



# UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS  
RENOVABLES

## TESIS

### “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES DE ZnO Y ZnSe PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRO  
EN MATERIALES Y SISTEMAS ENERGÉTICOS RENOVABLES

PRESENTA:

**ING. KERVIN GABRIEL RINCÓN SOTO**

DIRECTORES:

**DRA. EDNA IRIS RÍOS VALDOVINOS  
DR. ELIM ALBITER ESCOBAR**

ASESOR:

**DR. FRANCISCO POLA ALBORES**

TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS, MAYO, 2023



**UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS**  
**SECRETARÍA ACADÉMICA**  
**DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 23 de mayo de 2023  
Oficio No. SA/DIP/391/2023  
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

**C. Kervin Gabriel Rincón Soto**  
**CVU 110474**

**Candidato al Grado de Maestro en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**  
**Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables**  
**UNICACH**  
**Presente**

Con fundamento en la opinión favorable emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado **Síntesis y caracterización de nanomateriales de ZnO y ZnSe para la producción fotocatalítica de Hidrógeno** cuyos Directores de tesis son la Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos (CVU 167429) y Dr. Elim Albiter Escobar (CVU 208300) quienes avalan el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección a mi cargo **autoriza** la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el **Grado de Maestro en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

**Atentamente**  
**"Por la Cultura de mi Raza"**

**Dra. Carolina Orantes García**  
**Directora**



**DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN  
Y POSGRADO**

C.c.p. Dr. Pascual López de Paz, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.  
Dr. Héber Vilchis Bravo, Coordinador del Posgrado, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento  
Archivo/minutario.

RJAG/COG/eco/igp/gtr

**2023 AÑO DE FRANCISCO VILLA**  
**EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO**



Dirección de Investigación y Posgrado  
Libramiento Norte Poniente No. 1150  
Colonia Lajas Maciel C.P. 29039  
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México  
Tel:(961)6170440 EXT.4360  
investigacionyposgrado@unicach.mx

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor de esta tesis desea expresar su agradecimiento a todas las personas e instituciones que brindaron su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.

Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas (UNICACH)

Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (IIIER)

Instituto de Energías Renovables (IER) de la UNAM.

- Dr. Arturo Fernández Madrigal
- M.I. María Luisa Ramón García
- Ing. Rogelio Moran Elvira

Sección de Electrónica de Estado Sólido del CINVESTAV

- Dr. Odin Reyes Vallejo

Laboratorio de Materiales y Procesos Sustentables (LAMPSUS)  
Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (IIIER)  
Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas (UNICACH)

Laboratorio de Catálisis y Materiales (LACAMA)  
Escuela Superior de Ingeniería e Industrias Extractivas (ESIQIE)  
Instituto Politécnico Nacional (IPN)

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para estudios de posgrado.

Al proyecto de Ciencia de Frontera en la Modalidad de Grupos titulado Producción de químicos de valor agregado y combustibles solares por fotocatalisis en microreactores optofluídicos del Fondo Institucional para el Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación FORDECYT-PRONACES (FORDECYT-PRONACES/807101/2020) de CONACyT.

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias a la Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos por su destacada labor como directora de mi tesis. Su guía, apoyo y conocimientos han sido fundamentales para el desarrollo y éxito de este trabajo. Su impacto en mi formación académica y profesional es invaluable, y estoy sinceramente agradecido por haber tenido la oportunidad de trabajar bajo su dirección.

Al Dr. Elim Albitter Escobar por su invaluable apoyo y por ser un director de tesis excepcional. Su orientación experta y su confianza han sido fundamentales en la culminación de este proyecto.

A la Dra. Laura Elena Vereza Valladares por su valioso aporte en la mejora y enriquecimiento de mi trabajo. Me siento afortunado de haber tenido la oportunidad de contar con su experiencia y orientación.

Al Dr. José Francisco Pola Albores por sus conocimientos, observaciones y su exigencia constante que han impulsado mi crecimiento académico.

Al Dr. Carlos Avendaño Meza por su constante ayuda, su excelencia como persona y su buena voluntad con los estudiantes. Es una motivación constante para mí el poder seguir sus pasos y convertirme en un investigador comprometido y gran calidad humana como él.

## DEDICATORIA

Gracias a Dios por las todas las bendiciones.

A María de Jesús Soto, esta tesis está dedicada a ti como un humilde tributo a tu amor, sacrificio y devoción. Tu presencia y tu influencia han sido fundamentales en mi formación como persona y como profesional. Cada paso que he dado ha sido impulsado por el deseo de hacerte sentir orgullosa y estoy muy agradecido de tenerte como madre.

A la Dra. Danae Estrada Soto, aspiro a ser una persona tan extraordinaria como tú, capaz de hacer una diferencia en la vida de los demás, al igual que tú lo has hecho en la mía. Tu ejemplo de amor, dedicación y generosidad es una inspiración constante para mí, gracias por ser mi hermana y mentora.

A Diego Iván por darme la mejor experiencia de vida y amor puro. Tú has sido y siempre serás una gran inspiración para mí. La mayoría de las veces, todo lo que hago es pensando en ti.

A mi otra mamá Elizabeth Soto por ser un pilar indiscutible y darme luz en momentos tan complicados, sus palabras amables y acertadas siempre acarician mi corazón.

A Adolfo Altuzar Soto por ser mi hermano y compañero de viaje, siempre aprendo cosas nuevas contigo. Gracias por enseñarme a blandir la espada y no ir al choque.

A Jorge Pérez por los buenos consejos y tardes de pláticas.

A César Iván Flores y Jonathan Salinas por todas las aventuras y consejos, son los hermanos que la vida me regaló.

A Maricruz Jiménez por el apoyo, aventuras y hacer más agradable las horas infinitas del laboratorio.

También a todos los compañeros del IIIER.

**En memoria de mi querida tía Pame, quien dejó una huella imborrable en mí.**

## ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	2
DEDICATORIA.....	5
NOMENCLATURA.....	10
RESUMEN.....	11
ABSTRACT.....	12
ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.....	13
Tablas.....	13
Figuras.....	14
CAPÍTULO 1.....	18
GENERALIDADES.....	18
1. INTRODUCCIÓN.....	19
1.2 ANTECEDENTES.....	20
1.2.1 Panorama energético actual.....	20
1.2.2 El hidrógeno.....	24
1.2.2.1 Propiedades fisicoquímicas.....	24
1.2.2.2 El hidrógeno en la historia.....	24
1.2.2.3 Uso del hidrógeno.....	25
1.2.2.4 Hidrógeno como combustible y su importancia.....	27
1.2.2.5 El hidrógeno como vector energético.....	29
1.2.2.6 Métodos de producción de hidrógeno.....	31
1.3 ESTADO DEL ARTE.....	37
1.3.1 Fotocatalizadores para la producción de Hidrógeno.....	37
1.3.2 Nanomateriales.....	38
1.3.3 ZnO como nanomaterial.....	39
1.3.4 ZnSe como nanomaterial.....	40
1.3.5 Método hidrotermal.....	40
1.3.6 Síntesis de nanomateriales de ZnO por método hidrotermal.....	42
1.3.7 Síntesis de nanomateriales de ZnSe por método hidrotermal.....	43
1.3.8 ZnO en fotocátalisis heterogénea.....	45
1.3.9 ZnSe en fotocátalisis heterogénea.....	46
1.3.10 Cocatalizadores.....	47
1.3.11 NiO en la fotocátalisis.....	47
1.3.12 CuO en la fotocátalisis.....	48
1.3.13 Ni como cocatalizador en la fotocátalisis.....	49

1.3.14 Cu como cocatalizador en la fotocatalisis. ....	50
1.3.15 Agentes de sacrificio. ....	51
1.3.16 Etanol como agente de sacrificio. ....	51
1.4 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. ....	55
1.5. OBJETIVOS. ....	56
1.5.1 Objetivo general. ....	56
1.5.2 Objetivos específicos. ....	56
1.6 JUSTIFICACIÓN. ....	56
1.7 HIPÓTESIS. ....	57
CAPÍTULO 2. ....	59
MARCO TEÓRICO. ....	59
2.1 Catálisis. ....	60
2.2 Catalizador. ....	60
2.3 Fotocatálisis. ....	61
2.4 Fotocatálisis heterogénea. ....	62
2.5. Fotocatálisis heterogénea para obtener hidrógeno. ....	64
2.6 Semiconductor. ....	65
2.7 Nanomateriales. ....	67
2.8 Óxido de Zinc (ZnO). ....	69
2.9 Seleniuro de Zinc (ZnSe). ....	70
2.10 Síntesis de nanomateriales. ....	71
2.11 Método hidrotermal. ....	72
2.12 Cocatalizadores. ....	72
2.13 Agente de sacrificio. ....	73
2.14 Caracterización de nanomateriales. ....	74
2.14.1 Difracción de Rayos X (DRX). ....	74
2.14.2 Espectroscopía Raman. ....	75
2.14.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). ....	77
2.14.4 Espectroscopía UV-Vis. ....	78
2.14.5 Fluorescencia de rayos X (FRX). ....	79
2.14.6 Quimisorción de gases. ....	81
2.14.7 Espectrometría de masas. ....	81
CAPÍTULO 3. ....	82
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL. ....	82
3.1 Síntesis de ZnO por el método hidrotermal. ....	83

3.1.1 Reactivos. ....	83
3.1.2 Método hidrotermal. ....	84
3.2 Impregnación de los cocatalizadores .....	86
3.3 Activación de los cocatalizadores. ....	89
3.4 Síntesis de ZnSe. ....	89
3.4.1 Reactivos. ....	89
3.4.2 Método hidrotermal. ....	91
3.5 Caracterización de los materiales. ....	93
3.5.1 Difracción de rayos X (DRX). ....	93
3.5.2 Espectroscopía Raman. ....	94
3.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). ....	95
3.5.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis). ....	96
3.5.5 Fluorescencia de rayos X (FRX). ....	96
3.6 Evaluación fotocatalítica. ....	98
3.6.1 Sistema de reacción fotocatalítica .....	98
3.6.2 Espectrómetro de masa. ....	99
CAPÍTULO 4 .....	101
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	101
4.1. Catalizador de ZnO por el método hidrotermal. ....	102
4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX). ....	103
4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). ....	105
4.1.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa. ....	106
4.1.4 Fluorescencia de rayos X (FRX). ....	108
4.2 Heterounión de ZnO/NiO. ....	109
4.2.1 Difracción de rayos X (DRX). ....	109
4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). ....	111
4.2.3 Espectroscopía Raman. ....	112
4.2.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa. ....	113
4.2.5 Fluorescencia de rayos X (FRX). ....	115
4.2.6 Evaluación fotocatalítica. ....	116
4.3 Heterounión de ZnO/CuO. ....	118
4.3.1 Difracción de rayos X (DRX). ....	118
4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). ....	119
4.3.3 Espectroscopía Raman. ....	121
4.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa. ....	122
4.3.5 Fluorescencia de rayos X (FRX). ....	124
4.3.6 Evaluación fotocatalítica. ....	124
4.4 Catalizadores de ZnO/Ni. ....	126
4.4.1 Reducción a temperatura programada (RTP). ....	126
4.4.2 Difracción de rayos X (DRX). ....	127
4.4.3 Espectroscopía de reflectancia difusa. ....	128
4.4.4 Fluorescencia de rayos X (FRX). ....	130



4.4.5 Evaluación fotocatalítica. ....	130
4.5 Catalizadores de ZnO/Cu.....	132
4.5.1 Reducción de temperatura programada (RTP).....	132
4.5.2 Difracción de rayos X(DRX).....	133
4.5.3 Espectroscopía de reflectancia difusa de lo catalizadores de ZnO con Cu.....	134
4.5.4 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	136
4.5.5 Evaluación fotocatalítica. ....	136
4.6 Catalizador de ZnSe por el método hidrotermal.....	138
4.6.1 Difracción de Rayos-X (DRX). ....	138
4.6.2 Espectroscopía Raman.....	140
4.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). ....	141
4.6.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa. ....	142
4.6.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	143
4.6.6. Evaluación fotocatalítica. ....	144
CAPÍTULO 5 .....	146
CONCLUSIONES .....	146
5.1 Conclusiones generales.....	147
TRABAJOS A FUTUROS.....	148
REFERENCIAS.....	149
ANEXOS. ....	160

## NOMENCLATURA.

Abreviatura	Significado
GEI	Gases de efecto invernadero
Eg	Energía de banda prohibida
BC	Banda de conducción
DRX	Difracción de rayos X
FRX	Fluorescencia de rayos X
BV	Banda de valencia
RTP	Reducción a Temperatura Programada
UV-Vis	Luz Ultra Violeta- Visible
MEB	Microscopía electrónica de barrido
pH	Potencial de Hidrógeno
FRX	Fluorescencia de rayos X
AM	Azul de Metileno
POA	Proceso de oxidación avanzada
ppm	Partes por millón
NM	Nanomateriales
eV	Electrón- Volt
AM	Azul de Metileno
RTP	Reducción de temperatura programada
UV	Radiación ultravioleta
TA	Temperatura ambiente

## RESUMEN.

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron nanopartículas de ZnO y ZnSe a distintas temperaturas. Los fotocatalizadores se sintetizaron por método hidrotermal para ambos materiales. Las propiedades físicas, ópticas y morfológicas se caracterizaron por Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), Fluorescencia de rayos X (FRX). Se formaron heterounión mediante el acoplamiento de semiconductores tipo p - NiO y CuO con el semiconductor tipo n-ZnO en cantidades de de 0.5, 1 y 3 % en masa (% m/m), así mismo se impregno Ni y Cu en su fase activa al ZnO utilizándose como precursor Nitrato Níqueloso Hexahidrato y Nitrato de Cupríco Hidratado, con la finalidad de mejorar las propiedades fotocatalítica del ZnO. El ZnSe se evaluó puro, ya que presenta propiedades ópticas que lo idoneo por su borde reductor para la fotocatalisis. La actividad fotocatalítica se evaluó a partir de la mezcla agua-etanol, bajo lámparas con luz ultravioleta de 350 nm de longitud de onda. La reacción fotocatalítica se realizó en temperatura ambiente y se analizó de forma continua mediante el espectrómetro de masa durante 300 min. Los catalizadores de ZnO/Cu sintetizados en el presente trabajo mostraron actividad fotocatalítica de eficiencia de 280  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2/\text{h}$  en 4 horas y el ZnSe rendimiento de 96  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2/\text{h}$  en un tiempo de 3 horas a temperaturas de síntesis de 200°C.

**Palabras claves:** Fotocatálisis , ZnO ,ZnSe, Nanomateriales

## **ABSTRACT.**

In the present research work, ZnO and ZnSe nanoparticles were synthesized at different temperatures. The photocatalysts were synthesized using the hydrothermal method for both materials. The physical, optical, and morphological properties were characterized using X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis), and X-ray Fluorescence (XRF). Heterojunctions were formed by coupling p-type semiconductors NiO and CuO with n-type semiconductor ZnO in mass quantities of 0.5, 1, and 3% (w/w). Additionally, Ni and Cu were impregnated in their active phase onto ZnO using Nickelous Nitrate Hexahydrate and Cupric Nitrate Hydrate as precursors, with the aim of improving the photocatalytic properties of ZnO. ZnSe was evaluated in its pure form, as it exhibits optical properties that are suitable for photocatalysis due to its reducing edge. The photocatalytic activity was evaluated using a water-ethanol mixture under UV light with a wavelength of 350 nm. The photocatalytic reaction was carried out at room temperature and continuously analyzed using a mass spectrometer for 300 minutes. The ZnO/Cu catalysts synthesized in this study showed a photocatalytic efficiency of 280  $\mu\text{mol}$  of  $\text{H}_2$ /h over 4 hours, while ZnSe achieved a yield of 96  $\mu\text{mol}$  of  $\text{H}_2$ /h in 3 hours at a synthesis temperature of 200°C.

**Keywords:** Photocatalysis, ZnO, ZnSe, Nanomaterials

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.

### Tablas.

Tabla 1. Procesos de producción de hidrógeno a partir de termólisis [26] .....	32
Tabla 2.-Resumen de antecedentes. ....	53
Tabla 3.-Condiciones para proceso fotocatalítico [34]. ....	62
Tabla 4.-Reactivos para la síntesis de ZnO por la vía hidrotermal. ....	83
Tabla 5.- Precursores de Cu y Ni para la impregnación húmeda incipiente sobre el ZnO. ....	86
Tabla 6.- Cantidades estequiométricas para obtener 0.5, 1, y 3 % de NiO y Ni. ....	87
Tabla 7.- Cantidades estequiométricas para obtener 0.5, 1, y 3 % de CuO y Cu. ....	87
Tabla 8.- Reactivos para la síntesis de ZnSe por el método hidrotermal [86].....	90
Tabla 9.- Condiciones de medición del difractómetro Rigaku. ....	93
Tabla 10.- Condiciones de medición del espectrómetro Ntegra Spectra NT-MDT. ....	94
Tabla 11.- Especificaciones del Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo en lente Hitachi S-5500. ....	95
Tabla 12.- Parámetros del espectrofotómetro UV-VIS-NIR-3600. ....	96
Tabla 13.- Características de uso del espectrómetro de fluorescencia de rayos X (FRX). ....	96
Tabla 14.- Diseño experimental del ZnO puro e impregnado con NiO, CuO, Ni y Cu a distintos porcentajes.....	102
Tabla 15.- Tamaño del cristalito de las heterouniones ZnO/NiO. ....	110
Tabla 16.- Resultados de banda prohibida de ZnO y ZnO/NiO a diferentes porcentajes.....	115
Tabla 17.- Resultados de composición de masa del ZnO/NiO. ....	115
Tabla 18.- Tamaño del cristalito de las heterouniones ZnO/CuO. ....	119
Tabla 19.- Resultados de banda prohibida de ZnO y ZnO/CuO a diferentes porcentajes.....	123
Tabla 20.- Resultados de composición de masa del ZnO/CuO. ....	124
Tabla 21.- Tamaño del cristalito para catalizadores de ZnO impregnado con Ni. ....	128
Tabla 22.- Resultados de composición de masa del ZnO/Ni. ....	130
Tabla 23.- Tamaño del cristalito de catalizadores de ZnO con Cu. ....	134
Tabla 24.- Resultados de composición de masa del ZnO/Cu. ....	136
Tabla 25.- Diseño experimental del síntesis de ZnSe a distintas temperaturas. ....	138
Tabla 26.- Tamaño del cristalito de las muestras de ZnSe hidrotermal. ....	139

## Figuras.

Figura 1. Principales fuentes de energía a través de los años [5] .	21
Figura 2. Emisión de CO <sub>2</sub> a través de los años [7].	22
Figura 3. Producción mundial del sector energético y su emisión cero netos [7] .	23
Figura 4. El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica con número atómico 1; masa atómica de 1,008 g/mol; y configuración electrónica en su estado fundamental de 1s <sup>1</sup> . La “H” símbolo del elemento químico H <sub>2</sub> [16].	24
Figura 5. Demanda del H <sub>2</sub> en la industria del 2010 [17].	25
Figura 6. Evolución de la demanda anual de H <sub>2</sub> en 1980-2018 [19].	27
Figura 7. Esquema de generación verde, distribución y uso final del H <sub>2</sub> [14], [19].	28
Figura 8. Descomposición de la molécula de agua [26].	30
Figura 9. Esquema del sistema energético renovables del H <sub>2</sub> .	31
Figura 10. Producción de H <sub>2</sub> [28].	31
Figura 11. Esquema de funcionamiento y reacciones de diferentes tipos de electrolizadores [14].	33
Figura 12. Clasificación de los colores del H <sub>2</sub> [26].	36
Figura 13.- Diagrama energética de una reacción catalizada y sin catalizar [72].	61
Figura 14.- Proceso fotocatalítico realizado por un semiconductor [73].	63
Figura 15 .- Esquema de las características electrónicas de los materiales sólidos [76].	65
Figura 16.- Posición relativa de los bordes de las bandas de valencia y conducción de algunos semiconductores [77].	66
Figura 17.- Dimensiones de los nanomateriales [81].	68
Figura 18.- Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negras representan átomos de Zn y O [85].	70
Figura 19 .- Estructuras cristalinas de ZnSe: a) zinc blenda y b) wurzita [87].	71
Figura 20.- Mecanismo de transferencia de cargas entre el catalizador y el cocatalizador [69].	73
Figura 21.- Ley de difracción de Bragg [98] .	75
Figura 22.- Funcionamiento del equipo de Espectroscopía Raman [100].	76
Figura 23.- Absorción en el infrarrojo medio (IR), dispersión de Rayleigh, dispersión de Stokes, dispersión anti-Stokes y fluorescencia. Las flechas hacia arriba representan la excitación, mientras que las flechas hacia abajo indican la emisión [99].	77
Figura 24.-Microscopio electrónico de barrido (MEB) [101].	78
Figura 25.- Longitudes de onda del espectro electromagnético [104].	79
Figura 26.- Fluorescencia de Rayos X, detección y excitación de una muestra [106].	80
Figura 27.- Proceso de fluorescencia de rayos X (XRF) [106].	80
Figura 28.- Diagrama de síntesis de ZnO por el método hidrotermal [111].	85

Figura 29.-Diagrama de impregnación húmeda en diferentes porcentajes de Ni y Cu [111].	88
Figura 30.- Reducción a temperatura programada con equipo el AutoChem 2910 (Micromeritics) [113].	89
Figura 31.-Diagrama de síntesis de ZnSe vía hidrotermal [87].	92
Figura 32.-Difractómetro de Rayos X Rigaku Ultima IV [115].	94
Figura 33.- Espectroscopio Raman Ntegra Spectra NT-MDTv.	94
Figura 34.- Microscopio electrónico de barrido - Hitachi FE-SEM S-5500.	95
Figura 35.- Espectrofotómetro UV-VIS-NIR-3600 Shimadzu.	96
Figura 36.- Espectrómetro de rayos X marca rigaku marca supermini 2000.	97
Figura 37.-. Difractograma de ZnO por método hidrotermal.	103
Figura 38.- Micrografía determinada por MEB del ZnO con forma de plaquetas irregulares	105
Figura 39.- Ancho de banda y espectro de reflectancia de ZnO.	107
Figura 40.- DRX de compuestos ZnO/NiO a diferentes porcentajes.	109
Figura 41.- Micrografía determinada por MEB de las heterounión ZnO/NiO con ampliaciones de 100000, 20000 y 10000 X. a) ZnO/NiO/0.5 X, b) ZnO/NiO/1 y c) ZnO/NiO/3.	111
Figura 42.-Espectros Raman de las muestras de ZnO y heterouniones con NiO.	113
Figura 43.-Espectros de reflectancia de compuestos de ZnO y ZnO/NiO a diferentes porcentajes.	113
Figura 44.- Ancho de banda de las heterouniones ZnO/NiO.	114
Figura 45.- Evaluación fotocatalítica de ZnO con NiO a diferentes porcentajes.	117
Figura 46.- DRX de compuestos ZnO/CuO a diferentes porcentajes.	118
Figura 47.- Micrografía determinada por MEB de las heterounión ZnO/CuO con ampliaciones de 100000, 20000 y 10000 X. a) ZnO/CuO/0.5 X, b) ZnO/CuO/1 y c) ZnO/CuO/3.	120
Figura 48.- Espectros Raman de las muestras de ZnO y heterouniones con CuO.	121
Figura 49.- Espectro de reflectancia de compuestos ZnO/CuO a diferentes.	122
Figura 50.- Ancho de banda de las heterouniones ZnO/NiO.	123
Figura 51.- Evaluación fotocatalítica de ZnO con CuO a diferentes porcentajes.	125
Figura 52.- Perfiles RTP de Ni-impregnado sobre ZnO.	126
Figura 53.- Patrones DRX de los catalizadores de ZnO impregnados con Ni.	127
Figura 54.-.- Espectro de reflectancia de catalizadores de ZnO con Ni.	129
Figura 55.- Ancho de banda de catalizadores de ZnO impregnado con Ni.	129
Figura 56.- Evaluación fotocatalítica de ZnO impregnado con Ni a diferentes porcentajes.	131
Figura 57.- Perfiles RTP de Cu-impregnado sobre ZnO.	132
Figura 58.- Patrones DRX de los catalizadores de ZnO impregnados con Cu.	133

Figura 59.- Espectros de reflectancia de catalizadores de ZnO con Cu. ....	134
Figura 60.- Ancho de banda de catalizadores de ZnO con Cu. ....	135
Figura 61.- Evaluación fotocatalítica de ZnO impregnado con Cu a diferentes porcentajes. ....	137
Figura 62.-. Difractograma de ZnSe por método hidrotermal [114]. ....	139
Figura 63.- Espectros Raman del ZnSe a diferentes temperaturas. ....	140
Figura 64.- Micrografía de nanopartículas de ZnSe a 240, 200, 160 °C. ....	141
Figura 65.- Espectros de reflectancia de catalizadores de ZnSe. ....	142
Figura 66.- Ancho de banda de catalizadores de ZnSe. ....	143
Figura 67.- Evaluación fotocatalítica de ZnSe. ....	144



“Si queremos un mundo de paz y justicia hay que poner decididamente la inteligencia al servicio del amor “.

**Saint-Exupéry.**

# **CAPÍTULO 1**

## **GENERALIDADES**

En este capítulo se presentan aspectos generales para contextualizar el presente trabajo investigación, así mismo se muestra la introducción, antecedentes, problemática, objetivos, justificación e hipótesis de la misma.

## 1. INTRODUCCIÓN.

Los modelos energéticos que actualmente se usan en el mundo están basados por combustibles fósiles. Por décadas el uso de estas energías ha contaminado ecosistemas, cielos y mares, acelerando la crisis ambiental a punto insostenible [1]. El uso de estas energías no solo contamina, sino que su emisión da como resultado el aumento de los Gases de Efecto Invernadero (GEI), monóxido y dióxido de carbono (CO y CO<sub>2</sub>) en la atmósfera, aumentando la retención de gases de efecto invernadero.

Esto abre la puerta a la búsqueda de otras tecnologías y alternativas energéticas que sean más amigables con el medio ambiente, entre algunas resaltan la energía solar, eólica e hidráulica, denominadas “energías renovables” para enmendar dicha problemática. Si nos referimos a una energía que pueda sustituir a los hidrocarburos en materia de transporte como fuente de combustible, todo apunta al hidrógeno (H<sub>2</sub>) como el combustible del futuro. Si bien el H<sub>2</sub> es el elemento más abundante de la tierra, este no se encuentra de forma aislada [1], en otras palabras, no se puede encontrar como una molécula diatómica, lo más común es encontrarlo en reacción con otros elementos, por ello no es una fuente primaria, sino un vector energético [2], tanto como la electricidad y la gasolina. Para obtenerlo debemos aplicar diferentes procesos que conlleva el gasto energético, se trata de un producto manufacturado, en el que el balance energético final y la repercusión ambiental derivada fuertemente al proceso de obtención [2]. Por ello se buscan métodos más eficientes y de bajo coste para la producción de H<sub>2</sub>.

La fotocatalisis es una opción viable para la producción de H<sub>2</sub> renovable, ya que solo emplea luz, un catalizador y agua. Esta reacción convierte la luz solar o artificial en energía química en la superficie de un catalizador, para ello se necesita un material semiconductor que tenga reacciones tanto de oxidación como de reducción [3]. La producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> no solo depende del desarrollo de fotocatalizadores, sino también del diseño de fotorreactores para lograr una buena transferencia de masa y una buena transmisión de los fotones [3].

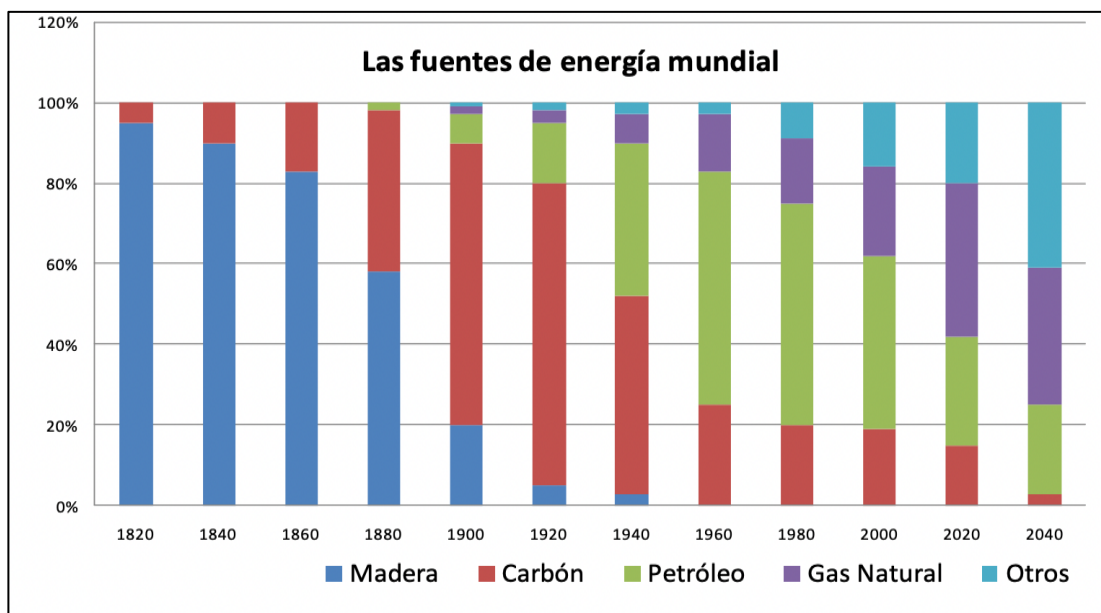
Por ello, el objetivo del presente trabajo de tesis fue sintetizar, caracterizar y evaluar nanomateriales de óxido de zinc (ZnO) y seleniuro de zinc (ZnSe) para la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> utilizando mezclas de etanol-agua. Este conocimiento permitirá determinar cuales son los materiales más aptos para generar una mayor cantidad de Hidrógeno y ayudará a establecer los parámetros óptimos para su síntesis.

## 1.2 ANTECEDENTES.

### 1.2.1 Panorama energético actual.

El sector energético soporta la mayor carga de la vía del desarrollo y progreso económico de un país. A lo largo de la historia de la humanidad se ha tenido diferentes revoluciones industriales, marcadas por revoluciones energéticas [2]. Como bien sabemos, los combustibles fósiles han sido el pilar desde el siglo XVIII desde el descubrimiento de la máquina de vapor, clave para el progreso que nos sustenta en la actualidad [4].

Hoy en día dependemos mayoritariamente de los hidrocarburos, las tendencias de producción y consumo de energía están basados en ellos, en la figura 1, se muestran las principales fuentes de energía mundial desde 1820 hasta 2040.

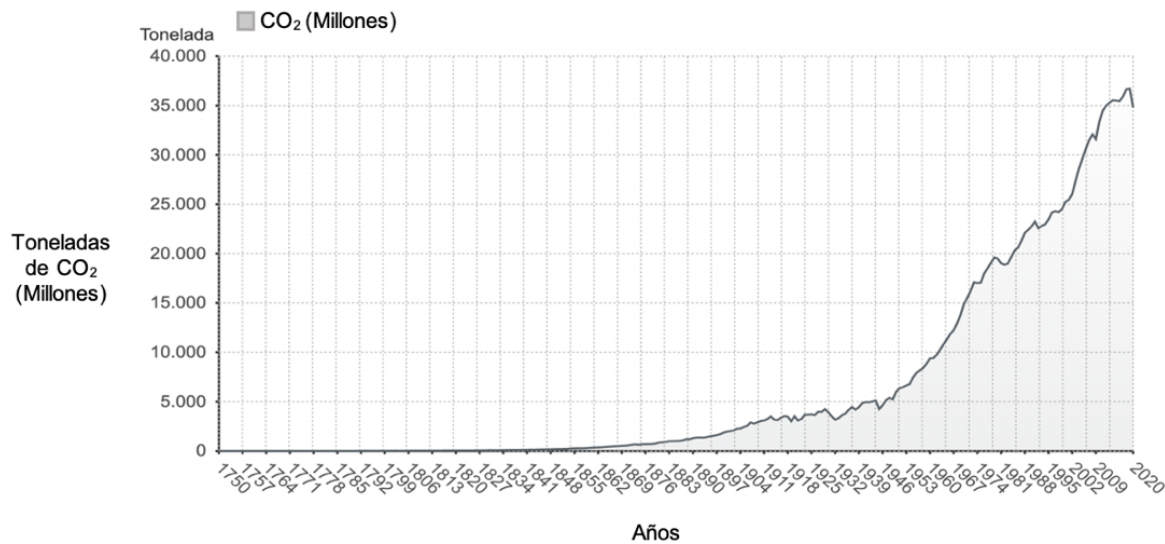


**Figura 1.** Principales fuentes de energía a través de los años [5] .

Del total de energía consumida en el mundo en los últimos años prácticamente el 85% fue generada a partir de combustibles fósiles [5] desde 1820 hasta la actualidad el carbón, petróleo y gas natural han sido el insumo necesario y estratégico para la industria, servicio y campo. La relevancia de estos hidrocarburos en todos estos años ha creado una dependencia absoluta en los modelos energéticos de los países desarrollados, generando una huella de carbono importante en el camino.

En la actualidad como se puede ver en la figura 1, el carbón ha perdido demanda a través del tiempo y a diferencia del petróleo y gas natural, que predominan en la actualidad y se espera una proyección en futuros años en las grandes economías mundiales. No obstante, para el año 2040, se pronostica un alza en el auge de nuevas energías, ya que el avance tecnológico, combinado con las limitadas reservas mundiales de crudo, habrá una transición en energía y transporte, ya que va en decaimiento. Aunque no exista escasez, a largo plazo la producción se verá disminuida ya que la atmósfera solo puede absorber una cierta cantidad del dióxido de carbono emitido por la combustión de carbón y petróleo[6].

La energía es crucial y está en relación al crecimiento y demanda poblacional, pero el uso excesivo de estos combustibles genera grandes cantidades de CO<sub>2</sub>, en conjunto de otros gases de efecto invernadero (GEI) que tiene gran impacto en el clima de nuestro planeta [6]. Las emisiones de CO<sub>2</sub> y gases de efecto invernadero recogen un aumento exponencial de las emisiones por combustibles fósiles desde la época preindustrial. Hasta 34.000 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> se emitieron en todo el mundo en el año 2020 [7, 8].

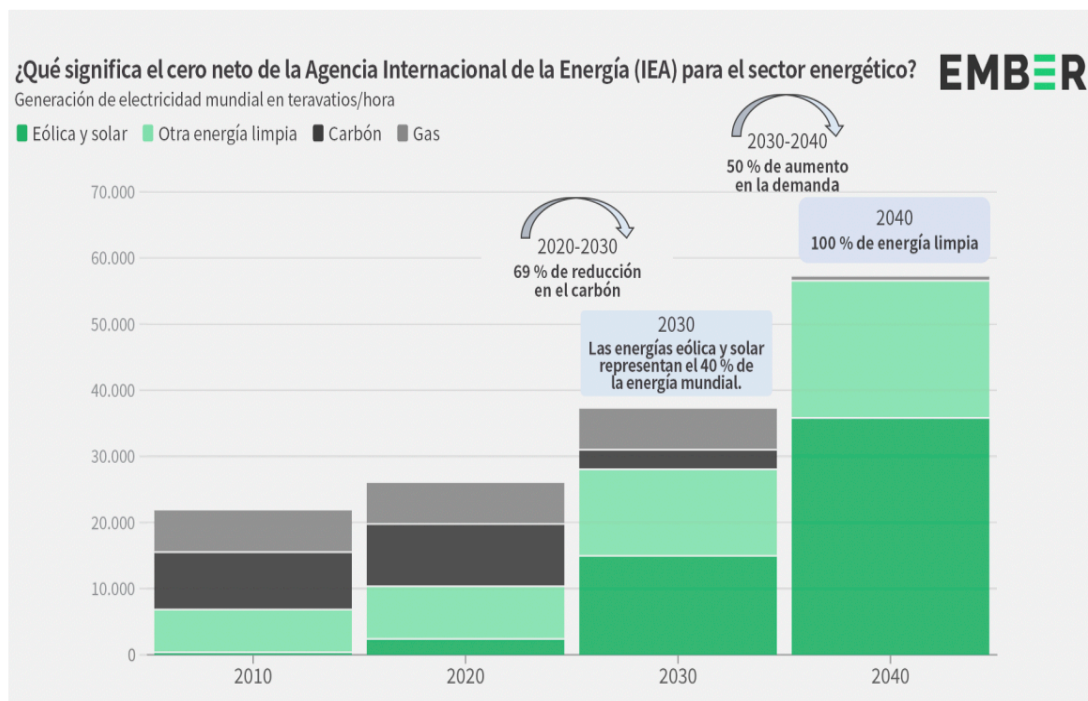


**Figura 2.** Emisión de CO<sub>2</sub> a través de los años [7].

Hay una cadena de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), como se muestra en la figura 2, las concentraciones atmosféricas tienen un incremento importante a través de los años desde 1750 hasta la actualidad (2022), las emisiones provienen de la quema de las energías fósiles. Así se explica la decaída de la figura 1, al mitigar el impacto ambiental de los combustibles de origen fósil, responsables del 80% del CO<sub>2</sub> que se emite a la atmósfera y por consiguiente del cambio climático. Las actividades humanas generan emisiones de cuatro GEI de larga permanencia: CO<sub>2</sub>, metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y halocarbonos (grupo de gases que contienen flúor, cloro o bromo). Los modelos muestran que el dióxido de carbono ocupa el 56.5 % [8].

El plan nacional de desarrollo 2019-2024 de la Secretaría De Energía de México (SENER) tiene como objetivo alcanzar y mantener la producción de la demanda nacional, tanto en la cadena de valor de los hidrocarburos, como en electricidad, sobre la base del uso sostenible de sus recursos a mediano y largo plazo [9]. Ya que el sector eléctrico soporta la mayor carga en el camino para mantener el calentamiento global a no más de 1.5 °C [6].

En mayo de 2021, la Agencia Internacional de la Energía (IEA) [10] publicó el sector eléctrico debe dejar de ser el mayor sector emisor en 2020 y comenzar a ser el primer sector en alcanzar el cero neto en todo el mundo para 2040 como se muestra en la figura 3 [10]. El plan nacional de desarrollo 2019-2024 de la Secretaría de Energía de México (SENER) tiene como objetivo alcanzar y mantener la producción de la demanda nacional, tanto en la cadena de valor de los hidrocarburos, como en electricidad, sobre la base del uso sostenible de sus recursos a mediano y largo plazo [9]. Ya que el sector eléctrico soporta la mayor carga en el camino para mantener el calentamiento global a no más de 1.5 °C [6].



**Figura 3.** Producción mundial del sector energético y su emisión cero netos [7].

Si la temperatura del planeta supera 1.5 °C, llegaríamos un punto de no retorno, derritiendo hielo de la Antártica generando un estado crítico climático muy difícil de predecir [11]. Se trataba de resarcir la crisis planteada a partir de fuentes alternativas de energía (energías renovables), las cuales dé un renovado impulso de nuestra industria de carbón, petróleo y gas [12].

## 1.2.2 El hidrógeno.

### 1.2.2.1 Propiedades fisicoquímicas.

El H es el primer elemento de la tabla periódica, siendo el elemento químico más ligero que existe, el más simple y pequeño, ya que solo cuenta con un protón y un electrón de forma estable se encuentra en forma diatómica  $H_2$ . A pesar de que es elemento más abundante, constituye el 75 % de la materia del universo, no se encuentra de forma aislada, sino en compuestos como agua. Por tanto, no es un combustible que pueda tomarse directamente de la naturaleza, sino que es un vector energético (como la electricidad) y por ello se tiene que “fabricar” [13]. En condiciones normales se encuentra en estado gaseoso, y es insípido, incoloro e inodoro [14].

Tiene una energía por unidad de masa mucho más alta que muchos combustibles, sin embargo, es un gas muy ligero, con una densidad de tan sólo  $0,09 \text{ kg/m}^3$  [14], lo que impide tener cantidades másicas importantes en volúmenes razonables [15].



**Figura 4.** El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica con número atómico 1; masa atómica de 1,008 g/mol; y configuración electrónica en su estado fundamental de  $1s^1$ . La “H” símbolo del elemento químico  $H_2$  [16].

### 1.2.2.2 El hidrógeno en la historia.

En el siglo XVI el alquimista Paracelso (1493-1541) señaló al  $H_2$  como un aire flamable dada su fácil combustión. El alquimista obtuvo  $H_2$  con la mezcla de hierro y vinagre [17]. El inglés Robert Boyle (1627-1691) obtuvo  $H_2$  de forma similar utilizando ácido sulfúrico [18]. El uso del hidrógeno se remonta a los años 1839 donde Sir William Robert Grove (1811-1896) el cual ideó una batería de gas

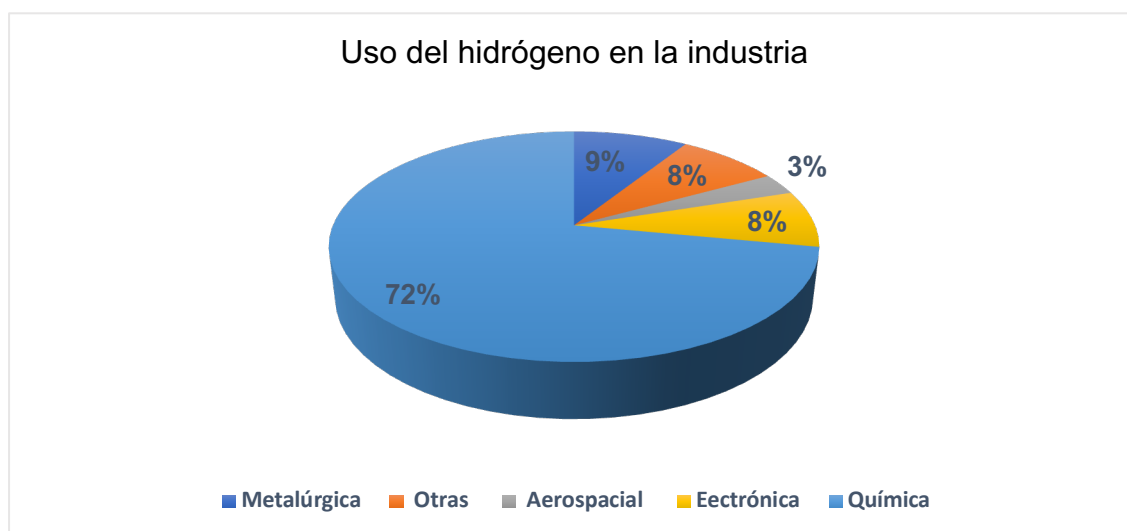


dándose cuenta de las posibilidades de energéticas del H<sub>2</sub> [17]. La batería de Grover se basa en el hecho de pasar corriente a través del agua descomponiendo sus elementos el oxígeno y el H<sub>2</sub>, lo que se llama electrólisis de agua. Años más adelante el H<sub>2</sub> se reconoció como un elemento químico, se concluyó en 1766 que el «aire inflamable» que obtuvo al hacer reaccionar zinc, hierro o estaño con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico diluido era una sustancia simple y más ligera que el aire, un elemento químico nuevo [17].

Estos descubrimientos tuvieron gran relevancia aquella época, ya que el agua se consideraba uno de los cuatro elementos y no una mezcla de H<sub>2</sub> y oxígeno. Antoine Lavoisier (1743-1794) fue el primero en acuñar el término H<sub>2</sub> en 1788 el cual tiene sentido a la referencia y su capacidad de producir agua. Su significado etimológico en griego H<sub>2</sub> que significa “generador de agua” [17].

### 1.2.2.3 Uso del hidrógeno.

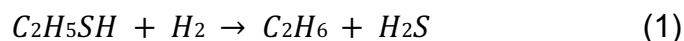
Fuera de su potencial energético el H<sub>2</sub> se utiliza como materia prima en la industria química, petrolera, refinamiento del petróleo y de investigación, y menor medida en la industria farmacéutica, electrónica, metalúrgica y aeroespacial [17].



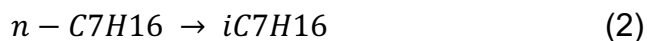
**Figura 5.** Demanda del H<sub>2</sub> en la industria del 2010 [17].

El H<sub>2</sub> en la industria química se utiliza como materia prima, más en específico en la producción de amoníaco (NH<sub>3</sub>) o metanol (CH<sub>3</sub>OH), sustituyendo el gas natural que usualmente se utiliza para dichos procesos [15], en la figura 6, se puede apreciar la evolución de la demanda de H<sub>2</sub> de 1980 hasta 2018. Este incremento en la demanda se debe a que el H<sub>2</sub> se utiliza en los procesos de hidrotratamiento en la eliminación de productos tóxicos para el medio ambiente, para ello se adiciona H<sub>2</sub> en las reacciones formando hidrogenación eliminando azufre y otros metales [16].

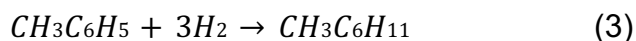
Para eliminar el azufre se utiliza la hidrodeshulfuración (HDS), en la que se elimina dicho compuesto para producir sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) por hidrogenación catalítica del gas natural, del petróleo bruto o de los derivados del petróleo (gasolina, diésel, naftas, etc.) [15]; en la ecuación 1 se ve la desulfuración del compuesto etanotiol.

