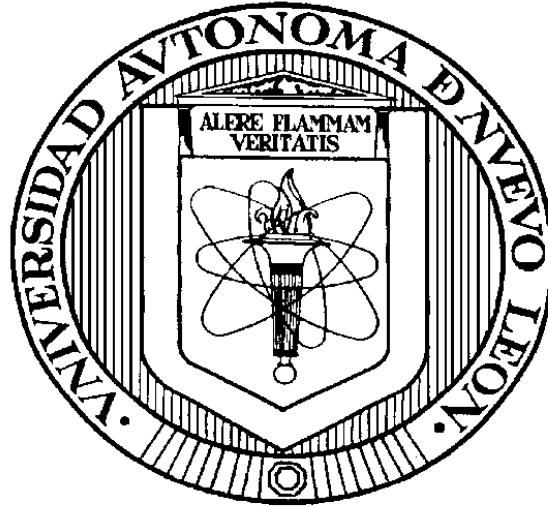


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**TESIS
“EMPLEO DE MATERIALES NO-ÓXIDOS EN POLVOS Y EN PELÍCULAS
PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂ Y COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS”**

**PRESENTA
M.C. SERGIO DAVID LÓPEZ MARTÍNEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

OCTUBRE, 2019

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS
“EMPLEO DE MATERIALES NO-ÓXIDOS EN POLVOS Y EN PELÍCULAS
PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂ Y COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS”**

**PRESENTA
M.C. SERGIO DAVID LÓPEZ MARTÍNEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**DIRECTOR DE TESIS
DR. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ**

OCTUBRE, 2019

**Empleo de materiales no-óxidos en polvos y en películas para la
producción de combustibles alternativos**

Aprobación de la Tesis:

**Dr. Isaías Juárez Ramírez
Director de Tesis**

**Dra. María Elvira Zarazúa Morín
Secretaria**

**Dr. Arquímedes Cruz López
Vocal**

**Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Evaluador Externo 1**

**Dr. Víctor Jesús Gallegos Sánchez
Evaluador Externo 2**

**Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado**



San Nicolás de los Garza, N.L., a 24 de julio del 2019

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL-UANL
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado:


Por este medio, hago de su conocimiento que el **MC. Sergio David López Martínez**, ha culminado satisfactoriamente su trabajo experimental de tesis de doctorado y la escritura de la misma, cuyo título es: **“Empleo de Materiales No-Óxidos en Polvos y en Películas para la Producción de H₂ y Combustibles Alternativos”**. Por lo que, solicito a Usted amablemente su apoyo para que por favor gire las instrucciones necesarias para que el MC. López Martínez pueda continuar con los trámites conducentes y cumplir con los requisitos estipulados en el reglamento de posgrado, para la obtención del grado de Doctor en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental. Asimismo, manifiesto a Usted que se tiene contemplado llevar a cabo la defensa de la tesis el día 24 de septiembre del 2019.

De igual manera, solicito su apoyo para que se considere a los siguientes doctores para que conformen el comité de evaluación de tesis:

- 1.- Dr. Isaías Juárez Ramírez (Presidente y Director de Tesis)
- 2.- Dra. María Elvira Zarazúa Morín (Secretaria)
- 3.- Dr. Arquímedes Cruz López (Vocal)
- 4.- Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega (Evaluador Externo)
- 5.- Dr. Víctor Jesús Gallegos Sánchez (Evaluador Externo)

Sin otro particular por el momento, me despido quedando a sus apreciables órdenes.

ATENTAMENTE,


DR. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ
 DIRECTOR DE TESIS



Av. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 66455
 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.
 Telf.: (81) 14424400 / Fax: (81) 14424443
<http://www.fic.uanl.mx>



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL DE LA UANL

Presente:

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente hago de su conocimiento que he finalizado la revisión de la tesis titulada: **“Empleo de Materiales No-Óxidos en Polvos y en Películas para la Producción de H₂ y combustibles alternativos”**, que presenta el **MC. Sergio David López Martínez**, como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad del documento, dictamino que el mismo es Aprobada, y le he hecho saber directamente al estudiante mis observaciones. Asimismo, le manifiesto que estoy de acuerdo en que la fecha de examen se programe para el **24 de septiembre del 2019**.

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente

“ALERE FLAMMAN VERITATIS”

Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L., a 15 de agosto de 2019


DRA. Ma. Elvira Zarazúa Morín
Revisor



Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, C.P. 66455
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México
Tels. 81 8329 4000 ext 7200 | 81 1442 4400
<http://fio.uanl.mx>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL DE LA UANL

Presente:

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente hago de su conocimiento que he finalizado la revisión de la tesis titulada: **“Empleo de Materiales No-Óxidos en Polvos y en Películas para la Producción de H₂ y combustibles alternativos”**, que presenta el **M. C. Sergio David López Martínez**, como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad del documento, dictamino que el mismo es APROBADA, y le he hecho saber directamente al estudiante mis observaciones. Asimismo, le manifiesto que estoy de acuerdo en que la fecha de examen se programe para el **24 de septiembre del 2019**.

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente

“ALERE FLAMMAN VERITATIS”

Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L., a 19 de agosto de 2019.

Dr. Arquímedes Cruz López
Revisor

Av. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 66455
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.
Tel.: (81) 14424400 / Fax: (81) 14424443
<http://www.fic.uanl.mx>





Universidad Tecnológica
Gral. Mariano Escobedo



2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL DE LA UANL

Presente:

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente hago de su conocimiento que he finalizado la revisión de la tesis titulada: “**Empleo de Materiales No-Óxidos en Polvos y en Películas para la Producción de H₂ y combustibles alternativos**”, que presenta el **MC. Sergio David López Martínez**, como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad del documento, dictamino que el mismo es Aprobada, y le he hecho saber directamente al estudiante mis observaciones. Asimismo, le manifiesto que estoy de acuerdo en que la fecha de examen se programe para el **24 de septiembre del 2019**.

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente
General Mariano Escobedo, N. L., a 15 de agosto de 2019


DR. Victor Jesús Gallegos Sánchez
Revisor



LA NUEVA INDEPENDENCIA

Nuevo León

Libramiento Noreste Km. 33.5 Gral. Escobedo, N. L. C. P. 66050 Tels.: (81) 5000-4200 www.ute.edu.mx



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN □ FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS □ ÁREA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL DE LA UANL

Presente:

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente hago de su conocimiento que he finalizado la revisión de la tesis titulada: "**Empleo de Materiales No-Óxidos en Polvos y en Películas para la Producción de H₂ y combustibles alternativos**", que presenta el **MC. Sergio David López Martínez**, como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad del documento, dictamino que el mismo es **APROBADO** y le he hecho saber directamente al estudiante mis observaciones. Asimismo, le manifiesto que estoy de acuerdo en que la fecha de examen se programe para el **24 de septiembre del 2019**.

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente

"ALERE FLAMMAN VERITATIS"

Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L., a 15 de agosto de 2019

Salomé de la P.

DRA. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Revisor

Ave. Pedro de Alba s/n
Cd. Universitaria, S/N C.P. 65451
San Nicolás de los Garza, N.L., México
Tel. 83 29 40 00 ext. 3433
Tel y Fax: 83 76 05 70
e-mail: gmfo@ynico.com; salome.delacarrato@unl.edu.mx

Comprobante de corrección de tesis



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

COMPROBANTE DE CORRECCIÓN

Tesista: SERGIO DAVID LÓPEZ MARTÍNEZ

Tema de la tesis: EMPLEO DE MATERIALES NO-ÓXIDOS EN POLVOS
Y EN PELÍCULAS PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂ Y COM-
BUSTIBLES ALTERNATIVOS

Este documento certifica la corrección
Del trabajo de tesis arriba identificado, en los aspectos: ortográfico,
metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales:

(NINGUNA)

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, a 2 de SEPTIEMBRE de 2019

Av. Universidad S/N Cd. Universitaria Apdo. Postal 17 Código: FOR-SEP-01; Revisión: 01; Página 1 de 1
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450
Tels.: (81) 14424400 ext. 4447 y 4448, 83294000 ext. 7216,7234
Http://fic.uanl.mx/
Correo:subpos@uanl.mx



RESUMEN

Sergio David López Martínez

Fecha de graduación: octubre, 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título de la investigación: Empleo de materiales no-óxidos en polvos y en películas para la producción de H₂ y combustibles alternativos

Número de páginas: 176

Candidato para obtener el grado de Doctor en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Propósito y método del estudio: hoy en día, la fotocatalisis representa una alternativa para la obtención de combustibles como H₂, CH₃OH, CH₂O₂ etc., de forma limpia. Sin embargo, uno de los problemas que limita este proceso es el fenómeno de recombinación de cargas en el material semiconductor. Ante este panorama, una de las estrategias para disminuir este fenómeno es desarrollar películas de multicapa compuesta por diversos materiales.

En este trabajo se buscó desarrollar un sistema de reacción fotocatalítico eficiente, económico y sustentable, con base en fotocatalizadores no óxidos, como el TiN, SiC y SnS, que en combinación con el LiAlSiO₄ permita la formación de compósitos en polvos para que, depositados en forma de película, sean capaces de producir combustibles de base solar como el H₂, CH₃OH o HCOOH. Estos productos de reacción podrán ser empleados como vector

energético o directamente como combustibles alternativos en beneficio de la sociedad.

Por lo anterior, se evaluó la actividad fotocatalítica de polvos preparados por molienda mecánica y películas monocapa (TiN-LiAlSiO₄, SiC-LiAlSiO₄ y SnS), y multicapa (TiN-LiAlSiO₄/SnS, SiC-LiAlSiO₄/SnS), preparadas por métodos de impregnación y SILAR. Métodos sencillos, rápidos y baratos. Además, en el caso de las películas fueron depositadas partículas bimetálicas de Au-Pd, las cuales actuaron como cocatalizador.

Todos los materiales estudiados (polvos y películas) fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), energía de banda prohibida (UV-vis), fotoluminiscencia (PL) y perfilometría. Una vez obtenidos y caracterizados estos materiales, fueron empleados como material activo en las reacciones de producción de H₂ y reducción de CO₂ bajo luz solar simulada e irradiación UV, respectivamente. Lo anterior con la finalidad de establecer la relación entre la actividad fotocatalítica y las propiedades estructurales, electrónicas, térmicas y texturales, de los polvos y películas sintetizados en este trabajo.

Conclusiones y contribuciones: En el presente trabajo, se logró llevar a cabo la preparación de una serie de materiales en polvos y en películas, a base de compuestos no óxidos como el TiN, SiC y SnS, que en combinación con el LiAlSiO₄ permitieron la formación de diversos compositos (TiN-LiAlSiO₄, SiC-LiAlSiO₄, SnS, TiN-LiAlSiO₄/SnS, SiC-LiAlSiO₄/SnS), así como estos mismos compositos impregnados con AuPd como cocatalizador. Estos materiales se probaron en dos sistemas de reacción fotocatalíticos eficientes, económicos y sustentables, desarrollados e implementados en nuestros laboratorios. Uno de ellos consistió en un reactor de cuarzo acoplado a un cromatógrafo de gases para la reacción de producción de H₂, mientras que el otro estuvo conformado de un reactor de cuarzo acoplado a un espectrofotómetro de infrarrojo, para producir combustibles de base solar.

De acuerdo con los resultados obtenidos, todos los materiales preparados correspondieron con las fases cristalinas indicadas para cada compuesto de acuerdo con sus patrones de difracción de rayos-X. Además, se encontró que la morfología observada por MEB dependió del compuesto presente en mayor proporción en cada uno de los composites preparados. Asimismo, en el caso de las películas se observó en general una buena distribución de las partículas sobre la superficie de los sustratos de vidrio utilizados, y el espesor estuvo en función del número de capas depositadas. En relación con los valores de E_g , se encontró que estos dependieron del compuesto presente en mayor proporción en el caso de los materiales en polvo, mientras que en algunas películas los valores de E_g variaron en función del espesor. Se logró encontrar una relación entre los espectros de fotoluminiscencia de cada uno de los materiales estudiados con respecto a su actividad fotocatalítica, donde se observó que la presencia de LiAlSiO_4 provoca una mayor intensidad en los espectros de emisión, lo cual está asociado a una mayor recombinación del par hueco-electrón, afectando la actividad fotocatalítica de manera negativa. Mientras que una mayor presencia de TiN o SiC en los composites favorece la actividad fotocatalítica bajo luz solar simulada. De igual manera, se encontró que en el caso de los polvos existe una relación entre los valores de expansión térmica de cada uno de los composites con respecto a su actividad fotocatalítica, donde se observó que los composites que presentan valores de expansión térmica cercana a cero son los que muestran la mejor actividad fotocatalítica.

También, se observó que las películas que contenían mayor cantidad de TiN presente en las películas presentaron los valores más altos de producción de H_2 . En este caso la película identificada como T90:L10 alcanzó una producción de H_2 de $205 \mu\text{moles H}_2 / \text{m}^2$ bajo luz solar simulada. Mientras que la película multicapa (T20-L80/SnS) con AuPd alcanzó una producción de $99 \mu\text{moles H}_2 / \text{m}^2$ bajo luz solar simulada. Por otro lado, en las películas de SiC-LiAlSiO_4 , la muestra identificada como S40-L60 alcanzó una producción de $142 \mu\text{moles H}_2 / \text{m}^2$ bajo luz solar simulada. Asimismo, para el caso de las películas

multicapa se observó que se alcanzó una producción de 104 $\mu\text{moles H}_2/\text{m}^2$ para la muestra S80-L20/SnS.

De forma general se encontró que el espesor es un parámetro que influye en la actividad fotocatalítica de las películas, encontrando que con espesores delgados las películas muestran mejor actividad.

Por otra parte, se determinó que el sistema de reacción de reducción de CO_2 implementado opera de manera adecuada, permitiendo el seguimiento por IR de la reacción, tanto en fase gas como en fase líquida. Sin embargo, tal parece que, bajo las condiciones de operación de las pruebas en el sistema de reacción implementado, no es posible la detección de los productos generados, debido a que probablemente se encuentran en pequeña proporción. Por lo que se concluye que es necesario optimizar los parámetros de operación de este sistema, así como adicionar algún agente de sacrificio y contar con la implementación de un gas inerte que permita arrastrar los productos generados para su correcta detección.

FIRMA DE DIRECTOR DE TESIS

Dr. Isaías Juárez Ramírez

Dedicatoria

✚ *A Dios, por permitirme realizar y concluir este trabajo.*

✚ *A mi esposa María Magdalena, por apoyarme y motivarme a cumplir mis sueños. Te amo.*

✚ *A mis hijos Danna y Aldo, que son el motor que me impulsa a seguir adelante cada día.*

✚ *A mis Padres, Arturo López y Juanita Martínez, por estar siempre a mi lado, y a familia.*

✚ *A mis suegros, Gerardo Loa y Magdalena Aguirre, por el apoyo mostrado hacia mi familia en todo momento.*

✚ *A mis amigos, Antonio García, Mario Rodríguez, Manuel López y Julio Mejía.*

AGRADECIMIENTOS

- ❖ Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, el **Dr. Isaías Juárez Ramírez**, por brindarme su apoyo, guía, experiencia científica y amistad durante el tiempo de realización del proyecto.

- ❖ A la **Dra. Leticia Myriam Torres Guerra**, líder del Departamento de Ecomateriales y Energía, por compartirme su gran pasión, entrega y motivación por la ciencia.

- ❖ Al **cuerpo docente del Departamento de Ecomateriales y Energía**, cuyos comentarios y observaciones ayudaron a mejorar este trabajo.

- ❖ Al **personal técnico y administrativo del departamento de Ecomateriales y Energía** por el apoyo brindado durante este periodo.

- ❖ A mis compañeros de posgrado, en especial a la **M.C. Nelly Ramírez**, por su amistad sincera durante estos tres años.

- ❖ A los **revisores externos**, por los comentarios y observaciones realizadas para mejorar este trabajo.

AGRADECIMIENTOS A PROYECTOS Y APOYOS INSTITUCIONALES

- ❖ Al **CONACYT**, por la beca otorgada (CVU 594519) y por el apoyo otorgado a través de diversos proyectos: CB-2015-256645, PDCPN-2015-01-105, NFR-2016-278729 Y SEP-PROFIDES 511-6/18-11852, PAIFIC-UANL-2018 Y PAICYT-UANL-2018.

- ❖ A la **Facultad de Ingeniería Civil**, de la **Universidad Autónoma de Nuevo León**, por permitirme ser parte de sus programas de posgrado, lo que me permitió tener crecimiento profesional y personal en estos 5 años.

- ❖ Al personal administrativo de posgrado, por las atenciones y ayuda en los trámites del examen de grado.

- ❖ Al **Optoelectronics Convergence Research Center** del **Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales** de la Universidad de Chonnam en Corea del Sur por abrirme las puertas; en especial, al Profesor **Jin Hyeok Kim**, por facilitarme los recursos, las instalaciones y la infraestructura de su laboratorio, para llevar a cabo mi estancia de investigación de la mejor forma.

