT (a y b), CdS-AL (c y d) y CdS-AS (e y f). 352

Figura 7.4. Imágenes TEM (a y b) y HRTEM (c) del fotocatalizador CdS-AT preparado con tiourea como fuente de S. 354

Figura 7.5. Imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S: CdS-AL (a - c) y CdS-AS (d - f). 356

Figura 7.6. Curvas de distribución de la longitud y anchura de las nanobarras detectadas en los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S: CdS-AT (a y b), CdS-AL (c y d) y CdS-AS (e y f). 357

Figura 7.7. Espectros Raman de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S. 358

Figura 7.8. Espectros XPS del nivel Cd 3d de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S. 361

Figura 7.9. Espectros UV-vis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S. Interior: fotografías de la coloración de los fotocatalizadores de CdS preparados. 363

Figura 7.10. Representación de Tauc para la determinación del *band gap* de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S. 365

Figura 7.11. Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S ($\lambda_{\text{excitación}} = 532 \text{ nm}$, laser verde).	366
Figura 7.12. Evolución de la producción de hidrógeno sobre los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na_2S /0.02 M Na_2SO_3 como agentes de sacrificio donadores de electrones).	368
Figura 7.13. Estructura plana del complejo estable $[\text{Cd}(\text{EDA})_2]^{2+}$ formado durante la preparación de nanoestructuras de CdS con etilendiamina como disolvente.	369
Figura 7.14. Estructura plana del complejo estable $[\text{Cd}(\text{L-cisteína})_2]^{2+}$ formado durante la preparación de nanoestructuras de CdS con L-cisteína como fuente de S.	371
Figura 7.15. Formación del enlace peptídico entre el grupo carboxílico de un aminoácido y el grupo amino de otro aminoácido.	372
Figura 7.16. Diagrama esquemático de la formación de las nanoestructuras de CdS preparadas por el método solvotérmico usando diferentes fuentes de S.	376
Figura 7.17. Velocidad de producción de hidrógeno de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na_2S /0.02 M Na_2SO_3 como agentes de sacrificio donadores de electrones).	377
Figura 7.18. Velocidad de producción de hidrógeno normalizada por el área superficial de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente fuente de S (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na_2S /0.02 M Na_2SO_3 como agentes de sacrificio donadores de electrones).	379
Figura 7.19. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+}	385
Figura 7.20. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+}	387
Figura 7.21. Imágenes FE-SEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd^{2+} : CdS-0.05 (a y b), CdS-0.10 (c y d) y CdS-0.20 (e y f).	390

Figura 7.22. Imágenes TEM y HRTEM de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺ : CdS-0.05 (a y b), CdS-0.10 (c y d) y CdS-0.20 (e y f).	392
Figura 7.23. Curvas de distribución de la longitud y anchura de las nanobarras detectadas en los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺ : CdS-0.05 (a y b), CdS-0.10 (c y d) y CdS-0.20 (e y f).	393
Figura 7.24. Defectos de apilamiento en las nanobarras del fotocatalizador CdS-0.20 (a y b). Ampliaciones de zonas locales de la imagen (b) para observar la naturaleza de los defectos de apilamiento presentes: (c) I1 e I2 y (d) E.	396
Figura 7.25. Espectros XPS de alta resolución del nivel Cd 3d de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺	398
Figura 7.26. Espectros Raman de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺	400
Figura 7.27. Espectros UV-vis de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺ . Interior: fotografías de la coloración de los fotocatalizadores de CdS preparados.	401
Figura 7.28. Representación de Tauc para la determinación del <i>band gap</i> de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺	403
Figura 7.29. Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺ ($\lambda_{excitación} = 532$ nm, laser verde).	404
Figura 7.30. Evolución de la producción de hidrógeno sobre los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺ (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na ₂ S/0.02 M Na ₂ SO ₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones).	406
Figura 7.31. Velocidad de producción de hidrógeno de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺ (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na ₂ S/0.02 M Na ₂ SO ₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones).	409

Figura 7.32. Velocidad de producción de hidrógeno normalizada por el área superficial de los fotocatalizadores de CdS preparados con diferente concentración de Cd ²⁺ (0.05 g de fotocatalizador, 150 mL de disolución acuosa que contiene 0.05 M Na ₂ S/0.02 M Na ₂ SO ₃ como agentes de sacrificio donadores de electrones).	410
---	-----