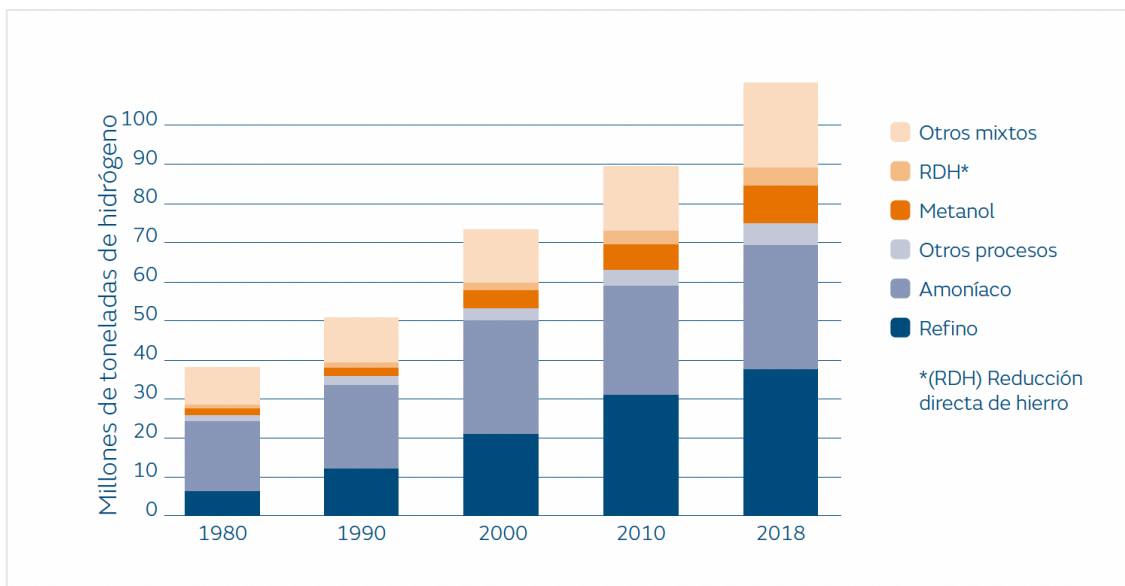


En la ecuación 2 la hidroisomerización donde las parafinas se convierten en isoparafinas para mejorar las propiedades del producto final como, por ejemplo, el número de octanos (RON) [16].



Así mismo en la ecuación 3 se ve la desaromatización donde los compuestos aromáticos se hidrogenan a cicloparafinas o alcanos.





**Figura 6.** Evolución de la demanda anual de H<sub>2</sub> en 1980-2018 [19].

También es importante en la producción de semiconductores, ya que se limpia la fibra óptica de mezclas de deuterio o la de soldadura por inducción. En los dos casos se utiliza para mezclar gases para garantizar un proceso de calidad.

En la industria de la metalurgia es muy común, se utiliza en los tratamientos térmicos, soldaduras y corte [15]. En la industria del acero y vidrio son cantidades elevadas de CO<sub>2</sub> las que se utilizan en esos procesos industriales, por ello, van incorporando otros gases para reducir las emisiones de GEI; el H<sub>2</sub> lo utilizan como refrigerante en instalaciones industriales y centrales energéticas [20].

#### 1.2.2.4 Hidrógeno como combustible y su importancia.

En la siguiente década, las energías renovables van a jugar un papel muy importante en la descarbonización, ya que serán cruciales en la transición energética y reducción de emisiones de gases a la atmósfera [21]. El H<sub>2</sub> podría sustituir a los combustibles fósiles. A partir del 2030, los esfuerzos por la descarbonización dependerán cada vez más de tecnologías que actualmente no están disponibles en el mercado [22]. En América Latina en los últimos años se han anunciado proyectos ambiciosos de generación de H<sub>2</sub> a gran escala, respaldados de objetivos climáticos de la agenda política, económica y científica de “La

Conferencia de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático” COP21 celebrada en el 2015, en Paris Francia [22].



**Figura 7.** Esquema de generación verde, distribución y uso final del H<sub>2</sub> [14], [19].

El aprovechamiento del H<sub>2</sub> va fuertemente ligado al desarrollo y de las tecnologías que tengamos disponibles a medida que van pasando los años. Las pilas de combustible constituyen una implementación importante del H<sub>2</sub> en el sector de movilidad, cogeneración de electricidad y calor para industrias y edificios [19]. En otros casos, puede ser utilizado en turbinas convencionales, pilas de combustibles y en algunos quemadores.

El H<sub>2</sub> es un combustible que genera grandes fuentes de calor que puede ser aprovechado para distintas aplicaciones industriales, como el acero y cemento, se espera que su mayor introducción al mercado sea a partir del 2030 [23]. Por ello se espera que los hornos de gas natural pase a quemadores de H<sub>2</sub>, ya que no requiere H<sub>2</sub> de gran pureza. El gas natural tiene un índice de Wobbe (indicador de la intercambiabilidad de los gases combustibles) de 53 MJ/m<sup>3</sup> y del H<sub>2</sub> tiene 48 MJ/m<sup>3</sup> [23] esto favorece a su aplicación, ya que el H<sub>2</sub> se encuentra entre el rango

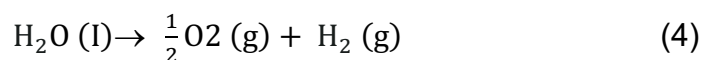
aceptado, ya que, de no ser así, puede causar daños, sobrecalentamiento a los quemadores.

En materia de transporte y movilidad el H<sub>2</sub> es uno de los tres vectores energéticos para descarbonizar el transporte compitiendo y complementándose con los biocombustibles (biometanol) y el gas natural vehicular [19]. Comparado con la electricidad el H<sub>2</sub> supera de forma elevada los tiempos asociados de recarga en los vehículos eléctricos y frente los biocobustibles evita el uso de grandes extensiones de terrenos para su producción. Por ello, el H<sub>2</sub> como transporte y combustible garantiza el futuro de energía minimizando el impacto ambiental.

#### **1.2.2.5 El hidrógeno como vector energético.**

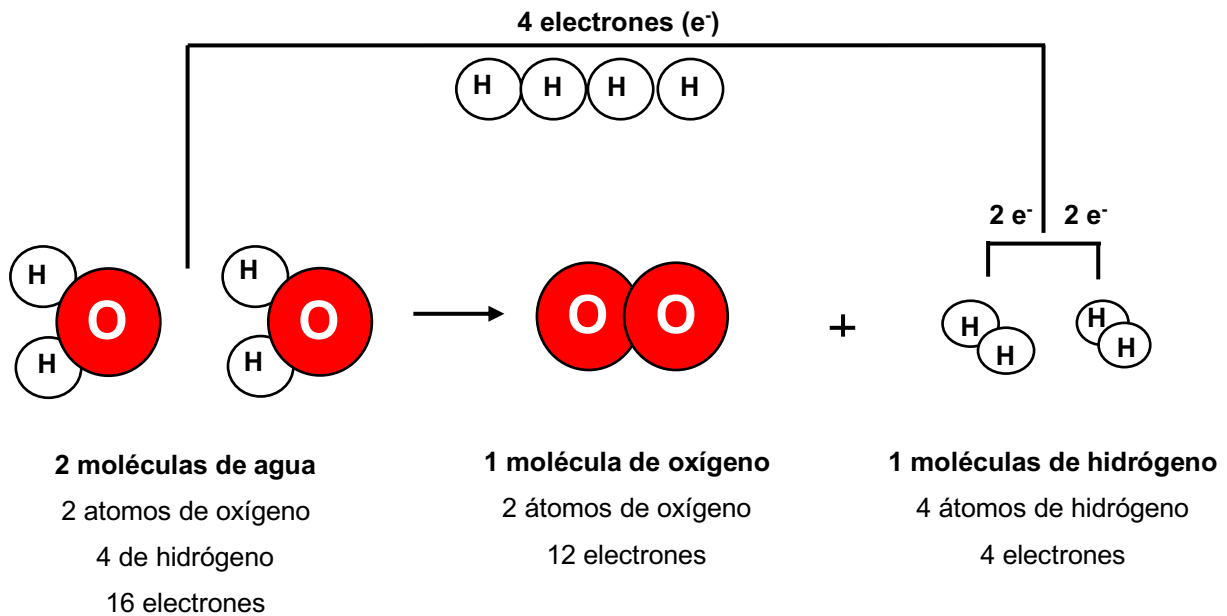
El hidrógeno (H) es el elemento más abundante del planeta es casi imposible encontrarlo en estado libre, ya que busca su estabilidad electrónica y se mezcla con otros elementos, por ejemplo, el agua (H<sub>2</sub>O) y en menor medida en otros compuestos, hidróxidos, alcoholes e hidrocarburos [24]. En algunas condiciones existe en gas diatómico H<sub>2</sub>, es un gas incoloro, inodoro e inflamable [25].

La principal ventaja del H<sub>2</sub> como combustible es que presenta cero emisiones de CO<sub>2</sub>, ya que la combustión de H<sub>2</sub> con oxígeno tan solo genera agua y calor, (ecuación 4) [25]. La generación de H a partir de la ruptura de la molécula de agua parece ser sencillo de primeras instancias.



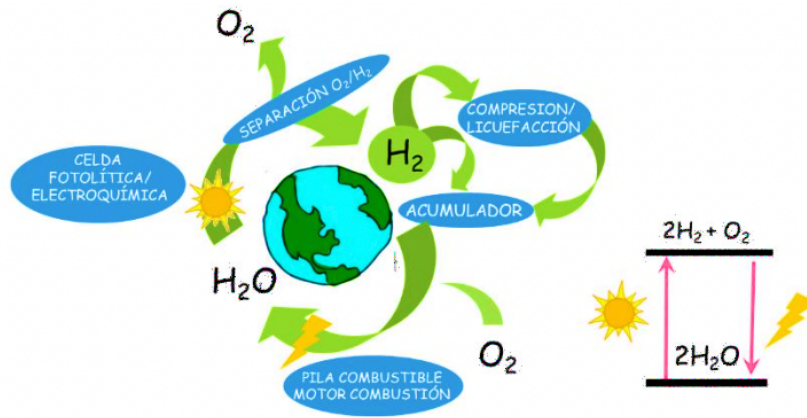
El agua está compuesta por dos moléculas hidrógeno y un oxígeno. Durante la reacción, dos moléculas de agua son divididas produciendo dos moléculas de H<sub>2</sub> y una de O<sub>2</sub>. La reacción es de reducción-oxidación, mejor conocida como redox, en la que hay transferencia de electrones de una molécula a otra mientras se separa la molécula de agua en formación de O<sub>2</sub> resulta en pérdidas de electrones [19], tal

cual se muestra en la figura 9. Estos electrones son almacenados en el hidrógeno, el cual ahora sirve como fuente de energía. La quema del hidrógeno es una reacción redox en la que se hace lo opuesto a la separación del agua. Al involucrar la transferencia de electrones, estas reacciones redox pueden ser utilizadas para almacenar energía química y luego liberarla cuando se necesite.



**Figura 8.** Descomposición de la molécula de agua [26].

La idea de usar el H<sub>2</sub> como vector energético se basa en figura 8, donde es necesario emplear energía (la energía que se desea almacenar, proveniente de los excedentes de producción de centrales renovables) para descomponer las moléculas de agua, generando así oxígeno e hidrógeno, de acuerdo con la reacción de la ecuación 1 [19]. Para así utilizar la energía empleada se almacena en nuevos enlaces químicos formados, una vez separado el H<sub>2</sub> del O, este último puede enviarse a la atmósfera, seguido después el H<sub>2</sub> puede ser almacenado para aprovecharse con fines de transporte u energía [19], [27].

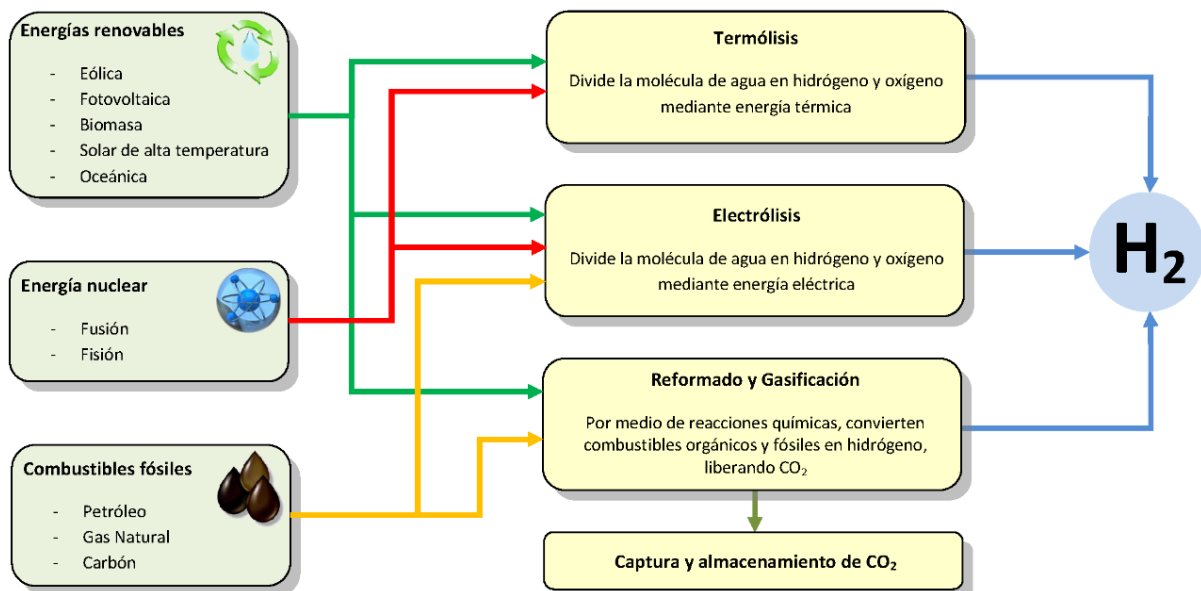


**Figura 9.** Esquema del sistema energético renovables del  $H_2$ .

En la figura 9 se muestran las principales etapas de este ciclo. Se basa en la acumulación de energía en forma química, mediante descomposición del agua en moléculas de  $H_2$  y oxígeno, que al volver a recombinarse devuelven una parte de la energía acumulada [28].

### 1.2.2.6 Métodos de producción de hidrógeno.

El  $H_2$  tiene diversos métodos de producción, se puede producir por materia prima y distintas fuentes de energías y de múltiples procedimientos. En la figura 10 se puede denotar los procesos actuales que se utilizan.

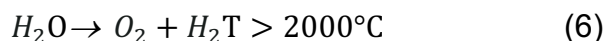


**Figura 10.** Producción de  $H_2$  [28].

La principal fuente de producción y la más usada en la industria es por medio de un proceso secundario de combustibles fósiles mediante reformado de vapor y gasificación, ya de manera directa de un proceso químico de energía eléctrica. También se puede generar mediante fuentes de energías renovables, como paneles fotovoltaicos, energía eólica, descomposición de la materia (biomasa), energía térmica (mediante temperaturas altas) y mareomotriz. Por último, la energía nuclear, aunque esta es menos común, ya que la producción energética es de menor escala.

#### 1.2.2.6.1 Termólisis.

Este proceso a diferencia de usar los fotones de la luz para romper la molécula del agua se utiliza procesos termoquímicos en la cual la fuente de energía es la térmica. La energía vibracional obtenida por las altas temperaturas es suficiente para romper la molécula del agua, transformándola la energía térmica a energía química [19]. En la ecuación 6 se presenta de manera más breve el proceso de la termólisis, en la cual utiliza temperaturas altas.



Es necesario temperaturas altas para realizar este proceso por ello se usan hornos solares ligado a infraestructura costosa que dificulta costes operativos. De la mano existen otros procesos endotérmicos y exotérmicos que necesitan de calor para descomponer el agua en etapas diferentes, estos procesos trabajan de 300 a 900 °C, sin embargo, dichos ciclos termo químicos reducen el rendimiento debido a la irreversibilidad de asociada a sus etapas [19].

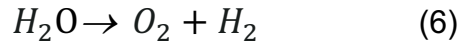
**Tabla 1.** Procesos de producción de hidrógeno a partir de termólisis [26]

Procesos	Detalles	Materia prima	Energía
Termólisis	Descomposición de vapor de agua	Agua	Térmica
Termoquímicos	Descomposición de agua por reacciones cíclicas	Agua	Térmica

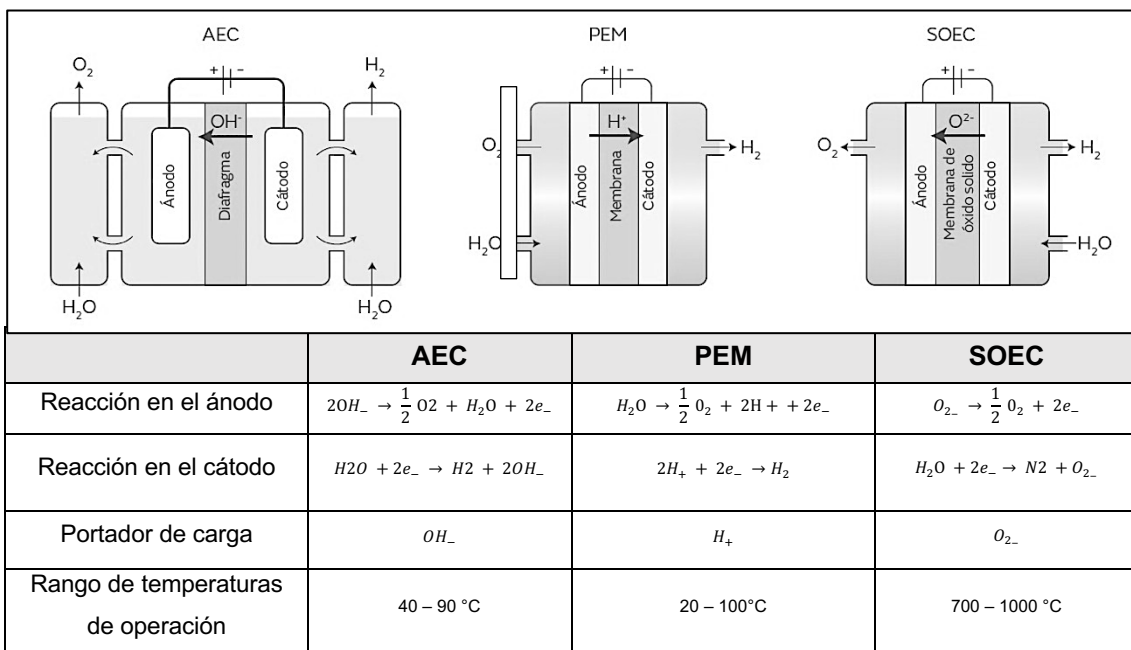


### 1.2.2.6.2 Electrólisis.

La reacción básica de electrólisis o disociación del agua se representa a través de la ecuación 6:



La tecnología de la electrólisis ha avanzado en el mercado, generando un desarrollo a nivel comercial importante, los electrolizadores que más se han visto favorecidos por esto son tres y se ordenan en: electrolizadores alcalinos (AEC); de membrana de intercambio de protones (PEM); y de estado sólido o de alta temperatura (SOEC) [19], como se presenta a continuación en la figura 11.



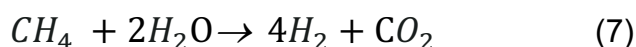
**Figura 11.** Esquema de funcionamiento y reacciones de diferentes tipos de electrolizadores [14].

Para optimizar estos electrolizadores se trabaja desde el diseño, configuración, tamaño y catalizadores que sirvan como electrodo. La eficiencia de energía en la que la eléctrica en la que se utilice en su totalidad en la producción de H<sub>2</sub> y no en otras reacciones.

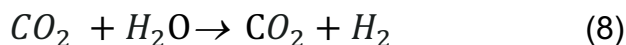
### 1.2.2.6.3 Reformado.

Este proceso de conversión química se utiliza también con los combustibles fósiles y biomasa, en él se produce CO<sub>2</sub> siendo posible por métodos de reformado de vapor [28].

El reformado de vapor con gas natural mejor conocido como reformado de metano con vapor es la práctica más conocida y usada en la actualidad de la industria, en él se trata de eliminar los contaminantes a alta presión en contacto con un catalizador, comúnmente Níquel (Ni) [29], para obtener una reacción que se muestra en la ecuación 7.



Obteniendo en esta primera reacción H<sub>2</sub>, pero también CO<sub>2</sub> [29] como resultado de la reacción, por ello se vuelve a poner en contacto nuevamente con vapor de agua y el catalizador como se muestra en la ecuación 8.



Generando con este proceso 1 tonelada de H<sub>2</sub> y de 9 a 12 toneladas de CO<sub>2</sub>, siendo un proceso altamente contaminante y generador de GAI [23], que contamina nuestra atmósfera. Actualmente, el CO<sub>2</sub> producido se libera a la atmósfera, pero puede utilizarse como subproducto, por ejemplo, en el procesamiento y envasado de alimentos, donde, de nuevo, se libera finalmente a la atmósfera [19].

Otros procesos químicos son la gasificación, proceso que consiste en la combustión de O<sub>2</sub> en la que se obtiene CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> [30], a una temperatura que oscila entre 700 y 1500 °C [31] y por último la pirolisis la cual consiste en descomposición del combustible sólido (biomasa o carbón) mediante calor para obtener gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>) [32] [33].

### 1.2.2.7 Colores del hidrógeno.

Como se ha comentado en este capítulo 1, existen múltiples procesos de producción de H<sub>2</sub>, a simple vista no hay diferencia entre uno y otro, ya que todas las fuentes llegan al mismo punto, por ello la comunidad científica e industria ha acuñado una clasificación de colores al origen y producción del H<sub>2</sub> para conocer el impacto ambiental generado en su producción. En la figura 12 se presenta una clasificación simple del H<sub>2</sub>. En resumen, estos hacen referencia a las emisiones producidas durante su generación, se clasifican en los siguientes colores:

Negro o Café, es el que resulta de procesos que utilizan combustibles fósiles y libera grandes cantidades de CO<sub>2</sub> una técnica a destacar en este proceso es la gasificación.

Gris, es el que se obtiene utilizando gas natural. El reformado de vapor lidera este color, ya que genera grandes emisiones de gases de efecto invernadero como resultado de la producción H<sub>2</sub>, este es el más utilizado en la actualidad, ya que se utiliza.

Azul, utiliza también combustibles fósiles, pero a diferencia del H<sub>2</sub> gris, en este color se usa tecnologías de almacenamiento de sus emisiones CO<sub>2</sub>, así dando como resultado bajo impacto ambiental.

Verde, se define como aquel que se produce de fuentes de energías renovables, el H<sub>2</sub> generado a partir de fuentes renovables que emite menos de 4.37 kg CO<sub>2</sub> eq/ kg H<sub>2</sub> (36.4 CO<sub>2</sub> eq/MJ) [19]. Para pertenecer a esta categoría se deben cumplir dos requisitos, el primero es proceder de fuentes renovables; segundo, tener bajo impacto ambiental. Este color se acuñó gracias a la producción de H<sub>2</sub> mediante la electrólisis, que es una alternativa que no emite huella de carbón en su generación.



**Figura 12.** Clasificación de los colores del  $H_2$  [26].

## 1.3 ESTADO DEL ARTE.

### 1.3.1 Fotocatalizadores para la producción de Hidrógeno.

Para disociar la molécula del agua mediante luz y generar  $H_2$  es necesario el uso de un semiconductor para catalizar el proceso y seguir las condiciones que Fujishima y Honda postularon. Este semiconductor (fotocalizador) es pieza fundamental en la reacción, ya que de él depende la eficiencia de producción.

En 1972, Fujishima y Honda, realizaron un estudio, en el que utilizaron de cátodo un electrodo de platino y recubrieron el ánodo con óxido de titanio ( $TiO_2$ ), los cuales estaban conectados a una carga externa, ambos electrodos fueron irradiados en la oscuridad con una lámpara UV, ambos científicos japoneses observaron un flujo de corriente que iba hacia la carga, el experimento reveló la oxidación que ocurrió en el ánodo y la reducción del cátodo, con ello se demostró que el  $TiO_2$  puede liberar electrones solamente con la luz, demostrando que se podría generar  $H_2$  vía electroquímica sin necesidad de demandar energía eléctrica o térmica [34].

En 2021, Chang Xia et al. sintetizaron fotocatalizadores con diferente morfología de  $ZnS/CeO_2$  con la finalidad de preparar semiconductores eficientes y de rendimiento fiable en la producción de  $H_2$ . Lograron morfologías de esferas sólidas y dodecaedros huecos de  $ZnS/CeO_2$  con un método similar de síntesis. Los resultados demostraron una mejora de la absorción de luz visible, ya que el  $CeO_2$  tiene respuesta a luz visible, pero no es utilizado como fotocatalizador por su rápida recombinación en la generación de electrón par hueco, lo que representó una mejora propuesta utilizar  $ZnS$ , ya que los dos fotocatalizadores pueden proporcionar más sitios activos y promover la transferencia de energía fotogenerada, ambos fotocatalizadores exhibe estabilidad a largo plazo (25 h) que también indica una alta eficiencia en la división de la molécula del agua [35].

En 2021, Keting Feng et al. sintetizaron con éxito una heterounión  $CdSe/ZnSe$  mezclándolos. Los resultados mostraron que el  $CdSe/ZnSe$  al 3% en masa (% m/m)

presenta una actividad alta en la producción de H<sub>2</sub> de 15.3 mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup> sin cocatalizador en disolución de Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, que es 4.2 y 34.1 veces superior a las de ZnSe y CdSe respectivamente en las mismas condiciones [36].

### **1.3.2 Nanomateriales.**

Richard Feynman propuso por primera vez la noción de nanociencia en 1959, pero no fue hasta el 2009, donde la nueva regulación para productos cosméticos en la Unión Europea (EC No 1223/2009; EU, 2009) y en la legislación de productos manufacturados a nanoescala en Estados Unidos, dieron la primera definición de la palabra nanomaterial [37]. En estos países se venían utilizando estos materiales, pero no tenían ningún tipo de regularización, las dimensiones externas o una estructura interna es el rango de 1 a 100 nm. Prácticamente las propiedades físicas y químicas del material están sujetas a las interacciones que existan entre los electrones, y entre iones y electrones, al reducir el espacio a los electrones es posible encontrar nuevos efectos de confinamiento espacial [38].

Los nanomateriales pueden presentar propiedades superiores a partículas de mayor tamaño, incluso presentar propiedades totalmente distintas. Las propiedades de mayor interés son las siguientes: Tamaño: Un nanomaterial pertenece al rango de escala entre 1 y 100 nanómetros (1 nanómetro equivale a 1x10<sup>-9</sup> metros). Área superficial por volumen específico: Un material con VSSA (VSSA, por sus siglas en inglés) menor a 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> es definido como nanomaterial. Propiedades físico-químicas: cristalinidad, estructuras, potencial redox, fotocatalisis, formación de radicales, potencial Z [38].

Los nanomateriales tienen aplicaciones tecnológicas en pigmentos para pinturas, medicina, baterías, celdas de combustible, catalizadores, fotocatalizadores, dispositivos electrónicos, ópticos y protectores solares. Las nanopartículas se pueden ajustar dependiendo a su aplicación, ya que se puede ajustar el tamaño y morfología controlando sus variables de crecimiento en su desarrollo de síntesis. De este modo, gran parte del interés de estas nanopartículas radica en sus propiedades a

nivel molecular y atómico [39]. Otro tema de interés en la síntesis de nanomateriales, es la búsqueda de métodos simples, rápidos y de bajo costo para responder a la problemática a las que se presenta la sociedad actualmente. En las universidades, industria y medicina todavía son objeto de estudio.

### **1.3.3 ZnO como nanomaterial.**

En la nanociencia, el ZnO se clasifica como semiconductor II-VI [40] y es estudiado por la comunidad científica desde la década de 1930 [41]. Es semiconductor binario, ya que está compuesto de Zinc (Zn) del grupo 2B y de Oxígeno (O) del grupo 6A, formando un enlace iónico, enlace químico que involucra la atracción entre iones con carga opuesta, este comparte electrones buscando la estabilidad electrónica. El ZnO es uno de los materiales más estudiados, el cual presenta características muy interesantes, gracias a que es abundante con estabilidad electrónica, de fácil preparación, no tóxico, insoluble en agua y soluble en ácidos y bases. Este semiconductor presenta una energía de banda prohibida grande, de 3.37 eV, conductividad eléctrica.

El ZnO nanométrico presenta redes cristalinas es la forma sólida de cómo se ordenan y empaquetan los átomos, moléculas, o iones, formando tres estructuras en condiciones ambientales: la wurtzita hexagonal, la esfalerita cúbica y el rocksalt cúbica [41]. La estructura más estable es la wurtzita hexagonal y por lo tanto la más común. El ZnO se puede producir en estructuras bidimensionales, como nanopartículas, nanolaminas y nanoplacas [40]. Las instancias de las estructuras 3D de ZnO son los copos de nieve, los dientes de león, las flores, etc. Estas propiedades hacen su empleabilidad en la nanociencia, donde sirve como sensor de gases, fotocatalizadores, celda solar, antireflejante, electrodos, entre otras.

#### **1.3.4 ZnSe como nanomaterial.**

El Seleniuro de Zinc (ZnSe) es un material utilizado en área de la óptica, por ejemplo, en ventanas y lentes. Este nanomaterial se presenta químicamente estable a estructura cristalina hexagonal (wurtzita) y cúbica (zincblenda). El ZnSe es insoluble en agua, pero reacciona con los ácidos para formar un gas seleniuro de hidrógeno tóxico. Este semiconductor presenta una brecha energética (band-gap), de 2.67 eV, a temperatura ambiente y emite fuertemente en el rango azul [42].

Dichas propiedades lo hacen atractivo para formar diodos emisores de luz y láseres de diodos. Se ha utilizado ZnSe dopado con cromo (ZnSe:Cr) como medio de ganancia de láser infrarrojo que emite a aproximadamente 2.4  $\mu\text{m}$ , como material óptico infrarrojo con un rango de longitud de onda de transmisión notablemente amplio de 0.45  $\mu\text{m}$  a 21.5  $\mu\text{m}$  [43]. Por tanto, es un material de infrarrojos muy importante y usado en los entornos industriales, de campo y de laboratorio.

En 2021, Tran Thi Kim Chi et al. Formaron con éxito nanopartículas de ZnSe, el tamaño de las partículas fue de 100 nm, con una morfología esférica, la nano esfera tuvo un ordenamiento de estructura zincblenda/cúbica (el grupo espacial F-43m). Esto también fue confirmado en base sobre los modos de vibración característicos registrados usando espectroscopía de dispersión Raman. El material presentó una cristalinidad de alta calidad con energía de banda prohibida  $E_g \approx 2.63$  eV a 300 K y emisión excitónica en su punto máxima 2.64 eV (469 nm) para mejorar en su aplicación óptico [43].

#### **1.3.5 Método hidrotermal.**

El termino hidrotermal empleado por el geólogo británico Sir Roderick Murchison (1805-1881), en el cual describió la acción del agua a temperaturas elevadas en presiones altas, muy cercanas a lo que se experimenta en la corteza terrestre los minerales. La técnica se hizo popular y es meramente de origen geológico [44]. La síntesis hidrotermal se puede definir como un método de creación de partículas



monocristalinas. Los minerales son expuestos a altas presiones en una cámara de acero llamado “autoclave”, sellado herméticamente, en este se somete el fluido (en su mayoría de veces agua) a altas temperaturas aumentando la presión. Se mantiene un gradiente de temperatura entre los extremos opuestos de la cámara de crecimiento, en el extremo más caliente, el soluto nutriente se disuelve, mientras que en el extremo más frío se deposita en un cristal semilla, haciendo crecer el cristal deseado [44]. Las ventajas de este método por encima de otros son los tipos de crecimientos de cristales y las fases cristalinas. El método hidrotermal es versátil a la hora de fabricar tamaños de partículas, ya que se pueden crecer cristales grandes de alta calidad, como nanocristales.

En años recientes, se ha definido a la síntesis hidrotermal “como una reacción química heterogénea en presencia de un disolvente (puede ser acuoso o no acuoso) con temperaturas por arriba de la temperatura ambiente y presiones por arriba de 1 atm en sistemas cerrados [45].

En 2020, Tran Thi Kim Chi et al. Reportaron el efecto de la temperatura hidrotermal en las propiedades de los materiales SBA-15, el grupo de trabajo sintetizó materiales mesoporosos con morfología controlada empleando el sistema hidrotermal (120-180 °C, 20 h) [46]. Este tipo de material muestra un excelente rendimiento de hidrogenación. El material SBA-15 modificado con Zr se sintetizó mediante el método sol-gel y este tipo de material es un buen portador de catalizador. El material Au/SBA-15 se sintetizó mediante el método de molienda sin disolventes, estudiando todas las rutas de síntesis, la hidrotermal presentó este tipo de material, muestra un excelente rendimiento catalítico por la versatilidad en crecimiento de sus morfologías y fases, simplemente variando la temperatura de crecimiento [47].

### 1.3.6 Síntesis de nanomateriales de ZnO por método hidrotermal.

En 2020, Ria Ghosh et al. Sintetizaron nanoparticulas de ZnO mediante el método hidrotermal para el recubrimiento protector y aplicaciones antimicrobianas. Controlaron el crecimiento mediante la cantidad de iones de  $H_2$  (pH) para conseguir distinta morfología, se utilizó pH de 3 a 11. A pH 3 reportaron nanobarras hexagonales bien definidas, para el pH 6, se observaron nanorots, originados de la transición de nanovarillas hexagonales del de cantidades menores de iones de hidrógeno, para el pH 9, se modificaron las nanovarillas y nanorots a nanovarillas puntiagudas, para finalmente para formar nanoflores en el pH de 11. Se observó que variando la cantidad de iones de hidrógeno al agregar hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) y clorhídrico ácido ( $HCl$ ) respectivamente, el crecimiento de la síntesis se puede ajustar la morfología. El tratamiento hidrotermal se realizó a temperatura de  $120^\circ C$  por 2h y se usó de precursor de Zn, Nitrato de Zinc hexahidratado  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  [48].

En el 2019, Tanumoy Debnath et al. Desarrollaron ZnO por el método hidrotermal para estudiar las propiedades estructurales y ferromagnéticas a diferentes concentraciones al dopar de iones Cromo (Cr). Se utilizaron como sales precursoras acetato de zinc deshidratado  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ , acetato de cromo ( $Cr(CH_3COO)_3$ ). Las condiciones del tratamiento térmico de la autoclave fueron a  $160^\circ C$  durante 48h en un horno. Las cantidades de dopaje de Cr fueron de 0, 3, 5 y 7 % en relación al peso del soporte. El ZnO dopado con Cr a 5 % (mm) presentó el momento magnético más alto. La morfología del material revelo formación de nanovarillas la cual mostro la mejora en los defectos de vacancia de oxígeno con el aumento de la concentración de dopaje de iones  $Cr^{3+}$  en estructura del ZnO. Este defecto de vacante de oxígeno juega el papel más importante para mejorar el ordenamiento ferromagnético en los nanomateriales de ZnO dopados con Cr [49].

También en el 2019, Kui Zhenga et al. Realizaron nanomateriales de ZnO con estructura de panal para la degradación fotocatalítica del AM. Una vez realizada la mezcla de sal de zinc y glucosa y agua desionizada, se transfirió a un reactor

hidrotermal a temperaturas de 160, 180 y 200°C durante un tiempo determinado de 4, 6 y 8 h. Los polvos sintetizados exhibieron estructura de panal. Los nanomateriales se pueden lograr ajustando la temperatura hidrotermal para preparar esferas de carbono. Las muestras de ZnO sintetizadas exhiben alta especificidad superficie y más sitios activos. La tasa de degradación del azul de metileno por los nanomateriales de ZnO con estructura de panal con un tamaño de panal de 80 nm y un espesor de pared de poro de 10 nm alcanza el 95% en 90 min, lo que muestra una mejora del 108% en comparación con la observada para ZnO convencional de tamaño micrométrico [50].

Por otra parte, en 2020, Srijita Nundy et al. Realizaron el crecimiento hidrotermal de nanopartículas de ZnO como sensor de gas NOx. Reportaron microesferas mesoporosas de ZnO utilizando de nitrato de zinc hexahidratado  $[Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O]$  mezclado con urea  $[CO(NH_2)_2]$ . La mezcla resultante se transfirió a una autoclave de 100 ml de capacidad con acero inoxidable revestido de teflón a temperatura de 120 °C durante un tiempo de reacción de 5 h. Se realizaron dos muestras, una calcinada al aire y otra al vacío. La caracterización de materiales usando varias técnicas analíticas revela que el ambiente (aire o vacío) del proceso de calcinación tiene un profundo impacto en la microestructura, morfología y estados de defectos de las microesferas de ZnO resultantes. La muestra calcinada al vacío presenta una microestructura de mucho menor nanopartículas (<10 nm), una morfología de mayor porosidad, mayor área superficial y una mayor vacancia de oxígeno concentración en comparación con la muestra calcinada con aire. La muestra de vacío también tiene un rendimiento de sensor mucho mejor con una alta selectividad hacia NOx, que la muestra de aire [51].

### **1.3.7 Síntesis de nanomateriales de ZnSe por método hidrotermal.**

En 2015, Qzzeng et. al. Lograron nanomateriales utilizando el método hidrotermal para sintetizar nanocinturones, nanobarras y nanoconos de ZnSe para el estudio de sus propiedades ópticas. Para lograr las nanopartículas se utilizó acetato de zinc dihidrato  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  como precursor de zinc, etilendiaminotetraacético

ácido (EDTA) y polvo de selenio como precursores. El proceso de síntesis hidrotermal se llevó a cabo en un autoclave a 190°C durante 36 h el cual se enfrió a temperatura ambiente, la morfología se varió con el aumento del contenido de EDTA, 0.010M para los nanocinturones, 0.015M para las nanobarras y 0.020M , respectivamente para los nanoconos. Los nanomateriales de ZnSe sintetizados exhibieron una excelente propiedad de emisión de campo, en particular, los nanoconos de ZnSe presentaron un campo de encendido más bajo de 1.3 V  $\mu\text{m}^{-1}$  en la corriente densidad de 10  $\mu\text{A cm}^{-2}$  y una alta mejora de campo factor de 4514.32. Esto indicó que los nanomateriales de ZnSe tienen el potencial aplicaciones para pantallas de emisión de campo, dispositivos microelectrónicos de vacío y dispositivos ópticos y LED [52].

En 2018, Muhammad Fahad Ehsan et al. Utilizaron el método hidrotermal para formar heteroestructuras ZnO/ZnSe para una degradación fotocatalítica eficiente del colorante azor, es decir, congo rojo. Para la síntesis de los nanocompuestos de ZnO/ZnSe se usó de precursores polvo de selenio (Se), hidrato de hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ , Merck, 80 %), hidróxido de potasio (KOH), y acetato de zinc [ $\text{Zn}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]. La autoclave se mantuvo a 200°C durante 3 h en un horno de calentamiento como fuente de energía térmica. Los resultados fotocatalíticos arrojaron que la máxima eficiencia de degradación, fue sobre el nanocompuesto con un 75 % de ZnSe (NC-1) que podría atribuirse a la mayor área superficial de NC-1 entre otros compuestos, así como la recombinación de carga reducida. El general estudio reveló que la formación de heteroestructuras puede resultar en la utilización eficiente de la energía solar energía para la limpieza ambiental y aplicaciones relacionadas [53].

Por su parte en 2021, SM SainiKS y Ka Oja, sintetizaron nanoesferas de ZnSe dopadas con Ni para el estudio de las propiedades ópticas y vibratorias. Como precursores emplearon acetato de zinc [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], selenio elemental (Se), acetato de níquel [ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], Etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), hidrato de hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) como materias primas. Después de la mezcla homogénea se transfirió la solución restante a una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón

durante 24 h a 70°C. El tamaño de cristalito de 6 nm. El desplazamiento al rojo observado en el borde de absorción de ZnSe dopado con Ni en comparación con la muestra no dopada también indica la formación de nanoesferas [54].

### **1.3.8 ZnO en fotocatalisis heterogénea.**

En el 2021, David Ramírez-Ortega et. Al. Informaron de impregnar pequeñas cantidades de Oro (Au) en la heterounión ZnO/TiO<sub>2</sub> mediante el método de deposición y precipitación con Urea CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> para impulsar su producción fotocatalítica de hidrógeno. El ZnO se obtuvo por descomposición térmica directa de Acetato de Zinc [Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]. Luego, ZnO se mezcló con la cantidad adecuada de n-butóxido de titanio para obtener la heterounión. Utilizaron de cocatalizador Au, donde las cargas relación peso con el soporte fue de 0.5, 1, 2 y 3% en peso, correspondientemente. Los fotocatalizadores Au/ZnO/TiO<sub>2</sub> se sintetizados por el método de deposición-precipitación con urea (DPU), como se informó anteriormente. La impregnación del Au mostrada en su morfología, presentó aglomeraciones en forma de islas. Las heterouniones con 2% de Au presento mayor rendimiento en la producción fotocatalítica de hidrógeno, siendo este valor 6 veces superior a los resultados obtenidos con la heterounión ZnO/TiO<sub>2</sub>. Esta mejora está asociada con la interacción sinérgica entre la heterounión ZnO/TiO<sub>2</sub> y las islas de Au que promovieron la separación y transferencia de portadores de carga. Además, la caracterización (foto) electroquímica mostró que las islas actuaban como “reservorios electrónicos”, prolongando la vida útil de los pares electrón-hueco fotogenerados y creando estados superficiales o de energía en el interfaz de heterounión Au/ZnO/TiO<sub>2</sub>. Estos estados ayudaron a mejorar la transferencia de carga procesos al disminuir la recombinación y aumentar la producción fotocatalítica de hidrógeno [55].

En el 2021, Ashokrao B. Patil et al. Reportaron la modificación de la banda prohibida óptica de Ce/ZnO para la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> con luz visible a partir de una solución acuosa de metanol. Se utilizaron fotocatalizadores de Ce/ZnO junto

con ZnO puro (para comparación). La síntesis se llevó a cabo preparando el método mecanoquímico, usando dihidrato acetato de zinc  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  de grado analítico (ensayo  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), ácido oxálico dihidratado (ensayo  $99,5\%$ , Sigma-Aldrich), Cerio (IV) sulfato tetrahidratado  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (ensayo  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich), etcétera. Las cantidades impregnadas de Ce en el soporte (ZnO), fueron de 0,5, 1, 2 y 3% en moles. Se investigó el rendimiento fotocatalítico de luz visible de estos materiales. Para la evolución de  $\text{H}_2$  con la solución acuosa de metanol al 10% en volumen en condiciones de un sol usando un simulador solar. Los datos de difracción de rayos X sugieren la estructura hexagonal de wurtzita para los cristallitos de ZnO incorporados en Ce y debido a incorporación de ion  $\text{Ce}^{4+}$  hay expansión en las constantes de red de ZnO, que se atribuye a disminuciones en tamaño de cristallitos. Los espectros UV-visible proponen la disminución de la brecha de banda óptica de Ce ZnO incorporado con el aumento del contenido de Ce hasta un 3% en moles, la inserción de iones de Ce en ZnO, aumenta la intensidad de la banda de emisión verde, lo que refleja la baja tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados que es responsable de una mayor producción de  $\text{H}_2$ . La producción fotocatalítica en la muestra de Ce/ZnO a 2% generó  $43\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  [56].

### **1.3.9 ZnSe en fotocatalisis heterogénea.**

En 2019, Fangxu Dai et al. Reportaron la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  de nanoesferas huecas magnéticas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnSe}$ . En la síntesis utilizaron nitrato de zinc hexahidratado  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , nitrato de hierro nanohidratado  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  y Polvo de Se. Se preparó una nanoesfera hueca magnética de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  utilizando la microesfera carbonosa como plantilla, y se cultivaron en el lugar nanopartículas de ZnFe sobre la superficie de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Al optimizar el tiempo de reacción, las nanoesferas huecas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnSe}$  exhibieron una absorción de luz eficiente y un rendimiento fotocatalítico mejorado, y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnSe}$ . La mejor muestra presentó producción de hidrógeno en 6 h ( $16897.3\mu\text{mol/g}$ ). Los resultados experimentales revelaron que la formación de heterounión entre ZnSe y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  separó y transfirió efectivamente los electrones y huecos fotoinducidos, e inhibió la

recombinación de pares electrón-hueco. Las nanoesferas huecas  $ZnFe_2O_4/ZnSe$  fueron beneficiosas para una mayor aplicación de producción de  $H_2$  fotocatalítico [57].

Por su parte en el 2021, A. Sánchez-Martínez et al. Informaron la formación nanoparticulas por un método de coprecipitación para sintetizar nanopartículas (NP) de seleniuro de zinc puro (ZnSe) y NPs de ZnSe con trazas de selenio elemental (ZnSe: Se) para analizar la actividad fotocatalítica para la producción de  $H_2$  y la degradación de rodamina B (RhB) bajo irradiación de luz ultravioleta (UV). En la formación de nanoestructuras esféricas de ZnSe y ZnSe:Se. Acetato de Zinc  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  y Selenio sirvieron como fuente de Zinc y Selenio, respectivamente. El estudio óptico reveló un desplazamiento hacia el rojo del borde de absorción cuando las trazas de Se son presente en ZnSe-NP. En la producción fotocatalica de  $H_2$  y degradación rodamina B, el ZnSe:Se NP mostró una mayor respuesta fotocatalítica respecto al ZnSe puro, ya que las trazas de Se elemental actúan como cocatalizador para evitar la recombinación de los portadores de carga [58].

### **1.3.10 Cocatalizadores.**

A través del tiempo se han estudiado los nanomateriales para aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas, ya que son rentables, de fácil fabricación y no tóxicos. Sin embargo, todavía estas nanoestructuras sufren una alta tasa de recombinación de los portadores fotoexcitados y baja absorción de luz, lo que representa un problema en su eficiencia [59]. Como resultado para resarcir esta problemática se realizan hererouniones basado en óxidos metálicos y metales de transición.