Índice de contenido

I. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1 Aspectos generales	1
1.2 La tecnología de fotocatalisis	3
Producción de Hidrógeno	4
Reducción de CO ₂ a compuestos de valor agregado	7
1.3 Materiales Semiconductores No-óxidos	7
Nitruro de titanio (TiN)	7
Carburo de Silicio (SiC)	8
Aluminosilicatos de litio: Eucryptita (LiAlSiO ₄) y Espodumena (LiAlSi ₂ O ₆)	10
Sulfuro de estaño (SnS)	13
Compositos de materiales no óxidos	15
1.4 Métodos de depósito de películas.....	16
Materiales empleados como sustratos de fotocatalizadores	16
Depósito de materiales por el método de impregnación.....	17
Depósito por el método SILAR	18
1.5 Justificación	19
1.6 Hipótesis.....	21
1.7 Objetivo general.....	21
Objetivos específicos.....	22

II. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	25
2.1 Obtención de los materiales no-óxidos	25
2.2 Preparación de los compósitos por molienda mecánica	25
2.3 Condiciones experimentales de depósito de materiales no óxidos.....	27
Recubrimientos de los compósitos TiN-LiAlSiO ₄ y SiC-LiAlSiO ₄	27
Síntesis de películas delgadas de SnS por el método SILAR	28
Recubrimientos multicapa	30
2.4 Caracterización de los materiales estudiados	31
Análisis estructural a través de Difracción de rayos-X.....	31
Morfología y textura por microscopía electrónica de barrido (M.E.B.)	32
Energía de la banda prohibida (E _g) por espectroscopía UV-vis	32
Determinación del área superficial por el método B.E.T.....	33
Estimación de la recombinación mediante análisis de fotoluminiscencia	33
Medición del espesor de las películas mediante análisis de perfilometría.....	33
2.5 Evaluación fotocatalítica de los materiales estudiados	34
Pruebas fotocatalíticas de producción de H ₂	34
Pruebas fotocatalíticas de reducción de CO ₂ en fase acuosa	35
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1 Compositos TiN-LiAlSiO₄ en forma de polvos	37
Caracterización de los compósitos TiN-LiAlSiO ₄ preparados en polvos	37

Patrón de difracción de rayos-X del TiN	37
Patrón de difracción de rayos-X del LiAlSiO ₄	38
Patrones de difracción de los compósitos TiN-LiAlSiO ₄	39
Caracterización morfológica de los compósitos TiN-LiAlSiO ₄	41
Determinación de los valores de energía de banda prohibida, <i>E_g</i>	44
Determinación del área superficial de los compósitos TiN-LiAlSiO ₄	45
Análisis de Fotoluminiscencia de los compósitos TiN-LiAlSiO ₄	46
Determinación del C.E.T. de los compósitos TiN-LiAlSiO ₄ preparados	47
Producción de H ₂ bajo luz solar simulada de los compósitos TiN-LiAlSiO ₄ ...	50
3.2 Compositos SiC-LiAlSiO₄ en forma de polvos	56
Caracterización de los compositos SiC-LiAlSiO ₄ preparados en polvo	56
Patrón de difracción de rayos-X del SiC	56
Patrones de difracción de los compósitos SiC-LiAlSiO ₄	57
Caracterización morfológica de los compósitos SiC-LiAlSiO ₄	58
Determinación de los valores de energía de banda prohibida, <i>E_g</i>	60
Determinación del área superficial de los compósitos SiC-LiAlSiO ₄	61
Análisis de Fotoluminiscencia de los compósitos SiC-LiAlSiO ₄	62
Determinación de C.E.T. de los compósitos SiC-LiAlSiO ₄ preparados.....	64
Producción de H ₂ bajo luz solar simulada de los compósitos SiC-LiAlSiO ₄ ...	65
3.3 Películas de SnS	68
Caracterización de las películas de SnS y SnS-AuPd	68
Patrones de difracción de las películas de SnS y SnS-AuPd	68
Caracterización morfológica de las películas de SnS y SnS-AuPd	70

Determinación del espesor de las películas de SnS.....	73
Determinación del valor de E_g y fotoluminiscencia de las películas de SnS..	74
Determinación de la estructura electrónica de bandas de las películas SnS.	78
Producción de H_2 vía fotocátalisis las películas de SnS y SnS-AuPd.....	80
3.4 Películas de TiN-LiAlSiO₄ y TiN-LiAlSiO₄/AuPd.....	82
Caracterización morfológica de las películas de TiN-LiAlSiO ₄	82
Determinación del espesor de las películas de TiN-LiAlSiO ₄	84
Determinación del valor de E_g de las películas de TiN-LiAlSiO ₄ /AuPd	85
Análisis de PL de las películas de TiN-LiAlSiO ₄ y TiN-LiAlSiO ₄ /AuPd.....	86
Producción de H_2 de las películas de TiN-LiAlSiO ₄ y TiN-LiAlSiO ₄ /AuPd.....	88
3.5 Películas multicapa TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd	91
DRX de las películas TiN-LiAlSiO ₄ /SnS y TiN-LiAlSiO ₄ /SnS/AuPd	91
Caracterización morfológica de las películas TiN-LiAlSiO ₄ /SnS.....	92
Determinación del espesor de las películas TiN-LiAlSiO ₄ /SnS/AuPd	93
Determinación del E_g de las películas TiN-LiAlSiO ₄ /SnS y con AuPd	94
Análisis de PL de las películas de TiN-LiAlSiO ₄ /SnS y con AuPd	95
Producción de H_2 de las películas de TiN-LiAlSiO ₄ /SnS y con AuPd	96
3.6 Películas de SiC-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄/AuPd	98
Caracterización morfológica de las películas de SiC-LiAlSiO ₄	98
Determinación del espesor de las películas de SiC-LiAlSiO ₄	100
Determinación del E_g de las películas de SiC-LiAlSiO ₄ y con AuPd	101
Análisis de PL de las películas de SiC-LiAlSiO ₄ y SiC-LiAlSiO ₄ /AuPd	102

Producción de H ₂ de las películas de SiC-LiAlSiO ₄ y SiC-LiAlSiO ₄ /AuPd ...	104
3.7 Películas multicapa SiC-LiAlSiO₄/SnS y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.....	108
Patrones de DRX de las películas SiC-LiAlSiO ₄ /SnS/AuPd	108
Caracterización morfológica de las películas SiC-LiAlSiO ₄ /SnS.....	109
Determinación del espesor de las películas multicapa SiC-LiAlSiO ₄ /SnS ...	110
Determinación del E _g de las películas SiC-LiAlSiO ₄ /SnS y con AuPd	111
Análisis de PL de las películas de SiC-LiAlSiO ₄ /SnS y con AuPd	112
Producción de H ₂ de las películas de SiC-LiAlSiO ₄ /SnS y con AuPd	113
3.8 Pruebas fotocatalíticas para la reducción de CO₂	115
Pruebas de reducción de CO ₂ con polvos y películas en fase acuosa	115
Pruebas de reducción de CO ₂ empleando películas en fase gas	119
CONCLUSIONES	121
I Compositos TiN-LiAlSiO ₄ y SiC-LiAlSiO ₄ en forma de polvos	121
II Películas de los compositos TiN-LiAlSiO ₄ y SiC-LiAlSiO ₄ con y sin AuPd	123
III Películas de SnS	124
IV Películas multicapa TiN-LiAlSiO ₄ /SnS y TiN-LiAlSiO ₄ /SnS/AuPd	125
V Películas multicapa SiC-LiAlSiO ₄ /SnS y SiC-LiAlSiO ₄ /SnS/AuPd	126
VI Sistema de reacción acoplado a un FTIR para la reducción de CO ₂	128
Recomendaciones	129
Productos Generados	131
Referencias.....	133

Índice de Figuras

Figura 1. Representación esquemática del proceso de fotocatalisis.....	6
Figura 2. Estructura cristalina de β -eucryptita (LiAlSiO_4)	11
Figura 3. Estructura cristalina de β -espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$).....	12
Figura 4. Estructura cristalina ortorrómbica de SnS.....	15
Figura 5. Dirección de movimiento de disco en el proceso de molienda.....	26
Figura 6. Proceso de la preparación de la pasta con los compósitos.	28
Figura 7. Esquema del depósito de películas de SnS por el método SILAR....	30
Figura 8. Descripción de la configuración para las películas multicapa.	31
Figura 9. Sistema fotocatalítico para la producción de H_2	35
Figura 10. Sistema fotocatalítico para la reducción de CO_2	36
Figura 11. Patrón de difracción del TiN comercial.....	38
Figura 12. Patrón de difracción de LiAlSiO_4	39
Figura 13. Patrones de DRX de los compósitos TiN- LiAlSiO_4	40
Figura 14. Micrografías obtenidas por MEB de TiN comercial y LiAlSiO_4	42
Figura 15. Micrografías de los diferentes compósitos de TiN- LiAlSiO_4	43
Figura 16. Espectros de PL de los compósitos TiN- LiAlSiO_4	46
Figura 17. Comparativa de C.E.T con proporciones reales vs. teóricas.	49
Figura 18. Producción de H_2 de los compósitos TiN- LiAlSiO_4	52
Figura 19. Tasa de producción de H_2 de los compósitos de TiN- LiAlSiO_4	53
Figura 20. Producción de H_2 vs CET de cada compósito TiN- LiAlSiO_4	55
Figura 21. Patrones de difracción del SiC comercial.....	57
Figura 22. Patrones de DRX de los compósitos SiC- LiAlSiO_4	58

Figura 23. Micrografías obtenidas por MEB de SiC comercial y LiAlSiO ₄	59
Figura 24. Micrografías obtenidas por MEB de los compósitos SiC-LiAlSiO ₄ .	60
Figura 25. Espectros de PL de los compósitos SiC-LiAlSiO ₄	63
Figura 26. Producción de H ₂ de los compósitos SiC-LiAlSiO ₄ .	66
Figura 27. Tasa de producción de H ₂ de los compósitos SiC-LiAlSiO ₄	67
Figura 28. Patrones de DRX de películas SnS y SnS-AuPd.....	69
Figura 29. Imágenes de MEB de las películas SnS y SnS-AuPd.....	71
Figura 30. Determinación del E _g de las películas SnS y SnS-AuPd.....	75
Figura 31. Espectros de PL de las películas de SnS y SnS-AuPd.....	77
Figura 32. Diagrama de estructura de bandas de las películas SnS	79
Figura 33. Producción de H ₂ de las películas de SnS y SnS-AuPd .	80
Figura 34. Tasa de producción de H ₂ de las películas de SnS y SnS-AuPd....	81
Figura 35. Micrografías de las películas SiC comercial y LiAlSiO ₄	82
Figura 36. Micrografías obtenidas por MEB de las películas de TiN-LiAlSiO ₄ .	83
Figura 37. Espectros de PL de las películas con TiN-LiAlSiO ₄	86
Figura 38. Espectros de PL de las películas de TiN-LiAlSiO ₄ con AuPd.....	87
Figura 39. Producción de H ₂ de las películas TiN-LiAlSiO ₄	88
Figura 40. Producción de H ₂ de las películas TiN-LiAlSiO ₄ /AuPd.....	90
Figura 41. Patrones de DRX de las películas TiN-LiAlSiO ₄ /SnS/AuPd	92
Figura 42. Micrografías de las películas multicapa TiN-LiAlSiO ₄ /SnS.....	93
Figura 43. Espectros de PL de las películas TiN:LiAlSiO ₄ /SnS y con AuPd. ...	96
Figura 44. Producción de H ₂ de las películas TiN:LiAlSiO ₄ /SnS y con AuPd ..	97
Figura 45. Micrografías de las películas de SiC comercial y LiAlSiO ₄	98
Figura 46. Micrografías de las películas de SiC-LiAlSiO ₄	99

Figura 47. Espectros de PL de las películas SiC-LiAlSiO ₄	103
Figura 48. Espectros de PL de las películas SiC-LiAlSiO ₄ con AuPd	104
Figura 49. Producción de H ₂ de las películas SiC-LiAlSiO ₄	105
Figura 50. Producción de H ₂ de las películas: SiC-LiAlSiO ₄ /AuPd.....	107
Figura 51. Patrones de DRX de películas de SiC-LiAlSiO ₄ /SnS-AuPd.	109
Figura 52. Micrografías de las películas SiC:LiAlSiO ₄ /SnS	110
Figura 53. Espectros de PL de las películas SiC-LiAlSiO ₄ /SnS y con AuPd..	113
Figura 54. Producción de H ₂ de las películas SiC-LiAlSiO ₄ /SnS y con AuPd.	114
Figura 55. Espectros de IR de las pruebas de reducción de CO ₂ utilizando SiC, TiN, TiO ₂ en forma de polvo.....	116
Figura 56. Espectros de IR de las pruebas de reducción de CO ₂ en fase acuosa empleando las películas T20:L80/SnS/AuPd, T50:L50/SnS/AuPd y T80:L20/SnS/AuPd.	117
Figura 57. Curva de calibración de CH ₃ OH a concentraciones (%V/V) conocidas.....	118
Figura 58. Espectros de IR de las pruebas de reducción de CO ₂ empleando las películas T20:L80/SnS/AuPd, T50:L50/SnS/AuPd y T80:L20/SnS/AuPd.	120

Índice de Tablas

Tabla 1. Avances en el campo de la fotocatalisis en la producción de H ₂ y CH ₃ OH, en los últimos 7 años.	3
Tabla 2. % de fase de cada fase presente en cada composito.	41
Tabla 3. Valores de energía de banda prohibida de material de partida (TiN y LiAlSiO ₄) y de los compósitos obtenidos por molienda mecánica.....	44
Tabla 4. Valores de área superficial (BET) de cada material de partida (TiN y LiAlSiO ₄) y de los compósitos obtenidos por molienda mecánica.....	45
Tabla 5. Resultados de CET de los compósitos de TiN-LiAlSiO ₄ obtenidos de forma teórica.....	48
Tabla 6. Valores de energía de banda prohibida de material de partida (SiC y LiAlSiO ₄) y de los compósitos obtenidos por molienda mecánica.....	61
Tabla 7. Valores de área superficial (BET) de cada material de partida (SiC y LiAlSiO ₄) y de los compósitos obtenidos por molienda mecánica.....	62
Tabla 8. Resultados de CET de los compositos de SiC-LiAlSiO ₄ obtenidos de forma teórica.....	64
Tabla 9. Parámetros de celda de las películas delgadas de SnS.....	70
Tabla 10. Composición de las películas SnS y SnS-AuPd obtenido por análisis por EDS.	72
Tabla 11. Espesor promedio de las películas delgadas de SnS.....	73
Tabla 12. Valores de E _g de las películas de SnS preparadas por el método SILAR a diferentes ciclos.....	76

Tabla 13. Valores de espesor y gramos depositados de las películas de TiN-LiAlSiO ₄ realizadas por el método de impregnación.	84
Tabla 14. Valores de energía de banda prohibida de las películas TiN-LiAlSiO ₄ /SnS y TiN-LiAlSiO ₄ /SnS/AuPd.....	85
Tabla 15. Valores de espesor de las películas de TiN-LiAlSiO ₄ /SnS/AuPd realizadas por el método de impregnación.	94
Tabla 16. Valores de E _g de las películas de TiN-LiAlSiO ₄ /SnS y TiN-LiAlSiO ₄ /SnS/AuPd	95
Tabla 17. Valores de espesor y gramos depositados de las películas de SiC-LiAlSiO ₄ realizadas por el método de impregnación.	100
Tabla 18. Valores de E _g de las películas de SiC-LiAlSiO ₄ realizadas por el método de impregnación.	101
Tabla 19. Valores de espesor promedio de las películas de SiC-LiAlSiO ₄ realizadas por el método de impregnación.	111
Tabla 20. Valores de E _g de las películas de SiC-LiAlSiO ₄ realizadas por el método de impregnación.	112

CAPÍTULO 1

I. Introducción y antecedentes.

1.1 Aspectos generales.

En la actualidad, la contaminación ambiental y la obtención de energía en forma limpia son temas de gran interés científico, social, político y económico, ya que diariamente son generadas grandes concentraciones de contaminantes de origen industrial y antropogénico, que terminan afectando diversos recursos naturales como los mantos acuíferos, las tierras de cultivo y el aire de la atmósfera [1].

Un factor que se encuentra correlacionado con los problemas anteriores es el incremento de la población mundial, lo que ha traído como consecuencia mayores índices de consumo de recursos naturales y desabasto de energía. La fuente de energía más usada en todo el mundo es la quema de combustibles fósiles. Sin embargo, esto ha provocado el agotamiento de este recurso no renovable [2]. Además de lo anterior, el empleo de este tipo de recurso, ha desencadenado diversos impactos negativos en el medio ambiente, como son las emisiones de gases de invernadero hacia la atmósfera, provenientes de actividades antropogénicas, así como también de procesos industriales y fuentes móviles y que han provocado un peligroso aumento en la temperatura global promedio [3] [4]. En ese sentido, uno de los mayores retos científicos del

presente siglo es desarrollar e implementar sistemas viables económicamente y amigables con el medio ambiente [5]. Por lo que, se ha progresado de manera importante en el uso de las energías renovables como la biomasa, la hidroeléctrica, la geotérmica, la mareomotriz y la solar [6].

Particularmente, en México, se ha buscado desde hace algunos años la transición hacia energías más amigables con el medio ambiente. De acuerdo con datos de la SENER, el porcentaje de producción de energía eléctrica generada a partir de fuentes renovables, al cierre del primer semestre de 2018, fue de 17.29%, destacando de manera importante la energía solar, eólica y la fotovoltaica [7]. Por lo anterior, han surgido diversas investigaciones relacionadas con el desarrollo de energías renovables buscando mitigar los efectos generados por ese problema [8]

En particular, la energía solar se ha buscado aprovechar desde algunos años, ya que este recurso energético puede cubrir sobradamente las necesidades energéticas de la humanidad. La radiación que llega a la superficie alcanza una potencia de $1,000 \text{ W/m}^2$ [9], ya que se puede emplear, tanto para la obtención de hidrógeno como fuente alterna de energía, como para la descontaminación del agua, y que se encuentra en proceso de desarrollo para ser aplicada en escala masiva, como proceso de pretratamiento, antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la bio-degradación o como proceso de postratamiento, para efectuar un pulido de las aguas antes de su descarga a los cuerpos receptores [10].

1.2 La tecnología de fotocatalisis.

La fotocatalisis, es una tecnología verde que ha cobrado gran importancia en los últimos años, ya que se ha empleado satisfactoriamente en diversos sistemas con materiales semiconductores para distintas aplicaciones, como: la purificación de agua, la purificación del aire, la reducción de CO₂, y para la producción de hidrógeno, entre otros [11].

La Tabla 1 muestra un resumen del progreso a través de los años en el campo de la fotocatalisis, específicamente en la producción de H₂ y la reducción de CO₂, empleado diversos fotocatalizadores y sistemas de reacción.

Tabla 1. Avances en el campo de la fotocatalisis en la producción de H₂ y CH₃OH, en los últimos 7 años.

Fotocatalizador	Fuente de radiación	Medio de reacción	Producto	Referencia
Cu₂O/TiO₂	Lámpara de Xe de 300 W	20% Etanol en solución acuosa	668 μmoles de H ₂ en 5 h.	[12]
C₃N₄/TiO₂	Lámpara de Xe de 500 W	30 ml CH ₃ OH - 90 ml agua desionizada	55.97 μmol/h de H ₂ en 10 h.	[13]
CdS/ZnS	Lámpara de Xe 300 W	1.0 M Na ₂ S -1.4 M Na ₂ SO ₃	239 μmol H ₂ / h mg. Durante 8 h.	[14]
Ni₃N/CdS	Lámpara de Xe 300 W	0.25 M Na ₂ S/0.35 M Na ₂ SO ₃	88 μmol H ₂ / h mg. 3 horas.	[15]
N-ZnO	Lámpara de tubo fluorescente 8 W (369 nm)	6:7 (CO ₂ : H ₂ O)	0.27 μmol/g.h. de CH ₃ OH en 12 h.	[16]
Ag-TiO₂	Lámpara de Hg 8 W (254 nm)	0.2 M NaOH	~ 10.5 μmol/g.h. (CH ₃ OH+CH ₄) 24 h	[17]
GO (óxido de grafeno) GO-3	Lámpara de halógeno 300 W	H ₂ O	0.172 μmol/g.h. CH ₃ OH	[18]

Como puede observarse, los actuales sistemas fotocatalíticos aún no llegan a ser lo suficientemente competitivos frente a los combustibles fósiles. Sin embargo, han surgido avances significativos en el desarrollo de materiales que permiten proyectar a futuro este tipo de sistemas como fuente alterna de energía limpia.