Chapter 8

Figure 8.1. XRD patterns of CdS- <i>x</i> samples synthesized by solvothermal method using different solvents.	436
Figure 8.2. FE-SEM images of CdS- <i>x</i> samples synthesized by solvothermal method with different solvents: CdS-EtOH (a and b), CdS-TEA (c and d), CdS-EDA (e and f) and CdS-DETA (g and h).	438
Figure 8.3. TEM and HRTEM images of the CdS sample synthesized by solvothermal method using ethanol as solvent (CdS-EtOH).	440
Figure 8.4. TEM and HRTEM images of the CdS sample synthesized by solvothermal method using triethanolamine as solvent (CdS-TEA).	441
Figure 8.5. TEM and HRTEM images of the CdS sample synthesized by solvothermal method using ethylenediamine as solvent (CdS-EDA).	442
Figure 8.6. TEM and HRTEM images of the CdS sample synthesized by solvothermal method using diethylenetriamine as solvent (CdS-DETA).	443
Figure 8.7. Raman spectra of CdS- <i>x</i> samples synthesized by solvothermal method using different solvents.	444
Figure 8.8. N ₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore-size distribution curves (b) of CdS- <i>x</i> samples synthesized by solvothermal method using different solvents.	446
Figure 8.9. Cd 3d _{5/2} (a), S 2p _{3/2} (b) and O 1s (c) XPS levels of CdS- <i>x</i> samples synthesized by solvothermal method using different solvents.	449
Figure 8.10. PL spectra of CdS- <i>x</i> samples synthesized by solvothermal method using different solvents.	451
Figure 8.11. UV-vis spectra (a) and the Tauc plot for band gap determination (b) of CdS- <i>x</i> samples synthesized by solvothermal method using different solvents.	452

Figure 8.12. Hydrogen evolution rate over CdS-x photocatalysts from aqueous solution containing Na₂S + Na₂SO₃ sacrificial reagents under visible light irradiation (0.05 g, 150 mL (0.05 M Na₂S/0.02 M Na₂SO₃), 150 W Xe lamp, t = 5 h). 454

Figure 8.13. Schematic diagram showing the formation of CdS structures with various morphologies by solvothermal method using different solvents. 457

Figure 8.14. Comparison of rate of hydrogen production normalized per surface area and rate of hydrogen production over CdS-x photocatalysts synthesized by solvothermal method using different solvents. 459

Anexo IV. Publicaciones y contribuciones a congresos derivados de la Tesis Doctoral

A. Publicaciones

Artículos

1. F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Influence of the solvent on the structure, morphology and performance for H₂ evolution of CdS photocatalysts prepared by solvothermal method*, Applied Catalysis B: Environmental 203 (2017), 753-767.
2. F. Vaquero, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro, *From Nanorods to Nanowires of CdS Synthesized by a Solvothermal Method: Influence of the Morphology on the Photoactivity for Hydrogen Evolution from Water*, Molecules 21 (2016), 401-417.
3. F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Evolution of the nanostructure of CdS using solvothermal synthesis at different temperature and its influence on the photoactivity for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016), 11558-11567.

Capítulos de libro

1. R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, F. Vaquero, J. Arenales, J.L.G. Fierro, *Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysis*. Renewable Hydrogen Technologies. Production, Purification, Storage, Applications and Safety (Chapter 3) Elsevier B.V. (2013), 43-61.

B. Contribuciones a congresos

Contribuciones orales

1. F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Hydrogen evolution under visible light over nanostructured CdS-ZnS photocatalysts prepared by one-step solvothermal method*. 21st World Hydrogen Energy Conference 2016 (WHEC 2016). Zaragoza (España). Junio 2016.
2. F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L. G. Fierro, *Controlled synthesis of CdS: effect of changes in morphology and size on the photoactivity*. 6th International Conference on Advanced Nanomaterials, 1st International Conference on Graphene Technology and 1st International Conference on Hydrogen Energy (ANM 2015). Aveiro (Portugal). Julio 2015.
3. F. Vaquero, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro, *Synthesis of CdS photocatalysts by solvothermal method: influence of the solvothermal temperature on the nanostructure and photoactivity for hydrogen production*. Photocatalysis for energy (PHOTO4E). Lyon (Francia). Octubre 2014.
4. F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Control de la estructura y la morfología cristalina de fotocatalizadores de CdS preparados por método solvotérmico*. I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis (I JJII-SECAT). Málaga (España). Junio 2014.
5. F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Effect of temperature used in solvothermal synthesis on the structure and photoactivity of CdS for hydrogen production under visible light*. European Hydrogen Energy Conference 2014 (EHEC 2014). Sevilla (España). Marzo 2014.