### **1.3.11 NiO en la fotocátalisis.**

En 2021, Sheraz Yousaf et al. Reportaron el estudio de nanopartículas híbridas de ZnO-NiO/rGO para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos. El rGO es óxido de grafeno reducido. Para la síntesis de los nanomateriales se usaron, nitrato de níquel  $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ; nitrato de zinc  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ; grafito en polvo (C). El estudio pretendido establece una comparación de fotocatalítica de degradación de azul de metileno y bencimidazol. El nanohíbrido ZnO-NiO/rGO se

sintetizó mediante una ruta química húmeda de dos pasos, seguido de un método de coprecipitación y sonicación. La morfología revelada presenta islas en forma redonda, esto confirma la heteroestructura. El nanohíbrido ZnO-NiO/rGO mostró una actividad fotocatalítica superior al nanocompuesto ZnO-NiO. Se notó que después de la exposición a la luz solar, se degradó el 89.72 % del colorante MB por ZnO-NiO/rGO nanohíbrido mientras que el 79.76% se degradó por compuesto ZnO-NiO. Este incremento en fotocatalítico La degradación estuvo acompañada de una gran superficie y excelentes propiedades portadoras de carga de rGO. Esto podría bajar la recombinación del portador de carga fotoinducida y facilitar su traslado [60].

En 2021, P. Ravi et al. Reportan la elaboración de de CuO/NiO como cocatalizador depositado en nanoesferas de TiO<sub>2</sub>. La formación de una capa ultrafina de NiO sobre el núcleo de CuO fue confirmado por análisis del Microscopio electrónico de transmisión. CuO/NiO nanoestructurado de núcleo-envoltura fabricado sobre nanoesferas de TiO<sub>2</sub> se estudió para determinar la producción del hidrógeno bajo la luz solar directa y mostró una alta tasa de producción de H<sub>2</sub> de 26.1 mmol en 1h. La tasa registrada de producción de H<sub>2</sub> es casi seis veces mayor que la de TiO<sub>2</sub> puro [61].

### **1.3.12 CuO en la fotocatalisis.**

En el año 2021, Meriem Haddad et al. Sintetizaron heterouniones de CuO/ZnO mediante coprecipitación a baja temperatura para evaluar la fotoactividad del heterosistema para la formación de hidrógeno irradiando luz visible. El CuO/ZnO se sintetizó por coprecipitación a partir de nitratos metálicos para evitar la segregación de CuO y ZnO. El 5 % en masa (% m/m) de CuO fue el utilizado, esto en el objetivo de prevenir la formación de impurezas, fases y obtener cristalitas de pequeño tamaño, el análisis cristalino mostró fases mixtas de CuO (tenorita) y ZnO (Wurtzita). La heterounión CuO/ZnO se probó con éxito para la reducción de agua generando 180 μmoles en 10 h [62].



En el 2020, Wenyu Hu et al. Reportaron el estudio de las propiedades fotocatalíticas mejoradas de nanocompuestos de CuO-ZnO mediante decoración con nanopartículas de Plata (Ag). Para ello fabricaron una estructura de heterounión múltiple mediante un método sol-gel, en la que utilizaron Zn, Cu, Ag a partir de acetato de zinc dihidrato  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ , acetato de cobre  $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]$ , nitrato de plata ( $AgNO_3$ ). Los porcentajes que utilizaron para el depósito de Ag fueron de 0, 0.5, 2, 3, 5 % (mm). El efecto de la unión de CuO-ZnO y la unión ZnO-Ag resulta a una mejor absorción de luz en la región visible y la tasa de pares electrón-hueco generados por el fotocatalizador CuO-ZnO-Ag da una actividad fotocatalítica superior. Es más, la dosificación de Ag se reduce por la formación de heterounión ZnO-CuO, y el nivel óptimo de Ag es 2% en masa (% m/m). Aumentando aún más contenido puede inducir la transformación de Ag NP en centros de recombinación para electrones y huecos fotogenerados, suprimiendo la actividad de fotocatalizadores [63].

### **1.3.13 Ni como cocatalizador en la fotocatalisis.**

En el 2020, Zhongliao Wang et al. Reportaron un análisis de las consideraciones de los cocatalizadores a base de Níquel. El estudio reporta que estos cocatalizadores muestran un excelente rendimiento catalítico en la reducción fotocatalítica de  $CO_2$  y en la reducción del agua para producción de  $H_2$ . Los cocatalizadores a base de Ni, han hecho un progreso significativo en la última década, la investigación de cocatalizadores a base de Ni aún está en desarrollo. Así mismo señalan que los cocatalizadores son utilizados para elevar el rendimiento de los fotocatalizadores, y para ello hay que prestar más atención a algunos detalles. Un aspecto a destacar en la fabricación de estos últimos, es la morfología, siendo esencial para mejorar la actividad de absorción de luz de los catalizadores, existen múltiples formas jerárquicas que benefician este proceso como lo son las estructuras huecas, núcleo-cáscara, yema-cáscara [64], que ayudan a evitar la recombinación, fungiendo como una trampa de electrones evitando la recombinación, entre otros aspectos. Existen cocatalizadores oxidativos y reductores, los cual se pueden anclar en las superficies interior y exterior de la esfera hueca, respectivamente. Este diseño delegado no solo

puede promover la separación de carga, sino también separar espacialmente las reacciones de oxidación y reducción [64].

Los cocatalizadores siguen siendo objeto de estudio; en la actualidad se siguen mejorando los cocatalizadores a base de Ni, como reactivo precursor se usa comúnmente el nitrato, acetato y cloruros a base de Ni. Este metal de transición ha demostrado ser de fácil fabricación, versátil y económicos. Por lo tanto, se espera que más cocatalizadores se fabriquen a base de Ni, y sean utilizados para procesos de oxidación y reducción fotocatalítica, ya que tiene múltiples aplicaciones [64].

#### **1.3.14 Cu como cocatalizador en la fotocatalisis.**

En el año 2015, Rajendra C. Pawar et al. Divulgaron los resultados obtenidos La degradación fotocatalítica del azul de metileno (AM) y la rodamina B con microestructuras de ZnO dopadas con Cu con luz visible. Realizaron variaciones morfológicas, ya que el soporte de ZnO, paso de nanobarras a nanodiscos y nanoesferas con hojas, este cambio se debió a las propiedades de grabado superficial de los iones cloruro de cobre (Cl) que se utilizó como precursor. La evaluación dejó ver que las microestructuras de ZnO dopadas, tanto como las no dopadas exhibieron ferromagnetismo a temperatura ambiente; el efecto fue más fuerte en las muestras dopadas con Cu, lo que se atribuye a las vacantes de oxígeno inducidas por Cu. Además, las microestructuras dopadas con Cu al 10% en masa (% m/m) (porcentaje más grande), presento mejor degradación fotocatalítica en los colorantes orgánicos, logrando la descomposición de la cadena contaminante del AM con un 100% de degradación con un tiempo de 75 min [65].

Por su parte, en el 2021, Yang Xiao et al. Sintetizó ZnO dopado con Carbonos (C) derivado de MOF-5 decorado con cocatalizador de Cu para mejorar la evolución de fotocatalítica de H<sub>2</sub> impulsada por luz visible. Se prepararon por el método hidrotérmal a 150 °C durante 6 h, los precursores usados fueron [Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] y C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> como fuente de Zn y C. Las partículas de MOF-5 con morfología de octaedro se refinaron a 77 ± 5 nm. El derivado Cu/C-ZnO mostró una estructura a escala

nanométrica, que fue beneficiosa para la respuesta de luz visible. Además, reportaron que las vacantes de oxígeno redujeron la brecha de banda de ZnO y aumentó la densidad de electrones en el nivel de Fermi por el dopaje de C, lo que contribuye a la transferencia y separación de cargas. Se mostró un efecto plasmónico cuando se cargó cobre sobre la superficie del C-ZnO. El Cu/C-ZnO obtenidos mostraron un excelente carácter fotocatalítico en la producción de H<sub>2</sub> en luz visible, y la tasa óptima de producción de H<sub>2</sub> alcanzó 5.363 mmol/g/h que era aproximadamente 63 veces mayor que la del ZnO puro [66].

### **1.3.15 Agentes de sacrificio.**

Con la finalidad de mejorar la productividad de los procesos de producción de H<sub>2</sub>, se utilizan compuestos orgánicos (hidrocarburos), que sirven como donadores de electrones, estos compuestos son oxidados por los huecos previamente generados en la banda de valencia (BV), previamente ya generados por la exposición de luz (hv), mientras que los electrones restantes de la banda de conducción reducen los protones. Los agentes de sacrificio que usualmente utilizan las reacciones fotocatalíticas y en la catálisis son: Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), Metanol (CH<sub>3</sub>OH), Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), Ácido láctico o formaldehído (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) [67]. Todo este debido a la rápida recombinación de electrones fotogenerados entre las bandas, este hecho hace difícil obtener buenos rendimientos los catalizadores comúnmente utilizados para producción de H<sub>2</sub> a partir del agua [67].

### **1.3.16 Etanol como agente de sacrificio.**

En el año 2015, Cristina R. Lopez et al. Realizaron el comparativo de alcoholes como agentes de sacrificio en producción de H<sub>2</sub> mediante fotocatalisis heterogénea usando Pt/TiO<sub>2</sub> catalizadores. La síntesis del catalizador se realizó mediante sol-gel; y el Platino (Pt), se modificó mediante fotodeposición. Los agentes de sacrificio probados en este estudio fueron: metanol, etanol, etilenglicol y glicerol. Una vez realizada la mezcla, se siguió la producción durante el lapso del tiempo de 3.5 h.

Se optimizó la concentración de cada agente de sacrificio, buscando la eficiencia máxima en las mezclas alcohol-agua. Así mismo, se conocieron que las concentraciones óptimas estaban alrededor de 17.13 M para metanol y 7.34 M para etanol, etilenglicol y glicerol [67], [68]. El etanol fue el mejor agente de sacrificio, seguido del metanol a bajas concentraciones donde predominó un mecanismo de oxidación indirecta debido a la importante presencia de agua. La razón de esto puede residir en las diferentes capacidades de adsorción de los intermedios generados en los dos alcoholes. En concentraciones más altas, donde el mecanismo predominante fue la oxidación directa, el etanol dio los mejores resultados, en la producción de H<sub>2</sub> seguido de metanol, etilenglicol y glicerol [68].

Por su lado, en el 2020, Wan-Ting Chen et al. Reportaron el estudio sistemáticamente de fotorreformado con alcohol sobre un 1% en masa (% m/m) Cu/TiO<sub>2</sub> bajo excitación UV (365 nm, 6.5 mW cm<sup>-2</sup>), examinando los efectos del alcohol (metanol, etanol, etilenglicol o glicerol), con concentración de alcohol (0-100 vol. %) en tasas de producción de H<sub>2</sub>. El fotocatalizador de Cu/TiO<sub>2</sub> con Cu a 1 % en masa (% m/m), demostró una excelente actividad para la producción de H<sub>2</sub>, comparable a una referencia de 2 % en masa (% m/m) de Au/TiO<sub>2</sub> [69]. A una concentración de alcohol de 10% vol., las tasas de producción de H<sub>2</sub> siguieron el orden glicerol > etilenglicol > metanol > etanol. Al 50% vol., las tasas siguieron el orden metanol > etilenglicol > glicerol = etanol. El estudio destaca el potencial del Cu<sup>0</sup> como un cocatalizador de evolución de H<sub>2</sub> [69].

### 1.3.17 Resumen de antecedentes.

A continuación, se presenta una tabla con los antecedentes previamente descritos en la sección 1.3.

**Tabla 2.-Resumen de antecedentes.**

<b>Autores</b>	<b>Título del trabajo</b>	<b>Año de publicación</b>	<b>Referencia #</b>
Honda y Fujishima	Fotocatálisis usando TiO <sub>2</sub> para la producción de H <sub>2</sub> .	1972	34
Q.Z. ZengS, L. Xue S, X.WuK., X.Gan L, XuJ.W.HanW, K.ZhouY, T.ShiR y J.Zou	Síntesis y propiedades ópticas de nanocinturones, nanobarras y nanoconos de ZnSe por método hidrotermal.	2015	35
Cristina R. López, E. Pulido y Melián J.A. Ortega Méndez y Dunia E.Santiago	Estudio comparativo de alcoholes como agentes de sacrificio en la producción de H <sub>2</sub> por fotocatalisis heterogénea utilizando catalizadores de Pt/TiO <sub>2</sub>	2015	52
Muhammad Fahad Ehsan Saba Bashir, Saher Hamid, Adeel Zia y Yasir Abbas	Síntesis de heteroestructuras ZnO/ZnSe para una degradación fotocatalítica eficiente del colorante Pigmento Azoico.	2018	53
Ria Ghosh, Soumalya Kundu, Rahul Majumder, Manish Pal y Chowdhury	Síntesis hidrotermal y caracterización de nanomateriales de ZnO multifuncionales.	2019	48
Tanumoy Debnath, Atul Bandyopadhyay, Tanmoy Chakraborty, Sukhen Das y Soumyaditya Sutradhar	Influencia de diferentes concentraciones de Cr en las propiedades estructurales y ferromagnéticas de nanomateriales de ZnO preparados por la ruta de síntesis hidrotermal.	2019	49
Kui Zheng, Haifeng Liu, Chuanhao Nie y Xingquan Zhang	Síntesis controlable de nanomateriales de ZnO con estructura de panal para la degradación fotocatalítica del Azul de Metileno.	2019	50
Fangxu Dai, Ruiyang Zhao y Xudong Huai. y Jishu Han.	Nanoesferas huecas y magnéticas de ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /ZnSe para aplicaciones fotocatalíticas para la producción de H <sub>2</sub> .	2019	57
Zhongliao Wang, Jiajie Fan, Bei Cheng, Jiaguo Yu y JingsanXu	Cocatalizadores a base de Níquel para fotocatalisis: evolución de H <sub>2</sub> , división general del agua y reducción de CO <sub>2</sub> .	2020	64

Wenyu Hu, Qiuping Zhang, Kaiyi Luo y HuanYuan, Jing	Propiedades fotocatalíticas mejoradas de nanocompuestos de CuO-ZnO mediante decoración con nanopartículas de Ag.	2020	63
Wan Ting Chen, Yusong Dong, Pooja Yadav, Robert D. Aughterson y Dongxiao Sun.	Efecto de alcohol como agente de sacrificio para mejorar en el rendimiento de fotocatalizadores de Cu/TiO <sub>2</sub> para la producción de H <sub>2</sub> impulsada por Uv.	2020	69
Wenyu Hu, Qiuping Zhang, Kaiyi Luo y HuanYuan	Propiedades fotocatalíticas mejoradas de nanocompuestos de CuO-ZnO mediante decoración con nanopartículas de Ag.	2020	63
P. Ravi, V. Navakoteswara Rao, M.V. Shankar y M.Sathish	Nanopartículas de núcleo-capa de CuO/NiO decoradas con nanoesferas de anatasa TiO <sub>2</sub> para mejorar la producción fotocatalítica de H <sub>2</sub> .	2020	61
Srijita Nundy, Taeyil Eom, Kyung Yoon Song, Joon Shik Park y Hoo Jeong Lee	Síntesis hidrotermal de microesferas mesoporosas de ZnO como materiales sensores de gas NO <sub>x</sub> .	2020	51
Kaiyu Bai, Junsheng Hao, Yongxing Yang y Aniu Qian	El efecto de la temperatura hidrotermal en las propiedades de los materiales SBA-15.	2020	47
Chi Tran, Hien, Bui, Nam, Man Hoai y Hai, Pham Nguyen.	Propiedades estructurales y ópticas de las nanopartículas de ZnSe.	2021	43
S.M. Saini y K.S. Ojha	Propiedades ópticas y vibratorias de nanoesferas de ZnSe dopadas con Ni.	2021	54
David Ramírez Ortega, Diana Guerrero Araque y Prospero Acevedo Peña,	Mejora de la producción fotocatalítica de H <sub>2</sub> de la heterounión ZnO-TiO <sub>2</sub> mediante el apoyo a islas de Au a nanoescala.	2021	55
Ashokrao B. Patil, Balaso D. Jadhav y Poonam Bhoir	Modificación óptica de la banda prohibida de Ce/ZnO para la producción fotocatalítica de H <sub>2</sub> con luz visible a partir de una solución acuosa de Metanol.	2021	56
A. Sánchez Martínez, J.P. Ortiz Beas, A.M. Huerta Flores y Edgar R. López Mena	Nanopartículas de ZnSe preparadas por método de coprecipitación para aplicaciones fotocatalíticas.	2021	58
Sheraz Yousaf, Sonia Zulfqar, Muhammad ImranDin y Philips O. Agboola	Actividad fotocatalítica irradiada con luz solar del nanocatalizador ZnO-NiO/rGO.	2021	60

Ningchao Zheng, Xi He, Weiqing Guo y Zhuofeng Hu	Mejora de la eficiencia de transferencia de masa y la actividad fotoelectroquímica para conjuntos de nanovarillas de TiO <sub>2</sub> mediante la decoración de cocatalizadores de oxidación de agua de NiO funcionales con estados Ni <sup>3+</sup> .	2021	61
MeriemHaddad, AkilaBelhadi y LoubnaBoudjellal	Producción fotocatalítica de hidrógeno en la heterounión CuO/ZnO.	2021	62

#### 1.4 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Los modelos energéticos que se usan en el mundo están basados por combustibles fósiles, que por décadas ha contaminado ecosistemas, cielos y mares, acelerando la crisis ambiental a un punto insostenible [70]. Por ello, se buscan fuentes de energía más amigables con el medio ambiente, en el que destaca el H<sub>2</sub>, ya que puede usarse para fines energéticos, o bien, utilizarse como reactivo químico en procesos industriales. El H<sub>2</sub> es uno de los candidatos a vector energético, sin duda, una de las propiedades más destacables del hidrógeno es su capacidad como portador de energía. La combustión de un 1 Kg de H<sub>2</sub> llega a proporcionar 142 MJ de energía, equivalente a 39 kWh (muy similar al consumo eléctrico de una casa pequeña por 2 semanas) [17]. Por ello, se dice que “una economía del H<sub>2</sub>”, madura, reemplazaría la dependencia de los hidrocarburos en materia de transporte y generación de energía eléctrica.

En la actualidad, los procesos convencionales de producción de H<sub>2</sub>, están basados en procesos altamente contaminantes como lo es el reformado de vapor, en el que se involucra gas natural (hidrocarburo) en contacto con vapor de agua (con ayuda de un catalizador, en su mayoría Ni), generando 1 tonelada de H<sub>2</sub> (gris, no renovable) y como subproducto da 9 toneladas de gases GAI (CO y CO<sub>2</sub>) [33], el cual no trata de ningún ciclo sostenible sino de un camino unidireccional entre la fuente de energía (carbón, petróleo, gas natural, etc.) y el uso final, agravado además por una baja eficiencia energética [71], [72]. Por ello, técnicas como la

fotocatálisis, destaca por encima de otras y esto han despertado un gran interés para la producción de H<sub>2</sub> (verde, renovable), para resarcir esta problemática. Lo que hace interesante la fotocatalisis heterogénea, es que solo involucra luz y agua, en presencia de un fotocatalizador para producir H<sub>2</sub>. Por lo tanto, el fotocatalizador juega un papel muy importante en la viabilidad de este proceso, y hoy en día se estudian y desarrollan catalizadores con mejores propiedades ópticas, físicas y morfológicas que impulsen la economía del H<sub>2</sub> en la industria energética.

## **1.5. OBJETIVOS.**

### **1.5.1 Objetivo general.**

Sintetizar, caracterizar y evaluar nanomateriales de ZnO y ZnSe para la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> a partir de mezclas etanol-agua.

### **1.5.2 Objetivos específicos.**

- Sintetizar nanomateriales de ZnO y ZnSe empleando el método hidrotérmal.
- Caracterizar los nanomateriales mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Fluorescencia de rayos X (FRX).
- Evaluar nanomateriales de ZnO y ZnSe para la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub>.

## **1.6 JUSTIFICACIÓN.**

Para que la producción de H<sub>2</sub> por medio de la fotocatalisis cumpla los requisitos que demanda la industria hoy en día, deben cumplir varios requisitos, pero entre los más destacables está que deben ser eficientes y de bajo costo [70]. Actualmente, la fotocatalisis es un proceso que aún se encuentra en desarrollo, a pesar de que solo se requiere de luz y agua (como fuente primaria), y la presencia de un fotocatalizador, para que se lleve a cabo el proceso de oxidación avanzada. Este



semiconductor juega un papel muy importante, ya que, en él se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción (redox), en la que se produce la ruptura del enlace covalente del agua. El progreso de esta tecnología depende firmemente de contar con un fotocatalizador eficiente, estable, no tóxico, barato y accesible.

Se han probado diversos fotocatalizadores para producir  $H_2$ , pero aún no se dispone de un óptimo. Por ende, todas las investigaciones están centradas en desarrollar materiales que respondan de mejor manera a espectro electromagnético (luz), así mismo, que cumplan las condiciones idóneas de ancho de banda, cristalinidad, morfología y tamaño de partícula [70].

El ZnO, es un semiconductor que ya está consolidado como un catalizador en la actualidad, inclusive se le ha comparado con el  $TiO_2$ , mostrando ventajas en algunos procesos catalíticos, pero aún falta realizar muchos esfuerzos para poder determinar bajo qué parámetros presenta mejores propiedades fotocatalíticas, ya que este catalizador responde al espectro ultravioleta (UV), el cual representa solamente el 5 % del espectro total de la energía incidente del sol. Para esto, se han desarrollado técnicas, en la cual se utilizan, heterouniones con otros óxidos metálicos, o metales como cocatalizadores, para mejorar su morfología, absorción de luz y tamaño de partícula, evitando la recombinación de electrón-hueco, mejorando los sitios activos, y usando el metal como trampa de electrones. Por su parte, el ZnSe cuenta con excelentes propiedades ópticas, gracias a su respuesta al espectro visible (infrarrojo), lo cual lo vuelve un candidato óptimo para la fotocatalisis con luz solar. Por ello, en el presente trabajo se pretende sintetizar el ZnO con pequeñas adiciones de NiO, CuO, Ni y Cu a 0.5, 1, 3 % en masa (% m/m), y al ZnSe puro, para evaluarlos en la producción fotocatalítica de  $H_2$  mediante luz UV.

## **1.7 HIPÓTESIS**

La adición de pequeñas cantidades de Ni y Cu al semiconductor de ZnO podría mejorar significativamente su eficiencia fotocatalítica para la producción de  $H_2$ . Esta mejora podría ser atribuida a la interacción entre los metales y los defectos de la superficie del ZnO, los cuales podrían servir como sitios de anclaje para los átomos

de Ni y Cu. Se espera que estos metales actúen como cocatalizadores para la reducción del agua y la reoxidación de los huecos, favoreciendo la separación de carga y reduciendo la recombinación de los pares electrón-hueco. La presencia de estos metales en la superficie del ZnO podría favorecer la absorción de luz, lo que podría aumentar la producción de H<sub>2</sub>.

# **CAPÍTULO 2**

## **MARCO TEÓRICO**

En este capítulo se presentan los conceptos generales y específicos que se han abordado durante el desarrollo de la investigación. Presentados de una manera clara y ordenadamente para que sea de fácil entendimiento para el lector.

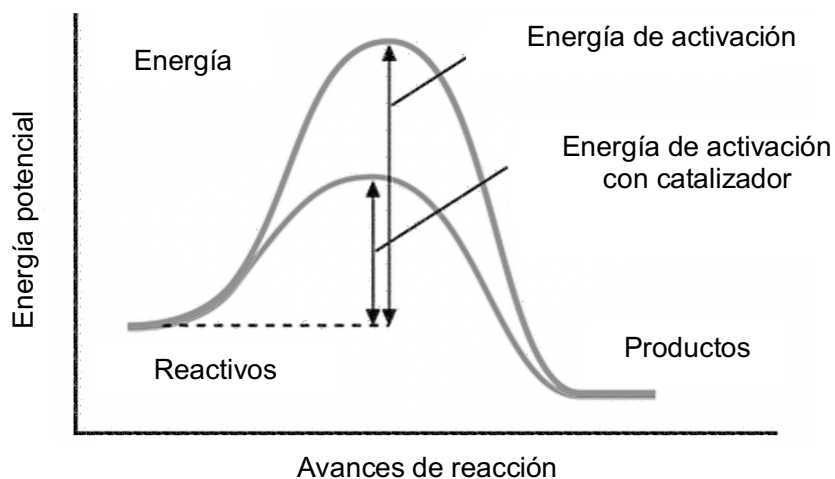
## **2.1 Catálisis.**

La catálisis es un proceso que acelera las reacciones químicas [73]. Hay dos tipos de catálisis y se clasifican en función de su naturaleza química por medio de su reacción. La catálisis homogénea en la cual tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa y por otra parte la catálisis heterogénea la cual se produce entre dos fases, por ejemplo: sólido-gas o líquido-sólido [73].

La palabra catálisis es un término común hoy en día, ya que es muy utilizado en las investigaciones actuales, en cualquiera, en que se lleve una modificación en las velocidades de un proceso químico. El término “catálisis” se le atribuye al químico sueco, Jacob Berzelius, quien “en 1836, describió una variedad de diversas observaciones sobre los efectos de las sustancias traza sobre las velocidades de reacción [74]. En 1895, Friedrich Wilhelm Ostwald, ganador del Premio Nobel por su trabajo en la catálisis, formuló la definición de catalizador que todavía se considera válida: un catalizador es aquella sustancia que acelera la velocidad de una reacción química sin afectar a su situación de equilibrio [74]. En la teoría un catalizador no se consume en el proceso y un buen catalizador puede durar varios ciclos, días y años.

## **2.2 Catalizador.**

El catalizador sirve para modificar la cinética de una reacción química [73]. La característica principal de los catalizadores es que, al interactuar en la reacción, no modifica parámetros, ya que solo aceleran la velocidad en la reacción más no interviene directamente en ella. El catalizador durante la reacción no se desgasta ni es consumido, sigue presentando las mismas propiedades que al inicio, así que puede servir con la misma eficiencia en múltiples ocasiones. Los catalizadores son comúnmente usados en la industria, puesto es importante modificar la velocidad de una reacción química, ya que de esta manera se aumenta la velocidad de producción.



**Figura 13.-** Diagrama energética de una reacción catalizada y sin catalizar [73].

La función del catalizador es acotar la energía de activación, ya que tal y como se presenta en la figura 14, el nivel de energía potencial requiere en una reacción sin catalizador es mayor a la que se usa catalizador. Los procesos sin catalizador requieren mayor energía de activación para lograr la reacción química que requiera, esto implica mayor temperatura o presión en el proceso, en cambio utilizando el catalizador son de menor nivel de energía. La energía de activación es un estado intermedio entre los reactivos y los productos [73].

### 2.3 Fotocatálisis.

La fotocatálisis es un proceso donde la energía solar se convierte en energía química por medio de transformaciones moleculares en un material semiconductor sometido a una reacción de óxido-reducción [75]. La actividad fotocatalítica es la propiedad de un material sólido inducida por la irradiación de fotones con energía igual o superior a la energía de la banda prohibida (“band gap”), lo que provoca que los electrones de la banda de valencia (BV) se exciten hacia la banda de conducción (BC) y dejen un hueco. De esta manera, se generan pares electrón-hueco, que posteriormente pueden aprovecharse para llevar a cabo reacciones redox.

El descubrimiento se le atribuye a un par de científicos japoneses de la universidad de Tokio, Fujishima y Honda; quienes en 1968 realizaron un estudio basado en la producción electroquímica de hidrógeno [34] , caracterizando lo que sucedía cuando

la luz da energía al TiO<sub>2</sub>. Para que se lleve a cabo la fotocatalisis se requieren ciertas condiciones las cuales se resumen en la tabla 3.

**Tabla 3.-Condiciones para proceso fotocatalítico [34].**

<b>Condiciones de Fujishima y Honda</b>		
1. Los electrones de la banda de conducción (BC) pueden combinarse de nuevo con los huecos de la banda de valencia (BV).	2. La energía que incide en el catalizador debe ser mayor o igual que la banda prohibida del par hueco-electrón.	3. El fotocatalizador debe ser cristalino, así presenta menor cantidad de defectos en la red, los cuales operan como trampas y centros de recombinación.
4. Cantidad adecuada de fotocatalizador en la reacción para generar la mayor eficiencia en el proceso.	5. Tamaño de partícula adecuado, un fotocatalizador de menor tamaño recortará las distancias que tienen que recorrer las cargas fotogeneradas.	6. El fotocatalizador deberá contar con suficiente área superficial y sitios activos para contar con suficiente potencial para llevar a cabo las reacciones.

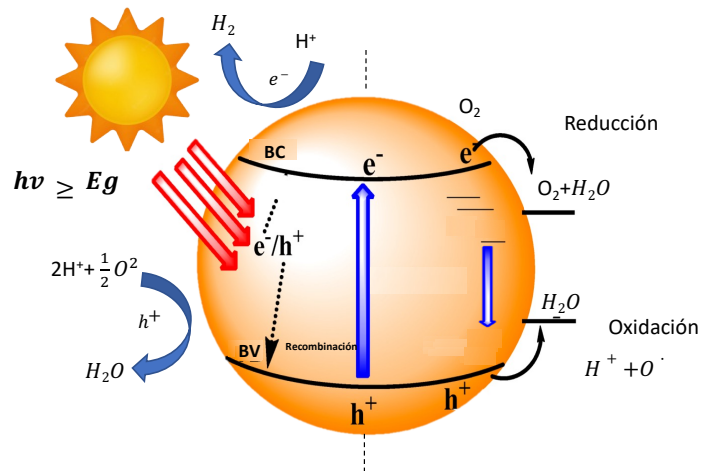
#### **2.4 Fotocatálisis heterogénea.**

Para que la fotocatalisis se considere heterogénea, el catalizador debe encontrarse en distinta fase (sólido, líquido y gas) con el medio, o viceversa. Es decir, el fotocatalizador suele presentarse en fase sólida (polvo o sustrato) y el medio en fase líquida, en este caso agua o alcoholes [73], tal y como sucede en la catálisis.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso en que el catalizador, usualmente un semiconductor, se activa al absorber luz visible o UV directa o indirectamente, los catalizadores más comunes son el TiO<sub>2</sub> y ZnO por mencionar algunos. Para que este proceso se lleve a cabo la luz que incida en el catalizador pueda aportar la energía mínima suficiente para promover un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC),  $h\nu \geq E_g$ , como se muestra en la ecuación 9. Si se cumple esta condición, sucede el efecto par electrón-hueco ( $e^- / h^+$ ) [75]. En la figura

12 se muestra el esquema del proceso fotocatalítico anteriormente descrito. El salto de los electrones ( $e^-$ ) de la BV a la BC, deja huecos en la BV, huecos ( $h^+$ ), que reaccionan con moléculas absorbidas, generando radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ), muy reactivos, capaces de degradar la materia orgánica.

En otro escenario, sirven para romper la molécula del agua, estas reacciones son oxidativas. Por su parte, los electrones de la BC pueden reaccionar con especies que acepten electrones, como como el  $\text{O}_2$ , generando radicales  $\text{O}_2^\bullet$ , estas reacciones son reductivas.



**Figura 14.-** Proceso fotocatalítico realizado por un semiconductor [74].

Esto supone que la luz solar en conjunto con el catalizador activa la aceleración de la reacción química.

$$h\nu > E_g \quad (9)$$

Donde:

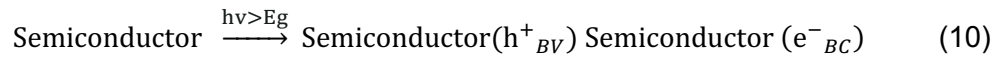
**h**: Constante de Planck, cuyo valor es de  $6.63 \times 10^{-34}$  J·s.

**v**: Frecuencia de la radiación.

**Eg:** Representa la banda prohibida, es la energía mínima necesaria para excitar el electrón de manera que pueda excitarse para brincar a la BC.

## 2.5. Fotocatálisis heterogénea para obtener hidrógeno.

Para producir H<sub>2</sub> a partir de la fotocatálisis heterogénea es necesario el uso de un semiconductor (fotocatalizador) para catalizar el proceso químico. De acuerdo y siguiendo las condiciones anteriormente explicadas en la tabla 3, el proceso fotocatalítico se lleva acabo de acuerdo a las reacciones siguientes:



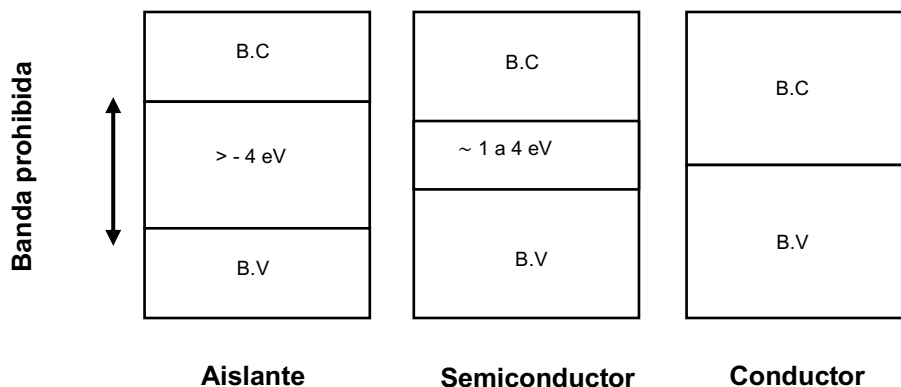
De acuerdo con las siguientes ecuaciones [76], se muestra el proceso de la fotocatálisis y de cómo el semiconductor absorbe los fotones con energía mayor o igual que su ancho de banda (Ec.10), la molécula del agua entra en contacto con los huecos h<sup>+</sup><sub>BV</sub> que quedan libres, gracias al salto de los electrones a la BC, formando portadores de carga los cuales interactúan con el medio, formando radicales libres H<sup>•</sup> y H<sup>+</sup>; así mismo los electrones que brincaron a la BC, reducen la molécula, formando otras especies que se encuentran en menor proporción (radicales O<sub>2</sub><sup>•</sup>) pero también son especies que provocan las reacciones de oxidación o reducción en el sistema fotocatalítico para formar H<sub>2</sub> [34]. El band gap mínimo de los fotocatalizadores semiconductores para la disociación del agua debe ser 1.23 eV < E<sub>g</sub> < 3.26 eV ya que esto permite utilizar la luz visible, o entre 2 y 3.2 eV si se quiere usar la luz solar.



## 2.6 Semiconductor.

Un semiconductor es un elemento que tiene una conductividad eléctrica menor a la de un conductor metálico pero mayor a la de un aislante [34]. Un semiconductor puede comportarse como conductor o aislante en dependencia su campo magnético, presión, radiación incidente, o temperatura del ambiente en el que se encuentre. Un semiconductor puede ser un fotocatalizador si durante una reacción química, no cambia su estructura y es capaz de formar pares huecos-electron ( $h^+/e^-$ ) en contacto con su medio. De acuerdo con la física del estado sólido, y de acuerdo con la discusión anterior, son materiales que tienen grupos de estados de energía llenos, banda de valencia (BV), y vacíos, bandas de conducción (BC) [77] .

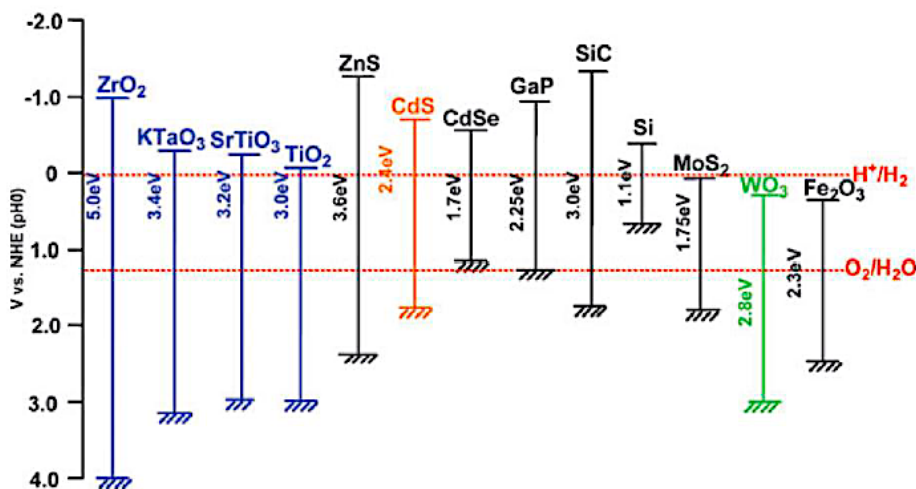
Estas bandas de energía están separadas por una pequeña brecha en la que los electrones no pueden permanecer debido a la usencia de estados de energía, esa zona se denomina banda prohibida o band gap y varía dependiendo de cada material. El tamaño de esa área energética establece que tan sensible es el semiconductor al ser irradiado con energía Visible o UV Visible a distintas longitudes de ondas.



**Figura 15 .-** Esquema de las características electrónicas de los materiales sólidos [76].

Cada semiconductor tiene esquemáticamente un potencial redox correspondiente a sus niveles de energía llenos y estados de energía vacíos que pueden ser expresados en eV o en voltios respecto al potencial del electrodo de  $H_2$ . Se

muestran los potenciales redox ( $H^+ / \frac{1}{2}H_2$ ) y  $O_2/H_2O$  respecto del potencial del electrodo normal de hidrogeno (ENH). Las líneas sufren cambios de pH, en la presión parcial de oxígeno, o en la temperatura. Los materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea  $H^+/H_2$  son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea  $O_2/H_2O$  pueden oxidarla [78].



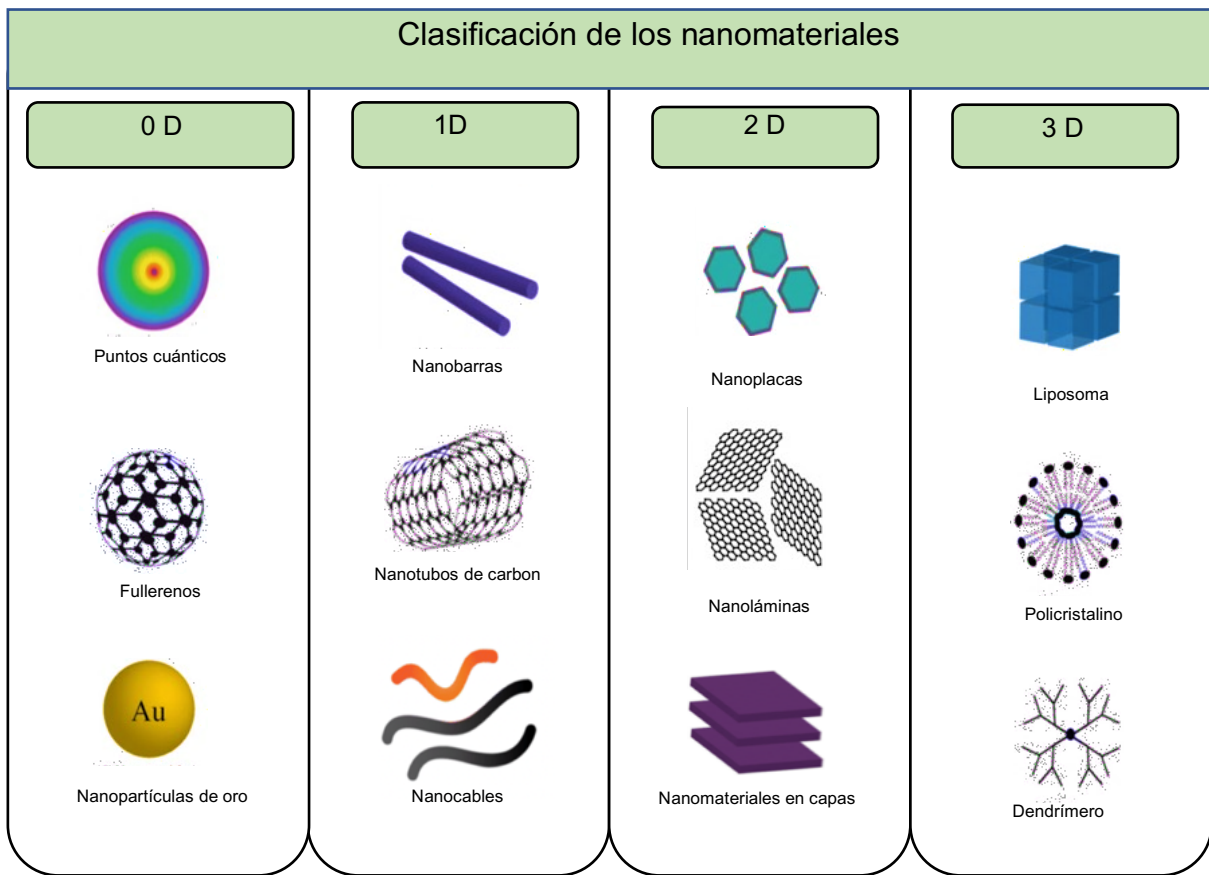
**Figura 16.-** Posición relativa de los bordes de las bandas de valencia y conducción de algunos semiconductores [77].

De acuerdo con el potencial de los semiconductores presentado en la tabla anterior, pueden pertenecer a tres grupos según sus bordes. Reductivos, son los que gana electrones, algunos materiales son CdTe, CdSe. También están los materiales oxidativos en los que contrario a la reducción, el átomo pierde electrones, algunos ejemplos son MoS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>. Existe otra categoría de materiales que presentan condiciones de ambos bordes, lo materiales que tienen la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos tenemos el CdS, SrTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El estudio de los bordes de un material es importante porque son elementales para los procesos que son requeridos.

## 2.7 Nanomateriales.

La historia de los nanomateriales comenzó inmediatamente después del Big Bang, cuando se formaron estructuras en los primeros meteoritos. Tiempo después la naturaleza evolucionó formando con la materia conchas marinas, esqueletos, etc. Sin embargo, la historia científica de los nanomateriales comenzó mucho más tarde y se acuñó más tarde junto con el avance tecnológico de la humanidad [79]. La definición de nanomateriales nace de las propiedades morfológicas que deben ser más pequeñas que  $1\ \mu\text{m}$  en al menos una dimensión. Mediante el diseño de estos se puede lograr áreas superficiales con propiedades físicas y químicas excepcionalmente eficientes en el aumento de la actividad catalítica, solubilidad mejorada y comportamiento óptico en función de la frecuencia de la luz.

Los nanomateriales forman nanopartículas sintéticas que tiene múltiples usos en la variedad de productos como las pinturas, textiles, protectores solares, productos médicos entre otros. Son atractivos gracias a sus propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, mecánicas y catalíticas como se mencionó anteriormente. Las propiedades de los nanomateriales se pueden ajustar mediante el control preciso del tamaño, forma, las condiciones de la síntesis [79]. El crecimiento de estas partículas es a nanoescala en una dimensión, dos dimensiones o tres dimensiones, tienen formas únicas características, fusionadas, agregadas o aglomeradas con formas esféricas, tubulares e irregulares. Los tipos de formas comunes son nanotubos, dendrímeros, puntos cuánticos y fullerenos. Según Siegel, los materiales nanoestructurados se clasifican como dimensión cero (0D), unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D) [80].



**Figura 17.- Dimensiones de los nanomateriales [81].**

La clasificación de los nanomateriales se presenta en la figura 17 y se define a continuación:

Nanomateriales dimensión cero (0D).

Esta dimensión es el bloque de construcción más simple que se pueda usar para el diseño de los nanomateriales. Para definir todas las nanoestructuras 0D en donde no importa el tamaño y la morfología se utiliza el término nanopartícula, o aquellas que tienen una forma irregular y son amorfas. Los nanocristales son nanoestructuras monocristalinas, su tamaño varía entre 1 y 50 nm. Estos son conocidos comúnmente como puntos cuánticos.

Nanomateriales unidimensionales (1D).

En las unidimensionales su longitud es variable y conserva dos dimensiones (alto y ancho), su tamaño varía entre 1 y 100 nm, esto corresponde a los nanohilos, nanofibras, nanotubos, etc [82].

Nanomateriales bidimensionales (2D).

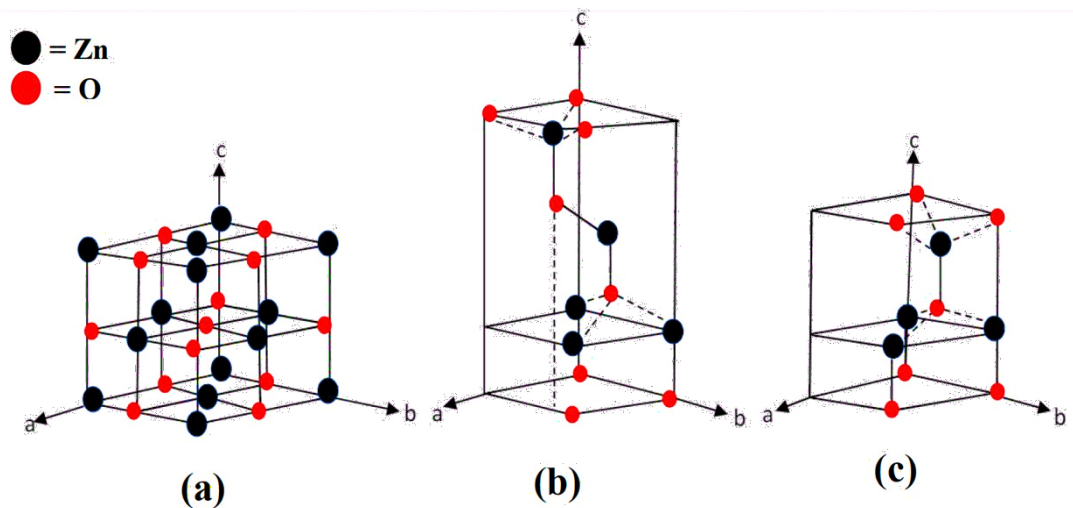
En el tamaño de los nanomateriales 2D pueden ser en micrómetros cuadrados, pero esto siempre con un espesor en el rango de la nanoescala. Unos de estos ejemplos son: nanotubos, nanocables, nanobastones.