1.2.1 Producción de Hidrógeno.

Desde una perspectiva ambiental, el H₂ es un vector energético que cumple el modelo energético futuro, ya que presenta una densidad energética de alrededor de los 122 kJ/g, en comparación con la de la gasolina, que es de 40 kJ/g. Hay que mencionar, además, que es un elemento abundante en la corteza terrestre y su combustión no genera contaminantes. Sin embargo, se encuentra combinado con otros elementos lo que dificulta su uso [19] [20]. Por lo anterior, en la actualidad existen diversos procesos industriales para la obtención de H₂, siendo los más desarrollados industrialmente el reformado con hidrocarburos y la pirólisis, de los cuales se obtiene más de 90% de la producción de H₂. Sin embargo, tienen la desventaja de que parten de combustibles fósiles, liberando gran cantidad contaminantes a la atmósfera [21] [22].

Por lo anterior, diversas investigaciones han planteado la obtención del hidrógeno partiendo de fuentes renovables, como el sol y el agua. Teniendo como objetivo principal obtener un combustible limpio y renovable, disminuyendo con eso la emisión de gases contaminantes provenientes de la combustión de hidrocarburos o combustibles de origen fósil [23]. Con el uso del H₂, se estaría mitigando el problema ambiental, ya que no habría emisiones del

principal gas de invernadero, principal factor que ha contribuido a los efectos negativos del cambio climático, y que además podría ser un combustible económico y sustentable [24].

El empleo de la fotocatalisis heterogénea para llevar a cabo la generación de hidrógeno a partir de la conversión del agua se ha incrementado considerablemente en los últimos años. Su fundamento se basa en la absorción de energía (fotones) por parte de un material semiconductor, lo que provocará que el electrón que se encuentra en la banda de valencia pase a la banda de conducción generando con esto reacciones de óxido-reducción simultáneamente [25]. Un aspecto importante para considerar dentro de las condiciones que existen para que ocurra este proceso es que el potencial de la banda de conducción del material semiconductor debe ser más negativo que el potencial de reducción de H^+ a H_2 (0 V vs ENH a pH 0), mientras que el potencial de la banda de valencia del semiconductor tiene que ser más positivo que el potencial de oxidación del H_2O a O_2 (1.23 V vs. ENH) [26] ,ver la Figura 1.

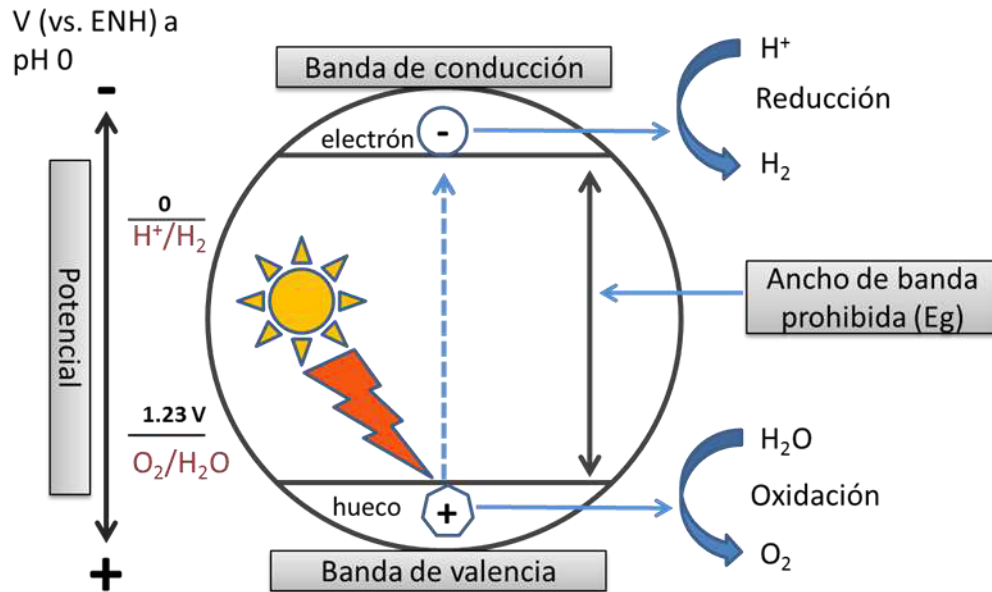


Figura 1. Representación esquemática del proceso de fotocatalisis. (Elaboración propia).

Por otra parte, desde el trabajo de Fujishima y Honda, diversos materiales semiconductores han sido estudiados para este proceso, aunque no con las eficiencias esperadas para su escalamiento en el nivel industrial [27], por lo que es necesario buscar nuevas alternativas de fotocatalizadores que sean fáciles de preparar, más eficientes en los procesos fotocatalíticos y que, además, su implementación no sea compleja.

1.2.2 Reducción de CO₂ a compuestos de valor agregado.

Por otra parte, además de emplear la fotocatalisis para llevar a cabo la producción de H₂, también se puede utilizar para provocar la reducción de CO₂ a compuestos de valor agregado como el metanol (CH₃OH), el monóxido de carbono (CO), el ácido fórmico (CH₂O₂) y el metano (CH₄) [28]. Sin embargo, uno de los puntos críticos de este proceso es la selectividad de la reacción, y también que es menos eficiente que el proceso de la generación de H₂, ya que se dan condiciones de competencia del H₂ generado durante la reacción y las especies formadas durante el proceso [29].

Por lo anterior, las limitaciones cinéticas y termodinámicas representan un reto importante para la presente investigación, por lo que se hace necesario llevar a cabo investigaciones que, mediante la combinación de materiales de diversa naturaleza, permitan crear una sinergia que permita el uso tecnológico-científico de estos sistemas.

1.3 Materiales semiconductores no-óxidos.

1.3.1 Nitruro de titanio (TiN).

El TiN es un material que presenta propiedades fisicoquímicas importantes como son alta dureza, un punto de fusión alto, es resistente al desgaste, presenta buena conductividad eléctrica y es químicamente estable [30] [31] [32] [33] [34]. Estas características le han permitido ser investigado para diversas aplicaciones, como por ejemplo, su uso como soporte de catalizadores en

celdas combustibles [35] [36], además de ser estudiadas sus propiedades mecánicas y elásticas [37].

Recientemente, el TiN ha sido usado como fotocatalizador en la formación de compositos para incrementar la actividad fotocatalítica en procesos de degradación de compuestos orgánicos [38] [39] [40]. Sin embargo, son pocos los reportes sobre el empleo de este material como fotocatalizador para la producción de H₂.

En 2012, Peng Zhen et al., estudiaron la oxidación parcial del TiN para ser evaluado como fotocatalizador bajo luz visible, para la producción de hidrógeno, empleando una lámpara de 300 W de Xe y utilizando etanol como agente de sacrificio. Bajo estas condiciones obtuvieron una tasa de producción de hidrógeno de 506 $\mu\text{mol/g h}$, luego de 15 horas de reacción [41]. Por su parte, Tao Yang Qun Li et al. estudiaron compósitos de TiO_xN_yTiN preparados mediante la nitridación de la Titania vía solvotermal, los cuales alcanzaron una tasa de producción de alrededor 34.9 $\mu\text{mol/g h}$ durante 4 horas [42].

1.3.2 Carburo de Silicio (SiC).

El SiC presenta propiedades como una alta dureza, tiene alta estabilidad térmica, posee buenas propiedades mecánicas y es estable químicamente [43] [44]. Desde hace algunos años este material ha sido de interés científico, ya que ha sido empleado como electrodo en la electrolisis del agua para producir hidrógeno y oxígeno [45], así como también en procesos fotocatalíticos, principalmente unido con TiO₂ para la degradación de compuestos orgánicos

como Rodamina B o Azul de metileno [46] [47]. También hay algunos reportes que indican que el SiC ha sido empleado como fotocatalizador para la producción de hidrógeno en forma pura o combinado con TiO_2 , como se muestran a continuación.

En 2013, Jian-Ying Hao et al. evaluaron la actividad fotocatalítica de nanopartículas con diferentes morfologías de SiC en un medio acuoso, bajo luz visible, utilizando una lámpara de 300 W de Xe. Bajo estas condiciones se alcanzó una tasa promedio de producción de hidrógeno por encima de los 80 $\mu\text{L/g.h.}$ durante 30 horas de reacción [48]. De igual modo, Yuliang Zhang et al., en 2014 reportaron la actividad fotocatalítica para la producción de H_2 de nanopartículas de SiC comercial, bajo luz solar simulada y luz UV evaluada a diferentes valores de pH, encontrando que, a un pH = 7 la tasa de producción alcanza 36 $\mu\text{mol/g h}$ durante 4 horas de reacción de irradiación de luz visible [49]. En 2014, Gopa Mishra et al. reportaron la actividad fotocatalítica de compositos de SiC- TiO_2 impregnados con un 15 % en peso de S, utilizando como fuente de luz una lámpara de luz visible de Hg y 10% de metanol en la solución. Bajo estas condiciones fueron generados alrededor de 1254 μmoles de H_2 en 3 horas de reacción. Esta actividad se atribuyó al efecto sinérgico entre las tres especies presentes en el composito, las cuales ayudaron a reducir la tasa de recombinación de las cargas [50].

1.3.3 Aluminosilicatos de litio: β -Eucryptita (LiAlSiO_4) y β -Espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$).

En lo que respecta a los aluminosilicatos de litio, estos son compuestos minerales que pertenecen a una familia de materiales cerámicos y vítreos que entre sus propiedades se encuentran la alta estabilidad química y térmica [51].

La mayoría de estos vitrocerámicos se basan en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) y presentan como fórmula general la siguiente expresión $\text{LiAlSi}_x\text{O}_{2x+2}$ [52].

Una de las principales características que presentan estos compuestos es que muestran baja expansión térmica. Esta particularidad favorece para que puedan ser empleados en diversas aplicaciones industriales o en componentes que requieran alta estabilidad dimensional como instrumentos ópticos, estructuras resistentes al choque térmico o como sustratos en dispositivos electrónicos [53].

Dentro de estos aluminosilicatos, la fase que presenta un coeficiente de expansión térmica negativo es la β -eucryptita (LiAlSiO_4), cuyo valor de expansión térmica es de $-6.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ [54]. Este material, presenta una estructura cristalina hexagonal similar a la del cuarzo. Su estructura está compuesta por tetraedros de SiO_4 (azul) y AlO_4 (rojo), ver Figura 2, donde una parte de los iones silicio (Si) son sustituidos por iones aluminio (Al). La presencia de los iones litio (Li) balancean la carga dentro de la estructura, además de que la presencia de este ion le otorga propiedades conductoras [55] [56].

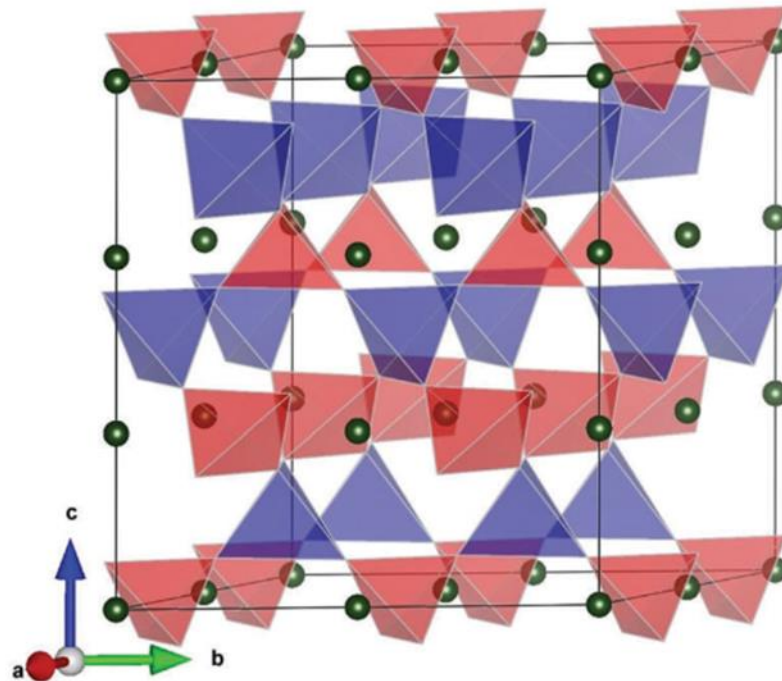


Figura 2. Estructura cristalina de β -eucryptita (LiAlSiO_4) [57].

Otro compuesto con propiedades similares a la β -eucryptita es la Espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), la cual presenta tres transiciones de fase (α , β y γ) con estructuras cristalinas monoclinica, tetragonal y hexagonal, respectivamente, siendo la más estudiada la fase β -Espodumena. Ver Figura 3 [58]. Este compuesto presenta un valor de expansión térmica de $0.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

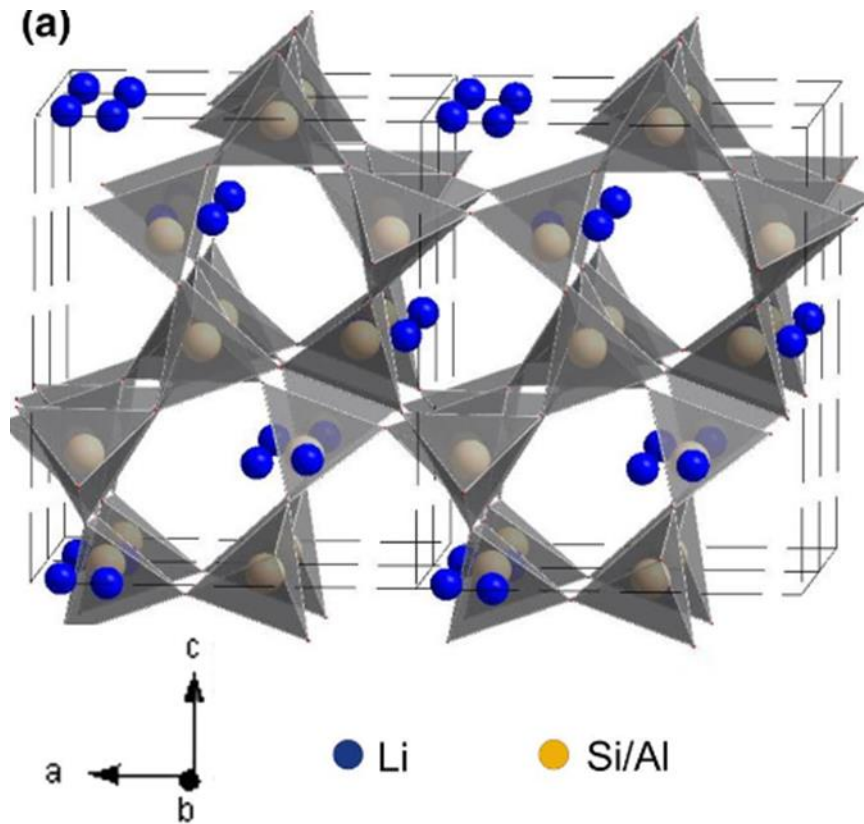


Figura 3. Estructura cristalina de β -espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) [58].

Aunque, estos materiales son de gran interés en el área de la electrónica y la cerámica, no se han encontrado reportes en la bibliografía de trabajos donde se mencione el empleo de este tipo de materiales en procesos fotocatalíticos, ya sea para degradación de compuestos orgánicos, o para la producción de H_2 .

1.3.4 Sulfuro de estaño (SnS).

Otro de los materiales de gran interés en la actualidad es el sulfuro de estaño (SnS), el cual es un compuesto que presenta una estructura cristalina ortorrómbica con los parámetros de celda, $a = 4.148 \text{ \AA}$, $b = 11.480 \text{ \AA}$ and $c = 4.177 \text{ \AA}$ [59]. Cada átomo de Estaño (Sn, cyan) está unido a 6 átomos de azufre (S, amarillo) por medio de fuerzas de van der Waals, ver Figura 4. [60]. Este material presenta propiedades fisicoquímicas importantes, como un alto coeficiente de absorción y un ancho de banda prohibida que oscila en un intervalo de 1.3 a 1.8 eV, el cual depende del método de síntesis [61] [62] [63]. Además, este material es considerado un semiconductor tipo p, con una alta concentración de portadores de carga, lo que lo hacen un material atractivo en sistemas de óxido-reducción [64].

En ese sentido, con el fin de aprovechar las propiedades antes mencionadas, este material ha sido estudiado en forma de polvo o de película para diversas aplicaciones, que van desde su uso en celdas solares [65], baterías de litio y sensores ambientales [66], así como su empleo como fotoelectrodo o fotocatalizador para procesos fotoelectroquímicos o fotocatalíticos, respectivamente.

En años recientes este material ha sido utilizado en la degradación de compuestos orgánicos, así como también en la producción de H_2 . En 2015 Dipika Das et. al. utilizaron “nanorods” de SnS para la degradación de Tryphan Blue. Reportaron alrededor del 95% de degradación del compuesto orgánico, después 4 horas de irradiación con luz solar [67]. Asimismo, Peisong Tang et al.

reportaron la actividad fotocatalítica de nanopartículas de SnS para la degradación de Rodamina B (RhB), usando como fuente de luz una lámpara de halógeno de 150 W. Los resultados señalaron que las partículas de SnS descompusieron al 100% la molécula de RhB después de 90 minutos [68].

Por otra parte, Malkeshkumar et al., depositaron películas de SnS de 1 cm² de área sobre ITO para su evaluación fotoelectroquímica de H₂, bajo irradiación de luz UV, alcanzando una tasa de ~143 μmoles/ cm² h [69].

Asimismo, en 2016, Y. Shiga et. al. depositaron, por el método SILAR, películas de SnS sobre electrodos con TiO₂, para ser usado como fotocátodo en la producción de H₂ vía fotoelectroquímica. Utilizaron como fuente de irradiación una lámpara de luz visible de Xe de 150 W, además, encontraron que la película que mejor fotocorriente presenta fue la de 9 ciclos, alcanzando una eficiencia cuántica de 0.31%. Bajo estas condiciones fueron generados aproximadamente 30 μmoles de H₂, después de 50 horas de reacción [70]. Aunque este material ha sido muy estudiado en procesos de degradación, su uso de este material para la producción de H₂ vía fotocatalisis es aún limitado, por lo que se abre una oportunidad para investigar este material en forma de película y contribuir a su aplicación en este tipo de procesos.