Contribuciones en formato póster

1. F. Vaquero, E. Soto, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Synthesis of CdS nanorods by an ethylenediamine assisted solvothermal method for photocatalytic hydrogen evolution*. 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC 2016). Madrid (España). Septiembre 2016.
2. F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *CdS nanocrystals with controlled morphology prepared by solvothermal synthesis: effect of the Cd precursor and the sulfide generation on the structure and morphology of nanocrystals*. HYdrogen POver THEoretical and Engineering Solutions International Symposium 2015 (HYPOTHESIS XI). Toledo (España). Septiembre 2015.
3. F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Controlling the Morphology and Size of CdS nanocrystals as a way to improve their photoactivity*. First joint CSIC-CNR workshop "Nanotechnology and Energy". Madrid (España). Noviembre 2014.
4. F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Control de la estructura y la morfología cristalina de fotocatalizadores de CdS preparados por método solvotérmico*. I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis (I JJII-SECAT). Málaga (España). Junio 2014.
5. F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Controlling the crystal structure and morphology of CdS photocatalysts prepared by solvothermal method*. XIth European Congress on Catalysis (EUROPACAT XI). Lyon (Francia). Septiembre 2013.

Anexo V. Otras publicaciones y contribuciones a congresos relacionados con la investigación

A. Publicaciones

Artículos

1. I. Murillo, E. Soto, F. Vaquero, N. Mota, D. Liuzzi, R. Guil-López, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Influence of the reduction of graphene oxide with hydroiodic acid on the structure and photoactivity of CdS-rGO hybrids*, Topics in catalysis (2017) *IN PRESS*.
2. H. Boukhatem, H. Khalaf, L. Djouadi, F. Vaquero, R.M. Navarro, J.A. Santaballa, M. Canle, *Photocatalytic activity of mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S catalyst for phenol degradation under near UV visible light irradiation*, Applied Catalysis B: Environmental 211 (2017), 114-125.
3. I. Murillo, E. Soto, F. Vaquero, N. Mota, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Influence of the reduction of graphene oxide (rGO) on the structure and photoactivity of CdS-rGO hybrid systems*, International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017), 13691-13703.
4. H. Falcón, P. Tartaj, F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, J.P. Bolletta, J.M. de Paoli, R.E. Carbonio, M.T. Fernández-Díaz, J.A. Alonso, *Straightforward High-Pressure Synthesis and Characterization of Indium-Based Thiospinels: Photocatalytic Potential for Hydrogen Production*, European Journal of Inorganic Chemistry (2016), 1558-1565.
5. P. Martín-Ramos, J. Martín-Gil, R.C. Dante, F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *A simple approach to synthesize g-C₃N₄ with high visible light photoactivity for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), 7273-7281.

6. R.M. Navarro, J. Arenales, F. Vaquero, I.D. González, J.L.G. Fierro, *The effect of Pt characteristics on the photoactivity of Pt/TiO₂ for hydrogen production from ethanol*, *Catalysis Today* 210 (2013), 33-38.

B. Contribuciones a congresos

Contribuciones orales

1. I. Murillo, E. Soto, F. Vaquero, R.M. Navarro and J.L.G. Fierro, *Influence of the chemical reduction of graphene oxide on the structure and photoactivity of CdS-rGO hybrid systems nanocrystals*. 21st World Hydrogen Energy Conference 2016 (WHEC 2016). Zaragoza (España). Junio 2016.
2. H. Boukhatem, L. Djouadi, H. Khalaf, R. M. Navarro, F. Vaquero, *Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Montmorillonite/Cu_xCd_{1-x}S Nanomaterials*. 17th International Conference on Nanomaterials Science and Engineering (ICNSE 2015). Estambul (Turquía). Julio 2015.

Contribuciones en formato póster

1. E. Soto, F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Structure and photoactivity of CdS-M (M=Ag, In, Ga) photocatalysts prepared by solvothermal method*. 6th Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries (HYCELTEC 2017). Oporto (Portugal). Junio 2017.
2. E. Soto, F. Vaquero, I. Murillo, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Effect of aliovalent cation doping (Ag, In or Ga) on the photocatalytic properties of CdS*. 1st FOTOFUEL Conference: Current Challenges in Solar Fuels Production. Almería (España). Septiembre 2016.

3. I. Murillo, E. Soto, F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Influence of the chemical reduction of graphene oxide with hydroiodic acid in the structure and photoactivity of CdS-rGO hybrid systems*. 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC 2016). Madrid (España). Septiembre 2016.
4. E. Soto, F. Vaquero, I. Murillo, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Ag⁺, Ga³⁺ and In³⁺ doping on CdS and its influence on the structure and photoactivity*. 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC 2016). Madrid (España). Septiembre 2016.
5. E. Soto, F. Vaquero, I. Murillo, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Influence of sulfur and cadmium sources on the nanostructure and photoactivity of solvothermal CdS*. 21st World Hydrogen Energy Conference 2016 (WHEC 2016). Zaragoza (España). Junio 2016.