Nanomateriales tridimensionales (3D).

En 3D ninguna de sus dimensiones se encuentra fuera del rango 1-100nm, esta clasificación solo entra en nanomateriales pequeños: nanopartículas, puntos cuánticos, coloides [83].

## **2.8 Óxido de Zinc (ZnO).**

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo II-VI; es un material muy atractivo y objeto de estudio en la actualidad por la comunidad científica, ya que sus propiedades físicas y químicas lo hacen altamente interesante para múltiples aplicaciones. Sus propiedades ópticas y eléctricas lo hacen un material optoelectrónico con cualidades múltiples en el área de la nanociencia [84]. El ZnO cristaliza con una estructura tipo wurzita en forma hexagonal, la estructura más estable de los semiconductores binarios tipo II-VI, donde cada anión se encuentra rodeado de cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa, la coordinación tetraédrica es la típica del enlace covalente con hibridación  $sp_3$ . Sin embargo, estos materiales también poseen un carácter sustancialmente iónico [84]. El ZnO presenta tres distintas estructuras, la más común y mencionada anteriormente es la estructura tipo wurzita, zinc blenda y sal de roca como muestra la figura, a continuación.



**Figura 18.-** Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. Las esferas sombreadas en negras representan átomos de Zn y las esferas rojas al O [85].

El ZnO es un semiconductor muy interesante como en ciencia y tecnología, eso se debe a sus aplicaciones como: catalizador en catálisis convencional, propiedades ópticas resultar ser muy importantes, esto debido a la transparencia que presenta en la longitud de onda visible y su alta reflectividad en el infrarrojo, características acústicas, alta sensibilidad electroquímica y excelentes propiedades electrónicas, económico, abundante y no tóxico [34].

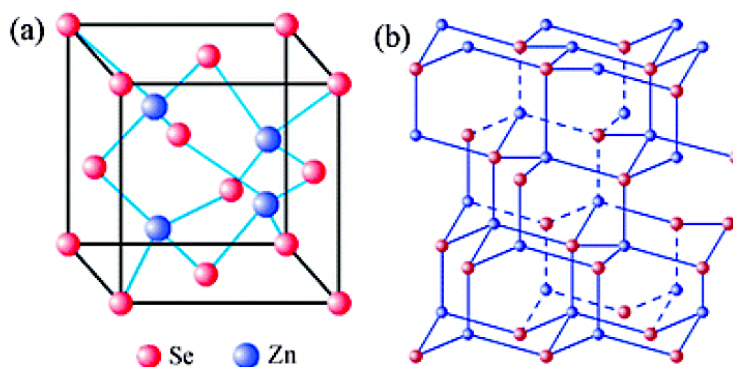
El ZnO es de color blanco, se le conoce como zinc blanco. Su fórmula química es ZnO y es un poco soluble en agua, pero soluble en ácido, su estado natural se encuentra en la zincita. El ancho de banda que presenta el ZnO es de 3.3eV y una gran banda de enlaces de 60 meV a temperatura ambiente.

## 2.9 Seleniuro de Zinc (ZnSe).

El selenio (Se) se encuentra en el grupo VIB y el zinc (Zn) es del grupo IIB de la tabla periódica, dichos elementos forman un compuesto calcogenuro seleniuro de zinc (ZnSe), el Zn opta la coordinación tetraédrica en sus calcógenos [86]. La estructura en la que cristaliza el ZnSe es la cúbica zinc blenda, esta estructura se

deriva del diamante, por ello está compuesta de dos redes cúbicas centradas en las caras desplazadas una con respecto a la otra por un cuarto de la diagonal del cubo. El enlace covalente que forma está conformado de tal manera que el átomo del compuesto finaliza con 4 electrones en su configuración electrónica, esto ayuda energéticamente ya que se forman enlaces muy estables. Los electrones de valencia de un átomo tetravalente se derivan de los orbitales enlazantes s y p, mientras que la banda de conducción se deriva de los orbitales antienlazantes s y p [87].

El ZnSe tiene un ancho de banda de 2.7 eV (460nm), lo que responde a luz visible, esto lo vuelve interesante ante los procesos que involucran energía solar. Existe otra estructura metaestable hexagonal, esta fue encontrada por Pashinkin, esta estructura posee enlaces covalentes como la estructura química del mismo y las densidades de ambas formas son iguales, esta estructura se le conoce como wurtzita.



**Figura 19** .- Estructuras cristalinas de ZnSe: a) zinc blenda y b) wurtzita [86].

## 2.10 Síntesis de nanomateriales.

La nanociencia tiene como objetivo primordial crear materiales de alto rendimiento por ello existen múltiples métodos de síntesis. La palabra síntesis hace referencia al conjunto de operaciones y procedimientos, existen en los distintos procesos de preparación de nanopartículas, elegir un método depende de los objetivos y condiciones particulares de dónde y cómo se aplicarán las nanopartículas

obtenidas, por ello se debe de tomar en cuenta la estabilidad física y química del agente reactivo, toxicidad, perfil de liberación, entre otros factores. Los métodos de síntesis se agrupan en dos categorías: las aproximaciones de arriba hacia abajo y las de abajo hacia arriba [88]. La primera es la división de sólidos máxicos en porciones pequeñas. Ejemplo: la molienda o el desgaste, métodos químicos y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. La segunda consiste en la fabricación a partir de la condensación de átomos o entidades moleculares en fase gaseosa o en solución. Ejemplo: evaporación térmica, depósito químico en fase vapor (CVD), entre otros.

### **2.11 Método hidrotermal.**

Es uno de los métodos más utilizados para la preparación de nanomateriales, gracias a su versatilidad en la formación de semiconductores, cerámicos, polímeros y metales. Se llama así porque involucra agua como solvente durante la reacción, esa agua se calienta en un reactor cerrado (autoclave) que sirve como contenedor de la solución durante la síntesis. La técnica hidrotermal sirve y tiene la facilidad de forma nanomateriales en distintos gradientes de temperaturas, formando partículas muy estables en bajas y altas temperaturas. Formar nanopartículas por el método hidrotermal es fácil y económico, ya que no involucra grandes contenedores de recurso energético y viable en la formación de múltiples morfologías [89].

### **2.12 Cocatalizadores.**

El uso de cocatalizadores trae como ventaja la aceleración de la reacción catalítica y por lo consiguiente mejora la eficiencia [90].

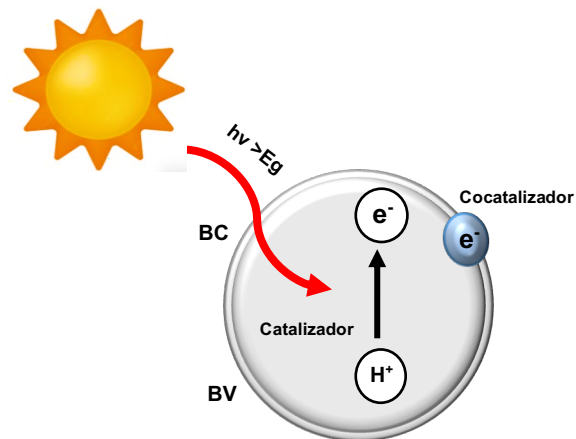
Los cocatalizadores desempeñan tres funciones fundamentales.

- Los cocatalizadores podrían reducir la energía de activación o el sobrepotencial para las reacciones de evolución de  $H_2$  en la superficie de los semiconductores.
- Son capaces de ayudar en la separación de huecos de electrones en el interfaz cocatalizador/semiconductor, de la siguiente manera, los electrones fotogenerados en la banda de conducción (BC) de un fotocatalizador se



transfieren al catalizador de evolución de  $H_2$  y reducen los protones a moléculas de  $H_2$ , mientras que los huecos fotogenerados en la banda de valencia (BV) del fotocatalizador migran a el cocatalizador.

- Estos cocatalizadores podrían suprimir la fotocorrosión y aumentar la estabilidad de los fotocatalizadores semiconductores [91].



**Figura 20.-** Mecanismo de transferencia de cargas entre el catalizador y el cocatalizador [70].

En cantidades adecuadas los cocatalizadores tienen múltiples ventajas y en sentido adverso si la cantidad de cocatalizador es elevada puede tapar los sitios activos del semiconductor inhibiendo así el contacto con el agua, y en otro escenario bloquear la luz incidente y no habría tanta generación de cargas reduciendo la actividad fotocatalítica [70].

### 2.13 Agente de sacrificio.

La alta tasa de recombinación de los electrones fotogenerados hace que el rendimiento fotocatalítico de la producción de  $H_2$  sea bajo, para esto se utilizan donadores de electrones llamados agentes de sacrificio, que reaccionan de manera irreversible con los huecos previamente generados en la banda de valencia, mejorando así la separación de electrón par hueco [92]. Los donadores seden electrones que son consumidos en el proceso fotocatalítico y requieren

constantemente de adición continua para evitar la recombinación y mantener estable la producción de H<sub>2</sub>. Los agentes de sacrificios más usados para la producción de H<sub>2</sub> son el metanol, etanol, ácido láctico y EDTA, cada uno tiene una capacidad distinta de donar electrones para la fotocátalisis oxidando los huecos de la BC, mientras que los electrones restantes de la BC pueden reducir los protones de la molécula del agua [93], [94].

## **2.14 Caracterización de nanomateriales.**

La caracterización de los nanomateriales resulta fundamental para determinar parámetros y propiedades de las partículas. Caracterizando podemos conocer el tamaño de partícula, superficie, cristalinidad y morfología. Estas propiedades son las de mayor importancia para tener una idea del comportamiento de la homogeneidad, estabilidad, reactividad, biodurabilidad y aplicación potencial de un material a la hora de evaluar o aplicarlo a un proceso químico. Algunas de las caracterizaciones aplicadas a los nanomateriales son: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM), Espectroscopía de Energía Dispersa de Rayos-X (EDS), Microscopía de Fuerza Atómica, Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopía UV-Vis, etcétera [95].

### **2.14.1 Difracción de Rayos X (DRX).**

La Difracción de Rayos X es una técnica que se utiliza para caracterizar nanomateriales cristalinos, esta técnica proporciona información sobre los parámetros estructurales de los materiales, defectos en la red, fases, estructura cristalina y tamaño de partícula. Esta caracterización se basa en hacer incidir un haz de rayos X a determinada longitud de onda hacia la muestra, penetrando hacia la red cristalina, para luego difractarla y un detector registre la entrada e interprete con ayuda programas informáticos en la formación de picos peculiares de cada material. La intensidad de la difracción depende de la suma constructiva de las ondas para estar en fase [96].

La fuente de Rayos X se genera mediante tubos de rayos catódicos en los que se aceleran electrones desde filamento, arrancado electrones del cátodo (blanco

metálico) por medio de alto voltaje. La difracción de Rayos X se describe con la ley de Bragg y para que cumplan sus condiciones se deben cumplir con lo anteriormente mencionado, en que las interferencias de onda sean constructivas y dispersadas coherentemente en un cristal [97].

La ley de Bragg describe matemáticamente la difracción de Rayos X en un cristal y corresponde a las siguientes condiciones:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (15)$$

Donde:

- $\lambda$  = Longitud de onda de Rayos X.
- $d$  = Distancia interplanar del cristal, en nm.
- $\theta$  = Angulo de difracción.
- $n$  = Es un número entero.

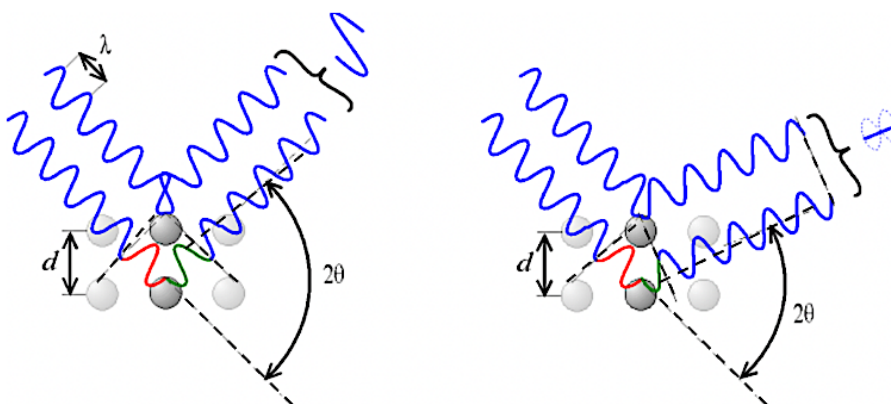
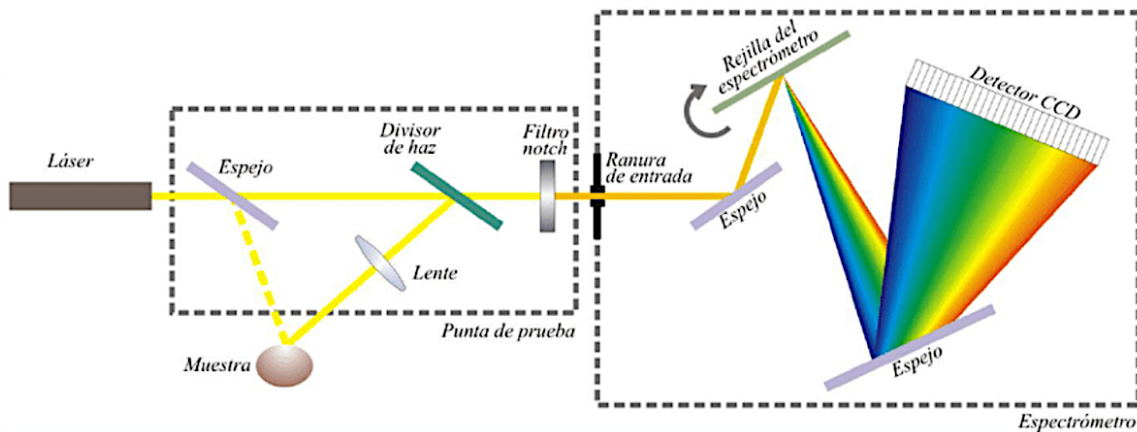


Figura 21.- Ley de difracción de Bragg [97] .

### 2.14.2 Espectroscopía Raman.

La Espectroscopía Raman es una técnica de alta resolución, la cual proporciona en poco segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, se puede obtener información acerca modos

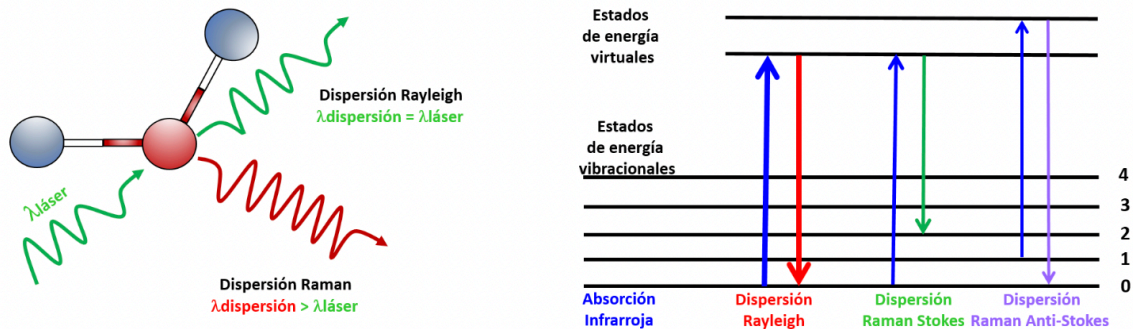
vibracionales. La Espectroscopía Raman se basa en la medición de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. El efecto Raman es la dispersión de fotones asociados al haz incidente por los fonones (vibraciones colectivas de la red cristalina) que existen en la muestra, esto se debe principalmente a su temperatura (modos vibracionales). A partir de la dispersión es posible que exista un intercambio de energía entre los fotones incidentes y los fonones de la muestra, obteniendo como resultado colisiones inelásticas. El resultado de una colisión inelásticas es el cambio en la energía del fotón dispersado y por lo tanto de la frecuencia de la radiación electromagnética asociada a éste. Si el fotón incidente al experimentar una colisión inelástica posee una menor energía se dice que se trata de dispersión Raman Stokes, en cambio si su energía es mayor, se trata de dispersión de Raman anti-Stokes [98].



**Figura 22.-** Funcionamiento del equipo de Espectroscopía Raman [99].

El equipo dispone de tres fuentes de excitación monocromáticas intercambiables de distinta longitud de onda, esto para obtener distintos espectros que dependerá de la longitud de onda incidente, con el propósito de quedar con el espectro que tenga una intensidad mayor. La radiación se guía mediante fibra óptica de excitación y se

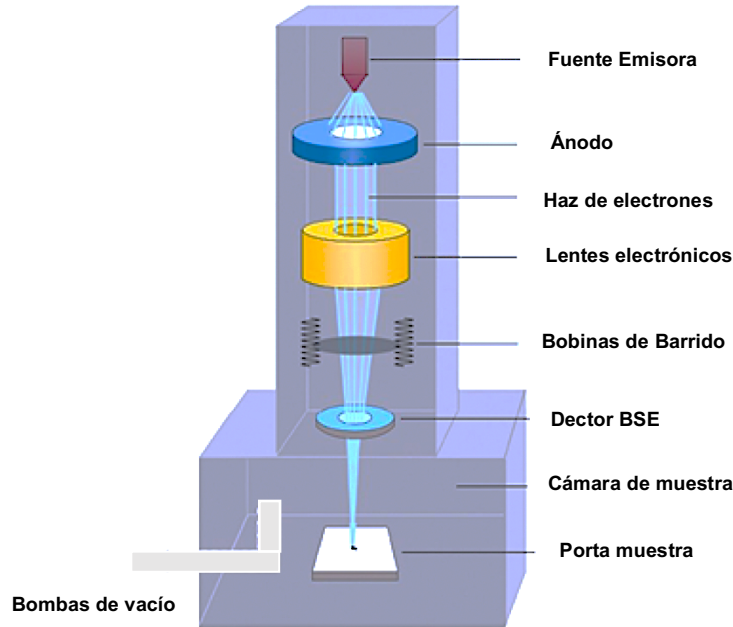
focaliza en la zona de la muestra que se desee analizar. Por consiguiente, la luz dispersada de la señal Raman se recoge y se guía de nuevo mediante fibra óptica hasta el detector multicanal, el cual emplea un espectrógrafo con el objetivo de separar las distintas longitudes de onda y que sean detectadas simultáneamente mediante el detector CCD [99].



**Figura 23.-** Absorción en el infrarrojo medio (IR), dispersión de Rayleigh, dispersión de Stokes, dispersión anti-Stokes y fluorescencia. Las flechas hacia arriba representan la excitación, mientras que las flechas hacia abajo indican la emisión [98].

### 2.14.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB por sus siglas en español), o también conocido como SEM (por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscope). Es una técnica ampliamente utilizada en el área de investigación de materiales debido a su alta resolución y capacidades de analizar/examinar características morfológicas, estructurales en los materiales. Es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional. El equipo toma imágenes de la muestra detectada por el impacto de un haz de electrones, al momento en que los electrones inciden por el haz de electrones de alta energía se produce una serie de señales que son registradas por los sensores y detectores del equipo. Para obtener la imagen el haz se mueve en el plano abscisas (x) y ordenadas (y) de forma que recorra el área planeada.

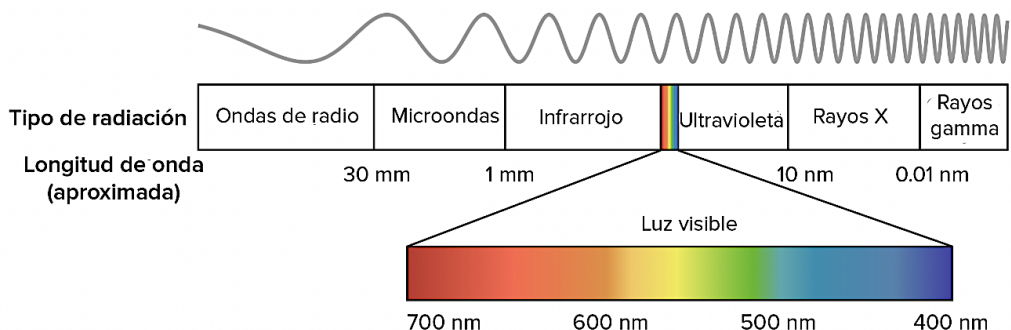


**Figura 24.**-Microscopio electrónico de barrido (MEB) [100].

El funcionamiento del microscopio es la siguiente: genera un haz de electrones de alta energía y se utiliza un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre una muestra, esto generará, electrones (también llamados secundarios y retrodispersados) por el impacto electrónico, estos electrones que salen de la muestra son detectados mediante dispositivos Everhart-Thornley SED (Solid State Detector) que registran cada uno la cantidad de electrones detectados y lo convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de calor, para obtener una imagen aunque no se usen fotones [101].

#### **2.14.4 Espectroscopía UV-Vis.**

La Espectroscopía UV-Vis se fundamenta en la transmisión y/o absorción de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia, en el entorno de longitudes de onda entre 190 y 900 nm, que se amplía en los equipos UV-Vis-NIR hasta 3300 nm. En el caso de muestras sólidas, el parámetro medido es la reflectancia difusa [102].



**Figura 25.-** Longitudes de onda del espectro electromagnético [103].

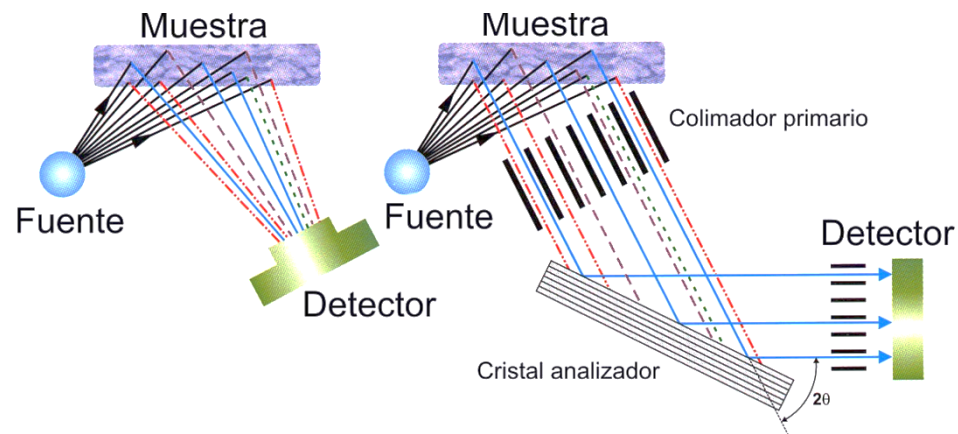
Espectrofotómetro de esfera integradora es un dispositivo óptico que se utiliza para medir parámetros y características ópticas de una muestra física, comúnmente polvo para medir reflectancia y transmisión.

### 2.14.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).

La Fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica analítica que permite identificar diversa variedad de composiciones químicas de una muestra, las muestras que se puede analizar mediante esta caracterización son sólidos, líquidos y lodos. El equipo hace la identificación de elementos en una muestra a partir de la interpretación de la emisión de rayos X secundarios o fluorescentes que son emitidos desde la muestra luego de que haya sido expuesta a la irradiación de rayos X primarios. Su funcionamiento se basa en incidir rayos X primarios que provienen de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva que golpean la muestra, estos rayos pueden absorberse por el átomo o puede esparcirse a través del material. Si estos rayos X primarios tienen suficiente energía, estos electrones serán expulsados de los niveles internos, creando así vacancias, dichas vacancias se llenan con electrones de los niveles exteriores y durante el proceso emite rayos X característicos donde la energía es la diferencia entre los niveles de energía transferidos [104].

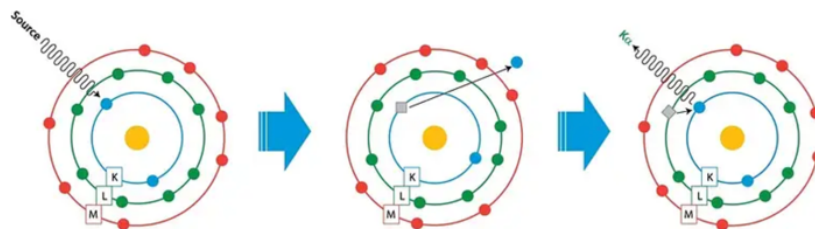
La fluorescencia de Rayos X consiste en tres etapas:

- Excitación de los átomos de la muestra
- Emisión de los Rayos X característicos de la muestra.
- Detección de los rayos X característicos emitidos.



**Figura 26.-** Fluorescencia de Rayos X, detección y excitación de una muestra [105].

Si la energía ( $h\nu$ ) incidente es mayor a la energía sujeta del electrón en su orbital, este es expulsado tal y como se muestra en la imagen inferior, cuando el electrón es expulsado de un átomo un electrón de un orbital de mayor nivel de energía se trasfiere a su un orbital de menor nivel de energía, durante ese proceso un fotón es emitido por el átomo. Esta luz fluorescente se denomina rayos X característicos del elemento.



**Figura 27.-** Proceso de fluorescencia de rayos X (XRF) [105].



#### **2.14.6 Quimisorción de gases.**

La quimisorción resulta ser más específica ya que dentro de ella ocurre una reacción química que involucra una transferencia de electrones entre el adsorbato y el adsorbente lo cual puede ocurrir enlaces químicos en la superficie.

Esta técnica consiste en determinar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa quimisorbida sobre el metal. La quimisorción es selectiva porque el gas empleado se une químicamente a los átomos metálicos superficiales. Los resultados que se obtienen a partir de esta técnica dependen del conocimiento de las condiciones experimentales bajo las cuales los gases adsorben sobre los metales y su correspondiente estequiometría [106].

#### **2.14.7 Espectrometría de masas.**

Esta es una técnica de química analítica que proporciona información estructural valiosa sobre el análisis midiendo las relaciones de masa-carga. Este espectrómetro consta de tres partes: una fuente de iones, un analizador de masas y un detector. El funcionamiento del espectrómetro de masas mide el valor masa carga de los iones, primero se debe ionizar una molécula de interés. Después, los iones moleculares se separan en función de sus proporciones de masa a carga, y sus señales se registran como una función del tiempo de exploración [107].

Las ventajas de esta técnica son por su gran sensibilidad, la posibilidad de producir información estructural de una molécula y la rapidez con la que se pueden obtener los datos [108].

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se expone la ruta experimental empleada durante la realización de este trabajo en el Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (IIIER) perteneciente a la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas (UNICACH) y en colaboración con la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Además, se describen los procesos de impregnación, evaluación, al igual que los reactivos, materiales e instrumentos necesarios para la formación de ZnO y ZnSe para la producción de H<sub>2</sub>.





### 3.1 Síntesis de ZnO por el método hidrotermal.

La síntesis de los nanomateriales de ZnO se llevó a cabo por el método hidrotermal, el cual se detalla continuación.

#### 3.1.1 Reactivos.

En la tabla 4 se presentan las especificaciones de cada reactivo que se utilizaron para la síntesis de nanomateriales de ZnO por la vía hidrotermal. En el anexo 1 se muestra el significado de cada Pictograma mostrado en este capítulo.

**Tabla 4.-**Reactivos para la síntesis de ZnO por la vía hidrotermal.

Nombre	Fórmula química	Pureza	Marca	Pictograma
cloruro de zinc	ZnCl <sub>2</sub>	97%	Fermont	
hidróxido de amonio	NH <sub>4</sub> OH	30%	Mayer	
agua destilada	H <sub>2</sub> O	99%	White Waters Chemistry	
metanol	CH <sub>3</sub> OH	99.8%	Meyer	

### 3.1.2 Método hidrotermal.

Para la síntesis de nanomateriales de ZnO se utilizó el método hidrotermal[109], [110]. Para ello, se disolvió 1.36 g de ZnCl<sub>2</sub> en 100 mL de H<sub>2</sub>O destilada. La solución resultante se mezcló y agitó magnéticamente en una parrilla de agitación y calentamiento (Thermo Scientific) durante 30 min a temperatura ambiente. El pH de la solución se ajustó a 7, añadiendo mediante goteo lento NH<sub>4</sub>OH a 1 M. Una vez preparada y ajustada la solución, esta se dejó a temperatura ambiente, bajo oscuridad y agitación magnética constante durante 24 h. Posteriormente, al cumplirse el envejecimiento de 24 h, la solución se colocó en un reactor autoclave de acero inoxidable (17.48 x 5 x 5 cm), el cual fue sellado herméticamente, y se llevó al horno de convección (Binder) para realizar el tratamiento térmico a 200°C durante 3 h. Luego, la autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente por 3 h a temperatura ambiente, la mezcla obtenida se colocó en un tubo cónico de polipropileno y se centrifugó a 3500 rpm por 15 min, para ello se utilizó la centrifugadora (Centrifuge – MPW 223e). Después, el precipitado se filtró, se lavó 4 veces, 2 con metanol y 2 con agua destilada. El sólido resultante se secó en una parrilla de agitación y calentamiento (Thermo Scientific) durante 2 h a 60°C para eliminar la humedad restante. Finalmente, la muestra se calcinó a 400 °C por 4 h en una mufla (Felisa-341). En la figura 28 se muestra el proceso que se realizó para la síntesis de ZnO por hidrotratamiento.

## Síntesis de ZnO por el método hidrotermal.

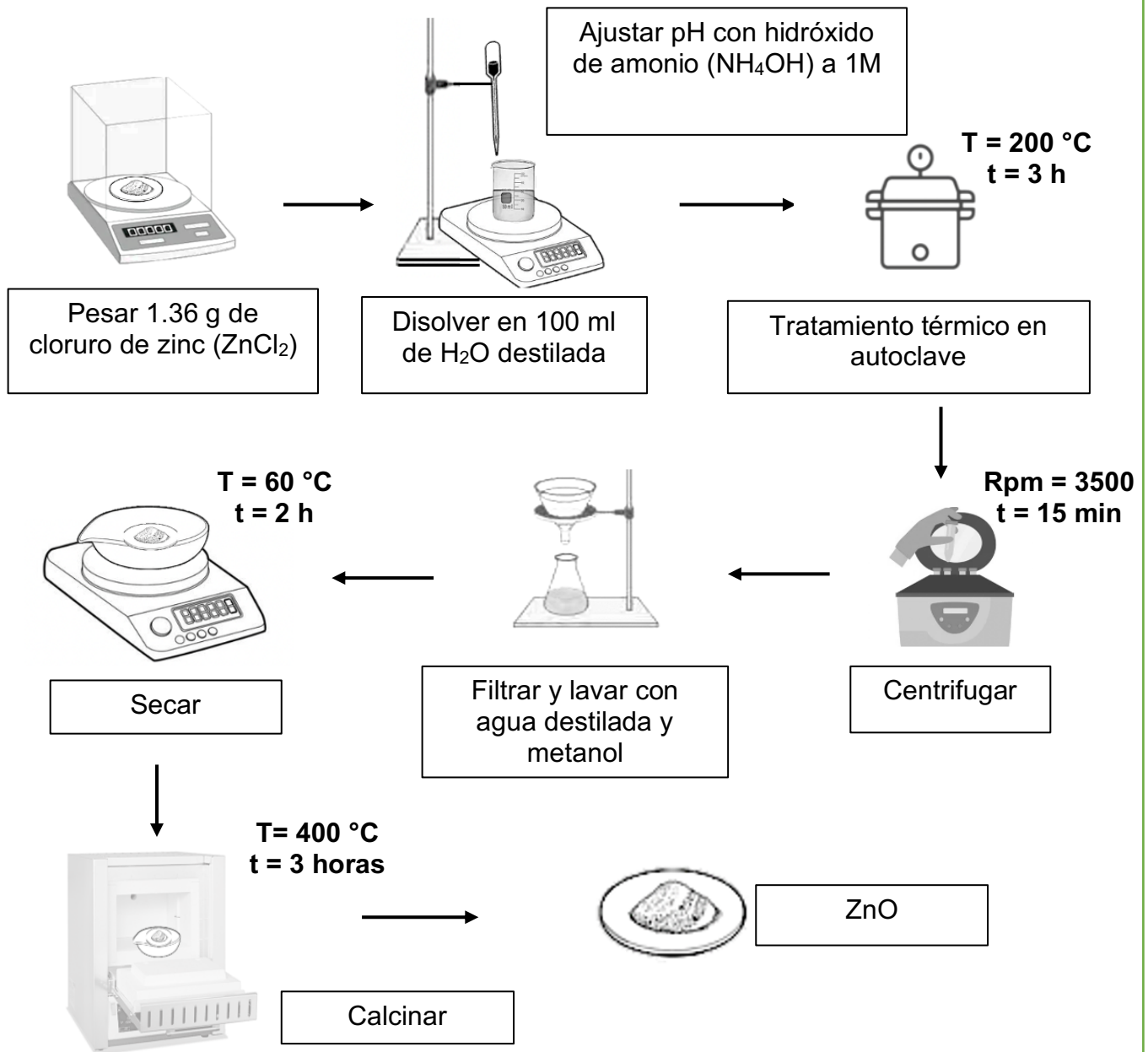




Figura 28.- Diagrama de síntesis de ZnO por el método hidrotermal [110].

### 3.2 Impregnación de los cocatalizadores

Para la formación de las heterouniones y la impregnación de los cocatalizadores se utilizó la técnica de impregnación húmeda incipiente. Las muestras se impregnaron en porcentajes de 0.5, 1, y 3 en masa (% m/m). En la tabla 5 se presentan los reactivos que se utilizaron como precursores de Ni y Cu.

**Tabla 5.-** Precursores de Cu y Ni para la impregnación húmeda incipiente sobre el ZnO.

Nombre	Fórmula química	Pureza	Marca	Pictograma
nitrito níqueloso hexahidrato	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99%	Baker	
nitrito cupríco hidratado	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5 H_2O$	99%	Aldrich	

La masa empleada del ZnO fue de 100 mg y a partir de esa cantidad se realizó el cálculo estequiométrico para calcular la cantidad necesaria de precursor de óxido metálico y/o metal para cada muestra. En el anexo 2 se presentan los cálculos utilizados para encontrar dichas cantidades. En la tabla 6 y 7 se muestra la cantidad necesaria de sal metálica para impregnar esa cantidad de NiO, CuO, Ni y Cu en cada muestra.

**Tabla 6.-** Cantidades estequiométricas para obtener 0.5, 1, y 3 % de NiO y Ni.

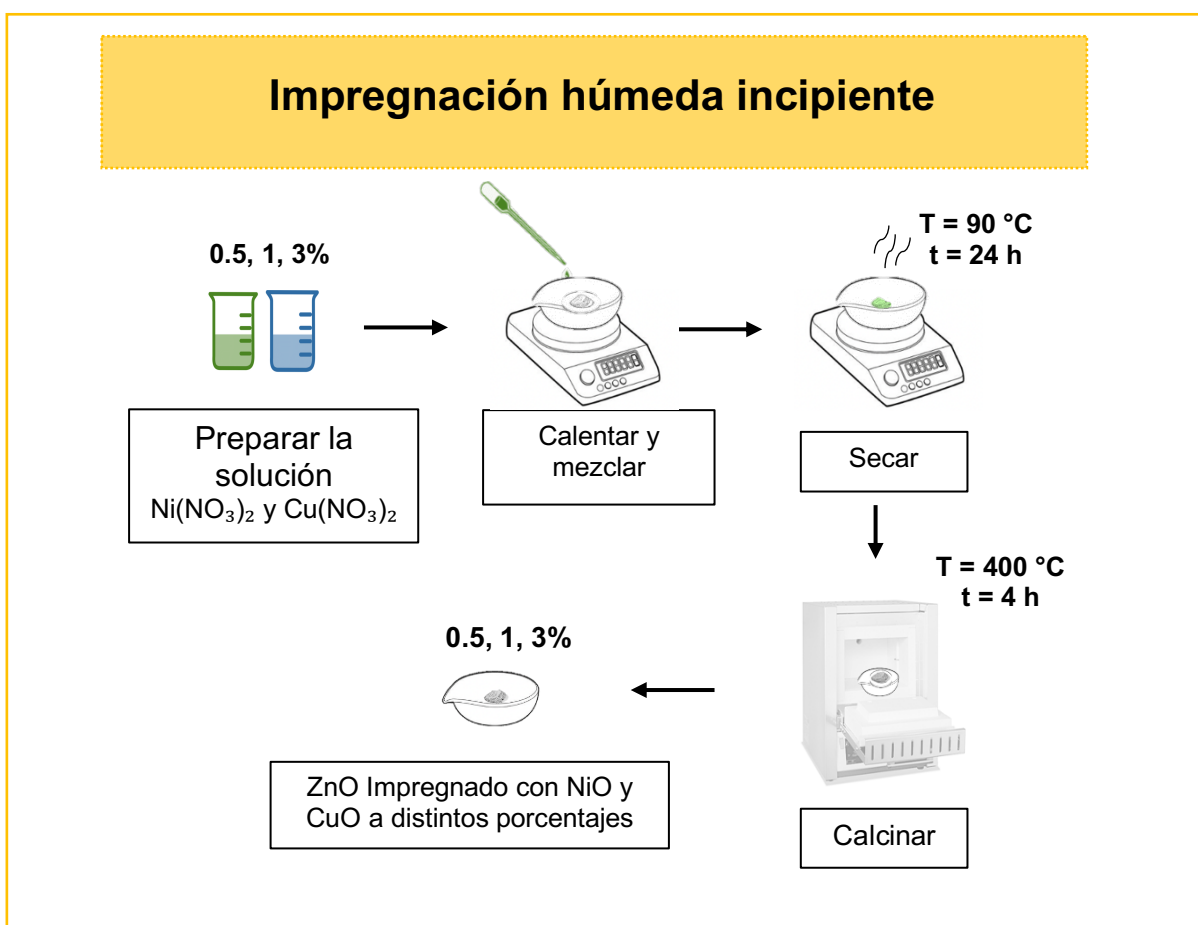
Muestra	% Metal	Cantidad de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (g)
ZnO/NiO	0.5	$1.94 \times 10^{-3}$
ZnO/NiO	1	$3.88 \times 10^{-3}$
ZnO/NiO	3	$1.16 \times 10^{-2}$
ZnO/Ni	0.5	$4.95 \times 10^{-2}$
ZnO/Ni	1	$9.90 \times 10^{-2}$
ZnO/Ni	3	$2.97 \times 10^{-2}$

**Tabla 7.-** Cantidades estequiométricas para obtener 0.5, 1, y 3 % de CuO y Cu.

Muestra	% Metal	Cantidad de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5 H_2O$ (g)
ZnO/CuO	0.5	$1.54 \times 10^{-3}$
ZnO/CuO	1	$3.03 \times 10^{-3}$
ZnO/CuO	3	$9.11 \times 10^{-3}$
ZnO/Cu	0.5	$3.36 \times 10^{-2}$
ZnO/Cu	1	$7.32 \times 10^{-2}$
ZnO/Cu	3	$2.19 \times 10^{-1}$

Dependiendo de la relación entre el volumen de la solución precursora y el volumen del catalizador de ZnO, se habla de impregnación humedad incipiente. Conociendo la cantidad necesaria de precursor para cada muestra se prosiguió a preparar una disolución del compuesto metálico. Una vez preparada se colocó en una cápsula de porcelana de 50 mL (Kimax), 100 mg de catalizador de ZnO a temperatura ambiente el soporte (ZnO) para adicionar la solución metálica por medio de goteo lento con la

ayuda de una pipeta graduada (Kimax). Posterior a eso con una espátula de laboratorio (Bochem) la mezcla se homogenizó hasta conseguir una pasta de color verde y/o azul. Terminando el proceso de goteo lento, la muestra se ingresó a la estufa (Thermo Scientific-PR305155G) durante 24 h con la finalidad evaporar toda la humedad. Concluidas las 24 h, la muestra se molió con la ayuda de un mortero y pistilo de ágata para evitar aglomeraciones. Por último, se calcinó en una mufla (Jelrus 18500 Temp-master) a 400°C por 4 h con una rapa de 10°C, con el propósito de descomponer el nitrato precursor y formar óxido metálico. En la figura 29 se muestra el proceso de impregnación húmeda en diferentes porcentajes.

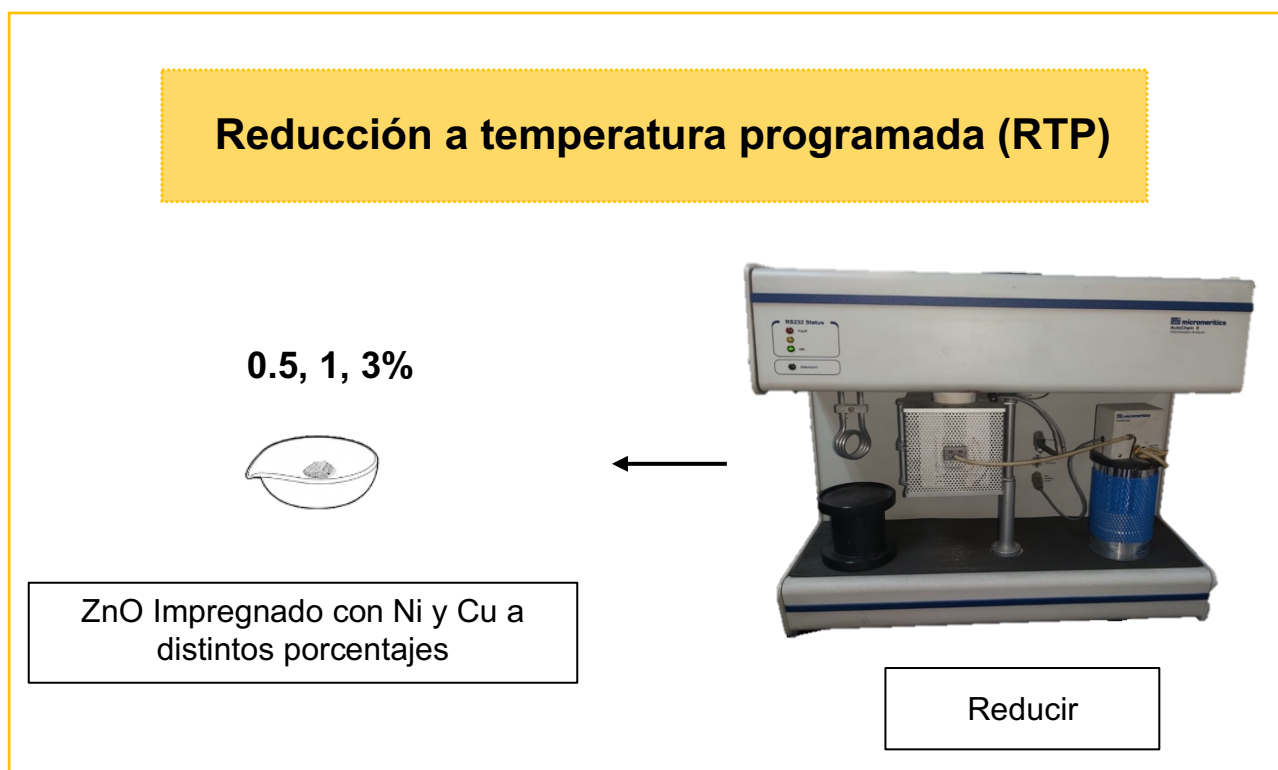


**Figura 29.**-Diagrama de impregnación húmeda en diferentes porcentajes de Ni y Cu [110].



### 3.3 Activación de los cocatalizadores.

La reducción a temperatura programada (RTR) se realizó con un equipo AutoChem 2910 (Micromeritics), colocando 50 mg de muestra dentro un reactor de cuarzo. El rango de temperaturas fue de 100 °C hasta 650 °C a 10 °C min y un flujo de mezcla 10% H<sub>2</sub>/Ar de 50 cm<sup>3</sup> /min. El consumo de H<sub>2</sub> fue monitoreado usando un detector de conductividad térmica (TCD) y el agua producida durante la reacción fue condensada en una trampa fría [111].



**Figura 30.-** Reducción a temperatura programada con equipo el AutoChem 2910 (Micromeritics) [112].









### 3.4 Síntesis de ZnSe.

La síntesis de los nanomateriales de ZnSe se llevó a cabo por el método hidrotermal [113], el cual se describe a continuación.

#### 3.4.1 Reactivos.

En la tabla 8 se muestran los reactivos que se utilizaron para la síntesis de nanopartículas de ZnSe utilizando el método hidrotermal.