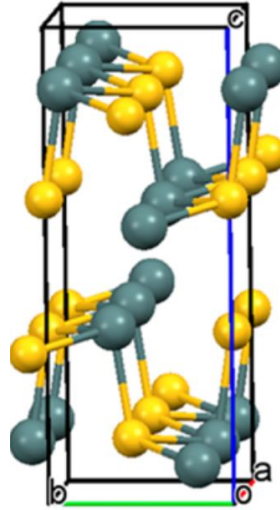


Figura 4. Estructura cristalina ortorrómbica de SnS [71].

1.3.5 Compósitos de materiales no óxidos.

Los compósitos son materiales constituidos por dos o más materiales de diversa naturaleza, los cuales no se encuentran disueltos ni enlazados entre sí. Lo anterior permite que los compósitos presenten propiedades físicas y químicas diferentes, en comparación con los materiales individuales. En los compósitos, los materiales que los constituyen trabajan de forma sinérgica para producir un material compuesto con propiedades mejoradas, en comparación con los materiales constituyentes individuales. Estas características permiten que los compósitos sean utilizados en diversas aplicaciones, como en el concreto, los ladrillos de barro, la fibra de vidrio o en aplicaciones ingenieriles [72] [73]. Es por eso que en los últimos años han surgido diversos trabajos explorando el comportamiento de compósitos en el campo de la fotocatalisis. Particularmente, estos trabajos han empleado compósitos de diversa naturaleza

en aplicaciones que van desde la degradación de compuestos orgánicos hasta la producción de H₂. De estos trabajos se ha reportado una mejora en la actividad fotocatalítica cuando se utilizan compósitos, a diferencia de cuando se emplean los materiales en forma pura [74] [75] [76].

1.4 Métodos de depósito de películas.

1.4.1 Materiales empleados como sustratos de fotocatalizadores.

Debido a que existe la necesidad de extender la tecnología de fotocatálisis a gran escala, se han desarrollado diversas alternativas para dejar de utilizar el material activo en forma de polvos, siendo una de ellas el depósito de materiales en forma de película sobre un sustrato. Esta configuración brinda al material depositado una mayor versatilidad durante el proceso de fotocatálisis, debido a que en forma de polvo existe la dificultad de separar el material fotocatalizador de la solución, además de que en sistemas de flujo continuo no es posible su empleo, ya que al estar en movimiento se tendrían muchas pérdidas del material y éste no podría recuperarse fácilmente [77] [78]. Adicionalmente, otra ventaja de los materiales depositados en forma de película es que no es necesario darles un tratamiento posterior para su recuperación, por lo que pueden ser utilizados durante varios ciclos de reacción. Sin embargo, una desventaja de los fotocatalizadores en forma de película es que presentan una baja área superficial, lo que en ocasiones limita su eficiencia en procesos fotocatalíticos [79]. Dentro de los sustratos comúnmente utilizados para el depósito de fotocatalizadores se pueden mencionar al vidrio, placas de cobre, placas de acero y materiales cerámicos, como morteros o concretos. En ese

sentido, dentro de las ventajas que presenta utilizar este tipo de sustratos, es que la mayoría son inertes y pueden presentar buena adherencia con el fotocatalizador. Además, algunos de ellos son muy comunes y pueden conseguirse fácilmente de manera comercial. Por otro lado, en el caso de los sustratos metálicos, éstos tienen la ventaja de que pueden servir como conductores eléctricos o como foto-electrodos en aplicaciones electroquímicas, mientras que, en el caso de los sustratos de vidrio, generalmente se emplean para cuando se desea tener películas de capa muy fina en dispositivos ópticos. Finalmente, el empleo de sustratos cerámicos como morteros es para contar con sistemas de autolimpieza en construcciones o edificaciones.

1.4.2 Depósito de materiales por el método de impregnación.

Una de las técnicas más comúnmente empleadas para la preparación de recubrimientos es la técnica por impregnación, siendo una de las rutas más simples y convenientes para la aplicación de las pastas en forma de película. La técnica consiste en la extensión de una pasta sobre un sustrato, para el depósito del material, el que posteriormente se eleva a la temperatura deseada (450°C), para producir una película con el espesor deseado [80]. En este caso, las pastas serán impregnadas directamente sobre los sustratos de morteros cerámicos propuestos utilizando una malla de nylon. Además, la cantidad de material fotocatalítico depositado se determina mediante un análisis gravimétrico.

1.4.3 Depósito por el método SILAR.

La síntesis de películas delgada de SnS ha sido ampliamente reportada en la bibliografía, y se han empleado diversas técnicas físicas y químicas como la pulverización química [81], DC magnetron sputtering [82], co – evaporación [83], spin coating [84], evaporación por calentamiento mediante haz de electrones [85], baño químico [86], y SILAR [87]. De entre todas estas técnicas de depósito, destaca el método SILAR, debido a que es una técnica sencilla, barata, y que, además, permite el control del tamaño de partícula y el espesor de la película en función del número de ciclos empleados [88] [89]. La técnica de SILAR, es una variación de la técnica de depósito por baño químico [90], que consiste en introducir un sustrato dentro de las soluciones precursoras, catiónica y aniónica, de determinada concentración, durante un tiempo específico, hasta completar un ciclo. Es importante mencionar que durante el empleo de esta técnica se debe tener el control de algunos parámetros que afectan la calidad de la película, tales como la concentración de la solución, el pH de las soluciones, la naturaleza del sustrato y la temperatura a la cual se lleva a cabo el depósito [91].

1.5 Justificación del presente estudio.

En la actualidad existe un gran interés, a nivel mundial, por el desarrollo de dispositivos de energía alterna, que permitan el aprovechamiento de la energía solar y que con ello se logre impulsar la transición hacia un modelo energético limpio, eficiente, económico y sustentable. Lo anterior, debido en gran parte a las necesidades energéticas, que se incrementan cada día por el crecimiento desmedido de la población, y también por disminuir la dependencia que aún se tiene por el uso de los combustibles fósiles, que siguen provocando problemas de contaminación. Sin embargo, hasta el momento no ha sido posible contar con este tipo de dispositivos, debido a diversas limitantes que aún presentan, como ser poco eficientes, costosos y, además, no aprovechan de manera adecuada la energía solar. Dentro de estos dispositivos se encuentran los sistemas de celdas fotovoltaicas, colectores solares, sistemas térmicos, sistemas fotocatalíticos y sistemas fotoelectroquímicos. Los dos últimos, se presentan como una alternativa viable, sustentable y económica, ya que sólo requieren emplear un material fotocatalizador y luz solar para activarlo. En este sentido, en el presente trabajo se buscó desarrollar un sistema de reacción eficiente, económico y sustentable, con base en fotocatalizadores no óxidos, depositados en forma de película, que sean capaces de producir compuestos químicos bajo luz solar simulada, como son el H_2 , CH_3OH o $HCOOH$. Estos productos de reacción pueden emplearse como vector energético o directamente como combustibles alternativos, en beneficio de la sociedad. Por lo anterior, en esta investigación se propuso el empleo de materiales no óxidos,

como el TiN, SiC, SnS y LiAlSiO₄. Como se mencionó anteriormente, el TiN es un semiconductor tipo n, estable térmica y químicamente, con buena conductividad eléctrica, con una expansión térmica positiva, y que está disponible de manera comercial. De igual modo, el SiC es un semiconductor tipo p con expansión térmica positiva, que ha sido considerado en diversas aplicaciones electrónicas, ya que exhibe excelentes propiedades eléctricas, buena resistencia mecánica y es químicamente estable. Por otro lado, el SnS es un semiconductor tipo p, que es ampliamente utilizado en dispositivos optoelectrónicos como celdas solares, ya que presenta un valor de ancho de banda prohibida que le permite ser activo en luz visible. Además, el LiAlSiO₄ es un material cuya principal característica es presentar un coeficiente de expansión térmica negativo y alta resistencia eléctrica. Todos estos materiales fueron mezclados para formar compósitos y utilizarlos en forma de película bajo las configuraciones: TiN-LiAlSiO₄, SiC-LiAlSiO₄, y SnS-AuPd, buscando generar un efecto sinérgico entre ellos, para mejorar sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas, con el objetivo de favorecer la reacción de producción de H₂ y la reducción de CO₂. Adicionalmente, algunos de los compósitos fueron impregnados con AuPd como cocatalizador, para favorecer la separación de cargas, y evitar la recombinación del par hueco-electrón, permitiendo tener una mejor actividad fotocatalítica. Un aspecto importante para considerar es que al mezclar materiales con expansión térmica negativa y positiva, se podrá tener un mejor control de la expansión térmica de las películas depositadas, buscando encontrar alguna relación entre esta propiedad y la actividad fotocatalítica desarrollada. Así como evitar que las películas sufran daño, o variación en su

comportamiento durante su uso como fotocatalizadores, lo que permitirá la implementación de un sistema de reacción para la obtención de combustibles alternativos, que sean eficientes, económicos y sustentables.

1.6 Hipótesis

La combinación de materiales no óxidos como el TiN, SiC y SnS con el LiAlSiO₄, permitirá formar compositos (TiN-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄) en forma de polvo por molienda mecánica y en película por el método de impregnación, y SILAR. Esto permitirá contar con fotocatalizadores que presenten valores de E_g menores que 3.0 eV, para que puedan activarse bajo luz solar simulada y llevar a cabo las reacciones de producción de H₂ y reducción de CO₂ para la obtención de combustibles alternos de bajo contenido de carbón. Dicha actividad será ocasionada por el efecto sinérgico entre los materiales mezclados, y provocará, además, un control en la expansión térmica, de las películas preparadas, favoreciendo que no sufran daño, ni variación en su comportamiento durante su uso en los sistemas fotocatalíticos estudiados.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general:

Desarrollar un sistema de reacción fotocatalítico eficiente, económico y sustentable, con base en fotocatalizadores no óxidos, como el TiN, SiC y SnS, que en combinación con el LiAlSiO₄ permita la formación de compósitos en polvos y depositados en forma de película, sean capaces de producir combustibles con base solar, como el H₂, CH₃OH o HCOOH. Estos productos

de reacción podrán ser empleados como vector energético o directamente como combustibles alternativos en beneficio de la sociedad.

1.7.2 Objetivos específicos

1. Establecer las condiciones de molienda de las mezclas de TiN-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄, para la obtención de los compósitos en forma de polvos que serán empleados como fotocatalizadores.
2. Establecer las mejores condiciones de depósito del SnS por el método químico SILAR, y la impregnación de AuPd como cocatalizador, para la fabricación de películas delgadas que serán utilizadas en los sistemas fotocatalíticos.
3. Determinar las mejores condiciones para la preparación de películas de TiN-LiAlSiO₄, SiC-LiAlSiO₄ y SnS, que serán empleadas como fotocatalizadores en el sistema de producción de H₂ y de reducción de CO₂.
4. Desarrollar recubrimientos multicapa mediante la configuración TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd, para su empleo como fotocatalizadores en el sistema de reacción de producción de H₂ y reducción de CO₂.

5. Determinar las propiedades estructurales, fisicoquímicas y fotofísicas, de los compositos en polvos y de las películas, mediante las técnicas analíticas de difracción de rayos-X (DRX), microscopia electrónica de barrida (MEB), energía de banda prohibida (UV-vis), área superficial (BET) y fotoluminiscencia, para caracterizar cada uno de los materiales desarrollados.

6. Determinar el espesor por la técnica de perfilometría de cada una de las películas de SnS y de los compositos TiN-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄ preparados.

7. Evaluar la actividad fotocatalítica de cada uno de los compositos y de las películas preparadas, en la producción de H₂ bajo luz solar simulada y de reducción de CO₂.

8. Evaluar el efecto en la actividad fotocatalítica del cocatalizador AuPd en incorporado en las películas preparadas.

9. Determinar el efecto de cada material sobre la actividad fotocatalítica de los compósitos en las reacciones de producción de H₂ y en la reducción de CO₂. bajo luz solar simulada.

10. Correlacionar la actividad fotocatalítica de los compósitos TiN-LiAlSiO₄, SiC-LiAlSiO₄ y las películas delgadas de SnS, con y sin cocatalizador, con sus propiedades fisicoquímicas y características estructurales, para determinar los parámetros que tienen una mayor influencia en la actividad fotocatalítica de los compósitos y las películas.

11. Implementar un sistema de reacción con base en fotocatalizadores no óxidos, depositados en forma de película, para la obtención de H₂, CH₃OH y HCOOH, bajo luz solar simulada.

CAPÍTULO 2

II. Método experimental.

2.1 Obtención de los materiales no-óxidos.

Para la formación de los compósitos, algunos de los materiales utilizados en este trabajo fueron de grado comercial (SiC y TiN) marca Sigma-Aldrich, con un grado de pureza (>99%). Mientras que el aluminosilicato de litio (LiAlSiO_4) fue sintetizado por el método de reacción en estado sólido. Para este propósito, los precursores utilizados fueron: Li_2CO_3 (99.2%), Al_2O_3 (99.7%) y SiO_2 (99.9%), marca Sigma-Aldrich, los cuales fueron mezclados estequiométricamente. Posteriormente, la mezcla de polvos pasó a ser pulverizada. Las mezclas resultantes fueron llevadas al horno, primeramente, a una temperatura de 850°C durante 2 horas, en un crisol de platino. Posteriormente, el material resultante fue homogenizado y se sometió nuevamente a calcinación, a una temperatura de 1100°C durante 24 horas, luego nuevamente fue homogenizado y finalmente se calcinó a una temperatura de 1200°C durante 24 horas.

2.2 Preparación de los compósitos por molienda mecánica de alta energía.

La preparación de los compósitos estudiados en este trabajo se llevó a cabo mediante la técnica de molienda mecánica de alta energía, bajo las siguientes condiciones de proceso: tiempo de molienda de 10 minutos y una velocidad de

molienda de 200 rpm. Las relaciones en % en peso de las mezclas para este trabajo son: 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80 y 10:90. El equipo utilizado fue un molino planetario marca Fritsch, modelo Pulverisette 7 classic line. Este dispositivo consta de dos recipientes de molienda, tal y como se muestra en la Figura 5. La relación de carga, bola/mezcla, que se utilizó es de 30:1.

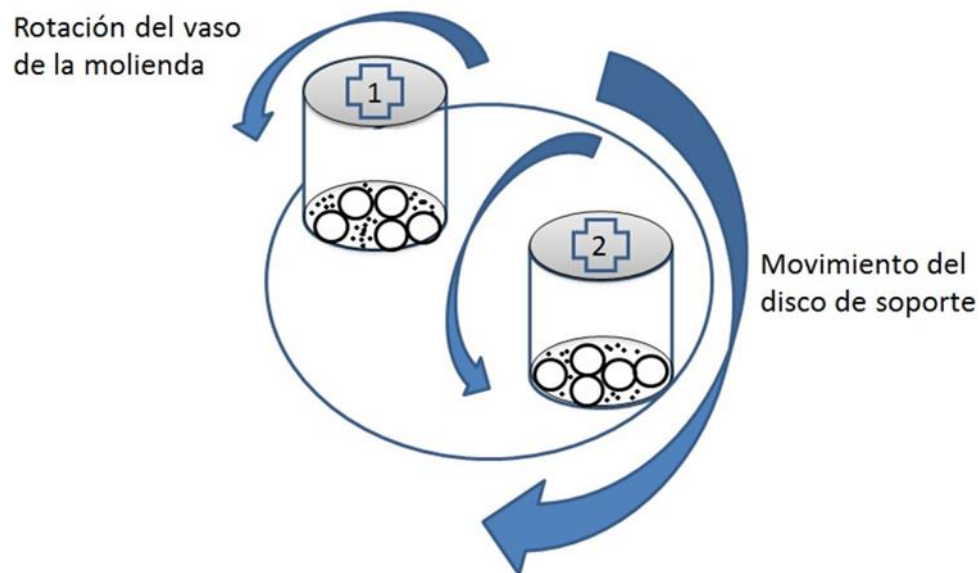


Figura 5. Dirección de movimiento de disco de soporte y de los vasos durante el proceso de molienda.

2.3 Condiciones experimentales de depósito de materiales no óxidos.

2.3.1 Recubrimientos por el método de impregnación de los composites TiN-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄.

La preparación de la pasta de los composites de los fotocatalizadores empleada para los recubrimientos por impregnación se llevó a cabo utilizando los siguientes compuestos químicos: agua, ácido acético, etanol, terpinol, etilcelulosa y las mezclas fotocatalizadores con diferentes relaciones en peso. Primeramente se realizó una premezcla de los compuestos químicos mencionados, con las mezclas de fotocatalizadores, agregando de manera lenta el ácido acético y el etanol, y se continuó la molienda sobre un mortero durante una hora, para homogeneizar la mezcla. Posteriormente se agregó el terpineol y se dejó en ultrasonido durante 30 minutos. Una vez terminado el tiempo, se agregó la etilcelulosa y se dejó en ultrasonido otros 30 minutos. Finalmente, la mezcla en solución se colocó en una plancha de calentamiento, a una temperatura de 100°C, durante 3 horas, para evaporar parcialmente los solventes empleados en la elaboración de la pasta. Una vez finalizado el proceso de la preparación de la pasta, ésta se aplicó sobre la superficie de los sustratos empleados. El proceso de preparación de la pasta de los compósitos se muestra en la Figura 6.

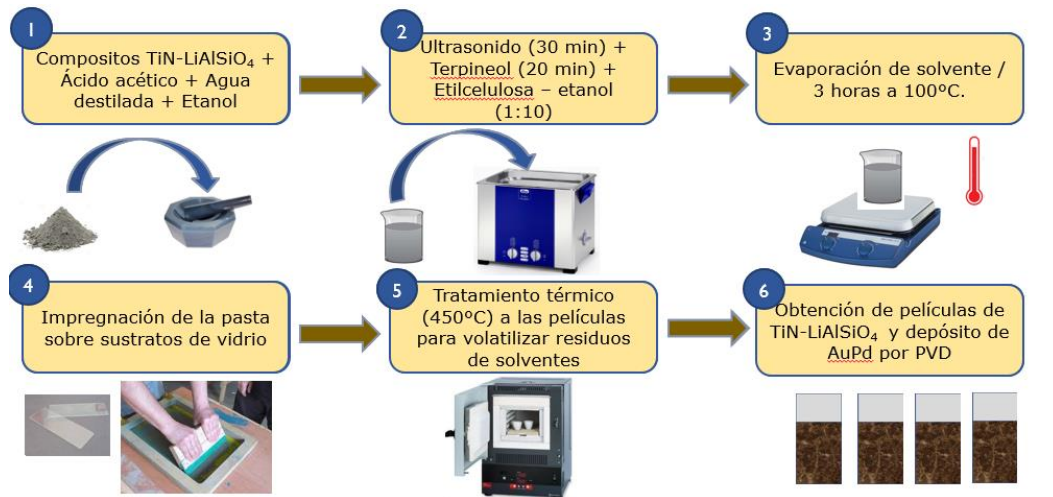


Figura 6. Proceso esquemático de la preparación de la pasta con los composites.

2.3.2 Síntesis de películas delgadas de SnS por el método SILAR.

Para realizar los depósitos de las películas de SnS sobre sustratos de vidrio fue necesario primeramente realizar un procedimiento de limpieza de los sustratos. Conviene subrayar que esto fue necesario debido a que en un sustrato que contiene polvo o con grasa sobre su superficie, el depósito de las películas se complica. Teniendo en cuenta lo anterior, los sustratos de vidrio fueron colocados dentro de un recipiente, conteniendo una solución acuosa con jabón para darles un tratamiento con ultrasonido durante 10 minutos. Luego los sustratos fueron enjuagados con una solución 1:1 de agua destilada y etanol y llevados nuevamente a ultrasonido otros 10 minutos, esto con el fin de eliminar los residuos de jabón en los sustratos; finalmente los sustratos fueron enjuagados con agua destilada y posteriormente secados en una estufa a 80°C durante 4 horas, para ser utilizados en el depósito por SILAR.

Una vez limpios los sustratos de vidrio, las películas delgadas de SnS con diferentes espesores fueron preparadas por el método SILAR que se muestra en la Figura 7, y para ello se empleó el siguiente método: Primeramente, el sustrato fue sumergido en una solución catiónica ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0.05 M, previamente disuelta en 5 ml de ácido clorhídrico concentrado). Luego éste se pasó a un recipiente con agua desionizada, para enjuagarlo y posteriormente el sustrato fue sumergido en el recipiente que contiene la solución aniónica ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0.05 M). Después, el sustrato fue sumergido nuevamente en una solución con agua desionizada, con lo que se complementó el proceso de un ciclo. El tiempo que pasó el sustrato sumergido en las soluciones precursoras fue de 10 segundos, mientras que el tiempo de enjuague fue de 3 segundos. Durante este proceso las soluciones precursoras fueron cambiadas cada 25 ciclos, a fin de mantener la concentración de las soluciones. En este trabajo fueron realizados depósitos de 25 y 50 ciclos, con la finalidad de obtener películas con diferentes espesores. El área activa de estas películas fue de 0.08 m^2 . Una vez obtenidas, se realizó el depósito de los cocatalizadores bimetálicos AuPd, mediante la técnica de Deposición en Fase de Vapor (PVD), utilizando una recubridora marca Denton Vacuum Desk IV, con un target de AuPd de composición: 60 % peso de Au y 40 % peso de Pd, durante 30 segundos [92].

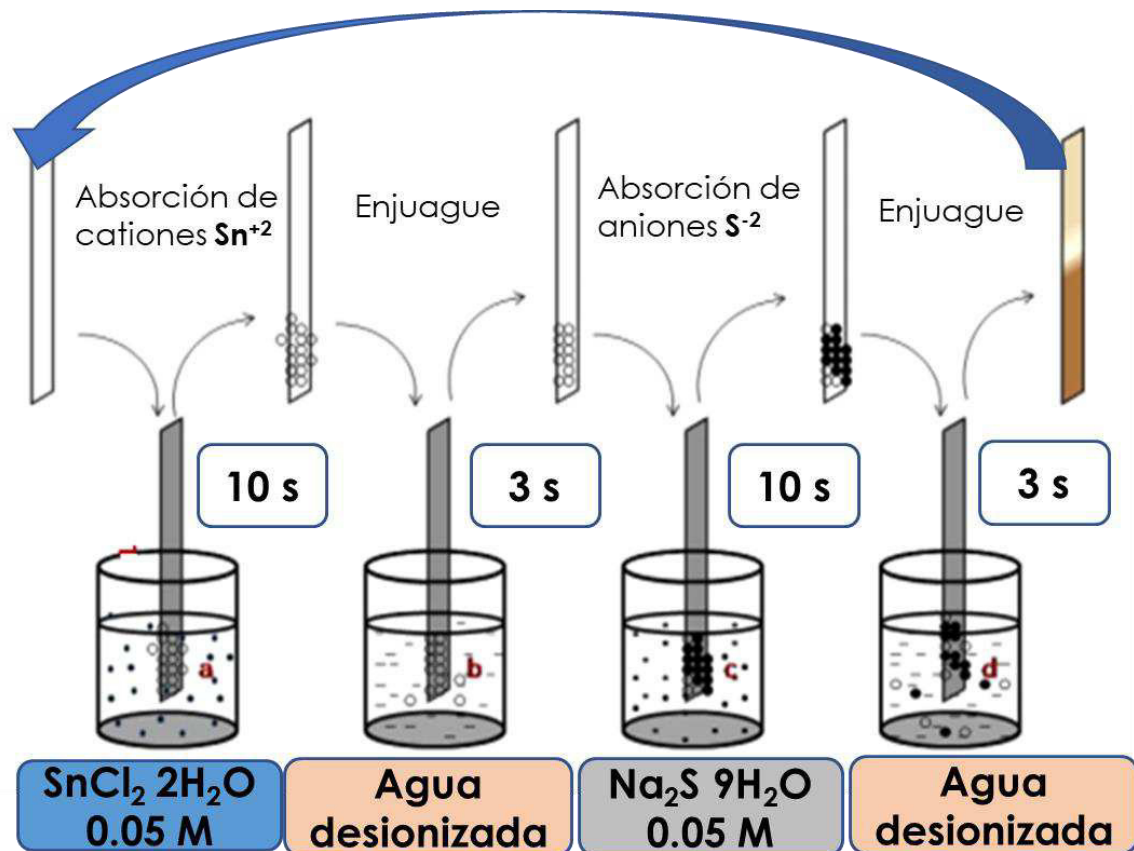


Figura 7. Esquema del depósito de películas de SnS por el método SILAR.

2.3.3 Recubrimientos multicapa mediante la configuración TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

Una vez obtenidas las películas de TiN-LiAlSiO₄ y SnS por el método de impregnación y por SILAR respectivamente, se realizaron las siguientes configuraciones de películas, que se muestran en la Figura 8. Lo anterior con la finalidad de observar el comportamiento de las películas de TiN-LiAlSiO₄ con depósitos de SnS trabajando en conjunto. Con la presencia de AuPd usado como cocatalizador, se busca mejorar la actividad fotocatalítica de los semiconductores en conjunto. Hay que mencionar, además, que esta

configuración fue propuesta debido a que el SnS presenta una mejor absorción de luz que el resto de los materiales utilizados en este trabajo, por lo que se decidió que este material estuviera en la parte superior de la película como material absorbente.

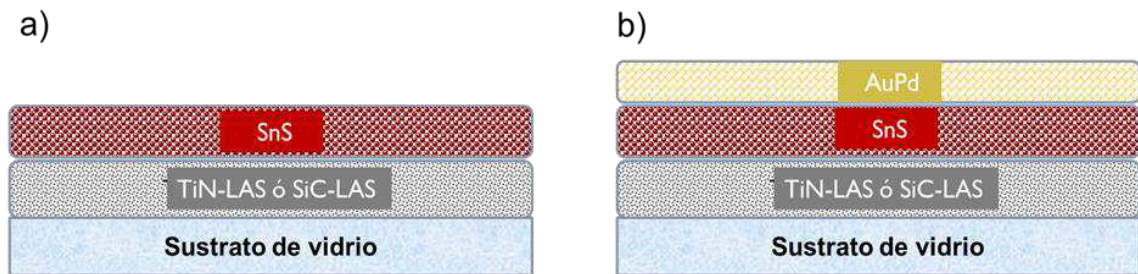


Figura 8. Descripción gráfica de la configuración propuesta para las películas multicapa de a) TiN-LAS ó SiC-LAS/SnS y b) TiN-LAS ó SiC-LAS/SnS con AuPd usado como cocatalizador.

2.4 Caracterización por diversas técnicas analíticas de los materiales estudiados.

2.4.1 Análisis estructural a través de Difracción de rayos-X.

El análisis de los compósitos y películas se llevó a cabo en un difractómetro de rayos-X marca Bruker modelo D8 Advance, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, en un intervalo desde 10 a 70° en 2θ , usando un paso de 0.01° y un tiempo de paso de 0.5 s . Para la identificación de las fases se utilizó la base de datos Powder Diffraction File (PDF). Posteriormente se realizó un refinamiento por el método Rietveld para determinar los parámetros de celda de compósitos y películas, y obtener los porcentajes presentes de cada fase en el caso de los compósitos.

2.4.2 Morfología y textura observada por microscopía electrónica de barrido (M.E.B.).

El análisis se llevó a cabo en un equipo JEOL modelo JSM 6490 LV, equipado con una sonda de microanálisis de dispersión de energía de rayos-X (EDS). Este análisis permitió obtener información sobre la composición elemental de los compósitos formados con TiN, LiAlSiO₄, las películas delgadas de SnS y las de los compósitos TiN-LiAlSiO₄. Para el análisis, se colocó la muestra o película sobre un portamuestras de aluminio en una cinta de carbón y posteriormente se observó en el microscopio a diferentes magnificaciones.

2.4.3 Medición de la energía de la banda prohibida (E_g) por espectroscopía UV-vis con reflectancia difusa.

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro modelo UV-Vis-NIR Cary 5000, equipado con una esfera de integración. El intervalo de análisis fue entre longitudes de onda de 200 a 800 nm. La energía de banda prohibida se calculó a partir de los datos de reflectancia, empleando el modelo matemático de Kubelka-Munk y utilizando la relación de Tauc: $(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g)$, donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Plank, A es una constante que es independiente de la energía del fotón, $n = 2$ para transiciones directas. Posteriormente se hizo una directriz en la pendiente de la gráfica resultante hacia el eje de las X, siendo éste el valor del ancho de banda prohibida en electrón-volts (eV).

2.4.4 Determinación del área superficial por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET).

El análisis BET para los compósitos se realizó en un equipo de fisisorción Bel JAPAN, Modelo Belsorp Mini, utilizando nitrógeno líquido como adsorbato a una temperatura de 77° K. Previamente, las muestras fueron desgasificadas durante una hora a 300°C para eliminar todo el aire y humedad presente en las muestras.

2.4.5 Estimación de la recombinación de las especies fotogeneradas mediante análisis de fotoluminiscencia.

Por medio de esta técnica fue posible inferir, mediante los espectros de emisión de fotoluminiscencia, la recombinación del par hueco-electrón de los semiconductores al ser irradiados. El equipo utilizado en este trabajo es un espectrofotómetro de fluorescencia marca Agilent Cary Eclipse utilizando diferentes longitudes de onda de excitación de 254, 300, 400 y 500 nm a temperatura ambiente. El slit de emisión y excitación fue de 5 nm.

2.4.6 Medición del espesor de las películas mediante análisis de perfilometría.

El espesor de las películas delgadas de SnS y las recubiertas con TiN-LiAlSiO₄ se evaluó en un perfilómetro marca Alpha-Step D-600. Las mediciones se realizaron colocando la punta en diferentes zonas del área activa de la película, efectuando un total de 9 muestreos y obteniendo el promedio.

2.5 Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales estudiados en procesos fotoinducidos.

2.5.1 Pruebas fotocatalíticas de producción de H₂.

Las pruebas fotocatalíticas para la producción de hidrógeno para los compósitos preparados previamente se realizaron en un reactor de vidrio, utilizando 200 mL de agua desionizada, y 0.2 gr del compósito en cuestión. Mientras que, en el caso de las pruebas con películas, éstas fueron sujetadas alrededor del tubo de cuarzo que se coloca en el interior del reactor. El tipo de lámpara utilizada durante este proceso fue un simulador solar Marca Oriel con una lámpara de Xenón de 450 Watts (clase ABB con un filtro de luz 1.5 G y 100 mW/cm²). Durante la reacción el simulador solar se mantuvo a una distancia de 10 cm del reactor. Antes de iniciar la prueba, el sistema fue purgado con N₂ con el fin de eliminar el oxígeno residual con la ayuda de una bomba. Una vez realizada la purga, se encendió el simulador para irradiar el sistema durante 3 horas, realizando muestreos cada 30 minutos para determinar el avance de la reacción. El seguimiento y cuantificación de la reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases marca Trace GC ULTRA Thermo, con un detector de conductividad térmica (DCT). En la Figura 9 se muestra el sistema utilizado para las reacciones de producción de H₂.

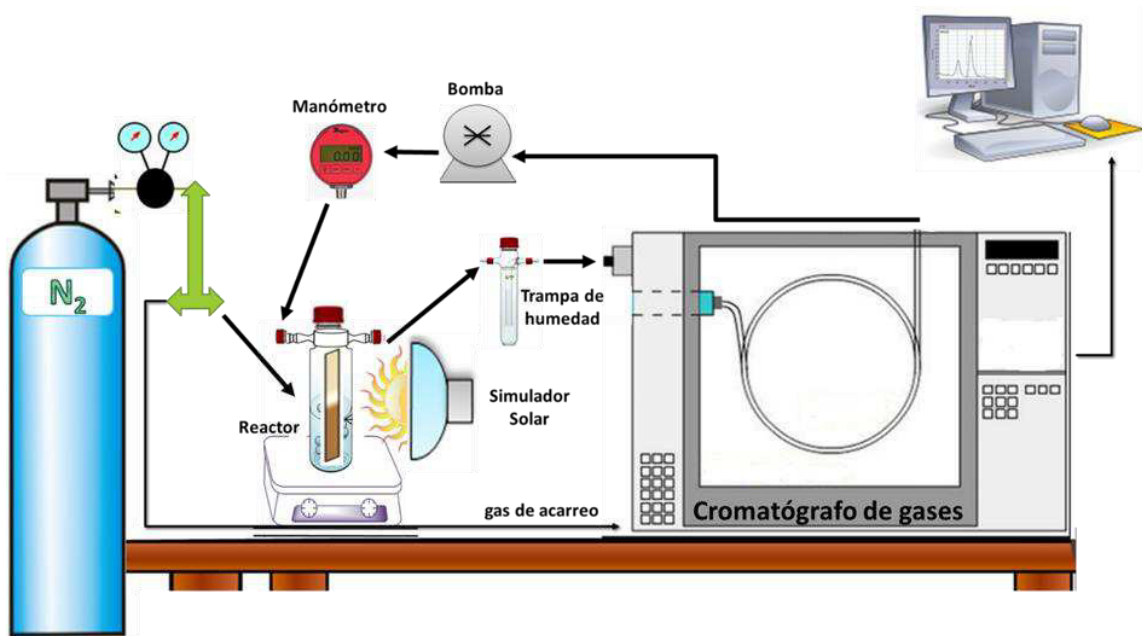


Figura 9. Representación esquemática del sistema fotocatalítico para la producción de H₂.
(Elaboración propia).

2.5.2 Pruebas fotocatalíticas de reducción de CO₂ en fase acuosa.

Las pruebas fotocatalíticas para la reducción de CO₂ se llevaron a cabo en un reactor de vidrio, utilizando 200 mL de agua desionizada, para el caso de los polvos se utilizó una relación de 1:1 entre el fotocatalizador y la solución. Mientras que en el caso de las películas, éstas fueron sujetadas alrededor del tubo de cuarzo que se coloca en el interior del reactor. Antes de la reacción el sistema fue saturado y purgado con CO₂ (50.0 cmol/mol) durante 15 min. Después de realizar la purga del sistema, se verificó la hermeticidad del sistema, para ello, se hizo pasar nuevamente gas CO₂ al sistema a diferentes presiones durante un lapso de 30 min. Posteriormente, para promover el equilibrio en la adsorción-desorción el sistema se saturó con CO₂ a una presión

de 1 psi y manteniendo la temperatura por debajo de los 15°C. La fuente de irradiación utilizada en este proceso fue una lámpara tipo pluma de luz UV de 254 nm “*pen light*”, con una potencia de 4400 μW (UVP Light Sources). El tiempo total de la reacción fue de 3 horas. Para la reacción en fase líquida se tomó una alícuota para ser analizada por FTIR. Mientras que en fase gas se inyectó CO_2 al sistema para ser usado como gas de acarreo y que los productos fotogenerados llegaran a la celda para gases del FTIR, para con eso ser identificados. La Figura 10 muestra un esquema del sistema fotocatalítico utilizado para la reducción de CO_2 .

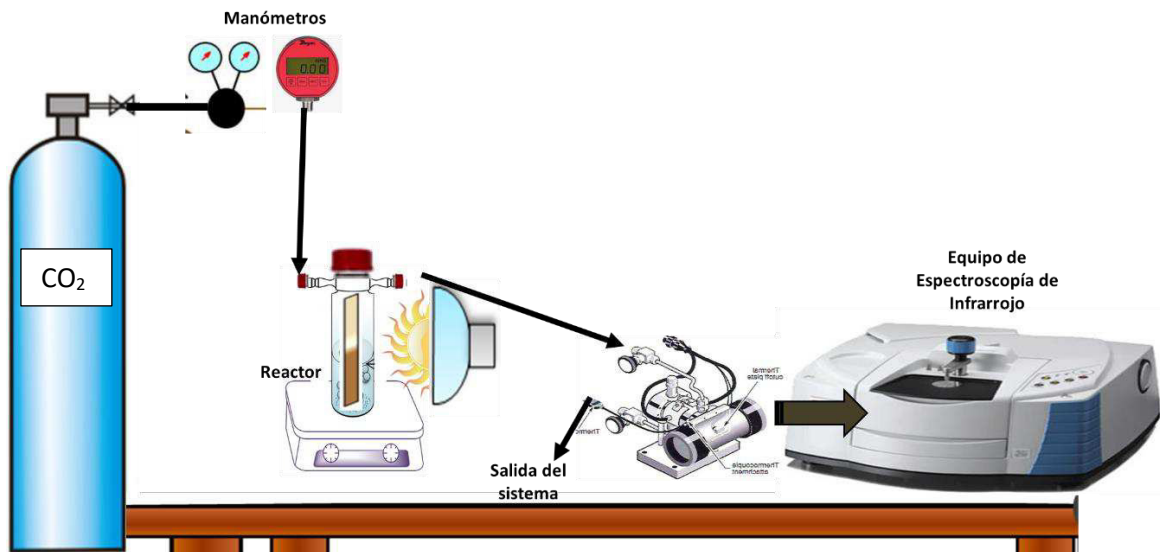


Figura 10. Representación esquemática del sistema fotocatalítico para la reducción de CO_2 .