**Tabla 8.-** Reactivos para la síntesis de ZnSe por el método hidrotermal [86].

Nombre	Fórmula química	Pureza	Marca	Pictograma
hidróxido de sodio	NaOH	97%	Meyer	
agua desionizada	H <sub>2</sub> O	99%	White Waters Chemistry	
ácido etilendiaminotetraacético (edta)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	99%	Meyer	
nitrate de zinc	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99%	Fermont	
selenito de sodio	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	97%	Meyer	
etilenglicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	98.8%	Meyer	
agua destilada	H <sub>2</sub> O	99%	White Waters Chemistry	
metanol	CH <sub>3</sub> OH	99.8%	Meyer	

### 3.4.2 Método hidrotermal.

Se disolvió 0.040 g de NaOH en 30 mL de agua desionizada. La solución resultante se mezcló y agitó magnéticamente en una parrilla de agitación y calentamiento (Thermo Scientific) durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió 0.56 g de EDTA de la misma forma, mezclando magnéticamente durante 30 minutos, hasta conseguir una solución totalmente transparente. Después se le agregó a la solución ya previamente obtenida, 0.5 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y 0.5541 g de  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ , la solución se agitó durante 30 minutos, hasta quedar una mezcla de color blanco transparente. Luego se agregó 20 mL de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  mediante goteo lento y se dejó nuevamente en agitación magnética por 10 minutos. La mezcla resultante se transfirió a una autoclave de acero inoxidable (12.17x 17.48 x 5 cm), el cual fue sellado herméticamente, y se llevó al horno de convección (Binder) para realizar el tratamiento térmico a 180°C durante 12 h. Luego la autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente por 5 h y la mezcla se centrifugó a 3500 rpm por 15 min, para ello se utilizó la centrifugadora (Centrifuge – MPW 223e). El precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y metanol durante 2 veces. El sólido resultante se secó en un horno de convección (Binder) a 60°C durante 12 h. En la figura 2 se muestra el proceso que se realizó para la síntesis de ZnSe por hidrotratamiento.

## Síntesis de ZnSe por el método hidrotermal.

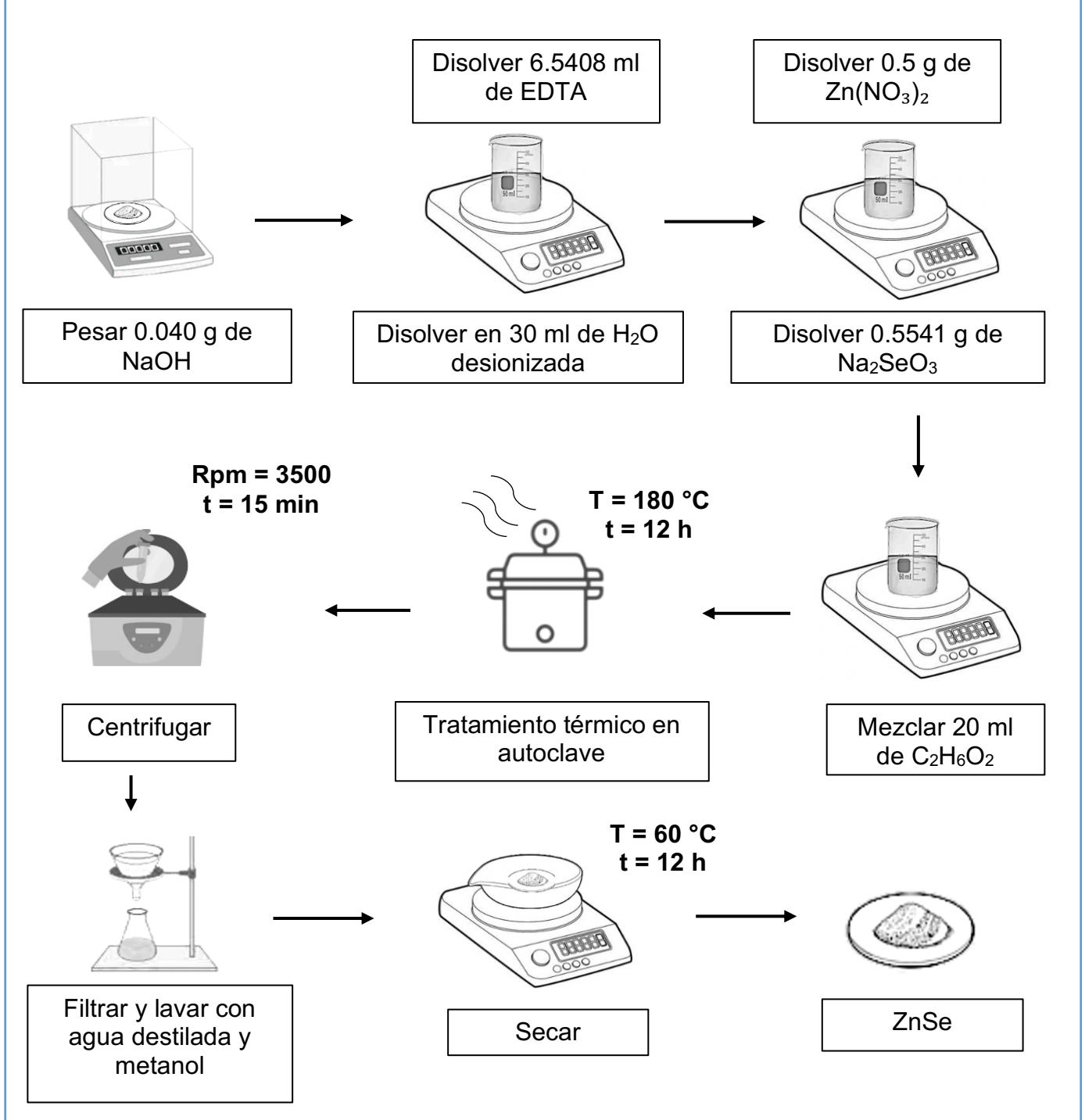


Figura 31.-Diagrama de síntesis de ZnSe vía hidrotermal [86].

### 3.5 Caracterización de los materiales.

Los soportes y catalizadores se caracterizaron diferentes métodos con el objetivo de conocer sus propiedades físicas y químicas. Las técnicas de caracterización usadas para este proyecto fueron la Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y Fluorescencia de rayos X (FRX). A continuación, se describen los equipos utilizados y los parámetros empleados

#### 3.5.1 Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X se realizó en un difractómetro marca Rigaku Ultima IV en el Laboratorio de Caracterización de Materiales, IIIER-UNICACH. Las condiciones de medición del equipo se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9.-** Condiciones de medición del difractómetro Rigaku.

$\lambda_{K\alpha Cu}$	1.5418 Å
Ángulo de escaneo	$2\theta/\theta$
Velocidad de escaneo	2° por minuto
Rango de escaneo	20° - 80°
Voltaje	40 kV
Amperaje	44mA
Potencia	1.76 kW
Configuración	Bragg-Brentano

La identificación de las tarjetas de las fases de los catalizadores y soporte son del software integrado de difracción de rayos X en polvo (PDXL2).

Para la preparación de las muestras se molieron con la ayuda de un mortero y pistilo de ágata hasta conseguir un polvo fino, sin aglomeraciones y grumos. Se prosiguió a colocar la muestra sobre el porta objeto propio del equipo para continuar con la caracterización descrita con los parámetros de la tabla 9 [114].



**Figura 32.-**Difractómetro de Rayos X Rigaku Ultima IV [114].

### 3.5.2 Espectroscopía Raman.

La Espectroscopía Raman se realizó con el equipo Ntegra Spectra NT-MDT, situado en el departamento de SEES, Sección de Electrónica de Estado Sólido Unidad Zacatenco. Las condiciones de medición del equipo se muestran en la tabla 10 [114].

**Tabla 10.-** Condiciones de medición del espectrómetro Ntegra Spectra NT-MDT.

Láser	633 nm
Resolución	1 nm
Escáner de muestras XYZ:	100 x 100 x 10 $\mu\text{m}$

En la siguiente figura se presenta una imagen del equipo utilizado.



**Figura 33.-** Espectroscopio Raman Ntegra Spectra NT-MDTv.

### 3.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La morfología de los catalizadores fue analizada por un equipo Hitachi FE-SEM S-5500, a distintas magnificaciones. Las condiciones de operación del equipo se muestran en la tabla 11.

**Tabla 11.-** Especificaciones del Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo en lente Hitachi S-5500.

Resolución	1,6 nm a 1 kV
Resolución	0,4 nm a 30 kV
Rango de aumento	0X - 2,000,000X
Tamaño de muestra	5 mm x 5 mm x 3,5 mm

A continuación, en la figura 34 se presenta una imagen del Microscopio electrónico de barrido.



**Figura 34.-** Microscopio electrónico de barrido - Hitachi FE-SEM S-5500.

### 3.5.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

Las características ópticas de los catalizadores se midieron con el espectrofotómetro UV-VIS-NIR-3600 marca Shimadzu con la esfera integradora. Las condiciones del espectrofotómetro utilizadas se muestran en la tabla 12.

**Tabla 12.-** Parámetros del espectrofotómetro UV-VIS-NIR-3600.

Longitud de onda	200 – 800 nm
Resolución	0,1 nm
Sistema fotométrico	Doble haz

En la figura 35 se muestra la imagen del equipo utilizado.



*Figura 35.- Espectrofotómetro UV-VIS-NIR-3600 Shimadzu.*

### 3.5.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).

La composición química de las muestras fue analizada por el espectrómetro de fluorescencia de rayos X (FRX), marca Rigaku modelo Supermini 200 con un generador de rayos X Max bajo las siguientes condiciones (tabla 13) [110].

**Tabla 13.-** Características de uso del espectrómetro de fluorescencia de rayos X (FRX).

Voltaje	50 kV
Amperaje	4mA



Fuente de rayos X	200 W
-------------------	-------

En la figura 36 se muestra la imagen del equipo utilizado.



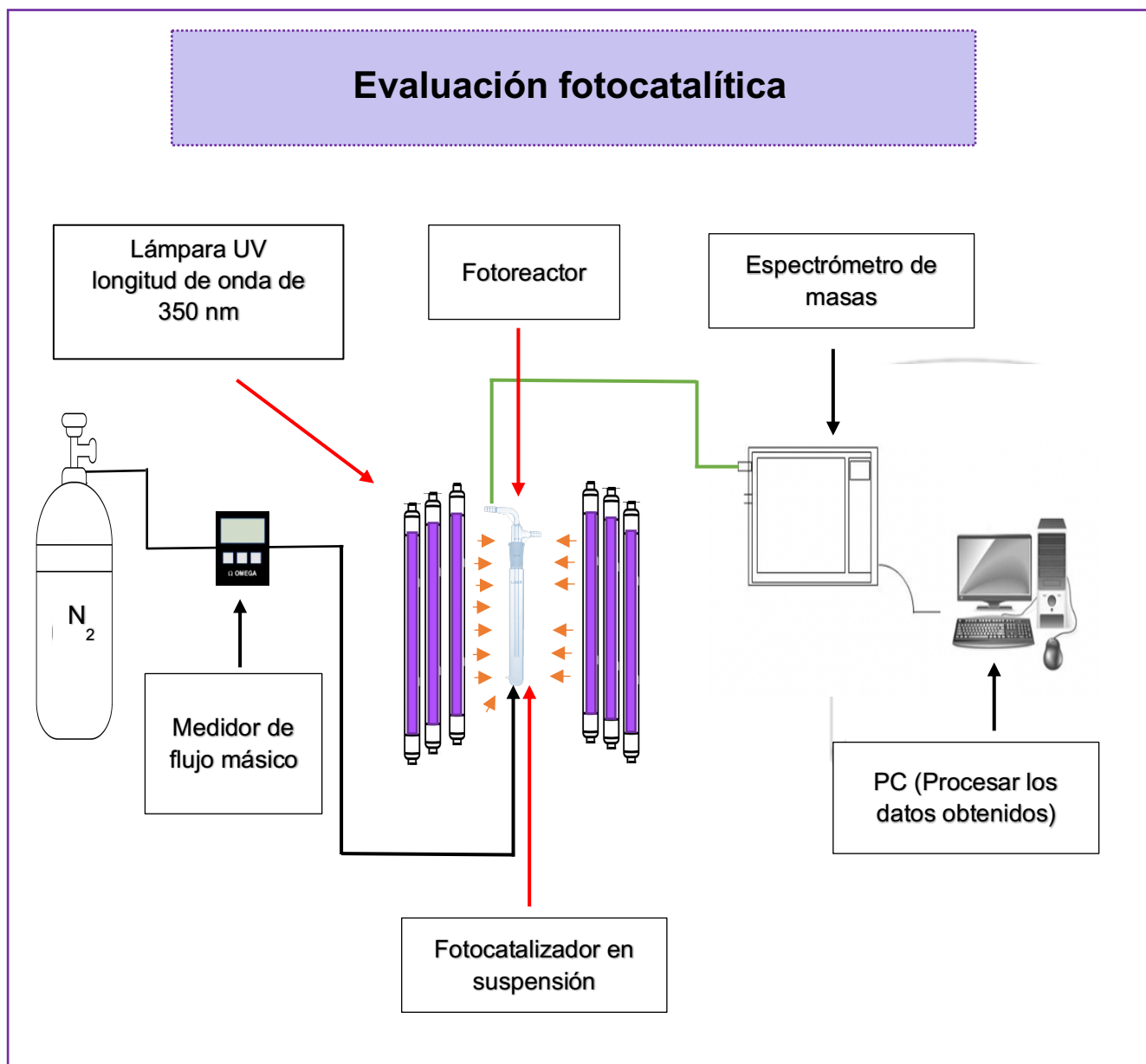
**Figura 36.-** Espectrómetro de rayos X marca rigaku marca supermini 2000.

## **3.6 Evaluación fotocatalítica.**

### **3.6.1 Sistema de reacción fotocatalítica**

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó a partir de la mezcla agua-etanol. La reacción se llevó a cabo en un tubo de vidrio con dos vías y un diámetro de 20 mm en el que circulaba un gas de arrastre. La salida del tubo de reacción estaba acoplado al espectrómetro de masas para cuantificar el análisis de la producción de H<sub>2</sub>. A continuación, se presenta la metodología utilizada para la evaluación de los catalizadores.

Antes de iniciar con la reacción, en primer lugar se preparó una solución donde se dispersaron 12 mg de catalizador en 15 mL de agua y 15 mL de etanol, después se colocó en el baño ultrasónico (Branson 5510) por 15 min hasta alcanzar una solución homogénea. Luego, la solución resultante se vertió en un tubo de reacción de 30 mL (diámetro de 20 mm), pasando un flujo másico de N<sub>2</sub> a 20 sccm por el flujómetro de entrada (FMA-LP1600A- OMEGA) durante todo el experimento para eliminar el oxígeno y mantener en suspensión el catalizador. Posteriormente, el fotoreactor se dejó a oscuridad por 30 min, tiempo en el que la solución pasó por el proceso de adsorción. A continuación, se irradió con lámparas tubulares con luz negra ultravioleta (5W, Blb T8 F15t8blb) con una longitud de onda de 350 nm a una distancia de 5 cm del fotoreactor durante 300 min. La reacción fotocatalítica se realizó en temperatura ambiente y se analizó de forma continua mediante el espectrómetro de masas (ExQ Hiden Analytical) durante 330 min. El proceso fue el mismo para todos los catalizadores sintetizados. El sistema fotocatalítico se presenta en la figura 37 y en él se aprecian todas las partes principales que componen al fotoreactor.



**Figura 37.-** Diagrama del sistema de evaluación fotocatalítica [110].

### 3.6.2 Espectrómetro de masa.

La detención y cuantificación del  $H_2$  producido se realizó en un espectrómetro de masas (ExQ Hiden Analytical) siguiendo la señal  $m/z$  (masa - carga) de L. El equipo cuenta con un detector tipo capa de Faraday que permite la detección de gases en el orden partes por millón (ppm).



*Figura 38.- Espectrómetro de masa ExQ Hiden Analytical.*

# CAPÍTULO 4

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se analizan los resultados de las caracterizaciones realizadas a los nanomateriales de ZnO puros e impregnados, así mismo al ZnSe previamente sintetizado. También se muestran los resultados obtenidos de la evaluación fotocatalítica de los catalizadores. Las caracterizaciones que se muestran en este apartado son la Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y Fluorescencia de rayos X (FRX).

#### 4.1. Catalizador de ZnO por el método hidrotermal.

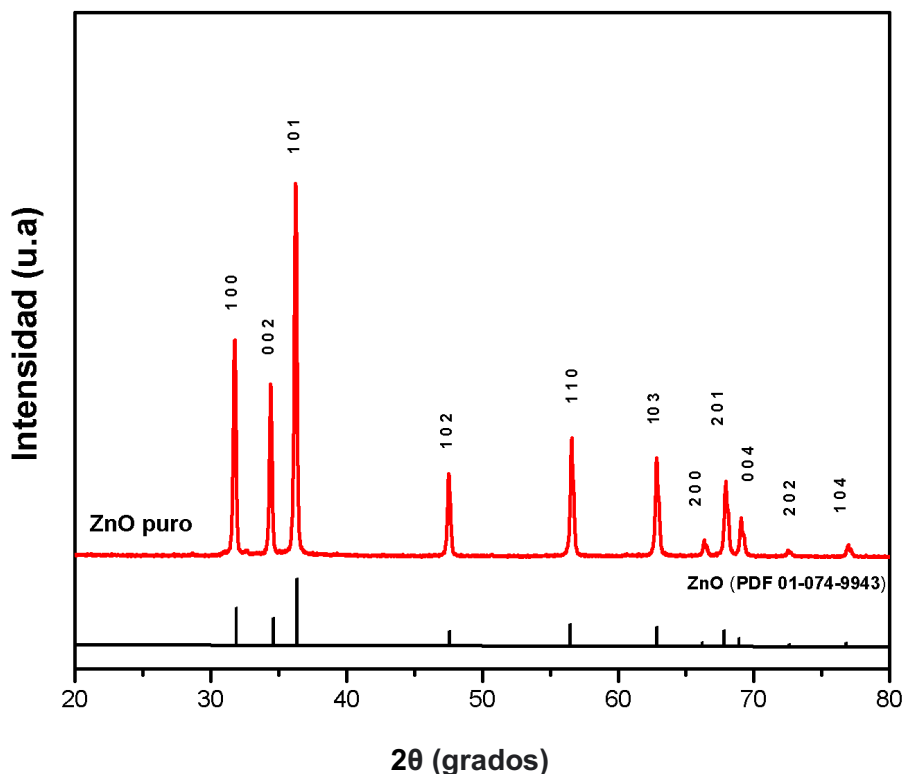
Se logró sintetizar nanopartículas de ZnO por el método hidrotermal. El ZnO sirvió de catalizador en la preparación de 12 muestras impregnadas con pequeñas cantidades de óxidos metálicos y metal en su fase activa, tal y como se muestra en la tabla 14. En ella se colocan el nombre, tipo y cantidad de metal impregnado en cada muestra.

**Tabla 14.-** Diseño experimental del ZnO puro e impregnado con NiO, CuO, Ni y Cu a distintos porcentajes.

Nombre de la muestra	Tipo de muestra	% Metal
ZnO puro	Óxido	Puro
ZnO/NiO/0.5	Óxido	0.5
ZnO/NiO/1	Óxido	1
ZnO/NiO/3	Óxido	3
ZnO/CuO/0.5	Óxido	0.5
ZnO/CuO/1	Óxido	1
ZnO/CuO/3	Óxido	3
ZnO/Ni/0.5	Reducido	0.5
ZnO/Ni/1	Reducido	1
ZnO/Ni/3	Reducido	3
ZnO/Cu/0.5	Reducido	0.5
ZnO/Cu/1	Reducido	1
ZnO/Cu/3	Reducido	3

#### 4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Los difractogramas de rayos X del ZnO preparado por el método hidrotérmal, se presentan en la figura 39. Para el análisis, se utilizó el programa (PDXL Software Versión 1.8). Con el programa se identificó el valor de las 11 señales de difracción en 32°, 34°, 36°, 47°, 56°, 62°, 66°, 67°, 68°, 72°, 76° que coincide con número de tarjeta (PDF 01-074-9943) en un ángulo de 2θ, lo que indica presencia de ZnO en su forma pura con una estructura hexagonal tipo wurtzita en fase Zincita. Como se ve en la figura DRX, la temperatura en las condiciones de síntesis no corrió los picos característicos del ZnO y ayudó a la formación en fase pura y estructura más estable según lo reportado por Linzhan Baia al et [115]. También se presentan los planos cristalográficos en: (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) y (1 0 2); grupo espacial P63mc (186); y parámetros de red a= 3.2465, b= 2.2465 y c= 5.2030, con volumen de celda unidad de 47.491 Å<sup>2</sup>.



*Figura 39.-. Difractograma de ZnO por método hidrotérmal.*

El tamaño del cristalito de la muestra de ZnO fue de 36 nm en el plano 101. El tamaño del cristal se calculó mediante la ecuación de Scherrer que corresponde a las siguientes condiciones.

$$L = \frac{k*\lambda}{FWHM*\cos \theta} \quad (16)$$

Donde:

L - Tamaño de cristalito [nm].

K - Constante de Scherrer con valor de 0.89.

$\lambda$  - Longitud de onda de rayos X ( $\text{\AA}$ ).

FWHM (Full Width at Half Maximum) - Ancho medio de pico.

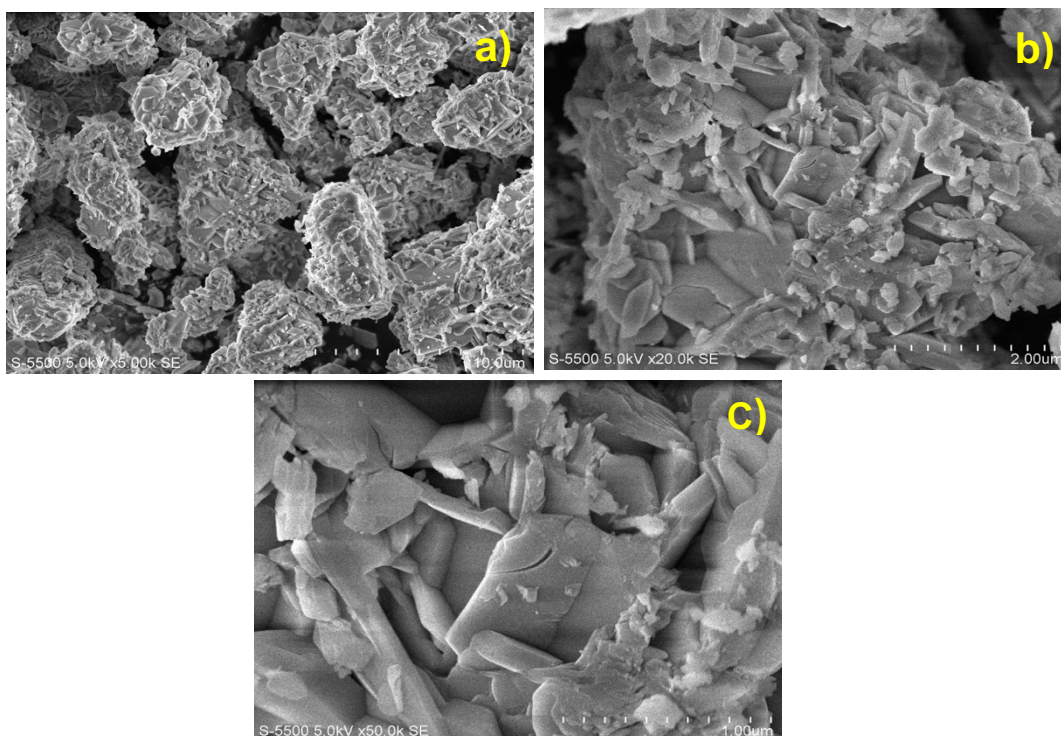
$\theta$  - Posición angular de picos DRX, mitad de  $2\theta$ .

Durante el proceso de síntesis, la temperatura es un parámetro importante a considerar, ya que existe una relación con el tamaño de los cristales. Manmohan al et. reporta que, a mayor temperatura, existe un aumento en el tamaño de los cristalitos [116]. Como resultado, el FWHM del pico se estrecha aumentando el tamaño de los nanomateriales. El análisis del difractograma del ZnO de la figura 39, muestra que la temperatura usada por la vía hidrotermal fue idónea, puesto que los picos se ven bien definidos y con alta cristalinidad, en el orden de la escala nanométrica. Esto sugiere que la estructura wurzita de las nanopartícula de ZnO en fase zincita sin impurezas lograda presenta un alto grado de ordenamiento y una superficie específica alta, lo que permite según Linzhan Baia al et. una eficiente transferencia de electrones y una mayor eficiencia en la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  [115].



#### 4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Las micrografías de las nanopartículas de ZnO se presentan en la figura 40, con ampliaciones de 100000, 2000 y 10000 X, respectivamente. Se observan aglomerados en forma de plaqueta con morfología irregular, con una distribución de tamaño heterogéneo. En la micrografía a) se aprecia la conformación de partículas aglomeradas primarias adheridas a partículas secundarias en forma de lascas, con tamaño mayor que 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 40.-** Micrografía determinada por MEB del ZnO con forma de plaquetas irregulares  
Ampl. a) 100000 X, b) 20000 X y c) 10000 X.

Las aglomeraciones se pueden aludir al envejecimiento de 24 hrs en el proceso de síntesis. Tal como lo reportó Elizabeth Herrera et al. que a medida que transcurre el tiempo de envejecimiento la suspensión coloidal de precursores de Zn busca disminuir la energía superficial del sistema reduciendo la superficie específica de las partículas a través de su aglomeración [117]. Este patrón puede ser indicios del fenómeno de maduración de Ostwald [118], en el que las partículas de menor

tamaño se disuelven y precipitan sobre las más amplias, con el objetivo de disminuir la superficie específica de las partículas de la suspensión coloidal y así reducir la energía superficial y alcanzar el equilibrio del sistema [119]. Según Sofianos M. et al. la influencia del pH también es un factor a considerar en la morfología, ya que modifica y altera significativamente al tamaño de partícula. Por lo tanto, a concentraciones bajas de pH (>7), los núcleos de ZnO crecerán preferentemente a lo largo del eje c, formando láminas, cables y plaquetas. Cuanto mayor sea la concentración de iones OH<sup>-</sup>, más unidades de crecimiento estarán disponibles en la solución, que en este caso es limitada y formando nanoplaquetas [119].

En la fotocatalisis, la morfología de las nanopartículas de ZnO puede tener un impacto significativo en su eficiencia. Sin embargo, la morfología obtenida por el método hidrotérmal con envejecimiento y aun pH neutro, aún no ha sido suficientemente estudiada. Los resultados sugieren la formación de partículas aglomeradas primarias adheridas a partículas secundarias en forma de láminas, lo cual puede ser interesante para el estudio de la presente tesis y su aplicación en la producción de H<sub>2</sub>.

#### **4.1.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa.**

La energía de banda prohibida se calculó con la ecuación de Kubelka-Munk. Para ello se usó la técnica Espectrofotometría UV-Vis para medir reflectancia difusa y con la relación que existe entre la reflectancia y el coeficiente de absorción se determinó el cálculo.

A partir de los espectros de reflectancia difusa resultantes, se realizó el cálculo de los valores del ancho de banda prohibida por medio de la ecuación de Kubelka-Munk, que se describe en la siguiente ecuación [120].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (17)$$

Donde:

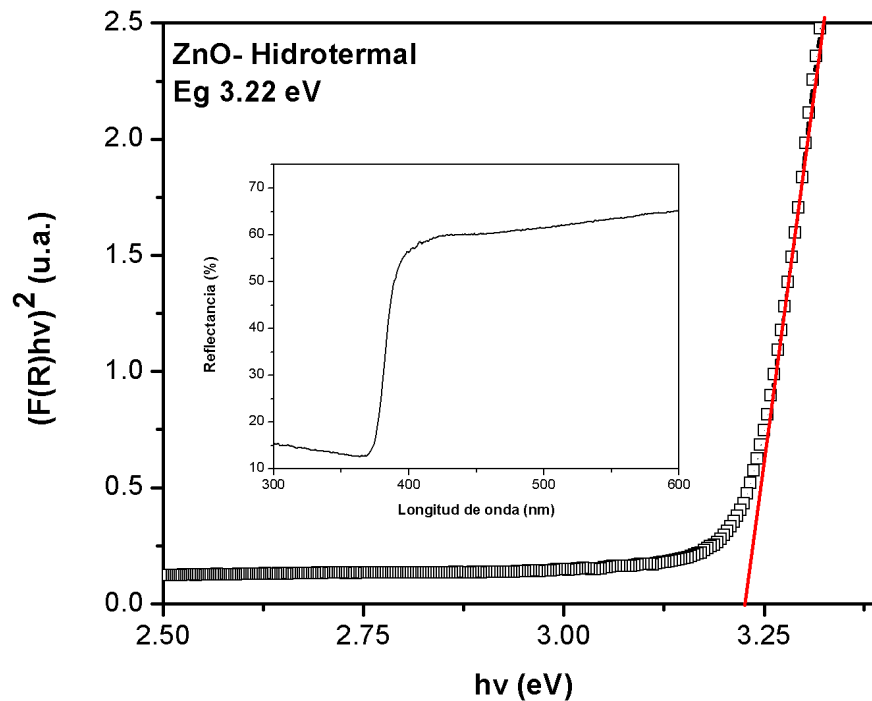
- R: Es landa.

Por lo tanto, la determinación de  $E_g$  se puede calcular fácilmente con los datos experimentales usando la conocida relación de Tauc.

$$(\alpha h\nu)^2 = c (h\nu - E_g) \quad (18)$$

Donde:

- h: Es la constante de Plank ( $1.98644586 \times 10^{-25}$  J·m)
- v: La frecuencia de la luz incidente
- c: Constante característica del material
- $E_g$ : Ancho de banda prohibida



**Figura 41.-** Ancho de banda y espectro de reflectancia de ZnO.

En la figura 41 se puede apreciar la caída del espectro de reflectancia en la intersección con el eje X a una longitud de onda de 380 nm, longitud de onda que responde al rango de la luz ultravioleta de baja intensidad. También se muestra el

$[F(R)h\nu]^2$  frente a  $(h\nu)$  que éste último valor representa la energía de banda prohibida directa. El valor es de 3.22 eV y responde a los valores reportado por Ahmed Dina et al [121]. El ZnO es un semiconductor con una banda prohibida amplia, lo que lo hace adecuado para la absorción de luz ultravioleta (UV). Esta absorción de luz permite que los electrones de la banda de valencia se exciten y salten a la banda de conducción, lo que, a su vez, promueve la fotocatalisis [122].

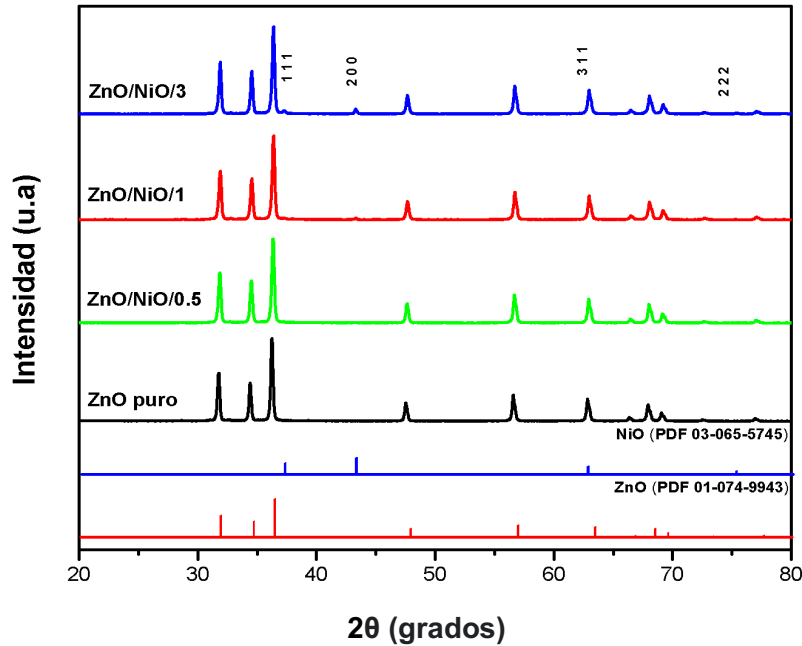
#### **4.1.4 Fluorescencia de rayos X (FRX).**

La fluorescencia de rayos X dio como resultado 79% de Zn y 21% de O. Estos datos son comprobables con la proporción 1:1 de la fórmula química de ZnO, lo que significa que la estequiometría ideal del ZnO es de 50% de átomos de Zn y 50% de O. En este caso la relación de átomos del compuesto sintetizado es de aproximadamente 3.7 :1. Es decir, por cada átomo de oxígeno en el compuesto, hay aproximadamente 3.7 átomos de Zn. Esto sugiere a defectos en la red e impurezas en el material debido a las imperfecciones cristalinas y las variaciones en el proceso de síntesis. Por lo tanto, la temperatura a 400°C de calcinación tuvo efectos significativos en la formación del catalizador ya que a altas temperaturas favorece al proceso de oxidación principalmente en la fase del disolvente [123]. Al aumentar la temperatura hubiera reducido el porcentaje de Zn y aumentando el O [114].

## 4.2 Heterounión de ZnO/NiO.

### 4.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

Los patrones de difracción de rayos X obtenido de la heterounión sintetizada entre el ZnO/NiO a porcentajes de 0.5, 1 y 3 % (m/m) se muestran en la figura 42.



**Figura 42.-** DRX de compuestos ZnO/NiO a diferentes porcentajes.

En el difractograma se pueden analizar las 11 señales de difracción correspondientes al ZnO de la tarjeta (PDF 01-074-9943). También se observó que para la muestra ZnO/NiO/1 y ZnO/NiO/3 se presentan un conjunto de picos en  $2\theta$  de  $37^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $63^\circ$  y  $75^\circ$ , lo que indica la presencia de NiO (PDF 03-065-5745) con una estructura cúbica y representan los planos cristalográficos en: (1 1 1), (2 0 0), (3 1 1) y (2 2 2); grupo espacial Fm-3m (225) y parámetros de red en a), b) y c) = 4.1770, con volumen de celda unidad de  $72.877 \text{ \AA}^3$ . Muhammad Saeed et al. informó en el 2022 sobre un patrón similar para NiO-ZnO con estructura romboédrica de bunsenita de NiO [124]. Kumar et al. asignó estas señales al NiO romboédrico [125]. En los picos de difracción del NiO que se muestran en la figura 42, se puede apreciar una tendencia, que conforme la concentración de Ni en el

depósito aumenta, más visibles son los picos. Zengjun Chen et al. reportó que a contenidos elevados de Ni (mayores al 5 % m/m) más visible y cristalino es la presencia de NiO en la difracción. Los DRX presentaron esta tendencia en las cantidades de impregnación, siendo visibles los picos de NiO a cantidades de 1 y 3 % (m/m) e invisible en la cantidad de 0.5 % (m/m) [126].

El tamaño del cristalito de las muestras de ZnO/NiO a diferentes porcentajes se presenta en la tabla 15. El tamaño del cristal se calculó con la ecuación 16.

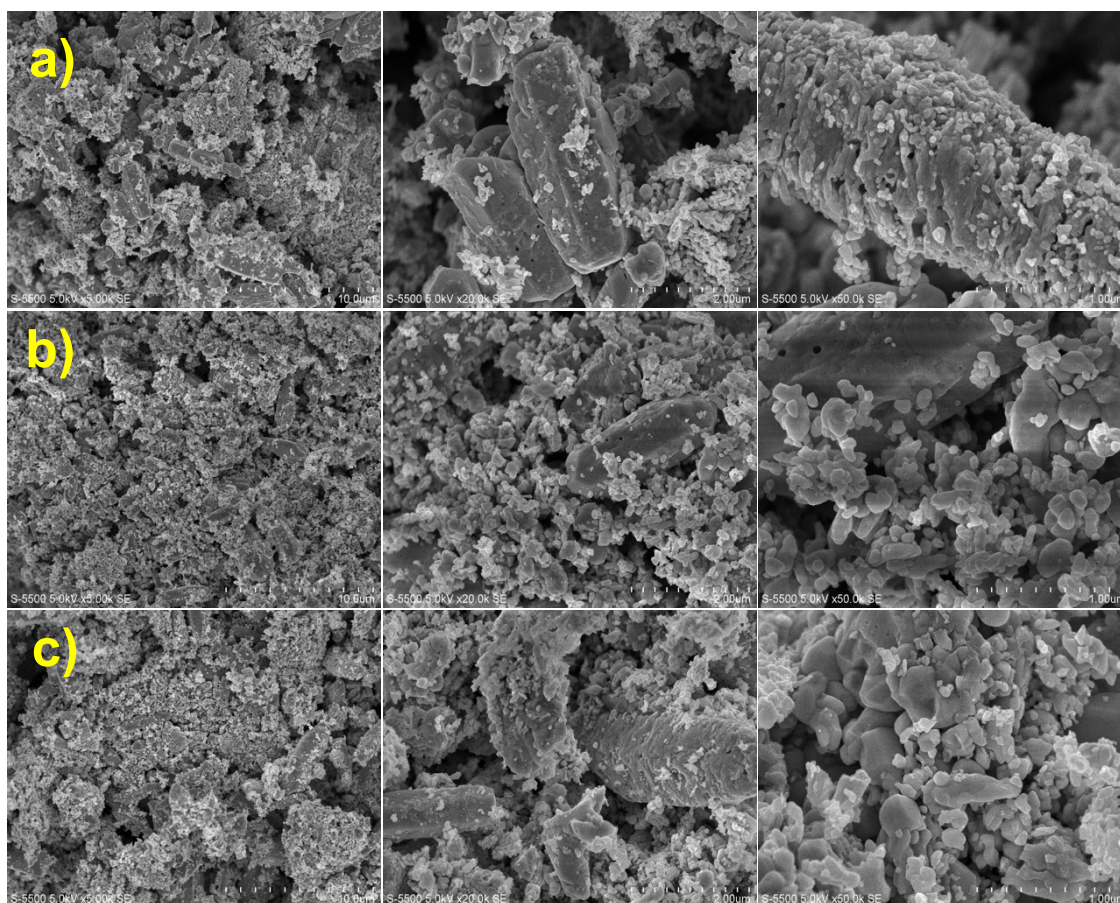
**Tabla 15.-** Tamaño del cristalito de las heterouniones ZnO/NiO.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño [nm]</b>	<b>Plano</b>
ZnO/NiO/3	40	101
ZnO/NiO/1	38.92	101
ZnO/NiO/0.5	38.79	101
ZnO Puro	36	101

Con lo reportado en la tabla 15, se puede analizar que no existe un aumento significativo en el tamaño del cristal de las heterounión. El orden de los tamaños va  $ZnO/NiO/3 > ZnO/NiO/1 > ZnO/NiO/0.5 > ZnO$  puro. Esto puede atribuirse a las condiciones de síntesis de la impregnación del NiO en el ZnO [115]. La temperatura de calcinación usadas para formar el óxido a partir del nitrato es diferente a las condiciones de síntesis del ZnO, por ende, las pequeñas variaciones del tamaño radican en las temperaturas de calcinación usadas. Que no exista una modificación del tamaño de partícula en la heterounión es conveniente, ya que las partículas de tamaño pequeño tienen una mayor superficie específica, lo que significa que hay más sitios activos disponibles para las reacciones [127].

#### 4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Los resultados de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las heterouniones de ZnO con NiO al 0.5, 1 y 3 % (m/m) se presentan en la figura 43. Se puede observar que las imágenes de alta magnificación de 100000X, 2000X y 10000X muestran claramente la presencia de pequeños granos de NiO en la superficie de los nanorods de ZnO. Estos granos se encuentran en la superficie y también dentro de los poros del ZnO [128].



**Figura 43.-** Micrografía determinada por MEB de las heterounión ZnO/NiO con ampliaciones de 100000, 20000 y 10000 X. a) ZnO/NiO/0.5 X, b) ZnO/NiO/1 y c) ZnO/NiO/3.

Se puede notar que la morfología ha sufrido algunos cambios morfológicos en comparación con la morfología inicial, que era de aglomerados primarios adheridos a partículas secundarias en forma de lajas. Esto se debe al uso de temperaturas

más altas (500°C) para la síntesis de la heterounión, que fueron necesarias para romper el nitrato y convertirlo en óxido metálico [129].

A medida que se aumenta la concentración de NiO, la cantidad de granos de NiO en la superficie de los nanorods también aumenta, lo que indica que la técnica de impregnación húmeda es efectiva para depositar cantidades controladas de NiO en la superficie de ZnO [130][132].

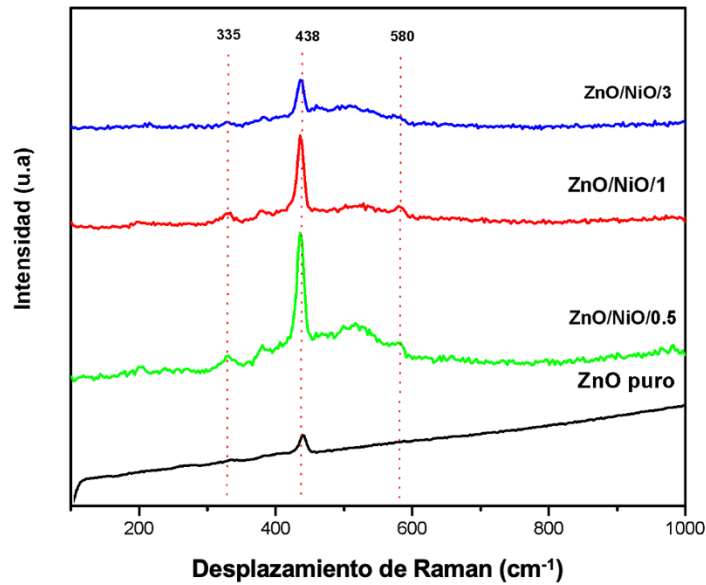
Según Zhang et al. la introducción de NiO como heterounión puede mejorar significativamente las propiedades fotocatalíticas del material [128]. Además, se ha encontrado que la cantidad de Ni en la heterounión tiene un efecto significativo en las propiedades del material, como la absorción de luz y la actividad fotocatalítica. Por lo tanto, se considera que la incorporación controlada de Ni al ZnO como heterounión es una estrategia efectiva para mejorar las propiedades fotocatalíticas.

#### **4.2.3 Espectroscopía Raman.**

Se realizó espectroscopía Raman para confirmar la estructura y cristalinidad de las muestras de ZnO. Las nanoestructuras fueron excitadas por el láser rojo de 633 nm. De acuerdo con lo reportado Sarang Dev Gal et al. el ZnO tiene una estructura tipo zincita hexagonal con un ion Zn rodeado tetraédricamente por cuatro iones de oxígeno y viceversa con cuatro átomos por celda unitaria, tiene tres ramas de fonones acústicos y nueve ópticos [133]. Todos los picos que se observan a 335, 438 y 580  $\text{cm}^{-1}$  en la figura 44, pueden ser asignados a los modos de dispersión de fonones 3E<sub>2</sub>H-E<sub>2</sub>L, E<sub>2</sub>H y A<sub>1</sub>(LO) de estructura hexagonal anteriormente mencionada [114]. El pico centrado en el 438  $\text{cm}^{-1}$  tiene una intensidad más fuerte y definida, lo que indica que son productos compuesto por ZnO de alta cristalinidad.

Se puede apreciar una diferencia de intensidades del pico central en el orden del ZnO puro > ZnO/NiO/0.5 > ZnO/NiO/1 > ZnO/NiO/3, según lo reportado por Priya Saharan et la. disminución del pico se debe a la presencia de NiO [134]. Además, dos modos adicionales a 382 y 528  $\text{cm}^{-1}$  aparece después del que está asociado con la sustitución de Ni<sup>2+</sup> en los sitios Zn<sup>2+</sup> debido al defecto de red [134] [136].

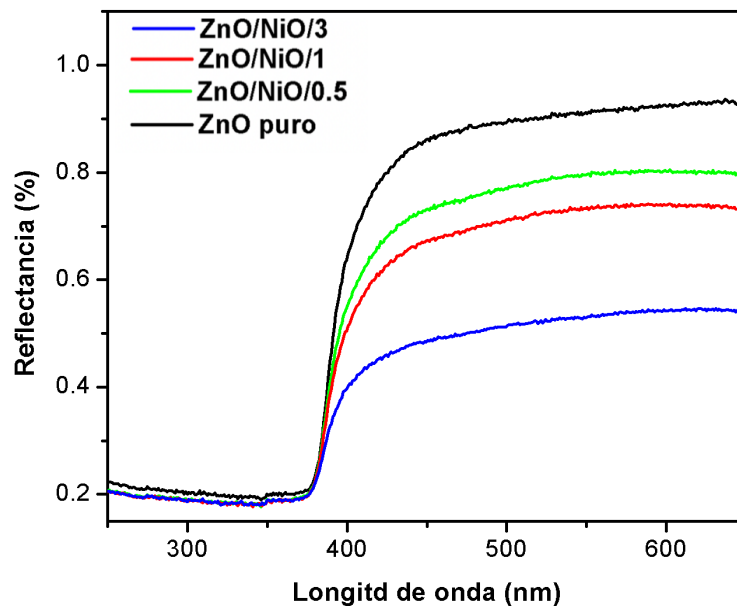




**Figura 44.**-Espectros Raman de las muestras de ZnO y heterouniones con NiO.

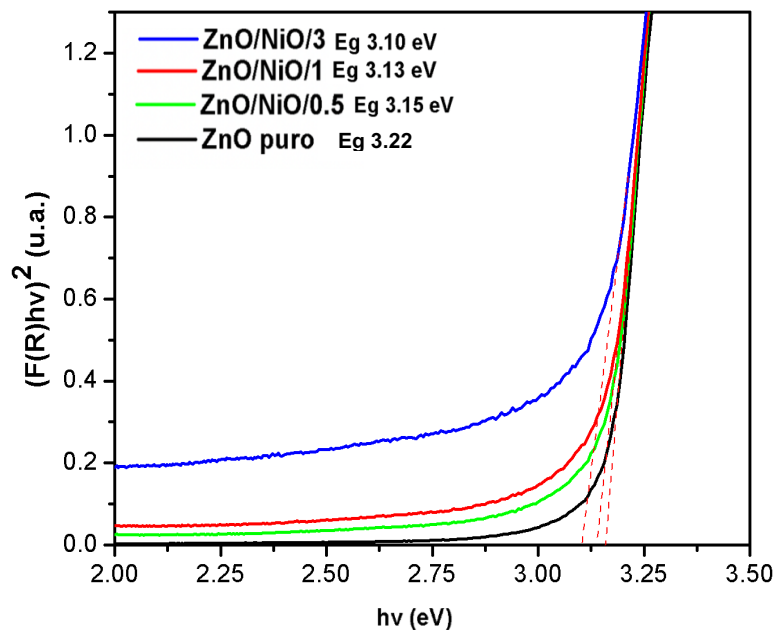
#### 4.2.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa.