CAPÍTULO 3

III. Resultados y Discusión.

3.1 Compósitos TiN-LiAlSiO₄ en forma de polvos.

3.1.1 Caracterización de los compósitos TiN-LiAlSiO₄ preparados en polvos y sus precursores.

En este apartado se muestran los resultados de la caracterización estructural, morfológica y fisicoquímica, de los materiales de partida TiN y LiAlSiO₄, así como también de los compósitos (TiN:LiAlSiO₄) con las diferentes proporciones: 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80 y 10:90, respectivamente. Estos compósitos fueron etiquetados con la siguiente nomenclatura, de acuerdo con los porcentajes presentes de cada uno de ellos: T90:L10, T80:L20, T70:L30, T60:L40, T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80, T10:L90.

3.1.2 Patrón de difracción de rayos-X del TiN.

En la Figura 11 se muestra el patrón de difracción de rayos-X del TiN comercial, el cual muestra la presencia de la fase cúbica del TiN, coincidiendo con la tarjeta de referencia (PDF 01-071-0299), donde sus principales señales de difracción se encuentran en 36°, 42° y 61° en 2θ, y que corresponden a los planos cristalográficos (111), (200) y (220), respectivamente.

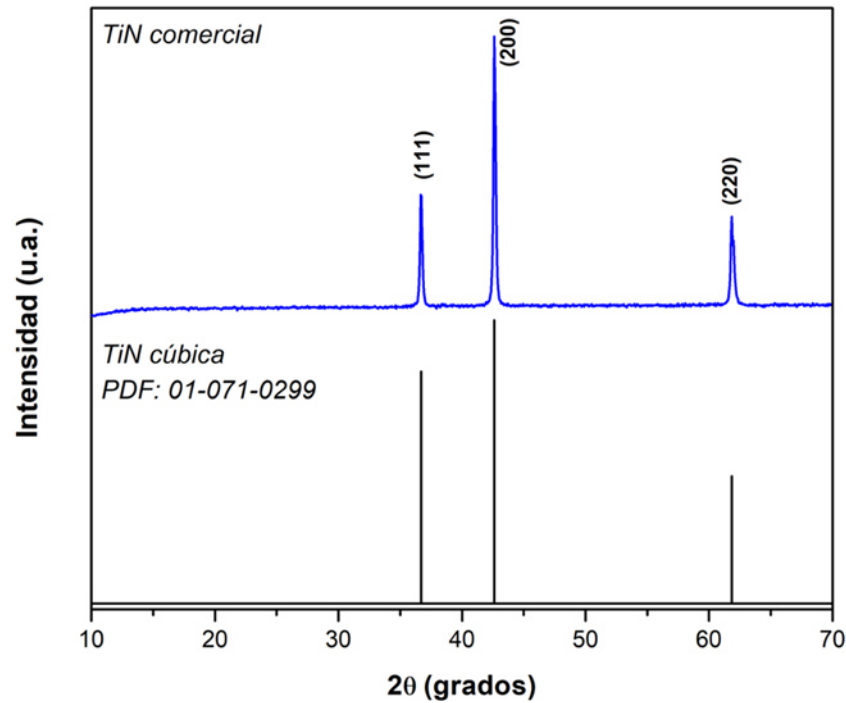


Figura 11. Patrón de difracción del TiN comercial.

3.1.3 Patrón de difracción de rayos-X del LiAlSiO_4 .

Por otro lado, en la Figura 12 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de la fase eucryptita, LiAlSiO_4 , sintetizada por estado sólido a 1200°C . El patrón de DRX presenta buena cristalinidad y sus picos coinciden con la tarjeta de referencia (PDF: 01-075-2330). Ésta indica que este compuesto cristaliza en una estructura hexagonal (β - LiAlSiO_4), cuyos planos principales (200), (202) y (224), aparecen en 19° , 25° y 47° en 2θ , respectivamente.

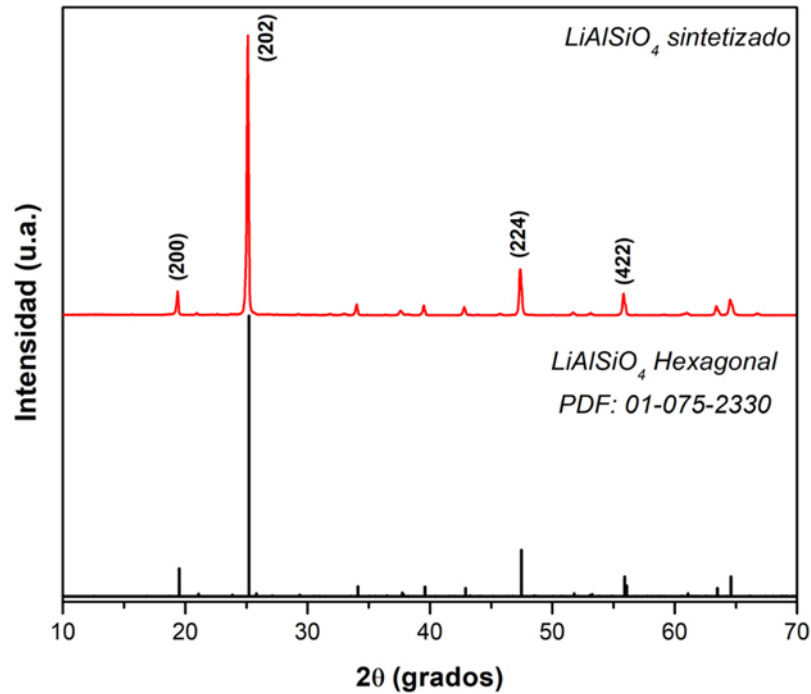


Figura 12. Patrón de difracción de LiAlSiO_4 , sintetizado por estado sólido a 1200°C .

3.1.4 Patrones de difracción de los compósitos TiN-LiAlSiO₄.

Una vez identificados los materiales empleados como materias primas, se procedió a realizar las mezclas mediante molienda mecánica de alta energía para la preparación de los compósitos. En la Figura 13 a y b, se muestran los patrones de difracción de cada uno de los compósitos etiquetados como: T10: L90 a T40: L60 y T50: L50 a T90: L10. En ellos se puede observar que, a medida que aumenta la cantidad de TiN en el compósito, la intensidad de los picos de esta fase aumenta; mientras que, en los compósitos donde la cantidad de LiAlSiO_4 es mayor, los picos de esta última fase son más intensos. Lo anterior permite concluir que no existe la presencia de impurezas o de alguna otra fase diferente al TiN (cúbica) y LiAlSiO_4 (hexagonal).

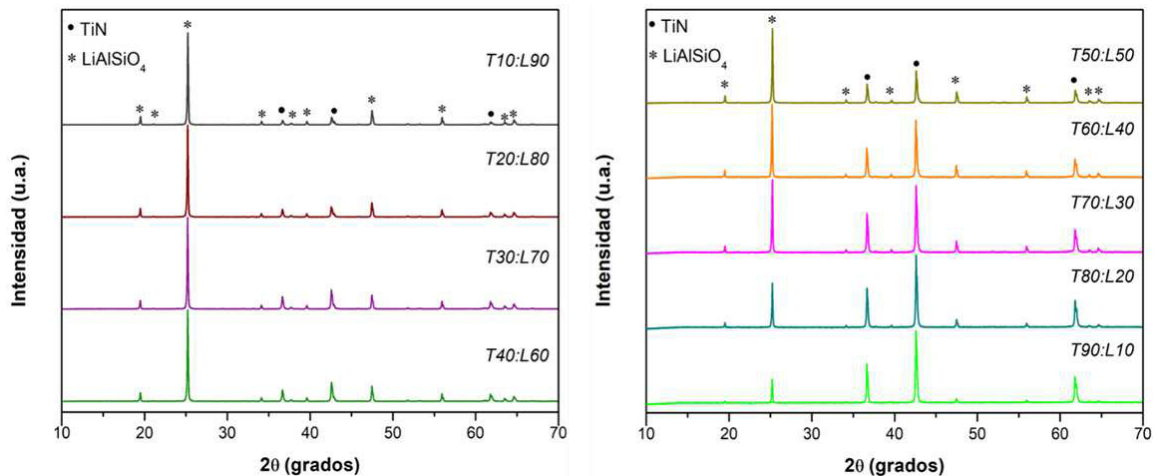


Figura 13. Patrones de difracción de rayos-X de los composites TiN-LiAlSiO₄: (a) T10:L90, T20:L80, T30:L70 y T40:L60 (b) T50:L50, T60:L40, T70:L30, T80:L20 y T90:L10, preparados por molienda mecánica.

Por otra parte, con el fin de conocer la proporción real presente de cada fase en cada uno de los compósitos, fue realizado un análisis por el método de Rietveld. En la Tabla 2 se muestran los porcentajes presentes de las fases en cada uno de los compósitos, los valores de parámetros de celda de cada compuesto y el valor residual de refinamiento. Como se puede observar, existe cierta desviación de los porcentajes experimentales con respecto a los valores teóricos. Esto probablemente se deba a que durante el proceso de molienda parte del material se queda adherido a la superficie del vaso de molienda. Asimismo, los parámetros de celda de cada compósito muestran que existen variaciones mínimas en este parámetro, lo que indica que no hay presencia de fases adicionales.

Tabla 2. % de fase de cada fase presente en cada compuesto.

Composito	% Fase composito		TiN a=b=c Cúbica	LiAlSiO ₄ a=b≠c Hexagonal		Factor residual de refinamiento (Rwp)
	% TiN	% LiAlSiO ₄	a (Å)	a (Å)	c (Å)	
TiN*	100	0	4.214*	-	-	-
T90:L10	86	14	4.242	10.50	11.19	6.191
T80:L20	80	20	4.242	10.50	11.18	5.837
T70:L30	66	34	4.242	10.50	11.19	6.619
T60:L40	53	47	4.242	10.503	11.191	6.898
T50:L50	43	57	4.243	10.51	11.18	12.631
T40:L60	28	72	4.241	10.50	11.181	9.536
T30:L70	28	72	4.241	10.506	11.181	9.249
T20:L80	18	82	4.243	10.506	11.185	9.850
T10:L90	12	88	4.241	10.501	11.180	10.472
LiAlSiO ₄ *	0	100	-	10.482*	11.175*	-

* datos teóricos

3.1.5 Caracterización morfológica de los compósitos TiN-LiAlSiO₄ y sus precursores.

En la Figura 14 a y b, se muestran las micrografías del TiN comercial y LiAlSiO₄ sintetizado a 1200°C, respectivamente. En las imágenes de la Figura 14a, se observa que las partículas de TiN presentan una morfología variada, en este caso tienen diferentes formas y tamaños, quedando dentro de un intervalo de dimensiones menores que las 10 micras. Por otro lado, en la Figura 14b, se aprecia que las partículas del LiAlSiO₄ no tienen forma definida y, además,

presentan un gran tamaño, superior a las 10 micras. Esto se debe al método de síntesis de estado sólido empleado para su obtención.

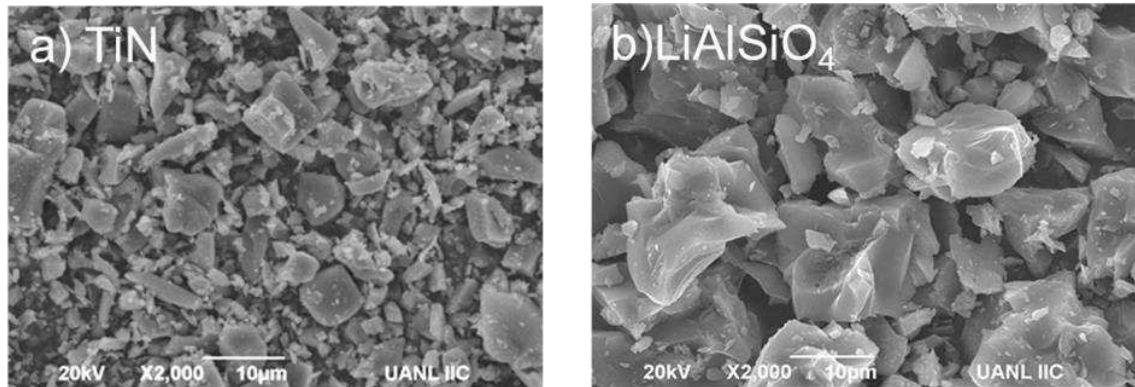


Figura 14. Micrografías obtenidas por MEB de a) TiN comercial y b) LiAlSiO₄ sintetizado a 1200°C.

Por otra parte, la Figura 15 exhibe las micrografías de los composites TiN-LiAlSiO₄ T90: L10, T80: L20, T70: L30, T60: L40, T50: L50, T40: L60, T30: L70, T20: L80 y T10: L90. En general, se puede observar que hay una distribución homogénea de las partículas en los compuestos TiN y LiAlSiO₄. En particular, se encontró que cuando el TiN está en una proporción superior al 50%, la morfología y tamaño de las partículas es similar al del TiN, mientras que en los compuestos que contienen una proporción inferior al 50 % de TiN, la morfología y el tamaño de las partículas observadas es parecida al del LiAlSiO₄.

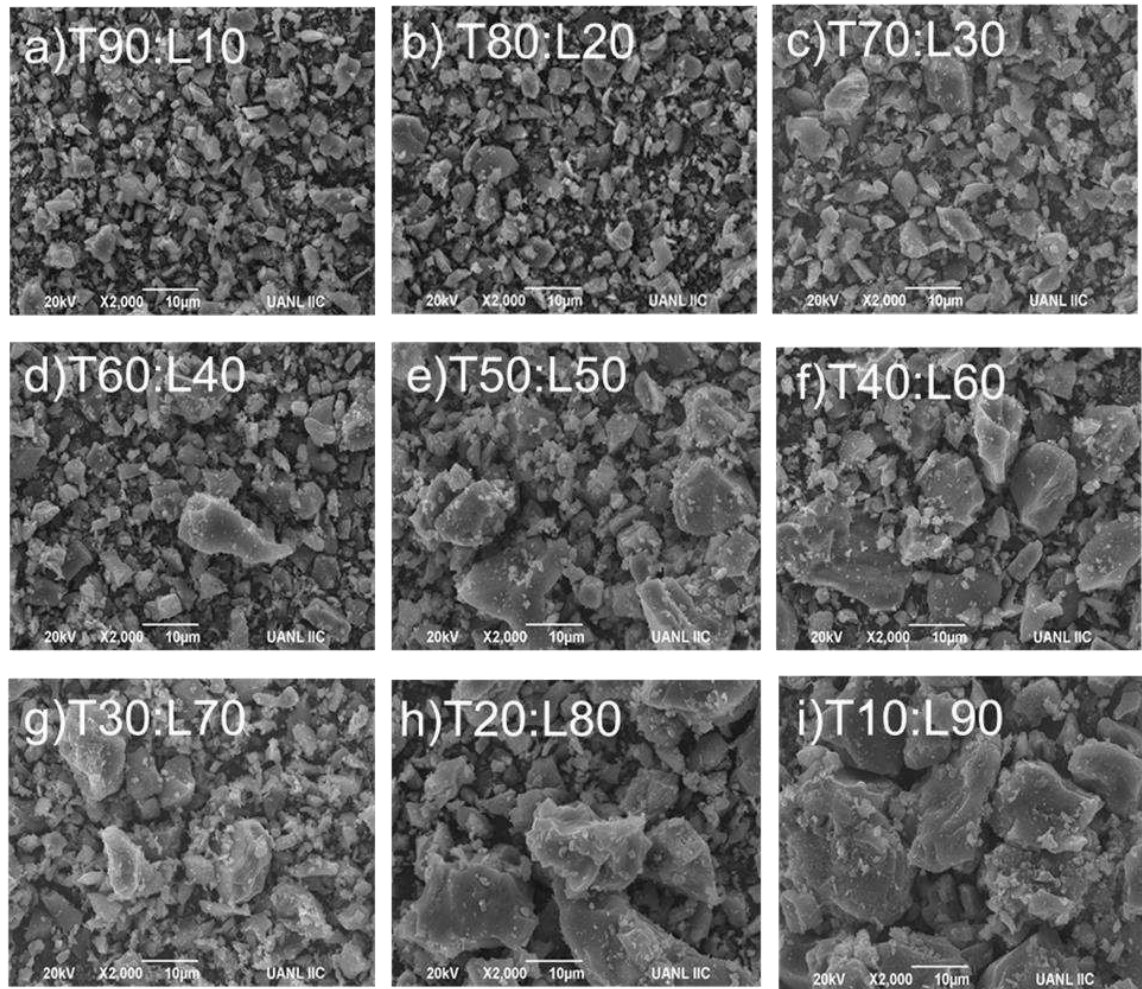


Figura 15. Micrografías obtenidas por MEB de los compósitos preparados por molienda mecánica: a) T90:L10, b) T80:L20, c) T70:L30, d) T60:L40, e) T50:L50, f) T40:L60, g) T30:L70, h) T20:L80 y i) (T10:L90).

3.1.6 Determinación de los valores de energía de banda prohibida, E_g .

La Tabla 3 muestra los valores de energía de banda prohibida (E_g) obtenidos a partir de la técnica de espectroscopia de UV-vis, al analizar las curvas de reflectancia difusa utilizando la función de Kubelka-Munk de cada uno de los materiales estudiados. En general, se puede apreciar que la combinación de TiN ($E_g = 1.77$ eV) y LiAlSiO₄ ($E_g = 3.90$ eV), provocó que los compósitos presentaran valores de E_g dentro de este intervalo, (1.77 a 3.90 eV). Específicamente, se encontró que algunos compósitos mostraron valores de E_g inferiores a 3.0 eV, cuando la proporción de TiN fue mayor al 30 %, por lo que se puede asumir que dichos compósitos serán activos o mostrarán su mayor actividad bajo luz visible.

Tabla 3. Valores de energía de banda prohibida de material de partida (TiN y LiAlSiO₄) y de los compósitos obtenidos por molienda mecánica.

Composito	Band Gap (eV)
TiN	1.77
T90:L10	1.98
T80:L20	2.13
T70:L30	2.40
T60:L40	2.50
T50:L50	2.69
T40:L60	2.93
T30:L70	3.02
T20:L80	3.11
T10:L90	3.44
LiAlSiO ₄	3.90

3.1.7 Determinación del área superficial de los composites TiN - LiAlSiO₄ y sus precursores.

Los resultados de área superficial por el método BET de los materiales de partida TiN y LiAlSiO₄ y de los compósitos se muestran en la Tabla 4. Estos resultados indican que todos los materiales analizados presentaron áreas superficiales no mayores a los 10 m²/g. Lo anterior, está en concordancia con los resultados del análisis por M.E.B., donde se determinó que las partículas de los materiales de partida son de gran tamaño y que el proceso de molienda mecánica no logró disminuir el tamaño de partícula y por lo tanto no tuvo influencia en este parámetro.

Tabla 4. Valores de área superficial (BET) de cada material de partida (TiN y LiAlSiO₄) y de los composites obtenidos por molienda mecánica.

Composito	S _{BET} (m ² /g)
TiN	4
T90:L10	2
T80:L20	2
T70:L30	2
T60:L40	3
T50:L50	2
T40:L60	2
T30:L70	2
T20:L80	2
T10:L90	2
LiAlSiO ₄	2

3.1.8 Análisis de Fotoluminiscencia de los composites TiN – LiAlSiO₄.

La recombinación de cargas (par hueco-electrón), fue determinada mediante el análisis de los espectros de emisión de cada uno de los materiales estudiados. Estos espectros fueron generados por la técnica de fotoluminiscencia (PL) y se muestran en la Figura 16. De acuerdo con lo reportado en la bibliografía, un espectro de emisión de baja intensidad se relaciona con una menor probabilidad de recombinación de cargas, lo que se traduce en una mayor actividad fotocatalítica [93]. De esta forma, de acuerdo con lo observado en los espectros de PL, la mayoría de los compósitos en donde la proporción del TiN es mayor al 50%, son los que muestran la intensidad más baja, indicativo de una menor recombinación del par hueco-electrón. Lo anterior lleva a suponer que estos compósitos presentarán mayor actividad para la producción de H₂.

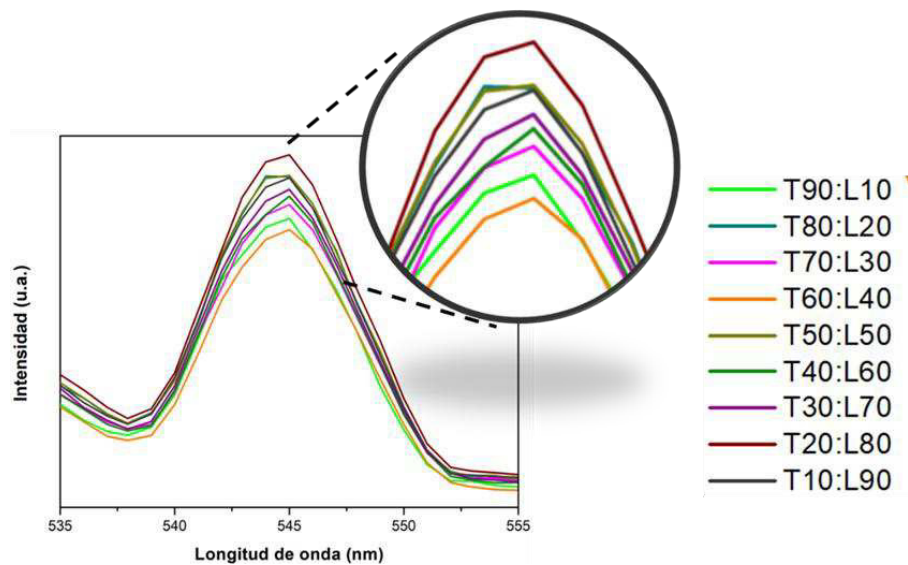


Figura 16. Espectros de fotoluminiscencia de los compósitos preparados por molienda mecánica: T90:L10, T80:L20, T70:L30, T60:L40, T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80 y T10:L90, excitados a 400 nm.

3.1.9 Determinación teórica del coeficiente de expansión térmica (CET) de los compositos preparados.

Con la finalidad de conocer las variaciones en los coeficientes de expansión térmica (CET) de los compósitos preparados, se realizó el cálculo teórico para cada uno de ellos, tomando en cuenta la proporción de cada mezcla. En la tabla 5 se muestran los valores obtenidos de CET a partir de las proporciones teóricas y también utilizando los porcentajes reales de cada compuesto determinados por el método Rietveld. Para el cálculo de la expansión térmica de los compósitos, se empleó el siguiente modelo [94]:

$$CET_{comp} = CET_1 V_1 + CET_2 V_2 + CET_3 V_3 + \dots$$

Donde CET_{comp} corresponde al coeficiente de expansión térmica del compuesto preparado, V_n es el volumen calculado a partir de la densidad de cada uno de los materiales empleados en las mezclas de los compositos, y CET_n es el coeficiente de expansión térmica de cada material empleado para la obtención de los compósitos. De acuerdo con los resultados obtenidos, los compósitos que tienen una alta proporción del TiN mostraron valores de expansión térmica positivos, mientras que aquellos en los que la presencia del LiAlSiO₄ es mayor, su expansión térmica resultó en valores negativos. En este caso, el compuesto que contiene 60 % de TiN y 40 % de LiAlSiO₄, es el que presenta el valor más cercano a cero, tomando en cuenta los valores teóricos CET, y siendo el valor de referencia donde los compósitos pasan de un valor de expansión térmica

positiva a un valor de expansión térmica negativa, tomando en cuenta los valores reales CET.

Tabla 5. Resultados de CET de los composites de TiN-LiAlSiO₄ obtenidos de forma teórica.

Composito	CET (°C ⁻¹) teórico	CET (°C ⁻¹) por Rietveld
TiN	9.35×10^{-6}	-
T90:L10	1.33×10^{-6}	1.16×10^{-6}
T80:L20	9.21×10^{-7}	9.21×10^{-7}
T70:L30	5.15×10^{-7}	3.53×10^{-7}
T60:L40	1.10×10^{-7}	-1.74×10^{-7}
T50:L50	-2.95×10^{-7}	-5.79×10^{-7}
T40:L60	-7.01×10^{-7}	-1.19×10^{-6}
T30:L70	-1.11×10^{-6}	-1.19×10^{-6}
T20:L80	-1.51×10^{-6}	-1.59×10^{-6}
T10:L90	-1.92×10^{-6}	-1.84×10^{-6}
LiAlSiO ₄	-6.2×10^{-6}	-

En la Figura 17, se muestra el comportamiento que presentan los CET teóricos vs CET reales de cada uno de los compósitos estudiados. Se observa claramente una proporción lineal, indicando que no hay diferencias significativas, y solamente la muestra T60:L40 es la que presenta una ligera desviación de esta tendencia lineal, probablemente por ser aquella que presenta el valor de expansión térmica cercano a cero y donde los compósitos dejan de mostrar valores de expansión térmica positiva, para adquirir valores de expansión térmica negativa.

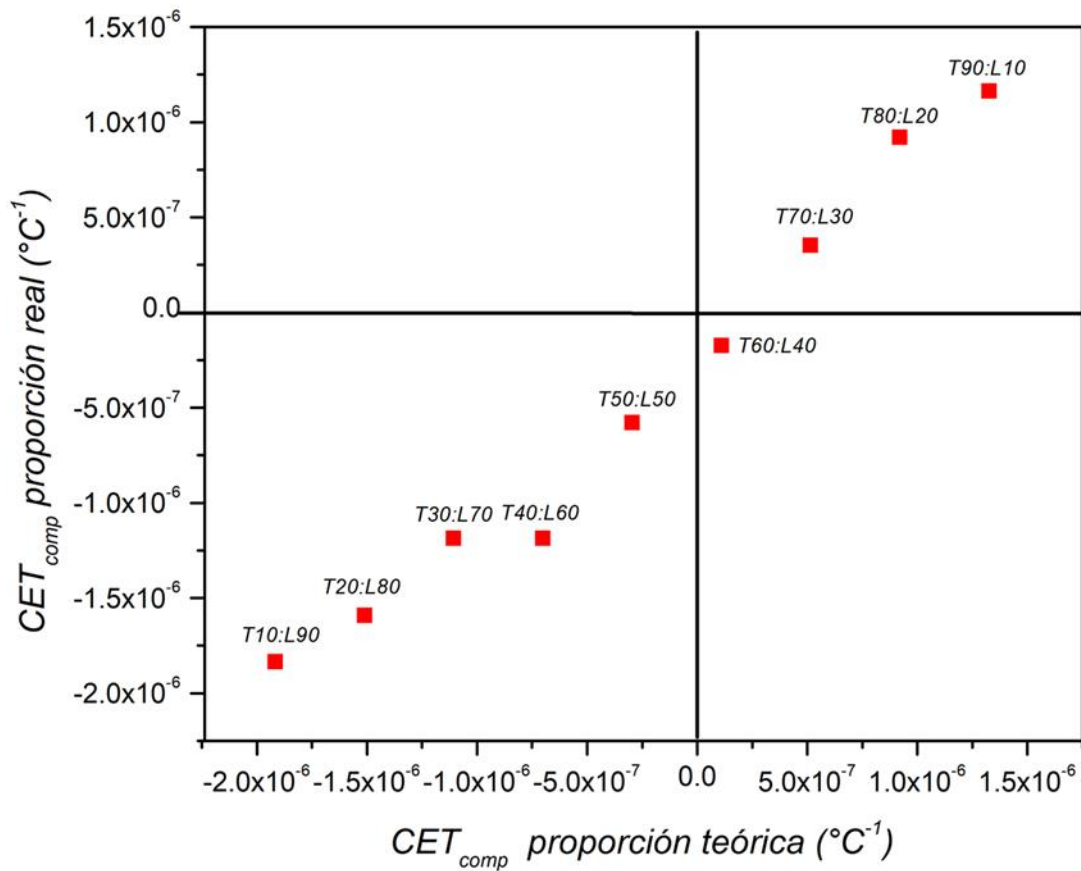


Figura 17. CET a partir de las proporciones reales vs. los valores de CET empleando las proporciones teóricas.

Con base en los resultados anteriores, se puede corroborar que a medida que aumenta la proporción de Eucryptita en cada una de las mezclas preparadas, el valor del coeficiente de expansión va disminuyendo, encontrando que la mezcla que contiene 60 % de TiN y 40 % de LiAlSiO₄, es la que presenta el valor más cercano a cero. Con estos resultados se infiere que este comportamiento podría beneficiar al proceso fotocatalítico, ya que el material, al tener estabilidad dimensional, permitirá una mejor transferencia de cargas durante el proceso fotocatalítico.

3.1.10 Producción de H₂ vía fotocatalisis bajo luz solar simulada de los compositos TiN – LiAlSiO₄.

En la Figura 18 se muestran las curvas de producción de hidrógeno de los compósitos de TiN-LiAlSiO₄: T90:L10, T80:L20, T70:L30, T60:L40, T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80 y T10:L90, bajo luz solar simulada. De manera general, se puede apreciar que la mayor producción de H₂ se obtuvo para los compósitos que presentan una cantidad de TiN mayor al 50 %, mientras que aquellos en donde la cantidad de TiN es menor que el 50%, la producción de H₂ es muy pobre. Lo anterior se debe, a que por la presencia del TiN existe una mayor concentración de electrones disponibles en la banda de conducción para poder llevar a cabo la reducción del H₂ [32]. En este caso, se puede observar que la curva correspondiente al compósito identificado como T60:L40 muestra la mayor actividad fotocatalítica en la producción de H₂, alcanzando alrededor de 307 $\mu\text{moles/g}$ después de 3 horas de irradiación. Asimismo, la muestra identificada como T90:L10 presenta una menor actividad, con una producción de 248 $\mu\text{moles/g}$ de H₂. Igualmente, las muestras T70:L30 y T80:L20, tuvieron una menor producción de H₂, en comparación con las muestras anteriores. En este caso la cantidad de H₂ producido fue de alrededor de 153 $\mu\text{moles/g}$, y de 116 $\mu\text{moles/g}$, respectivamente.

Como puede verse en los resultados anteriores, estos compósitos presentan suficientes electrones para llevar a cabo la reacción de reducción y generar H₂. Sin embargo, se infiere que al haber una mayor cantidad de TiN (semiconductor tipo n), y una menor cantidad de LiAlSiO₄ (semiconductor tipo p) en estas

muestras, éstas presentan una deficiencia de huecos, limitando la oxidación del agua, y por lo tanto, la actividad de algunos de estos compósitos (T90:L10, T80:L20, T70:L30), se ve disminuida. Por otro lado, para el caso de los compósitos que presentan TiN en menor proporción al 50 % tienen una baja concentración de electrones disponibles para llevar a cabo la reducción de H₂. Estos compósitos (T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80 y T10:L90) presentaron cantidades de H₂ de 14, 11, 29, 34, 2 μ moles/g, respectivamente. Esta baja eficiencia se debe a que aún y cuando hay una alta cantidad de huecos que favorecen la oxidación del agua, los electrones liberados en el medio no son suficientes para generar H₂ en gran cantidad.

Adicionalmente, se puede mencionar que la diferencia en los niveles de energía de Fermi que existe entre los dos materiales, TiN y LiAlSiO₄, podría estar generando un campo eléctrico que provoca que las partículas se separen más eficientemente, permitiendo que los electrones fotogenerados se muevan a la banda de conducción, y los huecos a la banda de valencia [95]. Por esta razón, es probable que todos los compósitos estén presentando actividad fotocatalítica con mayor o menor eficiencia.

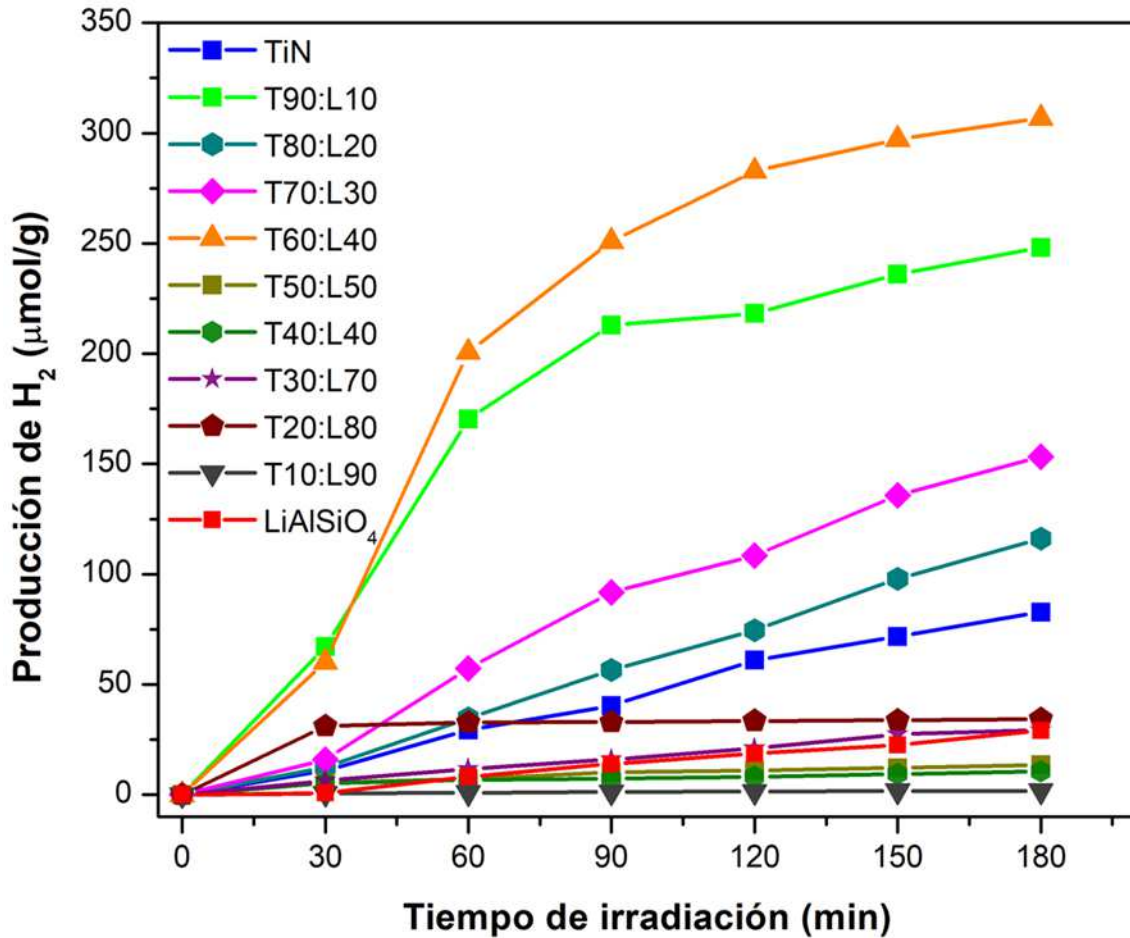


Figura 18. Producción de H₂ vía fotocátalisis bajo simulación solar de los compósitos: T90:L10, T80:L20, T70:L30, T60:L40, T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80 y T10:L90.

En la Figura 19 se muestra la tasa de producción de producción de H₂ de cada uno de los compósitos estudiados. Se puede apreciar que, en general, se tiene una buena producción de H₂ por gramo, por hora, en los compósitos que tienen mayor presencia de TiN. Particularmente, la muestra T60:L40 es la que tiene la mayor tasa de producción, en comparación con los demás compósitos (147 µmoles/g. h.). También, se puede observar que conforme aumenta la presencia de LiAlSiO₄, tal es el caso de las muestras T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80

y T10:L90, la tasa de producción disminuye considerablemente alcanzando valores por debajo de los 25 $\mu\text{mol/g h}$.

Los resultados previamente discutidos sobre la producción de H_2 están en concordancia con los resultados obtenidos en las pruebas de fotoluminiscencia. En este caso, la actividad se vio favorecida en los compósitos que contienen mayor proporción de TiN, cuyos espectros de emisión de fotoluminiscencia son los que presentan la menor intensidad y, por lo tanto, una menor recombinación de cargas.