Para el cálculo de la energía de banda prohibida de ZnO/Ni, se usó nuevamente la ecuación 17 y 18, correspondiente a Kubelka-Munk. Los espectros de reflectancia obtenidos para el catalizador de ZnO puro y de ZnO preparado con varias concentraciones de NiO se muestran en la figura 45.



**Figura 45.**-Espectros de reflectancia de compuestos de ZnO y ZnO/NiO a diferentes porcentajes de masa.

Se ve claramente que la reflectancia del ZnO/NiO en todos los porcentajes de masa, hay una caída pronunciada en el orden de 380 nm de longitud de onda, que corresponde a la región UV. Es evidente que no hay desplazamiento significativo en de ninguna de las muestras. Esto es confirmado en el cálculo de la energía de banda prohibida que se muestra en la figura 46, donde se ve que hay una minúscula disminución de la energía de la banda prohibida en las heterouniones, esto lo reporta Jahanzeb Khan et al. la pequeña disminución en la energía de la banda prohibida se debe al efecto sinérgico del NiO sobre el ZnO [137]. El intervalo de la banda de 3.22 eV de ZnO acepta mejor los electrones, se produciría una disminución menor en el nivel de energía de Fermi [138], ya que la concentración del NiO no es suficiente para causar una disminución sustancial del intervalo de banda. Un aumento en la concentración de NiO provoca una disminución de la energía de banda prohibida del material según lo reportado por Murphy et al [134][137].



**Figura 46.-** Ancho de banda de las heterouniones ZnO/NiO.

El orden de las bandas prohibidas va del ZnO/NiO/3 > ZnO/NiO/1 > ZnO/NiO/0.5 como se muestra en la tabla 16.

**Tabla 16.-** Resultados de banda prohibida de ZnO y ZnO/NiO a diferentes porcentajes.

Nombre de muestra	eV
ZnO/NiO/3	3.15
ZnO/NiO/1	3.13
ZnO/NiO/0.5	3.14
ZnO puro	3.22

Los valores que se encuentra entre los rangos reportados del ZnO [138]. El cálculo y valor individual de cada banda prohibida de las heterouniones de ZnO/NiO se presentan en el anexo 3.

#### 4.2.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).

El resultado de fluorescencia de rayos X de longitud de onda de las heterouniones con NiO se muestran en la tabla 17.

**Tabla 17.-** Resultados de composición de masa del ZnO/NiO.

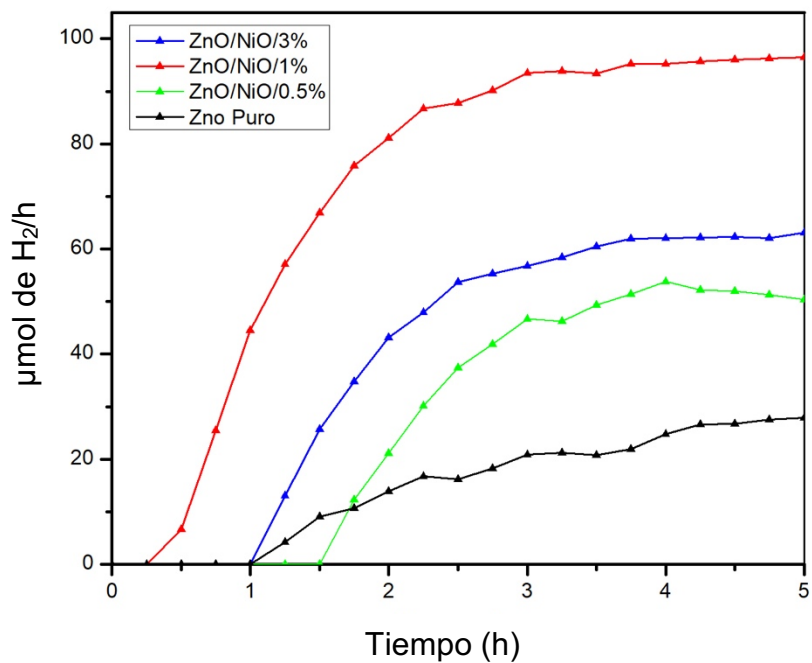
Nombre de muestra	ZnO % (Masa)	NiO % (masa)	Nombre de muestra
ZnO/NiO/3	94.5	4.36	ZnO/NiO/3
ZnO/NiO/1	97.1	1.35	ZnO/NiO/1
ZnO/NiO/0.5	97.8	0.538	ZnO/NiO/0.5

Se pueden observar los porcentajes reales de NiO sobre el ZnO. Para el ZnO/NiO a 3 % en masa (% m/m) se tuvo el mayor margen de error de 1.36 %, respectivamente, para las muestras a 1 y 0.5 % son porcentajes cercanos y aceptables al porcentaje esperado.

#### 4.2.6 Evaluación fotocatalítica.

En la figura 47 se presenta la producción de H<sub>2</sub> obtenido a partir de las muestras de ZnO puro y ZnO impregnado con NiO a diferentes porcentajes, y con las mezclas etanol/agua, esto con la finalidad de evaluar las propiedades fotocatalíticas. La muestra de ZnO puro en 4 horas obtuvo una producción máxima de 26 μmol de H<sub>2</sub>/h bajo irradiación de luz ultra violeta. Este catalizador sirvió para formar todas las heterouniones e impregnar los cocatalizadores en fase activa. El ZnO puro obtuvo la producción más baja en comparación con las demás muestras, lo que confirma la hipótesis planteada al inicio de este proyecto, que la incorporación de metales de Ni y Cu en ZnO aumentaría sus propiedades fotocatalíticas y se obtendría una mayor producción de H<sub>2</sub> [139].

Por otra parte, se puede analizar que la muestra con NiO a 1% (m/m) obtuvo la producción más elevada generando 96 μmol de H<sub>2</sub>/h a las 4 horas, seguida por las muestras a 3%(m/m) con 62 μmol de H<sub>2</sub>/h y 0.5 % (m/m) con 51 μmol de H<sub>2</sub>/h. La muestra con mejor generación de NiO se puede atribuir a gran relación mayor exposición de superficie, ya que a mayores cantidades de NiO se pueden tapar los sitios activos evitando la generación del par electrón- hueco. Udayachandran Thampy et al. encontró que las propiedades de la superficie, como los defectos de la superficie y vacantes de oxígeno de los fotocatalizadores juegan un papel importante en la actividad fotocatalítica [139]. Las muestras mejoradas con el acoplamiento del óxido tipo P, contribuye al aumento de separación de portadores de carga fotogenerada debido a la heterouniones de ZnO/NiO [140].



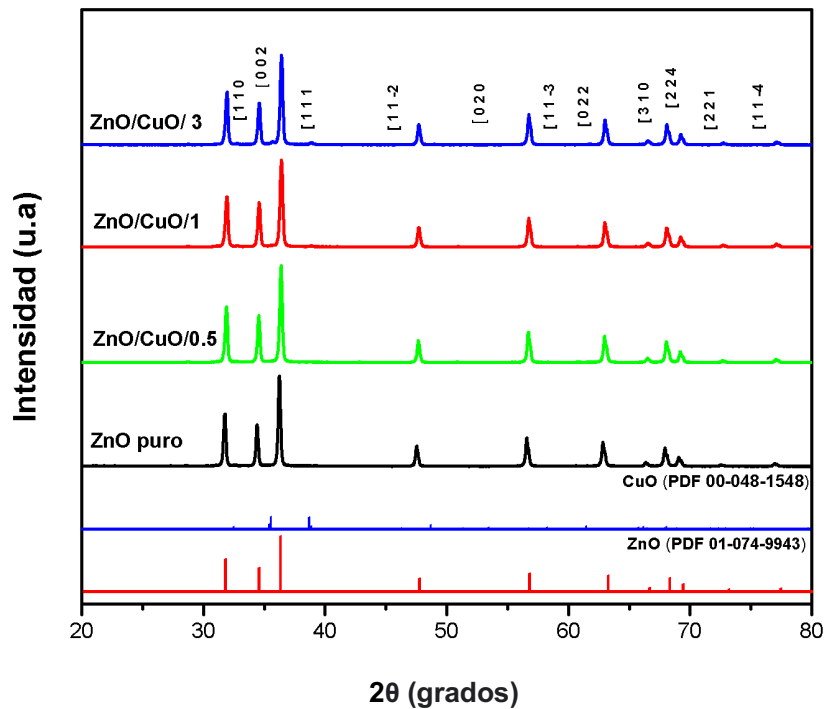
**Figura 47.-** Evaluación fotocatalítica de ZnO con NiO a diferentes porcentajes.

Se pudo analizar que la muestra ZnO/NiO/1 en los DRX mostró una cristalinidad similar a la muestra NiO a 3%(m/m), las señales de difracción confirmaron la cristalinidad del material, misma tendencia en los espectros raman.

### 4.3 Heterounión de ZnO/CuO.

#### 4.3.1 Difracción de rayos X (DRX).

La formación de ZnO/CuO a distintos porcentajes de masa % (m/m) , fue confirmada por las señales de difracción que se obtuvieron en el patrón que se muestra en la figura 48. El patrón del DRX coincidió con las tarjetas (PDF 01-074-9943) y (PDF 00-048-1548), la primera responde al ZnO (reportada anteriormente) y la segunda al CuO con una estructura monoclinica. Los ángulos de  $2\theta$ ,  $32^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $61^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $66^\circ$ ,  $68^\circ$ ,  $72^\circ$ ,  $75^\circ$ , que representan los planos cristalográficos en: (1 1 0), (0 0 2), (1 1 1) (1 1 -2), (0 2 0), (1 1 -3), (0 2 2), (3 1 0), (2 2 0) (2 2 1), (2 2 -2), respectivamente, con el grupo espacial C2/c (15) [141].



**Figura 48.-** DRX de compuestos ZnO/CuO a diferentes porcentajes.

Los DRX muestran que a mayor cantidad añadida de CuO al (ZnO) más intensas son las señales de difracción. Los picos están más definidos en este orden ZnO/CuO/3> ZnO/CuO1> ZnO/CuO [142].

La tabla 18 presenta los tamaños de cristal de las muestras de ZnO/CuO a diferentes porcentajes. El tamaño del cristal se calculó con la ecuación 16.

El tamaño de los cristalitas es homogéneo y va en el orden de las muestras de ZnO/CuO/3>ZnO/CuO/1>ZnO/CuO/0.5, esto se puede atribuir a que todas las muestras usaron la misma temperatura de síntesis para la impregnación [143].

**Tabla 18.-** Tamaño del cristalito de las heterouniones ZnO/CuO.

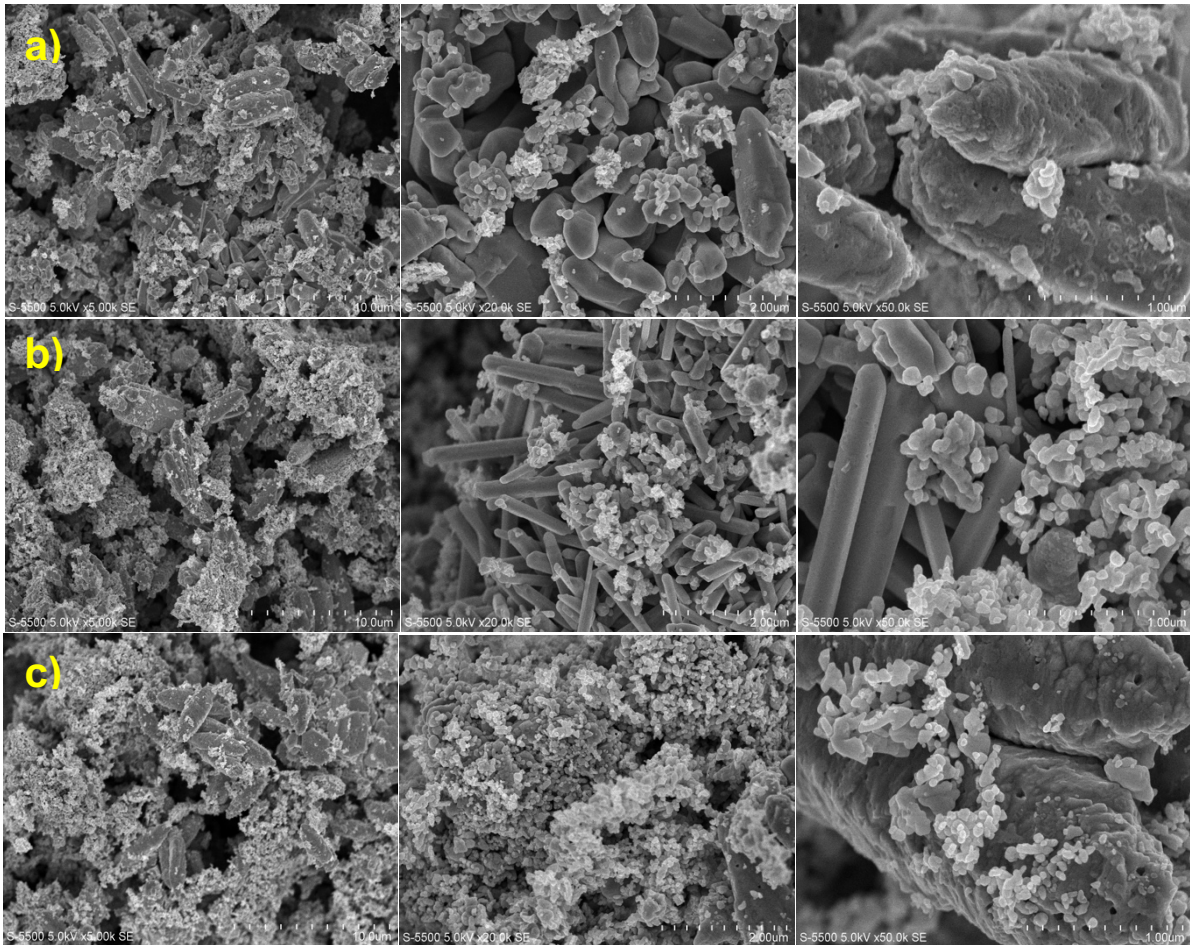
Muestra	Tamaño [nm]	Plano
ZnO/CuO/3	39.00	101
ZnO/CuO/1	38.88	101
ZnO/CuO/0.5	38.14	101
ZnO puro	36.00	101

#### 4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Los resultados de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se presentan en la figura 49. Se pueden observar las heterouniones de ZnO con CuO a 0.5, 1 y 3 % (m/m) de concentración, a diferentes aumentos de magnificación, 100000, 2000 y 10000X, respectivamente.

Antes del tratamiento térmico, la morfología del ZnO consistía en aglomerados primarios adheridos a partículas secundarias en forma de lajas, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, con el tratamiento térmico, se observaron algunos cambios morfológicos en el ZnO [132]. La temperaturas para romper el nitrato y convertirlo en óxido metálico, llevaron a la formación de aglomeraciones uniformes en las muestras de CuO a 0.5 y 3 % (m/m), como se puede ver en la figura 45.

En la muestra de 1% (m/m) de CuO, se observaron nanorods de ZnO con pequeños granos de CuO alrededor, lo que indica la formación bien definida entre ambos materiales. Según un estudio reciente de Zhang et al. la unión de ZnO con el CuO puede mejorar significativamente las propiedades eléctricas y ópticas del material [131].

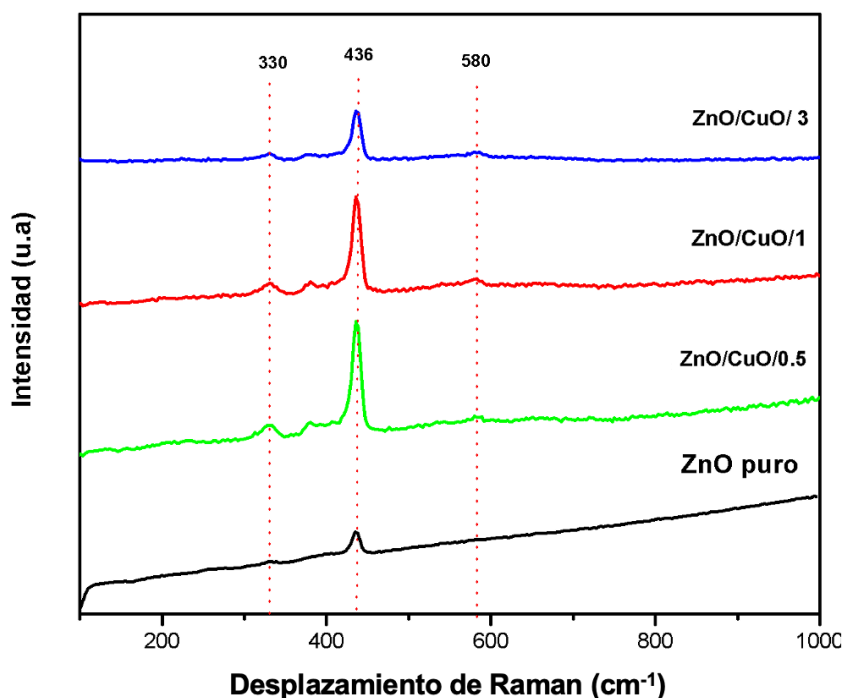


**Figura 49.-** Micrografía determinada por MEB de las heterounión ZnO/CuO con ampliaciones de 10000, 20000 y 10000 X. a) ZnO/CuO/0.5 X, b) ZnO/CuO/1 y c) ZnO/CuO/3.



### 4.3.3 Espectroscopía Raman.

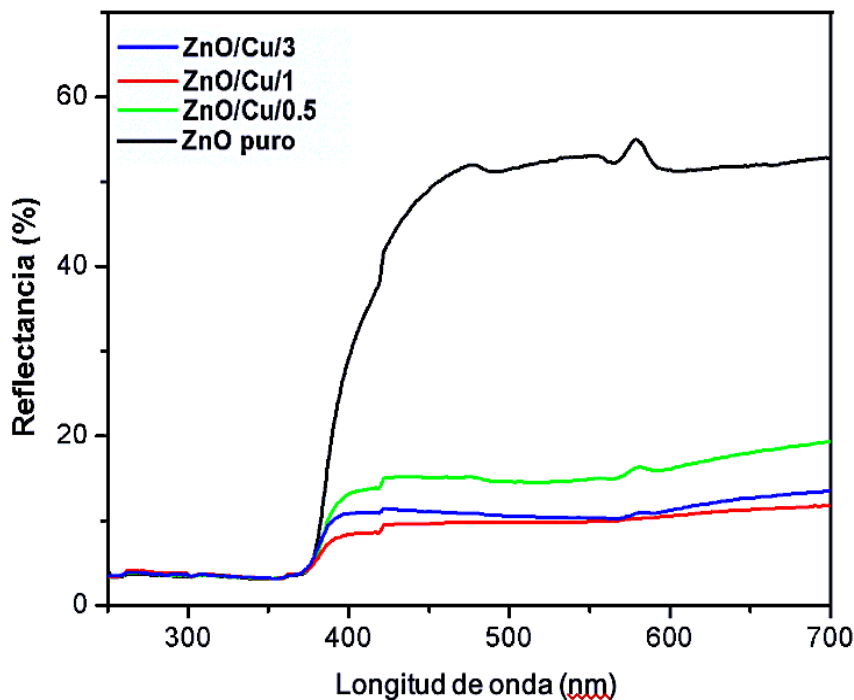
Los espectros Raman de los compuestos binarios de ZnO/CuO se muestran en la figura 50. Junfei Fang et al. reportó que el CuO con estructura monoclinica tiene una simetría de grupo espacial de  $C2h6$ , y hay modos de fonón óptico de centro de zona de  $A_g$  y  $2B_g$  que se atribuyen al activo Raman [143]. El CuO monoclinico exhibe modos vibracionales que se asignan respectivamente a  $278 (A_g)$ ,  $333 (B1g)$  y  $620 (B2g) \text{ cm}^{-1}$  que junto con las vibraciones del ZnO coexisten con los modos CuO, confirmando la formación de una estructura jerárquica de ZnO/CuO [144]. En el pico central  $436 \text{ cm}^{-1}$  se presenta una tendencia similar que con la heterounion del NiO, en el orden de ZnO puro > ZnO/CuO/0.5 > ZnO/CuO/1 > ZnO/CuO/3, debido a que a mayor cantidad del óxido metálico mayor disminución hay el pico [144].



**Figura 50.-** Espectros Raman de las muestras de ZnO y heterouniones con CuO.

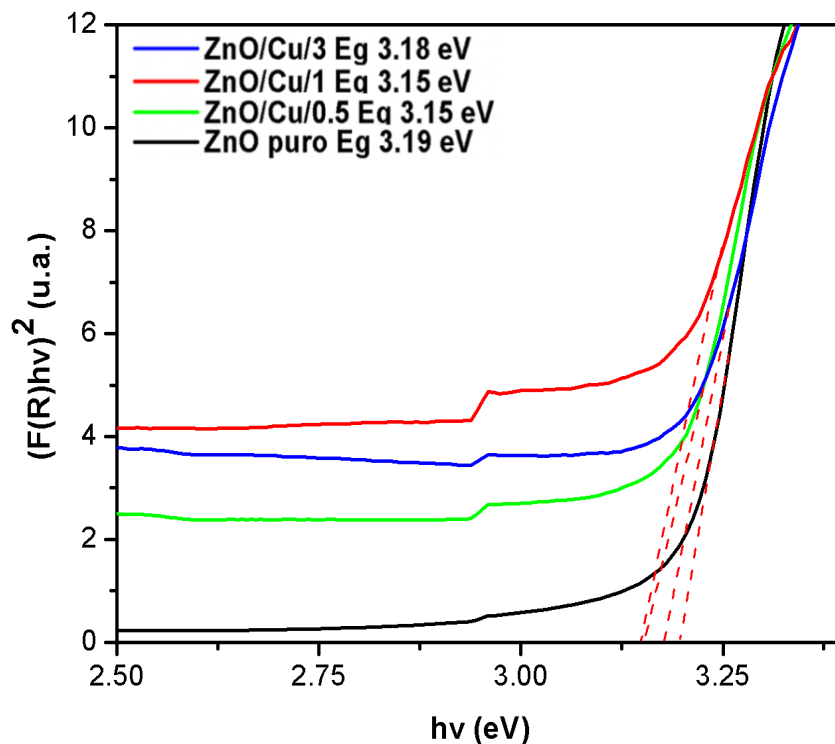
#### 4.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa.

Las propiedades ópticas del ZnO puro y ZnO/CuO se caracterizaron mediante espectros de reflectancia difusa y se presentan en la figura 51. Los resultados muestran que las heterouniones del ZnO/CuO no presentan modificación en la caída de orden de 380 nm de longitud de onda que responde a la capacidad de dispersión de luz del ZnO, según lo reportado por Mohammad Ramzan et al. la reflectancia característica del ZnO es de 375 nm a temperaturas no mayores de 500 °C [145]. En los espectros no se aprecia el efecto plasmónico del Cu y el pico el orden de 560 nm se puede atribuir a la integración de la luz con el aditamento en el cual se realizó la medición. Ulugbek Shaislamov et al. argumentó que el CuO muestra una mayor absorción en la amplia región de luz visible hasta 800 nm [146], sin embargo, la capacidad de dispersión de las muestras binarias es gradual con el aumento de ZnO y la baja cantidad de CuO en las muestras. Al igual que lo reportado para el NiO para que exista una modificación en la banda del ZnO con el CuO la cantidad de óxido metálico debe de ser a porcentajes mayor de 20% [146].



**Figura 51.-** Espectro de reflectancia de compuestos ZnO/CuO a diferentes porcentajes de masa.

Las energías de banda prohibida se determinaron mediante la función de Kubelka-Munk (ecuación 17 y 18). En la figura 52 se muestran los valores de las  $E_g$  de las muestras ZnO/CuO.



**Figura 52.-** Ancho de banda de las heterouniones ZnO/NiO.

El orden de los  $E_g$  va del ZnO/CuO/3 > ZnO/CuO/1 > ZnO/CuO/0.5 con se ve muestra en la tabla 19.

**Tabla 19.-** Resultados de banda prohibida de ZnO y ZnO/CuO a diferentes porcentajes.

Nombre de muestra	eV
ZnO/NiO/3	3.18
ZnO/NiO/1	3.13
ZnO/NiO/0.5	3.15
ZnO puro	3.22

Este valor es el reportados previamente para el ZnO [138]. El cálculo y valor individual de cada banda de las heterouniones de ZnO/CuO se presentan en el anexo 3.

#### 4.3.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).

Los resultados de la fluorescencia de rayos X para la composición de masa de las heterouniones con CuO se muestran en la tabla 20.

**Tabla 20.-** Resultados de composición de masa del ZnO/CuO.

Nombre de muestra	ZnO %	CuO %	Unidad %
ZnO/CuO/3	95.6	2.990	Masa
ZnO/CuO/1	97.5	1.330	Masa
ZnO/CuO/0.5	97.8	0.621	Masa

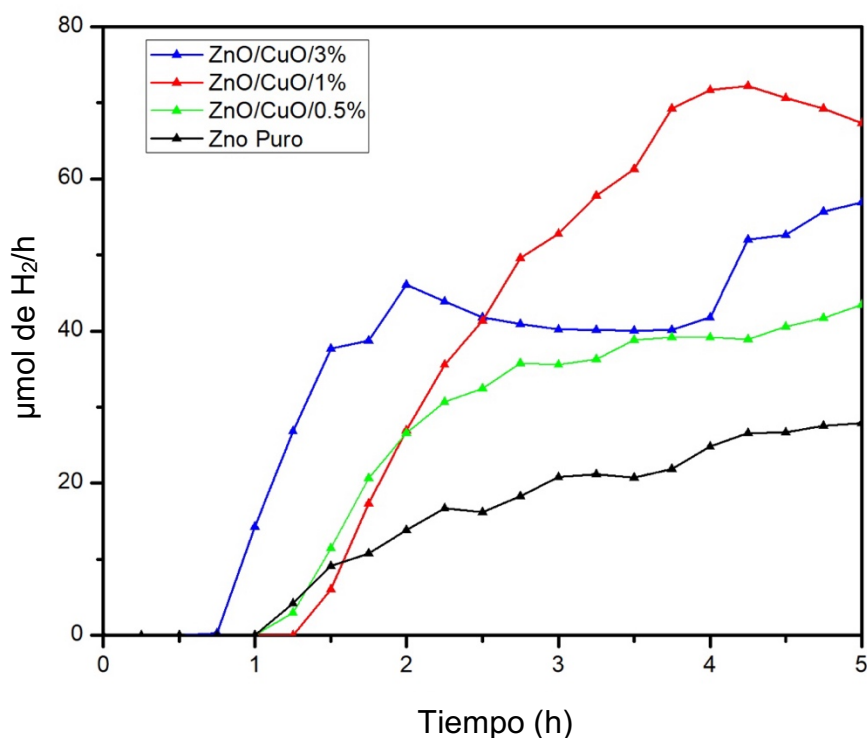
En la tabla se presentan los porcentajes reales del CuO sobre el ZnO. Para los tres tipos de porcentajes se obtuvieron valores muy aceptables. En el ZnO/CuO a 3 % (m/m) se obtuvo 2.99 de CuO, ZnO/CuO a 1 % (m/m) fue de 1.33 respectivamente y ZnO/CuO a 0.5% (m/m) la cantidad de óxido metálico fue de 0.6 %.

#### 4.3.6 Evaluación fotocatalítica.

Los resultados de la evaluación fotocatalítica de las heterouniones de ZnO/CuO se muestran en la figura 53. El análisis de los resultados exhibe mayor actividad fotocatalítica en las muestras de ZnO/CuO, en contraste con el ZnO puro. El efecto de la heterounión determinó significativamente la producción de H<sub>2</sub>, ya que al igual que con el NiO, la mayor producción de H<sub>2</sub> la realizó la muestra a 1 (% m/m). El rendimiento fotocatalítico del ZnO/CuO a 1 (% m/m) produjo 70 μmol de H<sub>2</sub>/h en casi 4 horas, alcanzado el pico mayor de las muestras y se estabilizó a las 5 horas

con una producción lineal. Sin embargo, la muestra ZnO/CuO/3 arrojó mejores tiempos de producción, comenzando a generar a la pasada de 30 min y alcanzando un pico a las 2 horas de 46  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2/\text{h}$  presentando un rendimiento aceptable entre las muestras de CuO [147].

El porcentaje de 0.5 % (m/m) de CuO disminuyó la actividad fotocatalítica esto se deber a que la superficie de ZnO no alcanza estar cubierta y solo reduce la absorción de luz evitando la separación de carga y mayor trasferencia de electrones lo que origina una actividad fotocatalítica similar a la del ZnO puro. Abdullah Al Mamun Sakib et al. reportó que las brechas del ZnO y CuO fueron de 3.23 eV, apuntando que las bandas del ZnO está por debajo de BC y BV del CuO, pasando los electrones fotogenerados del CuO al ZnO, mientras que los huecos migran del ZnO al CuO [148].

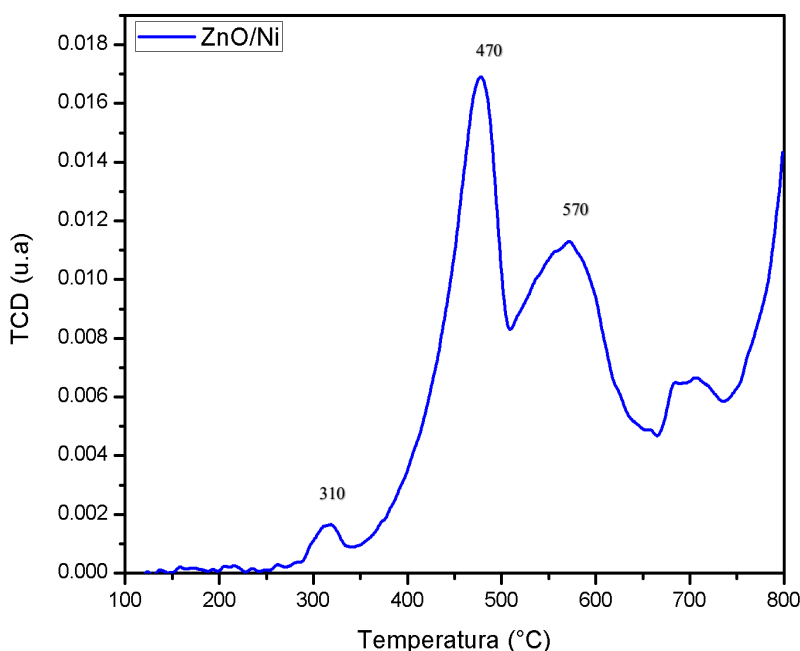


**Figura 53.-** Evaluación fotocatalítica de ZnO con CuO a diferentes porcentajes de masa % (m/m).

## 4.4 Catalizadores de ZnO/Ni.

### 4.4.1 Reducción a temperatura programada (RTP).

En la figura 54 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de la muestra ZnO/Ni con mayor porcentaje de Ni impregnado (3% m/m). Se observa picos de reducción, en el primer pico alrededor de la temperatura de 310°C, coincide con lo reportado por Costa Serra et al. que atribuye al pico pequeño a la reducción de Ni<sup>2+</sup> con interacción débil [149]. El segundo y tercer pico se observan a temperatura de 470°C y 570°C y se atribuye a la interacción fuerte del Ni con el soporte.

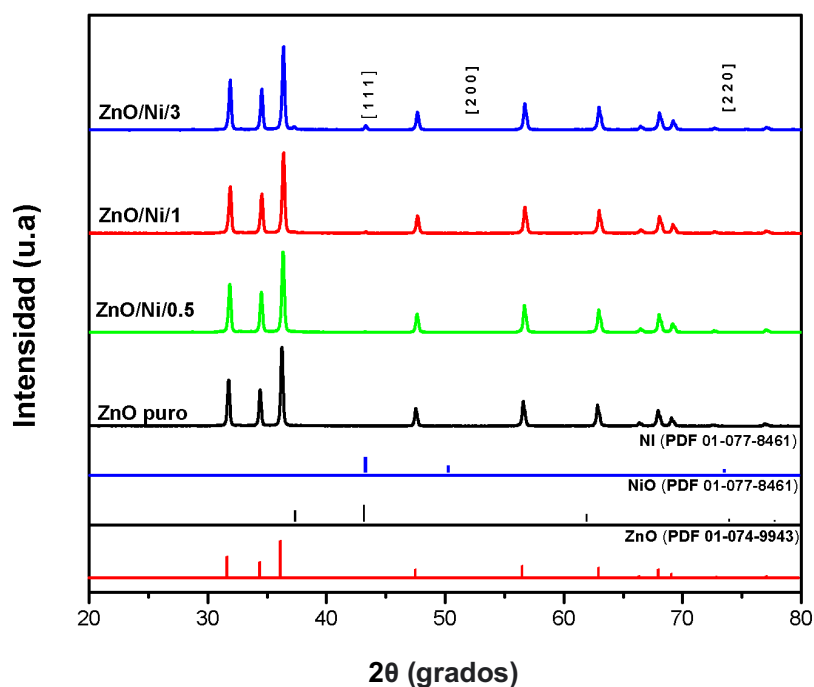


**Figura 54.-** Perfiles RTP de Ni-impregnado sobre ZnO.

Mientras más alta sea la temperatura habrá mayor dificultad para realizar la reducción y a menor temperatura será más alto el grado de reducción como apunta Rooh Ullah et al. [150]. Los picos que se muestran a partir de 700°C se pueden atribuir al ZnO puro, ya que tanto para la reducción de Ni y Cu se presentó la misma tendencia de picos [151].

#### 4.4.2 Difracción de rayos X (DRX).

El estudio de DRX en los cocatalizadores de Ni impregnados en ZnO, responden a las posiciones de Bragg y se muestran en la figura 55. Los patrones de difracción muestran señales adicionales del ZnO (reportado en el apartado 4.1.1) en  $2\theta$ ,  $44^\circ$ ,  $51^\circ$  y  $75^\circ$ , con planos cristalográficos en: (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), grupo espacial Fm-3m (225) y sistema cristalino cúbico que coincidió con la tarjeta (PDF 01-077-8461) del programa (PDXL Software Versión 1.8). Las señales de difracción de Ni en su fase activa son más notorias en la cantidad mayor de impregnación, presentando una tendencia de  $\text{ZnO/Ni/3} > \text{ZnO/Ni/1} > \text{ZnO/Ni/0.5}$ .



**Figura 55.-** Patrones DRX de los catalizadores de ZnO impregnados con Ni.

Se puede observar fases secundarias correspondiente al NiO con la tarjeta (PDF 01-077-8461), esto se puede relacionar a la exposición de Ni con el oxígeno a la hora de llevar a cabo la caracterización correspondiente, ya que busca su estabilidad electrónica, esto coincide con lo reportado por Santiago Salazar et al. Los 4 picos adicionales en  $37^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $75^\circ$  y  $79^\circ$  en  $2\theta$  corresponden al NiO [110].

Con ayuda de los difractogramas se calcularon los tamaños de los cristalitas de las muestras y se presentan en la tabla 21. El tamaño del cristal se calculó con la ecuación 16.

**Tabla 21.-** Tamaño del cristalito para catalizadores de ZnO impregnado con Ni.

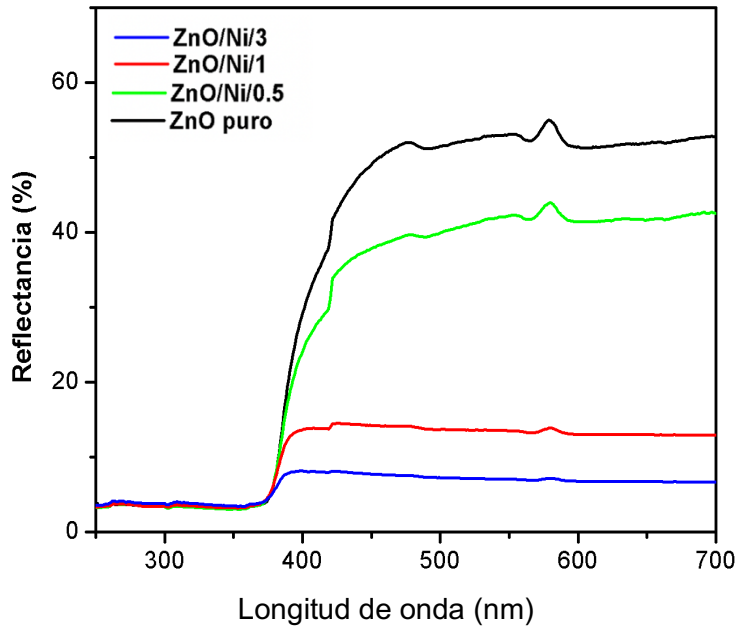
<b>Muestra</b>	<b>Tamaño [nm]</b>	<b>Plano</b>
ZnO/Ni/3	48.00	101
ZnO/Ni/1	46.35	101
ZnO/Ni/0.5	43.86	101
ZnO puro	36.00	101

Se muestran variaciones pequeñas en el tamaño del cristalito, debido a la presencia y cantidad de Ni impregnado [152].

#### **4.4.3 Espectroscopía de reflectancia difusa.**

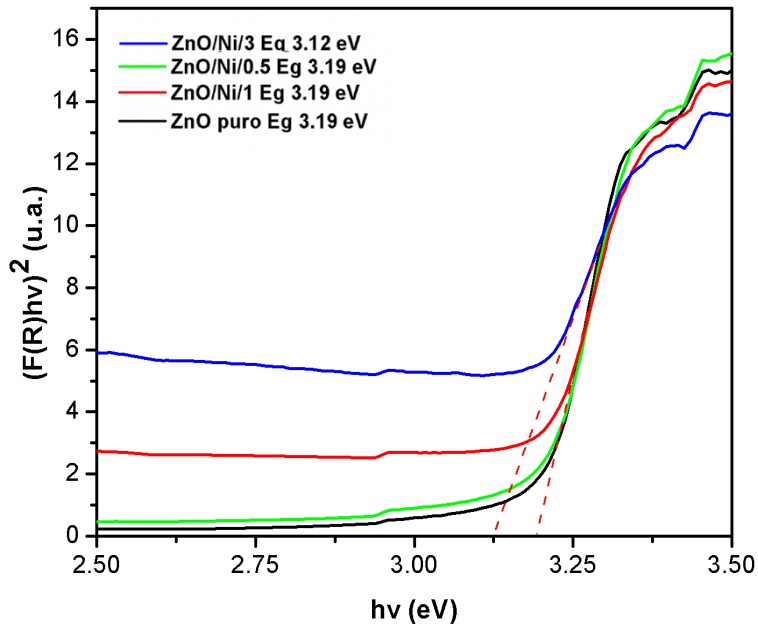
Los espectros UV-Vis de las muestras de ZnO/Ni se analizaron mediante reflectancia difusa (R) y se presentan en la figura 56. Las muestras de ZnO puro y ZnO impregnado con Ni a 0.5 % (m/m) mostraron la reflectancia más alta, mientras que las muestras impregnadas a 1 y 3 % (m/m) demostraron una reflectancia más baja. La absorción de luz óptica fue de 380 nm, rango característico de la banda prohibida directa del ZnO [153]. Los picos en el orden de 580 y 460 nm se atribuyen a la reflectancia del aditamento en el que se llevó a cabo la medición. Por la cantidad de impregnación de metal no hay modificaciones ópticas del soporte, en este caso el ZnO.





**Figura 56.-** Espectro de reflectancia de catalizadores de ZnO con Ni.

Con lo reportado por T. R. Giraldi et al. la brecha de energía del ZnO puro muestra variedad de valores en su ancho de banda prohibida en el rango de 3.1-3.4 eV [154]. En la figura 57 se muestran los valores obtenidos de las bandas prohibidas de las muestras en las que no existen cambios de absorción de luz visible del ZnO.



**Figura 57.-** Ancho de banda de catalizadores de ZnO impregnado con Ni.

El cálculo y valor individual de cada banda de los catalizadores de ZnO/Ni se presentan en el anexo 3.

#### 4.4.4 Fluorescencia de rayos X (FRX).

Los resultados de la composición de masa de de los catalizadores de ZnO/Ni obtenidos por fluorescencia de rayos X se muestran en la tabla 22.

**Tabla 22.-** Resultados de composición de masa del ZnO/Ni.

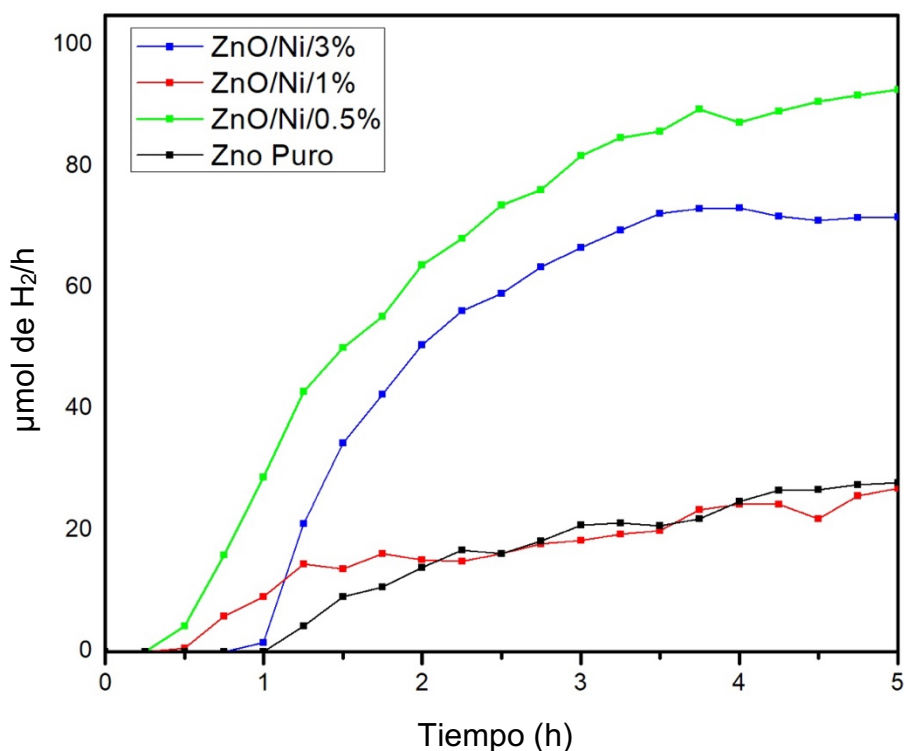
Nombre de muestra	ZnO %	Ni %	Unidad %
ZnO/Ni/3	94.5	3.43	Masa
ZnO/Ni/1	97.1	1.06	Masa
ZnO/Ni/0.5	97.8	0.423	Masa

En la tabla se muestran los porcentajes reales del Ni sobre el ZnO. Para los tres tipos de porcentajes de obtuvieron valores muy aceptables. En el ZnO/Ni a 3% (m/m) se obtuvo 3.43 de Ni, ZnO/Ni a 1 % (m/m) fue de 1.06 y ZnO/Ni a 0.5 % (m/m). La cantidad de metal en fase activa fue de 0.42 %.

#### 4.4.5 Evaluación fotocatalítica.

Las muestras de ZnO impregnado con metal en su fase activa (Ni) se presenta en la figura 58. La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo durante 5 horas, iniciando con 30 min en oscuridad para verificar si había adsorción del material. La muestra de ZnO/Ni/1 % presentó los mejores tiempos y cantidad de H<sub>2</sub> generado, seguido por la de ZnO/Ni/3 y ZnO/Ni/1. La mayor cantidad de fue 91  $\mu\text{mol}$  de H<sub>2</sub>/h en un tiempo de 4 horas. Las muestras de Ni presentaron una tendencia distinta a las muestras NiO, ya que la muestra ZnO/Ni/ 1 % (m/m) mostró mejores rendimientos al ZnO/Ni, está última obtuvo valores muy cercanos al ZnO puro, con rendimientos

de 26  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2/\text{h}$ . Esto se puede atribuir a que a menor cantidad de metal (0.5 y 3 %), es más eficiente el catalizador. Las nanopartículas de Ni actúan como una trampa de electrones cuando el soporte es irradiado con luz UV, reduciendo la recombinación del par electrón-hueco [155]. Los electrones de la banda de conducción del ZnO eventualmente se moverán a las partículas de Ni que actúan como sitios catalíticos para la generación de hidrógeno. Se produce la fotoexcitación de las NP de Ni y los electrones del Ni se inyectan en la banda de conducción de ZnO. La molécula de agua gana los electrones en la banda de conducción y se produce hidrógeno [155].

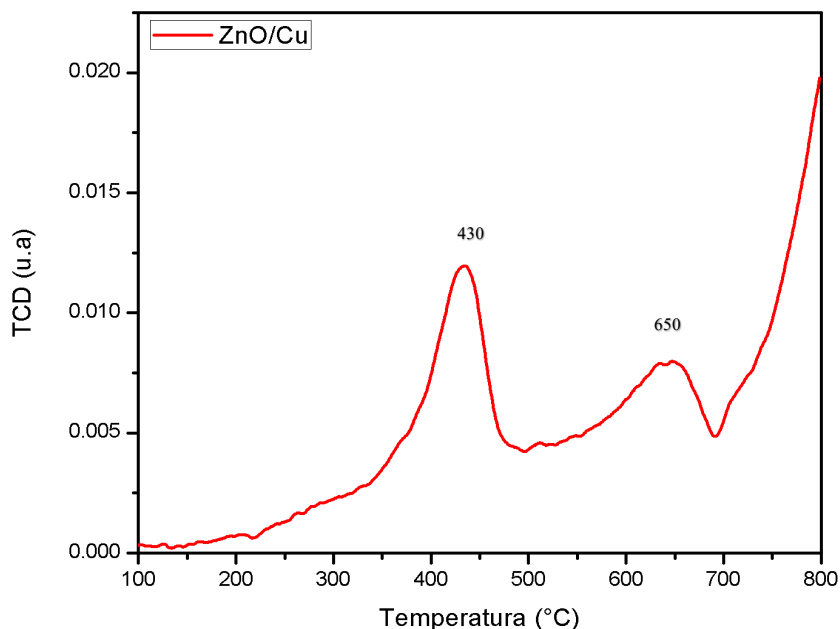


**Figura 58.-** Evaluación fotocatalítica de ZnO impregnado con Ni a diferentes porcentajes de masa % (m/m).

## 4.5 Catalizadores de ZnO/Cu.

### 4.5.1 Reducción de temperatura programada (RTP).

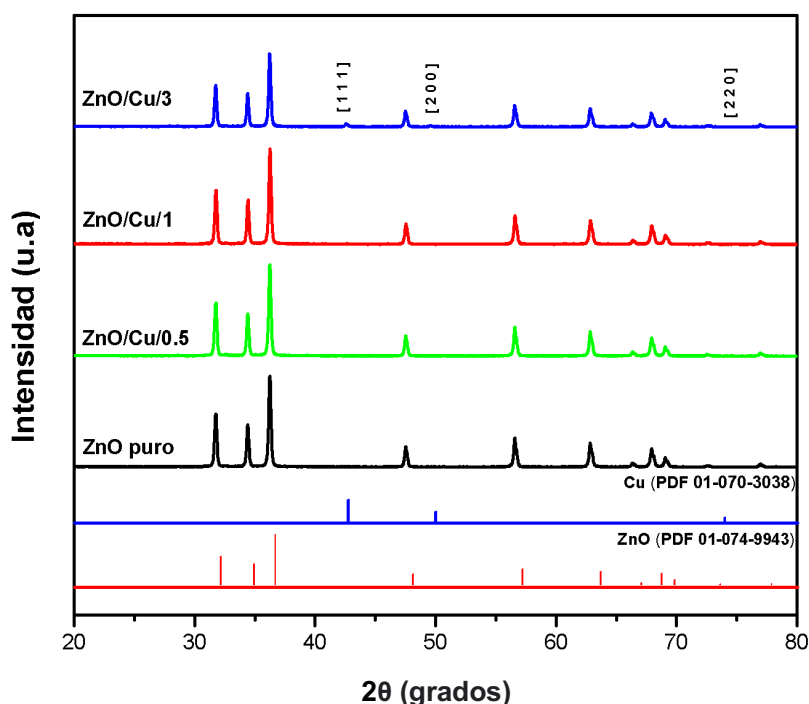
El Perfil de reducción de temperatura programada (RTP) del catalizador ZnO/Cu a mayor porcentaje de Cu se muestran en la figura 59. El catalizador mostró un amplio pico de reducción a la temperatura de 430 °C [156], esto coincide con lo reportado por Jingbo Qi et al. en donde el pico de consumo a 440°C puede asignarse a la reducción de CuO a Cu metálico. Por lo tanto, el pico se puede atribuir a la reducción del óxido metálico [157]. La reducción del CuO aumenta en cuanto mayor sea la cantidad de adición de Cu sobre el ZnO, por ello únicamente se sometió al RTP a la muestra con mayor cantidad de metal. Los picos a 650 y 750 °C se pueden atribuir nuevamente al igual que el RTP del NiO a Ni, al ZnO [156].



**Figura 59.-** Perfiles RTP de Cu-impregnado sobre ZnO.

#### 4.5.2 Difracción de rayos X(DRX).

Los patrones de difracción de DRX de a las muestras de ZnO impregnadas con Cu a diferentes porcentajes se muestran en la figura 60, en ella se revelan las señales de difracción bien definidos del ZnO con tarjeta (PDF 01-074-9943). Además de que muestran tres picos más a 43°, 51° y 73°, que corresponden a los planos cristalográficos en: (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), grupo espacial Fm-3m (225) y sistema cristalino cubico que coincidió con la tarjeta (PDF 01-070-3038), asignado al Cu monoclinico como reporta A. Modwi et al. [158].



**Figura 60.**- Patrones DRX de los catalizadores de ZnO impregnados con Cu.

Los difractogramas del Ni y Cu son similares ya que, a menor cantidad de metal impregnado, menos visibles son las señales de difracción del Cu. Los picos están más definidos en este orden ZnO/Cu/3 > ZnO/Cu/1 > ZnO/Cu/0.5, respectivamente. En la tabla 23 se muestra el tamaño de los cristalitos de los catalizadores de ZnO impregnados con Cu. El tamaño del cristal se calculó con la ecuación 16.

Se puede ver la misma tendencia de las muestras pasadas de Ni de que a mayor cantidad de metal impregnado mayor tamaño de cristal. Las variaciones no son de

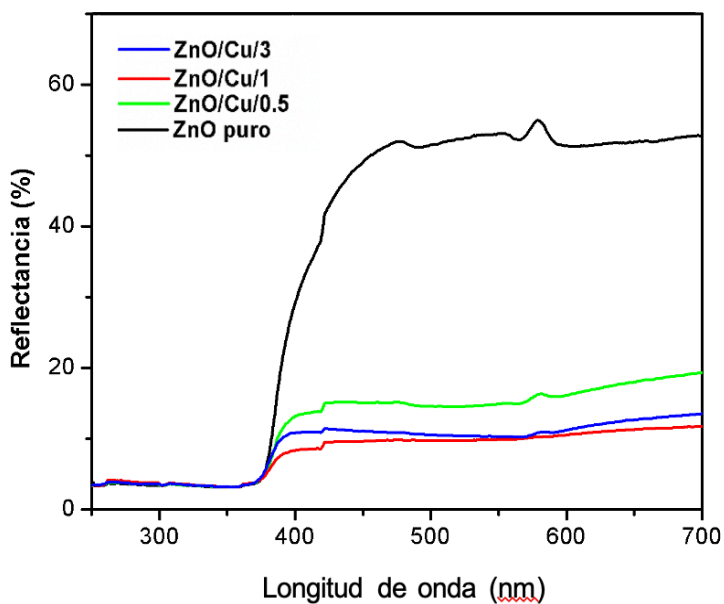
un orden mayor, ya que se mantiene en el intervalo de 40 nm. Respecto a las muestras de ZnO/CuO, se ve un incremento de tamaño de 10 nm entre muestras, esto se puede atribuir al radio atómico del Cu [159].

**Tabla 23.-** Tamaño del cristalito de catalizadores de ZnO con Cu.

Muestra	Tamaño [nm]	Plano
ZnO/Cu/3	48.51	101
ZnO/Cu/1	46.35	101
ZnO/Cu/0.5	43.86	101
ZnO puro	36.00	101

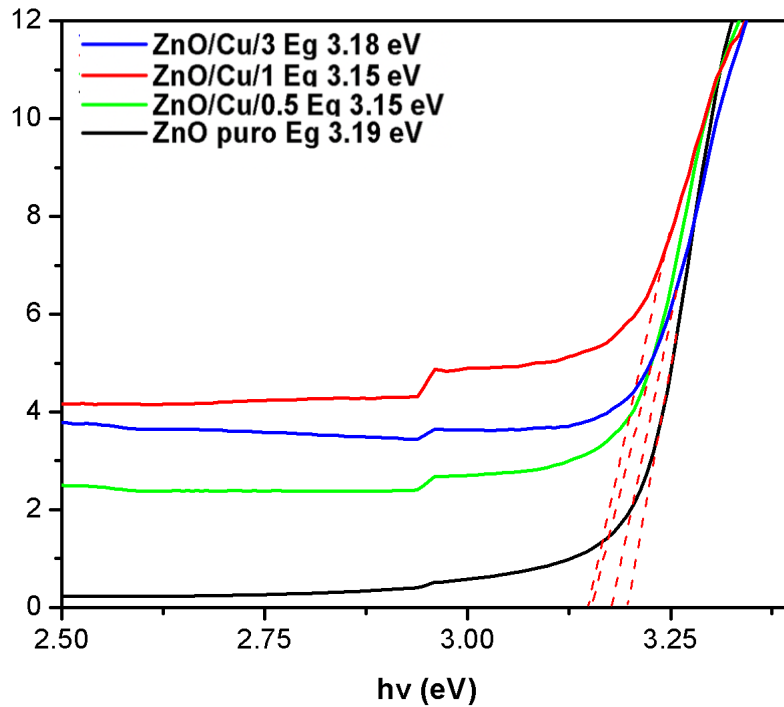
#### 4.5.3 Espectroscopía de reflectancia difusa de lo catalizadores de ZnO con Cu.

Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores ZnO/Cu se muestran en la figura 61.



**Figura 61.-** Espectros de reflectancia de catalizadores de ZnO con Cu.

Los espectros revelaron que el borde de absorción característico está cercano a 380 nm. Se observa una reflectancia alta con respecto a las demás en el ZnO puro seguida por el ZnO/Cu/0.5 > ZnO/Cu/3 > ZnO/Cu/1 [160]. Esto se puede generar por diversos factores, uno de ellos a la cantidad de muestra o a la cantidad de metal impregnado, Vipul Shukla et al. reportó que variaciones ópticas del ZnO/Cu se puede atribuir a mayor área superficial de la morfología nanoestructurada [161]. Tampoco se ve presencia del efecto plasmón del Cu.



**Figura 62.-** Ancho de banda de catalizadores de ZnO con Cu.

El valor de las bandas reportadas en la figura 62 muestra que no existe modificación en las bandas de los catalizadores, ya que todas se mantienen entre los valores de 3.15-3,19 eV que responden al espectro ultravioleta característico del ZnO. El cálculo y valor individual de cada banda de los catalizadores de ZnO/Cu se presentan en el anexo 3.

#### 4.5.4 Fluorescencia de rayos X (FRX).

Los resultados de la composición en masa obtenida por fluorescencia de rayos X de los catalizadores de ZnO/Cu se muestran en la tabla 22.

**Tabla 24.-** Resultados de composición de masa del ZnO/Cu.

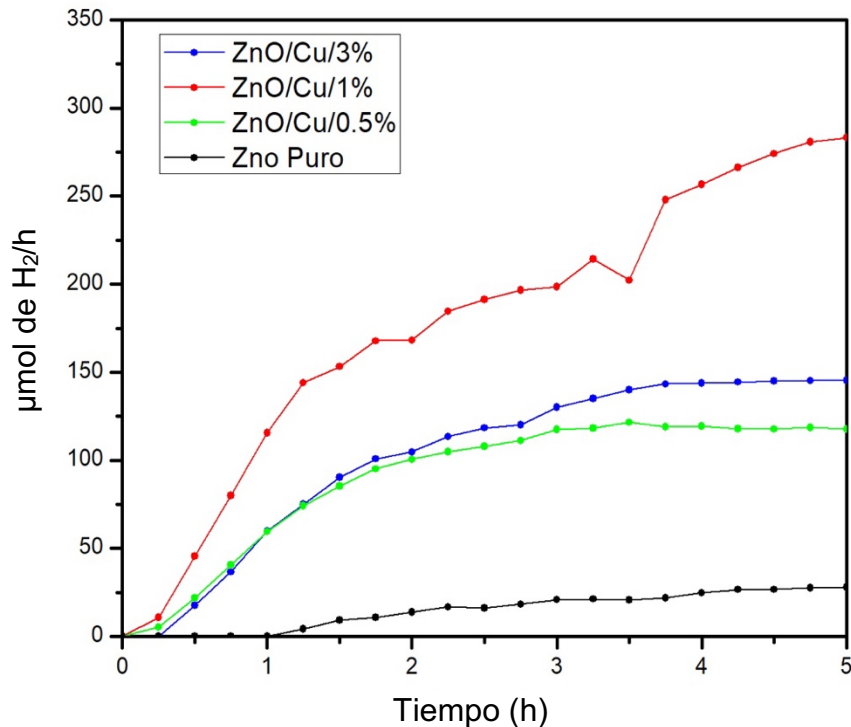
Nombre de muestra	ZnO %	Cu %	Unidad %
ZnO/Ni/3	95.6	2.39	Masa
ZnO/Ni/1	97.5	1.06	Masa
ZnO/Ni/0.5	97.8	0.496	Masa

En la tabla superior se ve los porcentajes reales del ZnO/Cu. Los porcentajes de impregnación son muy cercanos a los ideales, ya que tiene muy poco margen de error en el cálculo de impregnación.

#### 4.5.5 Evaluación fotocatalítica.

En la figura 63 se muestra la actividad fotocatalítica de las tres muestras de ZnO impregnadas con Cu (3, 2 y 1 % (m/m)). Se pueden analizar los valores de la evaluación en tiempos de 5 horas para cada muestra. Se observa una tendencia predominante, similar a las muestras depositadas con Ni, en las cuales las muestras presentan un comportamiento de 1% > 3% > 0.5%. Sin embargo, la producción de H<sub>2</sub> es muy superior a las muestras de NiO, CuO y Ni metálico, triplicando la producción de H<sub>2</sub>. La muestra ZnO/Cu/1 obtuvo 214 μmol de H<sub>2</sub>/h en 3 horas y logró un pico importante a las 4 horas con un valor de 280 μmol de H<sub>2</sub>/h. La muestra impregnada con 1 % (m/m) de Cu casi dobla los valores de ZnO/Cu/3 el cual tuvo una generación de 140 μmol de H<sub>2</sub>/h a las 3 horas comenzado el experimento.





**Figura 63.**- Evaluación fotocatalítica de ZnO impregnado con Cu a diferentes porcentajes.

En el apartado 4.4.5 se citó que el metal en su fase activa mejora la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub>, ya que evita la pronta recombinación de los electrones previamente fotogenerados de la BV a la BC, generando más huecos activos que puedan tener contacto con la molécula del agua. La cantidad de impregnación al 1% mostró el mejor comportamiento fotocatalítico, ya que no impide que incida la luz sobre el soporte, sino que encima mejora su fotogeneración. No existen muchas referencias del uso de estos semiconductores (ZnO) en generación de H<sub>2</sub>, puesto que los bordes del material prometen más en la degradación de especies contaminantes (colocar una referencia). La incorporación de pequeñas cantidades de cocatalizador metálico beneficia significativamente al reducir la recombinación del ZnO, más no recorre la brecha de energía, ni modifica las propiedades ópticas, como se mencionó en apartados anteriores. Aunque no existan modificaciones importantes, el depósito de Cu metálico mejoró los tiempos de producción, ya como se muestra en la figura 61 comenzaron en el tiempo de 15 min a generar H<sub>2</sub> verde.

#### 4.6 Catalizador de ZnSe por el método hidrotermal.

Se logró sintetizar 3 muestras de nanopartículas de ZnSe por el método hidrotermal a diferentes temperaturas como se muestra en la tabla 23.

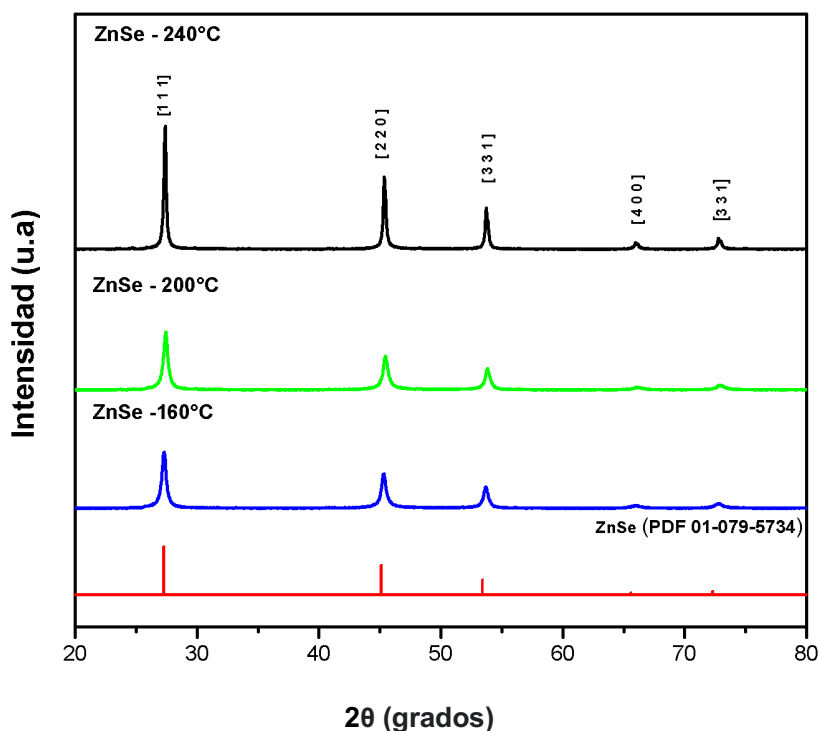
**Tabla 25.-** Diseño experimental del síntesis de ZnSe a distintas temperaturas.

Nombre de la muestra	Temperatura de síntesis (°C)
ZnSe- 240°C	240
ZnSe- 200°C	200
ZnSe- 160°C	160

##### 4.6.1 Difracción de Rayos-X (DRX).

Se analizaron las muestras sintetizadas por el método hidrotermal con difracción de rayos X. Los difractogramas se muestran en la figura 64. Las señales indexan a la estructura cúbica típica de ZnSe que responde a la tarjeta (PDF 01-079-5734). Esto coincide con lo reportado por D. Nesheva et al. el cual encontró una estructura cúbica simple en los mismos planos cristalinos en el ZnSe hidrotermal [113], [162]. Se pueden analizar señales de difracción en los ángulos  $2\theta$  de  $27^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $65^\circ$  y  $70^\circ$ , correspondientes a los índices de los planos: (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0) y (3 3 1); grupo espacial F-43m (216) respectivamente en las tres muestras.

Por otra parte, la muestra que presentó mayor cristalinidad es la muestra ZnSe- 240 seguido por ZnSe-200°C y por último ZnSe-160°C. Esto se puede atribuir a la temperatura usada en el crecimiento del ZnSe. Vimal Mehta et al. reportó que las variaciones de temperatura influyen en la velocidad de liberación de iones  $\text{Se}^{2-}$  por hidrólisis de selenito de sodio y disociación de iones metálicos del complejante [162]. Así mismo, la energía cinética crece a medida que incrementa la temperatura, aumentando en consecuencia la disociación y mejorando la concentración de iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Se}^{2-}$  [162].



**Figura 64.**-Difractograma de ZnSe por método hidrotermal [113].

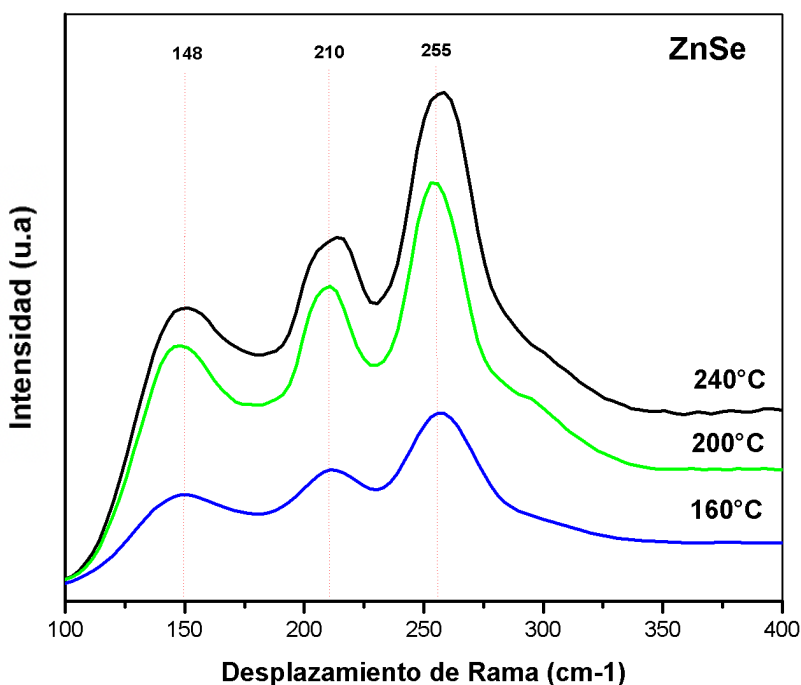
Esto impacta directamente en la velocidad de reacción y mejora la cristalinidad de las muestras a mayor temperatura. El tamaño de las nanopartículas se estimó usando la fórmula de Scherrer (ecuación 16). El cálculo realizado en el pico (2 2 0) a  $2\theta = 45^\circ$  de cada muestra, dando los valores que se muestra en la tabla 24.

**Tabla 26.**- Tamaño del cristalito de las muestras de ZnSe hidrotermal.

Muestra	Tamaño [nm]	Plano
ZnSe-240°C	43	111
ZnSe-200°C	21.80	111
ZnSe-160°C	21.63	111

#### 4.6.2 Espectroscopía Raman.

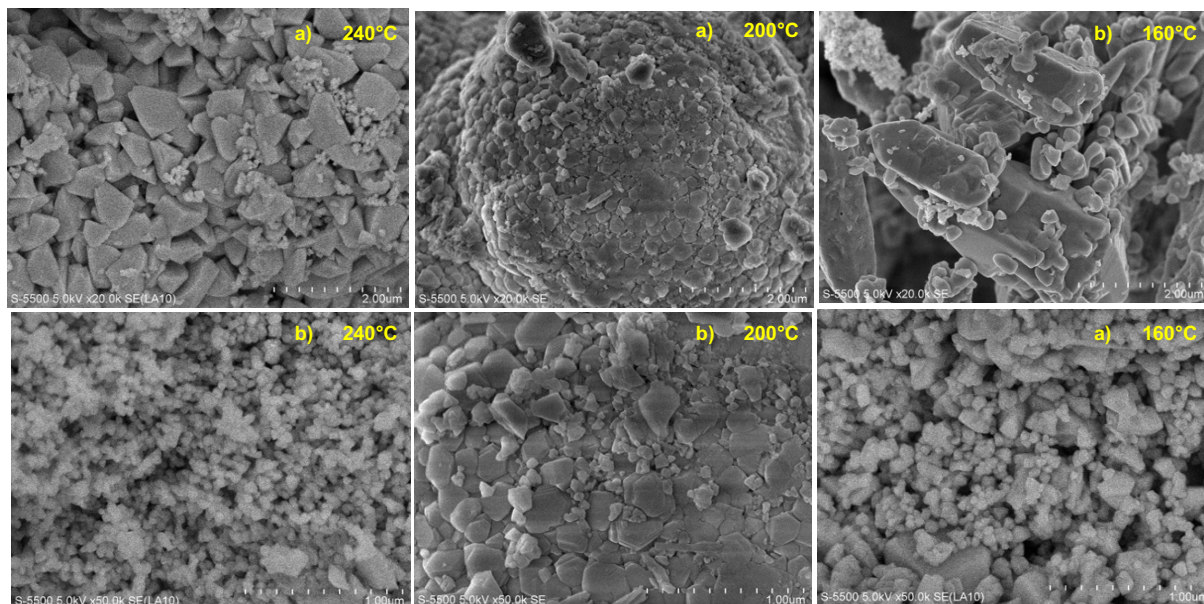
Los espectros Raman del ZnSe se muestran en la figura 65. Se observaron picos en las bandas 150, 204 y 255  $\text{cm}^{-1}$ , en las tres muestras, respectivamente. Según con lo reportado por Rodríguez Pizano et al. la banda a 204  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo transversal del Zn y la banda 205  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del selenio [113]. Estos picos se atribuyen a las dispersiones de los modos de fonón óptico transversal (TO) y óptico longitudinal (LO) del ZnSe, esto confirma la formación de ZnSe cristalino [163]. Lingcong Shi et al. mencionaron que la atribución del pico a 148 es controversial e indistinta, ya que asignar a estos picos a un modo determinado no es riguroso porque todos estos tienen energía [164]. Las distintas temperaturas pueden variar las interatómicas y sufrir superposición en los orbitales electrónicos. Las muestras expuestas a mayor temperatura presentan los picos más intensos, la intensidad de los picos están en el orden de 240, 200 y 160°C, más sin embargo en las tres temperaturas se confirma ZnSe puro [164].



**Figura 65.-** Espectros Raman del ZnSe a diferentes temperaturas.

#### 4.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

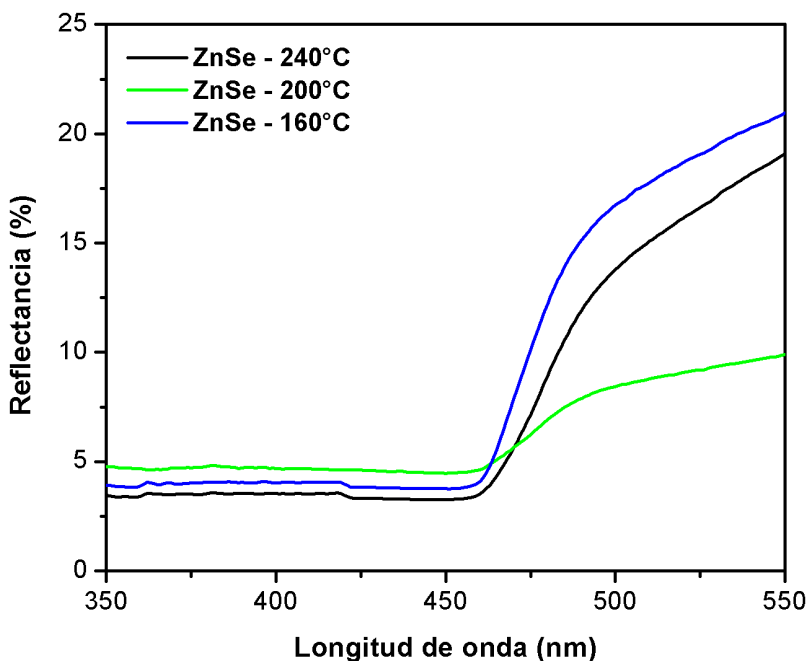
En la figura 66 se muestran las micrografías MEB del ZnSe preparadas a temperaturas de 240, 200 y 160 °C. Se pueden observar las morfologías con ampliaciones de 2000 y 10000 X de cada muestra. En las muestras se observaron nanopartículas de ZnSe de tamaño de grano pequeño alrededor de 80 nm y tamaño grande de 400 nm. Bui Thi Thu Hien et al. reportó el efecto de la temperatura en el crecimiento del ZnSe, formando granos de diversos tamaños [165]. Hongdong Liu et al. demostró que a temperaturas de 200°C los granos de la muestra no se dispersan bien y algunos granos diminutos se coagulan en otros más grandes [166]. En la muestra a) y b) a 240°C (mayor temperatura) se observan nanogranos cristaloides con pequeños granos cristaloides forman granos más grandes, la aglomeración es relativamente significativa [167], [168]. Para la micrografía a 200 y 160°C se presenta el mismo fenómeno y variaciones en los granos [168]. Corregir este último párrafo



**Figura 66.-** Micrografía de nanopartículas de ZnSe a 240, 200, 160 °C.

#### 4.6.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa.

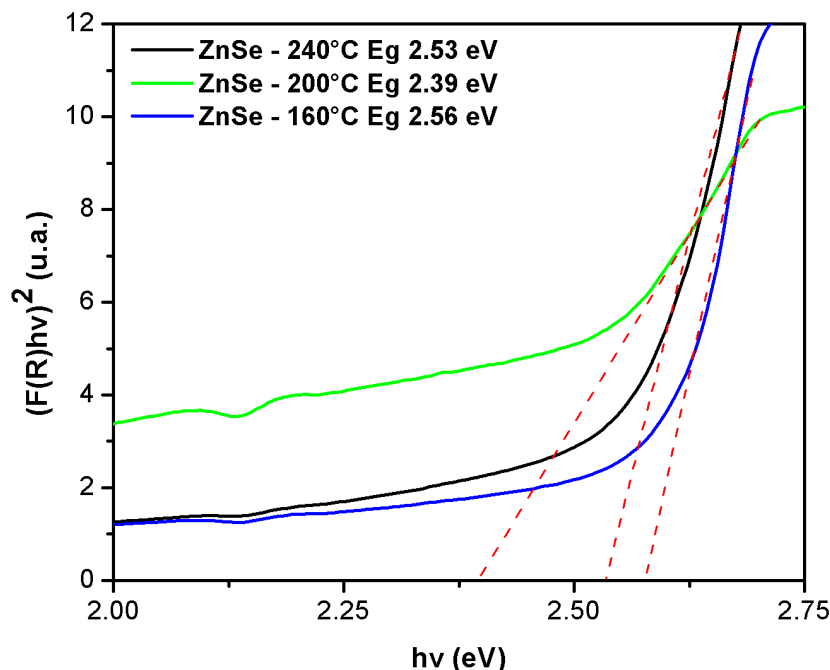
Se llevaron a cabo la medición de los espectros de reflectancia difusa (DRS) en la región de UV-Vis para estimar los valores de las brechas de bandas directa de las muestras del ZnSe. Los espectros se muestran en la figura 67. Las tres muestras se midieron en un rango de 200 a 800 nm, respectivamente. P. Mallikarjana reportó que los bordes de absorción característicos se encuentran en el rango de 400-500 nm [169]. En la figura se observa una absorción en el orden de 420 nm. La muestra sintetizada a 200°C presenta menor porcentaje de reflectancia difusa, seguido por la de mayor temperatura, esto se puede deber a los defectos en la estructura. Maksym Ivashchenko señaló que los bordes de absorción se desplazan hacia longitudes de onda más bajas/energías más altas con el aumento del contenido [170] y así mismo a la cantidad de muestra en el instrumento de medición.



**Figura 67.-** Espectros de reflectancia de catalizadores de ZnSe.

Las energías de banda prohibida se determinaron mediante la función de Kubelka-Munk (ecuación 17 y 18). En la figura 66 se muestran los valores de las  $E_g$  de las muestras de ZnSe. En ella se puede apreciar que no existen modificaciones ópticas

en el material ya que los valores tanto a 240 y 160°C, caen con lo reportado en la literatura del valor eV del ZnSe puro que es 2.7 eV [113].



**Figura 68.**- Ancho de banda de catalizadores de ZnSe.

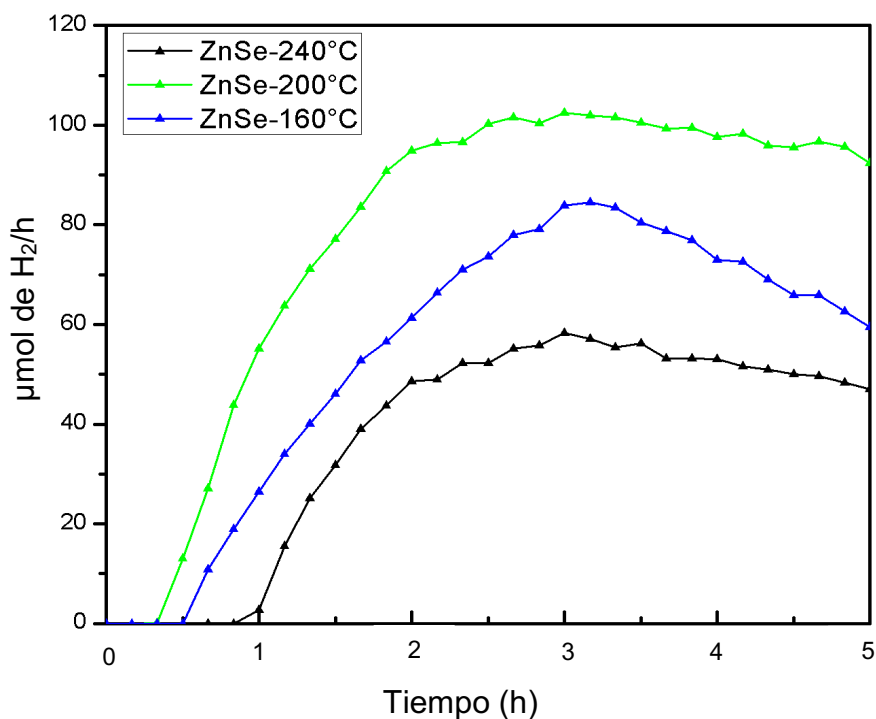
#### 4.6.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).

Los resultados de FRX indican que la composición elemental de las muestras de ZnSe varía según la temperatura de síntesis. La muestra sintetizada a 240°C tiene una composición de masa de 33.1% de Zn y 41.4% de Se. La muestra sintetizada a 200°C tiene una composición de masa de 41.4% de Zn y 57.9% de Se. Y la muestra sintetizada a 160°C tiene una composición de masa de 42.8% de Zn y 31.8% de Se. Estos resultados sugieren que la temperatura de síntesis influye significativamente en la composición elemental de las muestras de ZnSe. Según lo reportado por L. B. Okhlopko et al. la variación de la composición elemental de ZnSe puede estar relacionada con la tasa de crecimiento del cristal y la difusión de los átomos en la red cristalina[162]. Además, según M. T. Al-Qahtani et al. las propiedades ópticas y electrónicas del ZnSe también están influenciadas por la concentración de Zn y Se en la muestra [171].

#### 4.6.6. Evaluación fotocatalítica.

Los resultados de la evaluación fotocatalítica para la producción de  $H_2$  de las nanopartículas de ZnSe sintetizadas a diferentes temperaturas se muestran en la figura 69. El calcogenuro de ZnSe a pesar de las capacidades superiores de absorción de luz visible se evaluó bajo luz UV. El análisis de los resultados deja ver que no existe una relación de producción de  $H_2$  a mayor o menor temperatura, sino que la muestra a  $200^\circ C$  (temperatura intermedia) tuvo mejores rendimientos con una producción de  $96 \mu mol$  de  $H_2/h$ , estabilizando la producción a las 3 horas.

A la muestra ZnSe- $200^\circ C$  se le puede atribuir mejor actividad sobre las otras temperaturas, ya que a pesar que los DRX no mostraron mayor cristalinidad, si se obtuvo el material de forma eficiente de manera pura. En el estudio Raman se observaron picos en las bandas respectivas del ZnSe a  $204$  y  $255 \text{ cm}^{-1}$  con vibraciones bien definidas.



**Figura 69.-** Evaluación fotocatalítica de ZnSe.

La composición química mostró que fue una muestra con alta pureza y un valor levemente inferior a su ancho de banda, según con lo reportado con la literatura



[155]. La producción de  $H_2$  obtenido con ZnSe comparado con el ZnO puro es muy superior y comparado con el ZnO impregnado con metales de transición está a la par.

# **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSIONES**

En este capítulo se describen las conclusiones del trabajo de investigación.

## 5.1 Conclusiones generales.

- Se sintetizaron nanopartículas de ZnO y ZnSe por el método hidrotermal con propiedades y tamaños de cristal distintos. Se encontró que el envejecimiento de las nanopartículas de ZnO a 24 hrs forma aglomeraciones en su morfología por la disminución de energía superficial coloidal.
- Los resultados del DRX y RAMAN confirmaron la presencia de ZnO y ZnSe en forma pura. Los resultados de MEB mostraron morfologías irregulares de nanogranos y nanoláminas, respectivamente.
- Se lograron heterouniones e impregnación de Ni y Cu sobre nanopartículas de ZnO en porcentajes de 0.5, 1 y 3 % de peso nominal.
- Se evaluó la actividad fotocatalítica en un fotoreactor continuo, en donde se utilizó etanol como agente de sacrificio. Los resultados en la evaluación fotocatalítica mostraron que las heterouniones de óxidos metálicos y depósitos de Ni y Cu mejoraron significativamente la producción de H<sub>2</sub> en comparación con el ZnO puro más no modificaron sus propiedades físicas ni ópticas.
- La muestra con mayor producción fotocatalítica es Cu a 1% con una generación de 280 μmol de H<sub>2</sub>/h en un tiempo de 4 horas. Se encontró que la cantidad de impregnación de este metal para mejorar las propiedades fotocatalíticas en la producción de H<sub>2</sub> es en el orden de 1% > 3% > 0.5%.
- Se encontró que el ZnSe puro, sintetizado a 200°C por el método hidrotermal presenta rendimientos altos en la producción fotocatalítica de 96 μmol de H<sub>2</sub>/h en un tiempo de 3 horas.

## TRABAJOS A FUTUROS

- Analizar más a fondo el efecto del Cu en el ZnO
- Evaluar los catalizadores sintetizados usando otro agente de sacrificio.
- Evaluar diferentes morfologías del ZnO en la producción fotocatalítica de hidrógeno.

## REFERENCIAS.

- [1] K. S. Alcántara, “Un poco de todo sobre el Hidrógeno.”
- [2] X. Ricón Ruiz and R. Grau Mur, “Estudio sobre la aplicación de Hidrógeno como combustible alternativo a bordo de buques Proyecto Final de Carrera.”
- [3] A. Castedo Rodríguez, “Producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> con microrreactores y cristales fotónicos.”
- [4] G. D. Berry and S. M. Aceves, “La economía del Hidrógeno como solución al problema de la estabilización del clima mundial\*,” 2006.
- [5] A. Castedo Rodríguez, “Producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> con microrreactores y cristales fotónicos.”
- [6] E. Latinoamericana, “Atlas del carbón cómo estamos calentando el planeta.”
- [7] imone R. Alin USA| Peter AnthoniUSA| Nicholas R. BatesBermuda, “Global Carbon Budget 2021.”
- [8] M. candidata doctora por and G. Díaz Cordero, “Ciencia y Sociedad Volumen Xxxvii, Número 2 Abril-Junio 2012 El Cambio Climático,” 2012.
- [9] “Programa Sectorial de Energía 2020-2024.”
- [10] I. Energy Agency, “Statistics report Key World Energy Statistics 2020,” 2020.
- [11] A. D. Acosta, “La crisis energética y las energías alternativas.”
- [12] A. D. Acosta, “La crisis energética y las energías alternativas.”
- [13] M. F. Ramos, “Hidrógeno Aplicación En motores de combustión interna.”
- [14] D. Manuel Felipe Rosa, “El Hidrógeno como Vector Energético: Elementos y Usos.”
- [15] J. Ramón, M. Teresa, A. Gotzon, G. J. Guilera, A. Tarancón, and M. Torrell, “35 Hidrógeno Vector energético de una economía descarbonizada.”
- [16] J. Ramón, M. Teresa, A. Gotzon, G. J. Guilera, A. Tarancón, and M. Torrell, “35 Hidrógeno Vector energético de una economía descarbonizada.”
- [17] Jordi Llorca, *El hidrógeno y nuestro futuro energético*. 2010.
- [18] “El químico esceptico Robert Boyle”.
- [19] J. R. Ares, F. Leardini, C. Sánchez, J. F. Fernández, and I. J. Ferrer, “El Hidrógeno como Vector Energético: Mucho hecho pero casi todo por hacer.”
- [20] Dave Jones; Aditya Lolla; Alison Candlin; Bryony Worthington; Charles Moore; Hannah Broadbent; Harry Benham; Muyi Yang; Phil MacDonald, “Global Electricity Review 2022,” pp. 03-'3, 2022.
- [21] P. Maio, J. González, C. Andrés, and L. Hincio, “Hidrógeno.”
- [22] “Hidrógeno en América Latina de las oportunidades a corto plazo al despliegue a gran escala.”
- [23] U. Rey and J. Carlos, “Producción catalítica de Hidrógeno mediante reformado con vapor de compuestos oxigenados memoria,” 2017.
- [24] K. S. Alcántara, “Un poco de todo sobre el Hidrógeno.”
- [25] G. D. Berry and S. M. Aceves, “La Economía del Hidrógeno como solución al problema de la estabilización del clima mundial\*,” 2006.
- [26] Pía Homm Jara, “Producción de Hidrógeno por fotoelectrólisis del agua utilizando un fotocatalizador basado en membranas de alúmina porosa”.
- [27] D. C. Guzowski, “Oportunidad para la diversificación de la matriz energética.”

- [28] P. de Hidrógeno, P. Reformado, C. De, G. Mattalia, M. J. Sacco, and D. Elizabeth, “Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Villa María Proyecto final de grado de Ingeniería Química,” 2020.
- [29] B. A. Ortega, “Facultad de Ciencia y Tecnología Departamento de Ingeniería Química Reformado con Vapor de Bio-Oil: Condiciones para el Proceso en Dos Etapas y Modelo Cinético Tesis Doctoral,” 2016.
- [30] G. E. Díez, “Producción de Bio-Hidrógeno Mediante Gasificación Catalítica de Biomasa con Captura Integrada De CO<sub>2</sub>” 2017.
- [31] Enrique J. Martínez de la Oss, “Generación de Hidrógeno a Partir de Biomasa Mediante Gasificación en Aguasupercrítica”.
- [32] María Consuelo Hernández Soto, “Gasificación Catalítica de Biomasa para la Producción Sostenible de Hidrógeno,” Valencia.
- [33] Jeremy Rifkin, “La Economía Del Hidrógeno.,” *Barcelona, Paidós.* , 2002.
- [34] García de la Cruz Diana, “Síntesis de Materiales Base Bismuto y Plomo Utilizados como Cocalizadores para la Producción de Hidrógeno Vía Fotocatálisis,” 2016.
- [35] C. Xia, C. Xue, W. Bian, Y. Wei, and J. Zhang, “Morphology controlling strategy of ZnS/CeO<sub>2</sub> catalysts to enhance the photocatalytic performance for hydrogen production,” *JCIS Open*, vol. 4, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jciso.2021.100030.
- [36] K. Feng, W. Xue, X. Hu, J. Fan, and E. Liu, “Z-scheme CdSe/ZnSe heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 622, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126633.
- [37] César Germán Lizarazo-Salcedo, E. Emir González-Jiménez, C. Yohana Arias-Portela, J. Guarguati-Ariza, and C. Germán Lizarazo-Salcedo, “Nanomateriales: Un acercamiento a lo básico nanomaterials: being closer to basics,” 2018.
- [38] Doroteo Mendoza López, “Nanomateriales: Nuevas Propiedades a Menores Dimensionesl,” 2003.
- [39] Á. Camacho “Nanomateriales,” 2015.
- [40] P. Sharma, M. R. Hasan, N. K. Mehto, Deepak, A. Bishoyi, and J. Narang, “92 years of zinc oxide: has been studied by the scientific community since the 1930s- An overview,” *Sensors International*, vol. 3. KeAi Communications Co., Jan. 01, 2022. doi: 10.1016/j.sintl.2022.100182.
- [41] S. Y. Caracterización De and D. D. Carmen Reza San German México, “Instituto Politecnico Nacional Escuela Superior de Ingenieria Química e Industrias Extractivas,” 2014.
- [42] E. Mosquera, N. Carvajal, M. Morel, and C. Marín, “Fabrication of ZnSe nanoparticles: Structural, optical and Raman Studies,” *J Lumin*, vol. 192, pp. 814–817, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.08.017.
- [43] J. P. Borah, J. Barman, and K. C. Sarma, “Structural and optical properties of ZnS nanoparticles,” *Chalcogenide Letters*, vol. 5, no. 9, pp. 201–208, 2008, doi: 10.1166/jnn.2021.19114.
- [44] J. Luis and Z. Rubio, “Los Nombres de los Minerales.”

- [45] D. Patricia Santiago Jacinto, D. Elizabeth Chavira Martínez, and D. América Rosalba Vázquez Olmos, “Tesis: Síntesis Hidrotermal y Caracterización Estructural de Sistemas Unidimensionales Basados En ZnO.”
- [46] K. Bai, J. Hao, Y. Yang, and A. Qian, “The effect of hydrothermal temperature on the properties of SBA-15 materials,” *Heliyon*, vol. 6, no. 8, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04436.
- [47] J. Cabrera, A. López, R. Vilchez, H. Alarcón, and J. Rodríguez, “Nanoestructuras Mesoporosas 1d De Tio Obtenidas 2 Por El Método Hidrotermal 1, 2 1 1 1.”
- [48] R. Ghosh, S. Kundu, R. Majumder, and M. P. Chowdhury, “Hydrothermal synthesis and characterization of multifunctional ZnO nanomaterials,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2018, pp. 77–81. doi: 10.1016/j.matpr.2019.04.217.
- [49] T. Debnath, A. Bandyopadhyay, T. Chakraborty, S. Das, and S. Sutradhar, “Influence of different Cr concentrations on the structural and ferromagnetic properties of ZnO nanomaterials prepared by the hydrothermal synthesis route,” *Mater Res Bull*, vol. 118, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2019.05.005.
- [50] K. Zheng *et al.*, “Controllable synthesis of honeycomb-structured ZnO nanomaterials for photocatalytic degradation of methylene blue,” *Mater Lett*, vol. 253, pp. 30–33, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.06.017.
- [51] S. Nundy, T. yil Eom, K. Y. Song, J. S. Park, and H. J. Lee, “Hydrothermal synthesis of mesoporous ZnO microspheres as NO<sub>x</sub> gas sensor materials — Calcination effects on microstructure and sensing performance,” *Ceram Int*, vol. 46, no. 11, pp. 19354–19364, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.278.
- [52] Q. Z. Zeng *et al.*, “Synthesis, field emission and optical properties of ZnSe nanobelts, nanorods and nanocones by hydrothermal method,” *Mater Sci Semicond Process*, vol. 31, pp. 189–194, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.11.033.
- [53] M. F. Ehsan *et al.*, “One-pot facile synthesis of the ZnO/ZnSe heterostructures for efficient photocatalytic degradation of azo dye,” *Appl Surf Sci*, vol. 459, pp. 194–200, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.07.162.
- [54] S. M. Saini and K. S. Ojha, “Optical and vibrational properties of Ni doped ZnSe nanospheres,” *Optik (Stuttg)*, vol. 232, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.166570.
- [55] D. Ramírez-Ortega, D. Guerrero-Araque, P. Acevedo-Peña, E. Reguera, H. A. Calderon, and R. Zanella, “Enhancing the photocatalytic hydrogen production of the ZnO–TiO<sub>2</sub> heterojunction by supporting nanoscale Au islands,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 69, pp. 34333–34343, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.019.
- [56] A. B. Patil, B. D. Jadhav, and P. Bhoir, “Optical band gap modification of Ce/ZnO for visible light photocatalytic H<sub>2</sub> production from aqueous methanol solution,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 121, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111503.
- [57] F. Dai, R. Zhao, X. Huai, J. Han, L. Wang, and S. Feng, “Magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ZnSe hollow nanospheres for photocatalytic hydrogen production application,” *Compos B Eng*, vol. 173, Sep. 2019,

doi: 10.1016/j.compositesb.2019.05.102.

- [58] A. Sanchez-Martinez, J. P. Ortiz-Beas, A. M. Huerta-Flores, E. R. López-Mena, J. Pérez-Álvarez, and O. Ceballos-Sanchez, “ZnSe nanoparticles prepared by coprecipitation method for photocatalytic applications,” *Mater Lett*, vol. 282, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2020.128702.
- [59] N. Zheng, X. He, W. Guo, and Z. Hu, “Enhancement of mass transfer efficiency and photoelectrochemical activity for TiO<sub>2</sub> nanorod arrays by decorating Ni<sup>3+</sup>-states functional NiO water oxidation cocatalyst,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 32, no. 6, pp. 1993–1997, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ccllet.2020.10.039.
- [60] S. Yousaf *et al.*, “Solar light irradiated photocatalytic activity of ZnO-NiO/rGO nanocatalyst,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 12, pp. 999–1009, 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.03.012.
- [61] P. Ravi, V. Navakoteswara Rao, M. v. Shankar, and M. Sathish, “CuO/NiO core-shell nanoparticles decorated anatase TiO<sub>2</sub> nanospheres for enhanced photocatalytic hydrogen production,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 13, pp. 7517–7529, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.020.
- [62] M. Haddad, A. Belhadi, L. Boudjellal, and M. Trari, “Photocatalytic hydrogen production on the hetero-junction CuO/ZnO,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 75, pp. 37556–37563, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.053.
- [63] W. Hu *et al.*, “Enhanced photocatalytic properties of CuO–ZnO nanocomposites by decoration with Ag nanoparticles,” *Ceram Int*, vol. 46, no. 15, pp. 24753–24757, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.06.235.
- [64] Z. Wang, J. Fan, B. Cheng, J. Yu, and J. Xu, “Nickel-based cocatalysts for photocatalysis: Hydrogen evolution, overall water splitting and CO<sub>2</sub> reduction,” *Materials Today Physics*, vol. 15. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.mtphys.2020.100279.
- [65] Z. Wang, J. Fan, B. Cheng, J. Yu, and J. Xu, “Nickel-based cocatalysts for photocatalysis: Hydrogen evolution, overall water splitting and CO<sub>2</sub> reduction,” *Materials Today Physics*, vol. 15. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.mtphys.2020.100279.
- [66] Y. Xiao, X. L. Wang, H. Yu, Y. Yang, and X. ting Dong, “MOF-5 derived C-doped ZnO decorated with Cu cocatalyst for enhancing visible-light driven photocatalytic hydrogen evolution,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 149, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109793.
- [67] U. Rey and J. Carlos, “Producción De H<sub>2</sub> Mediante Descomposición Fotocatalítica de Agua Con Pt/TiO<sub>2</sub>,” 2010.
- [68] C. R. López, E. P. Melián, J. A. Ortega Méndez, D. E. Santiago, J. M. Doña Rodríguez, and O. González Díaz, “Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H<sub>2</sub> production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 312, pp. 45–54, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.07.005.
- [69] W. T. Chen, Y. Dong, P. Yadav, R. D. Aughterson, D. Sun-Waterhouse, and G. I. N. Waterhouse, “Effect of alcohol sacrificial agent on the performance of Cu/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for UV-driven hydrogen production,” *Appl Catal A Gen*, vol. 602, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117703.



- [70] P. Diana *et al.*, “Universidad Autónoma De Nuevo León Facultad De Ingeniería Civil Síntesis De Materiales Base Bismuto Y Plomo Utilizados Como Cocatalizadores para la Producción de Hidrógeno Vía Fotocatálisis,” 2016.
- [71] Santiago Salazar, “Síntesis y Caracterización de Catalizadores Nano-Estructurados De Ni/ ZnO para la Reformación Catalítica de Biogás,” 2021.
- [72] Rios Valdovinos, “Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas de Carburos Metálicos Níquel-Zinc,” 2006.
- [73] M. B. Fernández, P. Rodríguez, and M. Cantarell, “Fotocatálisis y Su Capacidad Descontaminante. Aplicación en Gran Vía’ Trabajo Fin de Grado.”
- [74] M. Faraldos Izquierdo, “Fotocatálisis: Nanomateriales para Combatir la Contaminación y Obtener Energía.”
- [75] E. Académico, P. De, and I. Ambiental, “Para optar el Título Profesional de Ingeniera Ambiental Facultad De Ingeniería,” 2021.
- [76] Espinoza Tapia Julio César, “Producción Fotocatalítica de Hidrógeno Empleando Nanomateriales De TiO<sub>2</sub>, ZnO y CuO Soportados en SBA-15,” 2017.
- [77] F. J. Escudero, “Conductores Aislantes y Semiconductores.”
- [78] J. Rodríguez, R. Candal, J. Solis, and W. Estrada, “El Fotocatalizador: Síntesis, Propiedades y Limitaciones,” 2005.
- [79] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, and I. Kammakakam, “Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges,” *Materials Advances*, vol. 2, no. 6. Royal Society of Chemistry, pp. 1821–1871, Mar. 21, 2021. doi: 10.1039/d0ma00807a.
- [80] A. Alagarasi, “Introduction To Nanomaterials,” 2013.
- [81] Z. L. Shaw *et al.*, “Antipathogenic Properties And Applications Of Low-Dimensional Materials,” *Nature Communications*, vol. 12, no. 1. Nature Research, Dec. 01, 2021. doi: 10.1038/s41467-021-23278-7.
- [82] I. B. Mora, “Síntesis Y Caracterización De Nanomateriales 0D, 1D y 2D,” 2013.
- [83] G. Zambrano, “Effect of nanostructure on the thermal and magnetic properties of 2D and 0D type nanomaterials,” *Rev Acad Colomb Cienc Exactas Fis Nat*, vol. 44, no. 170, pp. 153–168, Mar. 2020, doi: 10.18257/raccefyn.916.
- [84] R. Tena Zaera, *El Óxido De Zinc : Crecimiento Cristalino Mediante Transporte En Fase Gaseosa Y Caracterización De Propiedades Físicas*. Universitat de València, Servei de Publicacions, 2005.
- [85] M. M. Ambrocio, A. E. Morales, and H. H. Cocoltzi, “Benemérita Universidad Autónoma de Puebla Facultad de Ingeniería Química Estudio de la Actividad Fotocatalítica de Au/ZnO Nanoestructurado Bajo Irradiación Visible,” 2017.
- [86] P. José *et al.*, “Instituto Politécnico Nacional Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O mediante ZnSe modificado empleando luz visible Instituto Politécnico Nacional.”
- [87] H. Gabriel and C. Lora, “Estudio De Las Propiedades Ópticas y Estructurales en Películas Delgadas de ZnSe,” 2013.
- [88] A. Productividad and Agroproductividad, “Aceptado: febrero,” 2018.
- [89] Y. X. Gan, A. H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, and M. Li, “Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2020. Hindawi Limited, 2020. doi: 10.1155/2020/8917013.

- [90] R. Li and C. Li, "Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts," in *Advances in Catalysis*, Academic Press Inc., 2017, pp. 1–57. doi: 10.1016/bs.acat.2017.09.001.
- [91] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, "Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 22. Royal Society of Chemistry, pp. 7787–7812, Nov. 21, 2014. doi: 10.1039/c3cs60425j.
- [92] U. Rey and J. Carlos, "Producción De H<sub>2</sub> Mediante Descomposición Fotocatalítica De Agua Con Pt/TiO<sub>2</sub>," 2009.
- [93] A. Felipe López Vásquez Jorge Eduardo Cabezas Silva, A. Felipe López Vásquez, and J. Eduardo Cabezas Silva, "Comparative study of the use of different agents of sacrifice for the production of hydrogen by heterogeneous photocatalysis using the mineral black sand as a semiconductor," vol. 15, no. 1, pp. 2619–6581, doi: 10.18041/avances.v15i1.
- [94] M. G. Yañez-Cruz, "Generación de Hidrógeno mediante ruptura fotocatalítica del agua: estrategias para mejorar su producción y uso del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoestructurado," in *Proceedings Ciencias Multidisciplinarias*, ECORFAN, 2020, pp. 56–72. doi: 10.35429/p.2020.4.56.72.
- [95] J.A. Gonzalez-Calderon, "Nanomateriales: Su crecimiento, caracterización estructural y tendencias.," 2015.
- [96] S. Y. Caracterización De and D. D. Carmen Reza San German México, "Instituto Politecnico Nacional Escuela Superior de Ingenieria Química e Industrias Extractivas," 2014.
- [97] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, no. 4. Taylor and Francis Ltd., pp. 289–299, Oct. 02, 2015. doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [98] P. el Obtener Título De, "Facultad de Ciencias de la Electrónica Ingeniería Mecatrónica Aarón Armando Ramírez Daza de la Torre."
- [99] J. Otero, "Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones," 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.5015.5362.
- [100] J. Alexandra Rincón Chacón *et al.*, "Design of a Sweep Electronic Microscopy Simulator for the Development of Meaningful Learning in Nanotechnology."
- [101] S. Metálicas En, S. de Esterilización, J. Wilson, and C. Mamani, "'Estudio de la Microscopía Electrónica De Barrido para el mantenimiento predictivo."
- [102] Pérez Valdívieso, "Síntesis de Nanopartículas de Plata y Estudio de la Estabilidad Temporal de Sus Propiedades Ópticas," 2015.
- [103] B. P. Domínguez Capitaine, H. H. Cerecedo Núñez, P. Padilla Sosa, and J. I. García Ramírez, "La interacción de la luz con moléculas," *Revista Digital Universitaria*, vol. 21, no. 5, Sep. 2020, doi: 10.22201/cuaieed.16076079e.2020.21.5.1.
- [104] P. María and C. Valentinuzzi, "Análisis por XRF: Implementación de Guías de Haces en TXRF Analisis Por Fluorescencia de Rayos X: Implementacion de Guias de Haces en Reflexion Total," 2008.
- [105] de La Cruz Echaccaya, "Fluorescencia de rayos X y su aplicación en la determinación de elementos químicos en determinadas muestras," 2018.

- [106] C. Heterogénea and D. A. Ma Cristina Abello Ing Laura Ma Cornaglia Miguel Laborde Dra Teresita F Garetto, “Universidad Nacional del Litoral Facultad de Ingeniería Química.”
- [107] A. A. Borrego, “Departamento de Química y Ciencias de los Materiales «Profesor José Carlos Vélchez Martín» Estudio Analítico de Especies Metálicas, Biomoléculas y Metalobiomoléculas en Alimentos como Marcadores de Calidad y Autenticidad,” 2008.
- [108] S. J. by Yuhuan Bs, “School of Medicine Dissertation Mass Spectrometry Analysis of Protein/Peptide,” 2005.
- [109] U. Godavarti, V. D. Mote, and M. Dasari, “Precipitated nickel doped ZnO nanoparticles with enhanced low temperature ethanol sensing properties,” *Modern Electronic Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 179–185, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.moem.2017.10.006.
- [110] I. De Investigación E Innovación En *et al.*, “Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas ‘Síntesis y Caracterización de Catalizadores Nano-Estructurados de Ni/ Zn para la Reformación Catalítica de Biogás.’”
- [111] A. A. Zelaya, I. A. Carbajal-Ramos, A. Condó, F. Gennari, and S. Bengió, “Caracterización de Nanopartículas Metálicas Sobre Óxidos Mixtos de Ce-Zr Por Xps, Tpr Y Tem Characterization Of Metallic Nanoparticles Over Ce-Zr Mixed Oxides By Xps, Tpr And Tem.”
- [112] Rios Valdovinos Edna Iris, “Instituto Politecnico Nacional Escuela Superior de Ingenieria Quimica e Industrias Extractivas - Síntesis, Caracterizacion y Propiedades Cataliticas de Carburos Metalicos Niquel-Zinc,” 2006.
- [113] P. José *et al.*, “Instituto Politécnico Nacional Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O mediante ZnSe modificado empleando luz visible Instituto Politécnico Nacional.”
- [114] Jiménez Cerda Maricruz, “Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas ‘Síntesis y Caracterización de ZnO para Aplicaciones Fotocatalíticas,’” 2022.
- [115] L. Bai *et al.*, “Enhanced superhydrophobicity of electrospun carbon nanofiber membranes by hydrothermal growth of ZnO nanorods for oil–water separation,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 16, no. 3, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.arabjc.2022.104523.
- [116] M. Lal, P. Sharma, L. Singh, and C. RAM, “Photocatalytic degradation of hazardous Rhodamine B dye using sol-gel mediated ultrasonic hydrothermal synthesized of ZnO nanoparticles,” *Results in Engineering*, vol. 17, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.rineng.2023.100890.
- [117] Elizabeth Herrera, “Estudio de la influencia del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de nanopartículas de Óxido de Zinc por el Método de Precipitación Controlada.”
- [118] S. M. Walker, *Secrets of a Civil War submarine: solving the mysteries of the H.L. Hunley*. Carolrhoda Books, 2005.
- [119] V. M. Sofianos *et al.*, “Diverse morphologies of Zinc Oxide nanoparticles and their electrocatalytic performance in hydrogen production,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 56, pp. 162–170, May 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.07.051.
- [120] S. Mestre *et al.*, “Cerámica y Vidrio Utilización de la teoría de Kubelka-Munk para optimizar el reciclado de residuos crudos de gres porcelánico.”

- [121] D. S. Ahmed *et al.*, “Recent study of PF/ZnO nanocomposites: Synthesis, characterization and optical properties,” *Mater Sci Energy Technol*, vol. 6, pp. 29–34, 2023, doi: 10.1016/j.mset.2022.11.004.
- [122] D. Antraceno, P. EL Obtener Grado De, and P. M. en C Blanca Lorena Martínez Vargas, “Síntesis y Caracterización de Materiales Compuestos ZnO/MnO Para La Fotodegradación,” 2016.
- [123] H. Gómez-Bernal and L. Cedeño-Caero, “Efecto de la Temperatura en el Proceso de Oxidación y Extracción de Compuestos Dibenzotiofenicos del Diesel Temperature Effect On Oxidation-Extraction Process Of Dibenzothiophenic Compounds From Diesel Fuel,” 2006.
- [124] M. Saeed *et al.*, “Synthesis of p-n NiO-ZnO heterojunction for photodegradation of crystal violet dye,” *Alexandria Engineering Journal*, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.aej.2022.09.048.
- [125] R. Kumar Mandal, A. Sayed Mondal, S. Ghosh, A. Halder, and T. Pal Majumder, “Synthesis, characterisation and optical studies of CdO-NiO NCs for comparative dye degradation study between two hazardous dyes Congo red and Rose bengal,” *Results Chem*, p. 100810, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.rechem.2023.100810.
- [126] Z. Chen *et al.*, “ZnO/NiO heterostructures with enhanced photocatalytic activity obtained by ultrasonic spraying of a NiO shell onto ZnO nanorods,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 648, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.129366.
- [127] R. A. Masud *et al.*, “Preparation of novel chitosan/poly (ethylene glycol)/ZnO bionanocomposite for wound healing application: Effect of gentamicin loading,” *Materialia (Oxf)*, vol. 12, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.mtla.2020.100785.
- [128] A. Kornushchenko, Y. Kosminska, S. Stas, G. Wilde, and V. Perekrestov, “Structural, Morphological and Sensor Properties of the Fractal-Percolation Nanosystem ZnO/NiO,” *J Electron Mater*, vol. 50, no. 4, pp. 2268–2276, Apr. 2021, doi: 10.1007/s11664-021-08749-3.
- [129] D. Y. Özcelik, B. Ebin, S. Stopic, S. Gürmen, and B. Friedrich, “Mixed oxides NiO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized in a single step via ultrasonic spray pyrolysis (USP) method,” *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 1, Jan. 2022, doi: 10.3390/met12010073.
- [130] L. Wang, Z. Su, and J. Yuan, “The Influence of Materials, Heterostructure, and Orientation for Nanohybrids on Photocatalytic Activity,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 14, 2019, doi: 10.1186/s11671-019-2851-z.
- [131] J. Fang and Y. Xuan, “Investigation of optical absorption and photothermal conversion characteristics of binary CuO/ZnO nanofluids,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 88, pp. 56023–56033, 2017, doi: 10.1039/c7ra12022b.
- [132] W. Fang, L. Yu, and L. Xu, “Preparation, characterization and photocatalytic performance of hetero-structured CuO-ZnO loaded composite nanofiber membranes.”
- [133] S. S. G. Dev *et al.*, “Raman spectroscopic study of ZnO/NiO nanocomposites based on spatial correlation model,” *RSC Adv*, vol. 9, no. 46, pp. 26956–26960, 2019, doi: 10.1039/c9ra04555d.

- [134] P. Saharan, G. R. Chaudhary, S. Lata, S. K. Mehta, and S. Mor, "Ultra fast and effective treatment of dyes from water with the synergistic effect of Ni doped ZnO nanoparticles and ultrasonication," *Ultrason Sonochem*, vol. 22, pp. 317–325, 2015, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.07.004.
- [135] R. F. Zhuo *et al.*, "Morphology-controlled synthesis, growth mechanism, optical and microwave absorption properties of ZnO nanocombs," *J Phys D Appl Phys*, vol. 41, no. 18, Sep. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/18/185405.
- [136] D. A. Garzón-Ramos, D. A. Guzmán-Embús, C. Serna-Plata, D. C. Galvez-Coy, and C. Vargas-Hernández, "Revista Colombiana de Materiales N. 5 pp. 250-256 Edición Especial Artículos Cortos Estudio de las Propiedades Estructurales, Vibracionales y Eléctricas de la Matriz Compleja Pva + Microvaras De ZnO."
- [137] J. Khan *et al.*, "Zno/NiO coated multi-walled carbon nanotubes for textile dyes degradation," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 11, no. 6, pp. 880–896, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.12.020.
- [138] R. M. Obodo, A. Ahmad, G. H. Jain, I. Ahmad, M. Maaza, and F. I. Ezema, "8.0 MeV copper ion (Cu<sup>++</sup>) irradiation-induced effects on structural, electrical, optical and electrochemical properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NiO-ZnO/GO nanowires," *Mater Sci Energy Technol*, vol. 3, pp. 193–200, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.mset.2019.10.006.
- [139] U. S. Udayachandran Thampy, A. Mahesh, K. S. Sibi, I. N. Jawahar, and V. Biju, "Enhanced photocatalytic activity of ZnO–NiO nanocomposites synthesized through a facile sonochemical route," *SN Appl Sci*, vol. 1, no. 11, Nov. 2019, doi: 10.1007/s42452-019-1426-z.
- [140] K. Villa Gómez, "Estudio de la producción de Hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea," 2013.
- [141] K. E. Alzahrani, A. Aniazzy, A. M. Alswieleh, R. Wahab, A. M. El-Toni, and H. S. Alghamdi, "Antibacterial activity of trimetal (CuZnFe) oxide nanoparticles," *Int J Nanomedicine*, vol. 13, pp. 77–87, 2018, doi: 10.2147/IJN.S154218.
- [142] A. CH, V. Rao K, and S. Chakra CH, "Synthesis and characterization of ZnO/CuO nanocomposite for humidity sensor application," *Advanced Materials Proceedings*, vol. 1, no. 1, pp. 60–64, Dec. 2021, doi: 10.5185/amp.2016/111.
- [143] J. Fang and Y. Xuan, "Investigation of optical absorption and photothermal conversion characteristics of binary CuO/ZnO nanofluids," *RSC Adv*, vol. 7, no. 88, pp. 56023–56033, 2017, doi: 10.1039/c7ra12022b.
- [144] P. P. Subha and M. K. Jayaraj, "Enhanced room temperature gas sensing properties of low temperature solution processed ZnO/CuO heterojunction," *BMC Chem*, vol. 13, no. 3, 2019, doi: 10.1186/s13065-019-0519-5.
- [145] M. R. Parra and F. Z. Haque, "Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 3, no. 4, pp. 363–369, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.jmrt.2014.07.001.
- [146] U. Shaislamov *et al.*, "Highly stable hierarchical p-CuO/ZnO nanorod/nanobranched photoelectrode for efficient solar energy conversion," *Int*










- J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 4, pp. 2253–2262, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.146.
- [147] A. Benchaabane *et al.*, “Performances of effective medium model in interpreting optical properties of polyvinylcarbazole: ZnSe nanocomposites,” *J Appl Phys*, vol. 115, no. 13, Apr. 2014, doi: 10.1063/1.4870804.
- [148] A. A. M. Sakib, S. M. Masum, J. Hoinkis, R. Islam, and M. A. I. Molla, “Synthesis of CuO/ZnO nanocomposites and their application in photodegradation of toxic textile dye,” *Journal of Composites Science*, vol. 3, no. 3, Sep. 2019, doi: 10.3390/jcs3030091.
- [149] J. F. da Costa-Serra, R. Guil-López, and A. Chica, “Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 13, pp. 6709–6716, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.013.
- [150] R. Ullah *et al.*, “One-Pot Cation-Anion Double Hydrolysis Derived Ni/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Absorbent for Reactive Adsorption Desulfurization,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 55, no. 13, pp. 3751–3758, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.5b04421.
- [151] W. Wang *et al.*, “Strong metal-support interactions between Ni and ZnO particles and their effect on the methanation performance of Ni/ZnO,” *Catal Sci Technol*, vol. 7, no. 19, pp. 4413–4421, 2017, doi: 10.1039/c7cy01119a.
- [152] U. Godavarti, V. D. Mote, and M. Dasari, “Precipitated nickel doped ZnO nanoparticles with enhanced low temperature ethanol sensing properties,” *Modern Electronic Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 179–185, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.moem.2017.10.006.
- [153] T. R. Giraldi, J. P. Swerts, M. A. Vicente, V. R. de Mendonça, E. C. Paris, and C. Ribeiro, “Use of ZnO: Mn particles for degradation of methylene blue by photocatalysis process,” *Ceramica*, vol. 62, no. 364, pp. 345–350, Oct. 2016, doi: 10.1590/0366-69132016623642000.
- [154] B. Simović *et al.*, “Enhanced photocatalytic degradation of RO16 dye using Ag modified ZnO nanopowders prepared by the solvothermal method,” *Processing and Application of Ceramics*, vol. 11, no. 1, pp. 27–38, 2017, doi: 10.2298/PAC1701027S.
- [155] K. Villa Gómez, “ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA,” 2013.
- [156] G. S. Babu, V. Rekha, S. Francis, and N. Lingaiah, “Vapour Phase Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol Over Cu–Cr–Zn Mixed Oxide Catalysts Prepared by Utilizing Gamma Radiation,” *Catal Letters*, vol. 149, no. 10, pp. 2758–2766, Oct. 2019, doi: 10.1007/s10562-019-02815-6.
- [157] J. Qi and X. Hu, “The loss of ZnO as the support for metal catalysts by H<sub>2</sub> reduction,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 7, pp. 3953–3958, Feb. 2020, doi: 10.1039/c9cp06093f.
- [158] A. Modwi *et al.*, “Dependence of the electrical properties of Cu-doped ZnO nanoparticles decorated by Ag atoms,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2020, doi: 10.1515/zpc-19-1473.
- [159] D. Bouras *et al.*, “Photocatalytic degradation of orange II by active layers of Cu-DOPED ZnO deposited on porous ceramic substrates Mechanical properties of thin films View project Expired material applications View project

Abdelhakim Mahdjoub Mourad Zaabat Photocatalytic Degradation of Orange Ii By Active Layers Of Cu-Doped ZnO Deposited on Porous Ceramic Substrates,” 2017.

- [160] H. J. Biswal, P. R. Vundavilli, K. Mondal, N. P. Shetti, and A. Gupta, “ZnO/CuO nanostructures anchored over Ni/Cu tubular films via pulse electrodeposition for photocatalytic and antibacterial applications,” *Mater Sci Energy Technol*, vol. 6, pp. 237–251, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.mset.2023.01.001.
- [161] V. J. Shukla and A. Patel, “Synthesis, optical, and photoluminescence properties of undoped and Cu-doped ZnO thin films by colloidal solution route,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 712, no. 1, pp. 62–75, 2020, doi: 10.1080/15421406.2020.1856505.
- [162] A. J. Ahamed, K. Ramar, and P. Vijaya Kumar, “Synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles by co-precipitation method,” 2016.
- [163] L. Shi, C. Wang, J. Wang, Z. Fang, and H. Xing, “Temperature-Dependent Raman Scattering of ZnSe Nanowires,” *Advances in Materials Physics and Chemistry*, vol. 06, no. 12, pp. 305–317, 2016, doi: 10.4236/ampc.2016.612029.
- [164] D. Nesheva *et al.*, “Raman Scattering from ZnSe Nanolayers,” 2009.
- [165] B. Thi Thu Hien, “Annealing Time-Dependent Structural and Optical Properties of Znse Nanoparticles”, doi: 10.4172/2321-6212.1000236.
- [166] H. Liu, Z. Li, L. Zhang, H. Ruan, and R. Hu, “MOF-Derived ZnSe/N-Doped Carbon Composites for Lithium-Ion Batteries with Enhanced Capacity and Cycling Life,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 14, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-3055-2.
- [167] M. Wang, H. Hao, Z. Xi, H. Gong, and X. Yao, “Hydrothermal preparation and optical absorption of ZnSe nanocrystals,” in *Ferroelectrics*, 2007, pp. 220–224. doi: 10.1080/00150190701512516.
- [168] X. Ren, “Hydrothermal synthesis of ZnSe nanoparticle,” 2016.
- [169] P. Mallikarjana, J. Sivasankar, M. Rigana Begam, N. Madhusudhana Rao, S. Kaleemulla, and J. Subrahmanyam, “Room temperature ferromagnetism in Cr doped ZnSe powders prepared by solid state reaction,” *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 8, no. 4, 2016, doi: 10.21272/jnep.8(4(2)).04077.
- [170] M. Ivashchenko and A. S. Opanasyuk, “Structure and substructure of zinc selenide films Правове регулювання ринку енергетики України View project CdZnTe thick films for application in radiation detectors View project.”
- [171] V. Mehta, D. Shikha, J. Sharma, and R. P. Chauhan, “Temperature effect on properties of chemical induced nanocrystalline ZnSe thin films,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 10, pp. 8801–8808, May 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8897-3.

## ANEXOS.

### Anexo 1

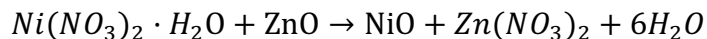
Pictogramas de peligro			
	Sustancias explosivas (EX)		Sustancia inflamable (IN)
	Sustancias comburentes (CB)		Gas bajo presión (GZ)
	Sustancias corrosivas (CR)		Toxicidad aguda categoría 1,2,3 (TO)
	Toxicidad aguda categoría 4 (peligro al inhalar) (DA)		Cancerígeno, mutágeno (MU)
	Dañino para el medio ambiente acuático (EN)		



## Anexo 2

Se impregnó 0.5, 1, 3% de NiO metálico en 100 mg de ZnO, para ello se determinó la cantidad necesaria del precursor  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  como se muestra a continuación:

La ecuación de disociación del NiO a partir del precursor.



- Cálculo estequiométrico para 0.5 % de masa (%mm) de NiO

$$0.0005 \text{ g de NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.69 \text{ g NiO}} \times \frac{290.8 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol NiO}}$$

$$= 0.00194 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$$

- Cálculo estequiométrico para 1 % de masa (%mm) de NiO

$$0.001 \text{ g de NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.69 \text{ g NiO}} \times \frac{290.8 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol NiO}}$$

$$= 0.00388 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$$

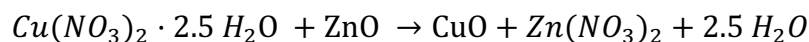
- Cálculo estequiométrico para 3 % de masa (%mm) de NiO

$$0.003 \text{ g de NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.69 \text{ g NiO}} \times \frac{290.8 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol NiO}}$$

$$= 0.01168 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Se impregnó 0.5, 1, 3% de CuO metálico en 100 mg de ZnO, para ello se determinó la cantidad necesaria del precursor  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  como se muestra a continuación:

La ecuación de disociación del CuO a partir del precursor.



- Cálculo estequiométrico para 0.5 % de masa (%mm) de CuO

$$0.0005 \text{ g de CuO} \times \frac{1 \text{ mol CuO}}{79.54 \text{ g CuO}} \times \frac{241.6 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CuO}}$$

$$= 0.00154 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$$

- Cálculo estequiométrico para 1 % de masa (%mm) de CuO

$$0.001 \text{ g de CuO} \times \frac{1 \text{ mol CuO}}{79.54 \text{ g CuO}} \times \frac{241.6 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CuO}}$$

$$= 0.00303 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$$

- Cálculo estequiométrico para 3 % de masa (%mm) de CuO

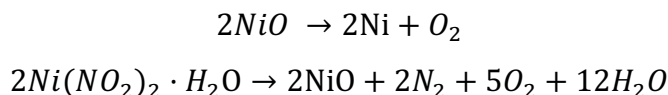
$$0.003 \text{ g de CuO} \times \frac{1 \text{ mol CuO}}{79.54 \text{ g CuO}} \times \frac{241.6 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CuO}}$$

$$= 0.00911 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$$

### Cálculo estequiométrico para precursor de Ni

Se impregnó 0.5, 1, 3% de Ni metálico en los soportes, para ello se determinó la cantidad necesaria del precursor  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  como se muestra a continuación:

La ecuación de disociación del Ni a partir del precursor.



- Cálculo estequiométrico para 0.5 % de masa (%mm) de Ni

$$0.0005 \text{ g de Ni} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{58.71 \text{ g Ni}} \times \frac{2 \text{ mol NiO}}{2 \text{ mol Ni}} \times \frac{74.7094 \text{ g NiO}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7094 \text{ g NiO}}$$
$$\times \frac{2 \text{ mol NiO}}{74.7094 \text{ g NiO}} \times \frac{2 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{2 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.795 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}$$
$$= 0.04954473586468 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$$

- Cálculo estequiométrico para 1 % de masa (%mm) de Ni

$$0.001 \text{ g de Ni} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{58.71 \text{ g Ni}} \times \frac{2 \text{ mol NiO}}{2 \text{ mol Ni}} \times \frac{74.7094 \text{ g NiO}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7094 \text{ g NiO}}$$
$$\times \frac{2 \text{ mol NiO}}{74.7094 \text{ g NiO}} \times \frac{2 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{2 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.795 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}$$
$$= 0.09908947172936 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$$

- Cálculo estequiométrico para 3 % de masa (%mm) de Ni

$$0.003 \text{ g de Ni} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{58.71 \text{ g Ni}} \times \frac{2 \text{ mol NiO}}{2 \text{ mol Ni}} \times \frac{74.7094 \text{ g NiO}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7094 \text{ g NiO}}$$

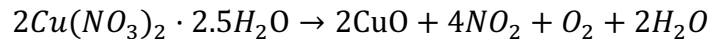
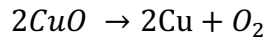
$$\times \frac{2 \text{ mol NiO}}{74.7094 \text{ g NiO}} \times \frac{2 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.795 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$= 0.29726841518808 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Cálculo estequiométrico para precursor de Cu

Se impregnó 0.5, 1, 3 % de Cu metálico en los soportes, para ello se determinó la cantidad necesaria del precursor  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  g como se muestra en seguida:

La ecuación de disociación del Cu a partir del precursor.



- Cálculo estequiométrico para 0.5 % de masa (%mm) de Cu

$$0.0005 \text{ g de Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63.546 \text{ g Cu}} \times \frac{2 \text{ mol CuO}}{2 \text{ mol Cu}} \times \frac{79.5454 \text{ g CuO}}{1 \text{ mol CuO}} \times \frac{1 \text{ mol CuO}}{79.5454 \text{ g CuO}}$$

$$\times \frac{2 \text{ mol NiO}}{79.5454 \text{ g CuO}} \times \frac{2 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}}{2 \text{ mol CuO}} \times \frac{232.594 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}}$$

$$= 0.036602461 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$$

- Cálculo estequiométrico para 1 % de masa (%mm) de Cu

$$\begin{aligned}
 & 0.001 \text{ g de Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63.546 \text{ g Cu}} \times \frac{2 \text{ mol CuO}}{2 \text{ mol Cu}} \times \frac{79.5454 \text{ g CuO}}{1 \text{ mol CuO}} \times \frac{1 \text{ mol CuO}}{79.5454 \text{ g CuO}} \\
 & \times \frac{2 \text{ mol NiO}}{79.5454 \text{ g CuO}} \times \frac{2 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}}{2 \text{ mol CuO}} \times \frac{232.594 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}} \\
 & = 0.073204922 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

- Cálculo estequiométrico para 3 % de masa (%mm) de Cu

$$\begin{aligned}
 & 0.003 \text{ g de Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63.546 \text{ g Cu}} \times \frac{2 \text{ mol CuO}}{2 \text{ mol Cu}} \times \frac{79.5454 \text{ g CuO}}{1 \text{ mol CuO}} \times \frac{1 \text{ mol CuO}}{79.5454 \text{ g CuO}} \\
 & \times \frac{2 \text{ mol NiO}}{79.5454 \text{ g CuO}} \times \frac{2 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}}{2 \text{ mol CuO}} \times \frac{232.594 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}} \\
 & = 0.219614767 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

## Anexo 3

### Energía de banda prohibida de catalizadores

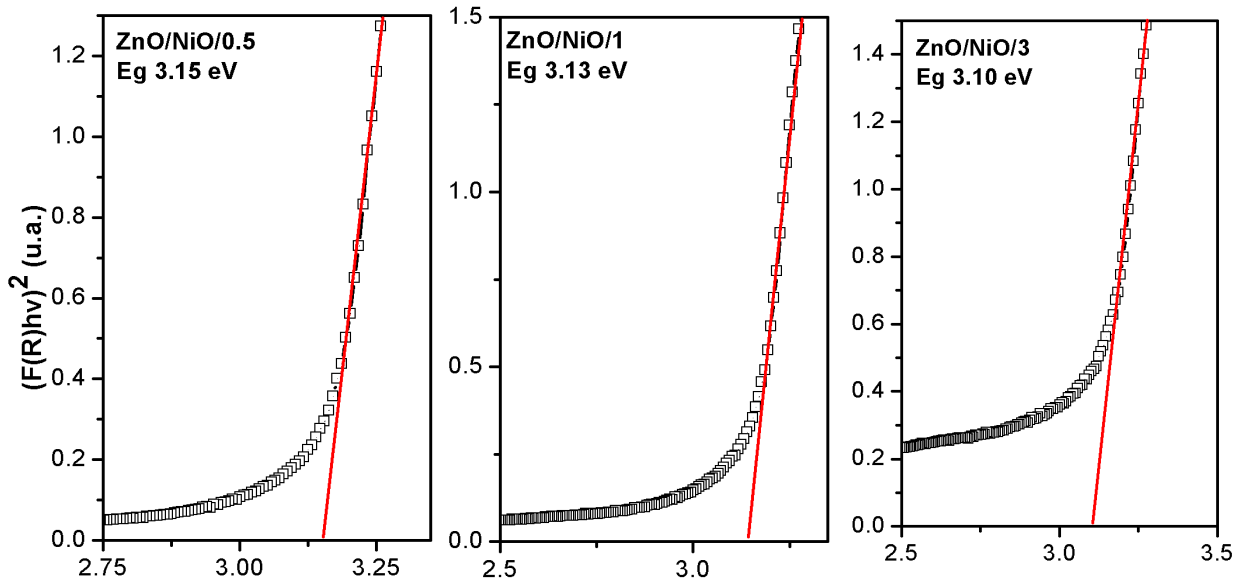


Figura 1 .- Energía de ancho de banda de heterouniones de ZnO/NiO a distintos porcentajes.

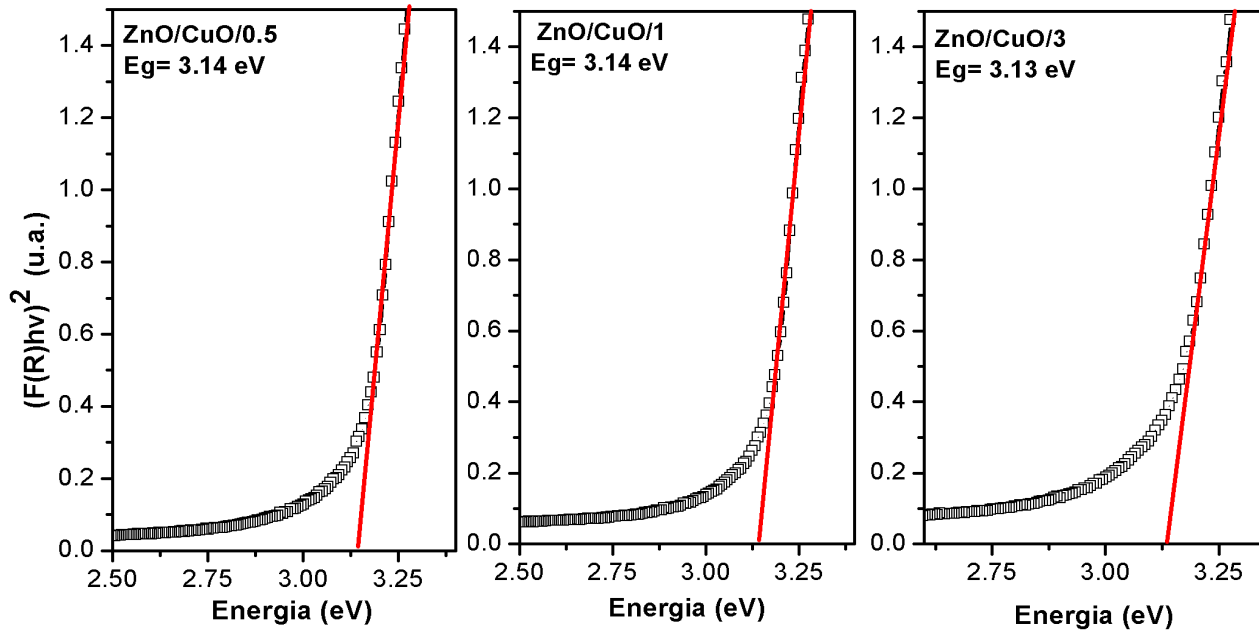


Figura 2 .- Energía de ancho de banda de heterouniones de ZnO/CuO a distintos porcentajes.

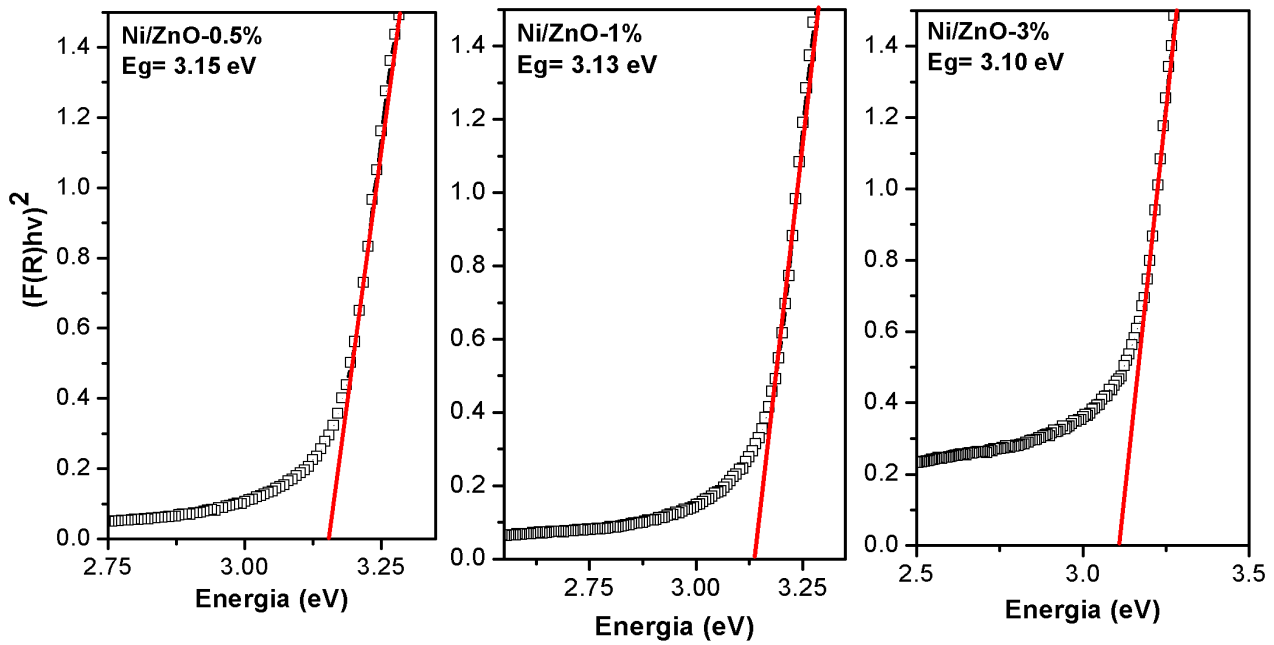


Figura 3 .- Energía de ancho de banda de catalizadores de ZnO/Ni a distintos porcentajes.

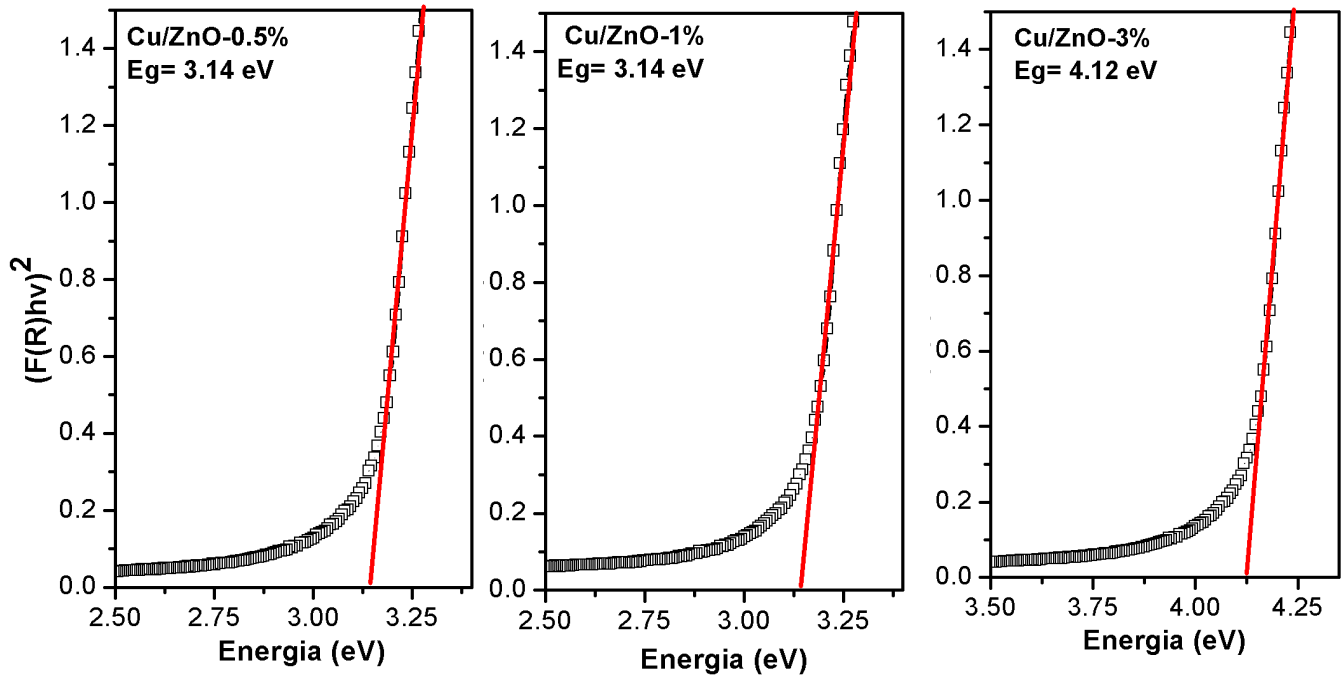


Figura 4 .- Energía de ancho de banda de catalizadores de ZnO/Cu a distintos porcentajes.