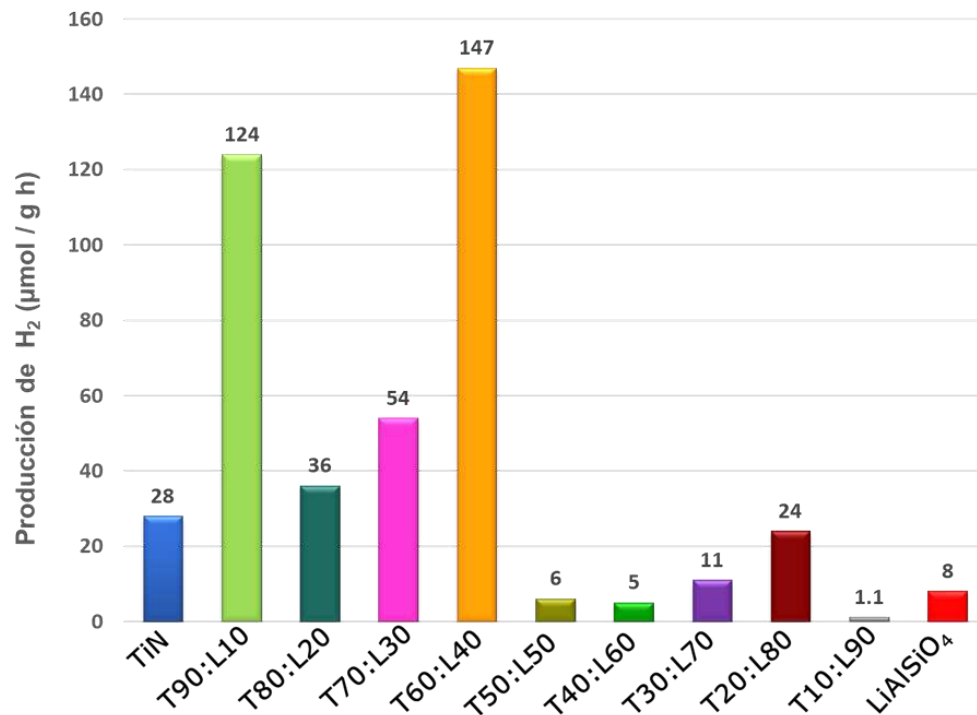


Figura 19. Tasa promedio de producción de H_2 vía fotocatalisis bajo simulación solar de los compositos: T90:L10, T80:L20, T70:L30, T60:L40, T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80 y T10:L90.

Por otro lado, en la Figura 20 se muestra la relación existente entre los valores del coeficiente de expansión térmica (CET) de los compósitos obtenidos de forma teórica y la producción de H_2 , después de 3 horas de reacción. Se puede observar que los compósitos que presentan los valores de expansión térmica positiva son los que producen una mayor cantidad de H_2 , que los que tienen valores de expansión térmica negativa, debido a que hay una mayor presencia de TiN en la composición. Sin embargo, existe una excepción con la muestra que contiene 60 % de TiN y 40 % de $LiAlSiO_4$, ya que ésta exhibe el valor más cercano a cero y es, a su vez, la que presenta la mayor producción de H_2 . Esta condición dice que, para el sistema estudiado, la estabilidad térmica de los compósitos que contribuye a su estabilidad dimensional favorece la actividad fotocatalítica. En este caso, los compósitos con mayor proporción de $LiAlSiO_4$ son los que tienen menores valores de expansión térmica, lo que provoca que se aumente la probabilidad de recombinación del par hueco-electrón, afectando de manera negativa la actividad fotocatalítica.

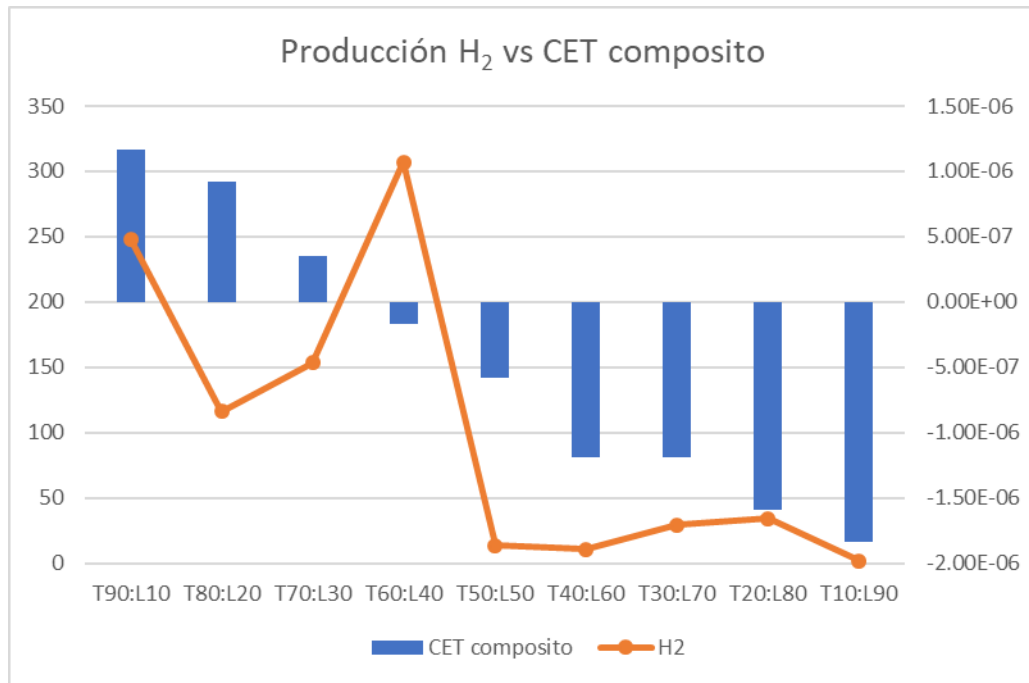


Figura 20. Producción de H₂ vs CET de cada composito TiN-LiAlSiO₄.

3.2 Compósitos SiC-LiAlSiO₄ en forma de polvos.

3.2.1 Caracterización de los compósitos SiC–LiAlSiO₄ preparados en polvos y sus precursores.

En esta sección se muestran los resultados de la caracterización estructural, morfológica y fisicoquímica, de los compósitos SiC-LiAlSiO₄, con diferentes proporciones. Estos compósitos fueron identificados con la siguiente nomenclatura, de acuerdo con los porcentajes presentes de cada uno de ellos: S90:10, S80:L20, S70:30, S60:L40, S50:L50, S40:L60, S30:L70, S20:L80 y S10:L90.

3.2.2 Patrón de difracción de rayos-X del SiC.

El patrón de difracción de rayos-X de SiC comercial, se muestra en la Figura 21, el cual coincide con la tarjeta de referencia (PDF 01-074-1302) e identificando como fase principal la hexagonal del SiC, presentando como picos principales los que se encuentran en 34°, 36° y 59° en 2θ, y que corresponden a los planos cristalográficos (101), (102) y (110), respectivamente. Asimismo, se observan algunos picos que corresponden a la fase romboédrica del SiC (PDF 01-073-1662). En este caso, el SiC comercial es una mezcla de polimorfos (hexagonal y romboédrico), estando en mayor proporción el polimorfo hexagonal.

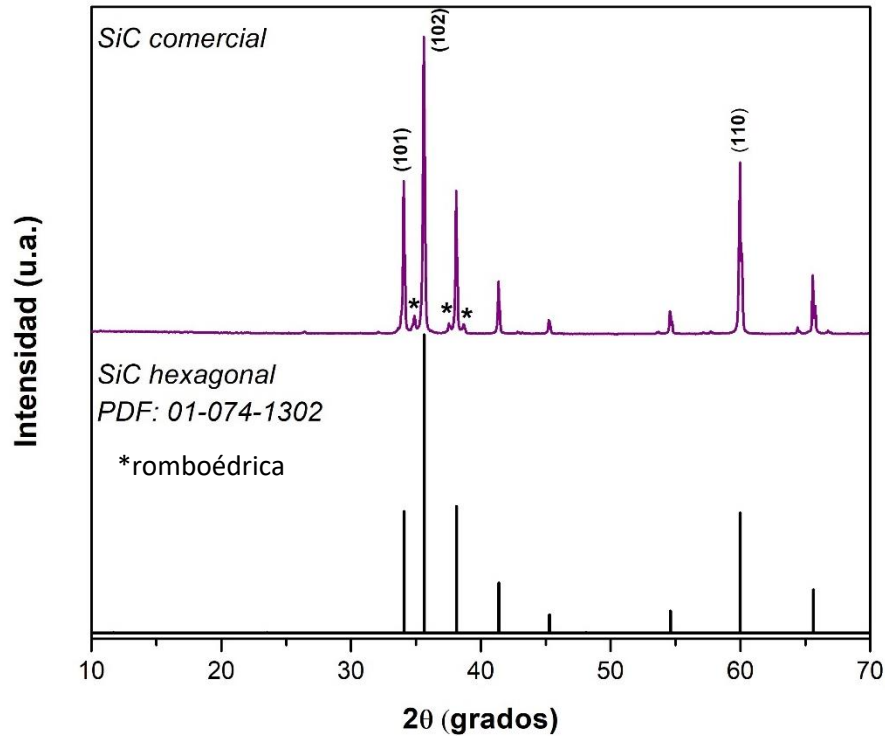


Figura 21. Patrones de difracción del SiC comercial.

3.2.3 Patrones de difracción de los compósitos SiC–LiAlSiO₄.

En la Figura 22 se muestran los patrones de difracción de los compósitos SiC–LiAlSiO₄, identificados como S10:L90, S20:L80, S30:L70, S40:L60, S50:L50, S60:L40, S70:L30, S80:L20 y S90:L10. En todos ellos se detectó la presencia de las fases iniciales de los compuestos, es decir, no hay presencia de la formación de otros compuestos durante el proceso de molienda mecánica.

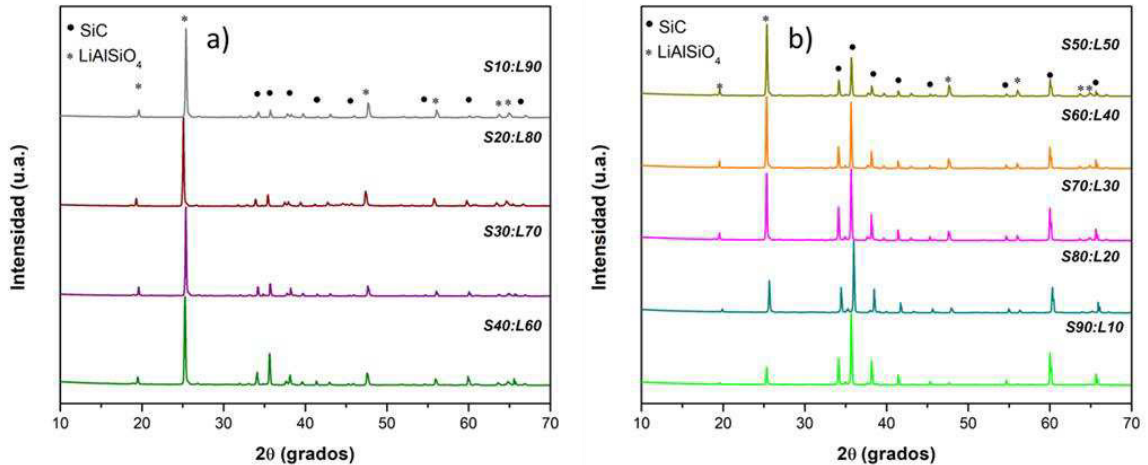


Figura 22. Patrones de difracción de rayos-X de los compósitos SiC-LiAlSiO₄: (a) S10:L90, S20:L80, S30:L70 y S40:L60 (b) S50:L50, S60:L40, S70:L30, S80:L20 y S90:L10, preparados por molienda mecánica.

3.2.4 Caracterización morfológica de los compósitos SiC-LiAlSiO₄ y sus precursores.

En la Figura 23 se muestran las micrografías de a) SiC comercial y b) LiAlSiO₄ sintetizado a 1200°C. En ellas se puede observar que las partículas de SiC presentan una morfología irregular, con tamaños de partícula por encima de las 10 micras. Mientras que para el caso del LiAlSiO₄ se observa que sus partículas son más homogéneas, y con tamaños cercanos a las 10 micras.

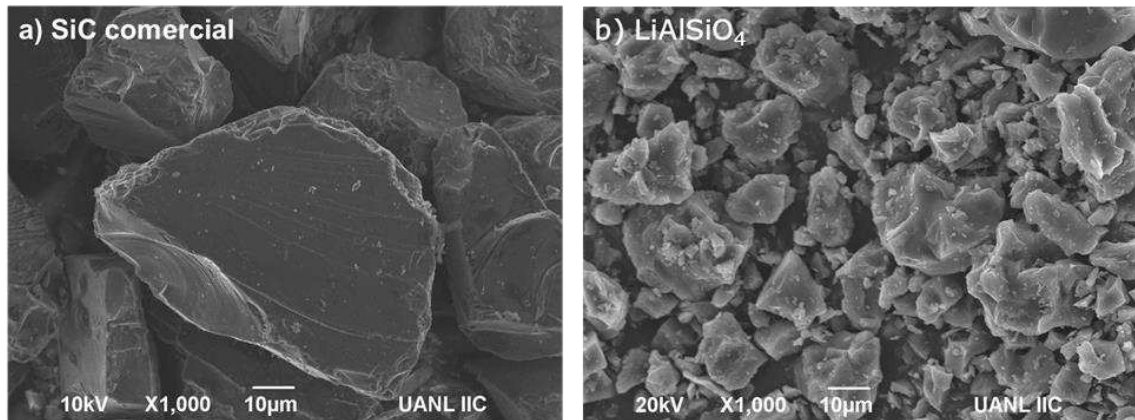


Figura 23. Micrografías obtenidas por MEB de a) SiC comercial y b) LiAlSiO₄ sintetizado a 1200°C.

En el caso de las micrografías de las mezclas SiC-LiAlSiO₄ mostradas en la Figura 24, se aprecia la presencia de la mezcla de las partículas de ambos compuestos. Es notorio que la forma y tamaño de partícula de cada compuesto depende de la proporción de cada uno de los compuestos que lo forman, permitiendo observar una mejor distribución y homogeneidad en los compósitos con mayor porcentaje de LiAlSiO₄.

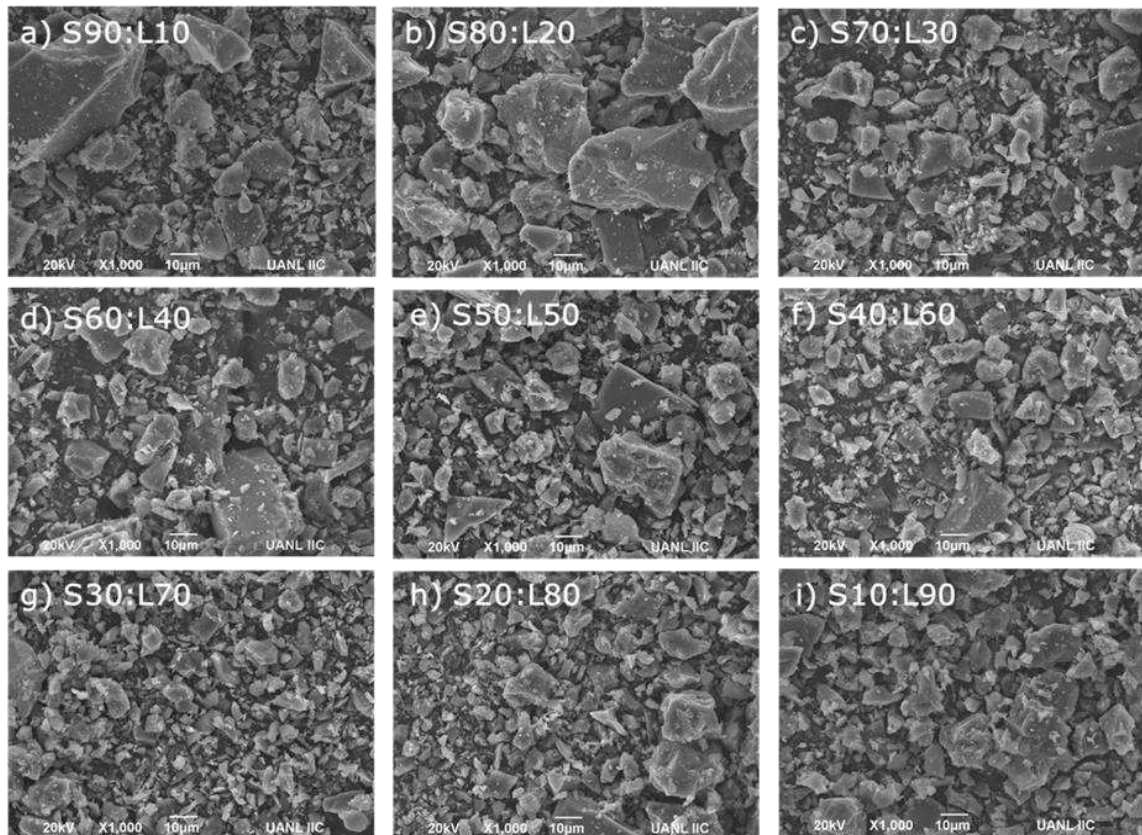


Figura 24. Micrografías obtenidas por MEB de los composites a) S90:L10, b) S80:L20, c) S70:L30, d) S60:L40, e) S50:L50, f) S40:L60, g) S30:L70, h) S20:L80 y i) S10:L90.

3.2.5 Determinación de los valores de energía de banda prohibida, E_g .

Los valores de energía de banda prohibida (E_g) se obtuvieron a partir de las curvas de reflectancia difusa, utilizando la función de Kubelka-Munk. Los resultados de E_g de los materiales de partida SiC, LiAlSiO₄, y de los composites S90:L10, S80:L20, S70:L30, S60:L40 S50:L50, S40:L60, S30:L70, S20:L80 y S10:L90, se muestran en la Tabla 6. Se puede observar que se presenta un incremento gradual del valor del E_g de los composites, a medida que varían las proporciones de SiC y LiAlSiO₄. De acuerdo con estos resultados, los composites con una mayor proporción de SiC podrían ser activados con luz

visible ya que sus valores de E_g son menores que 3.0 eV. Mientras que los compositos con mayor proporción de LiAlSiO₄ presentan valores E_g mayores que los 3.0 eV, por lo que podrían ser activados con luz UV.

Tabla 6. Valores de energía de banda prohibida de material de partida (SiC y LiAlSiO₄) y de los compósitos obtenidos por molienda mecánica.

Composito	Band Gap (eV)
SiC	2.84
S90:L10	2.84
S80:L20	2.84
S70:L30	2.86
S60:L40	2.92
S50:L50	2.95
S40:L60	2.95
S30:L70	3.0
S20:L80	3.2
S10:L90	3.6
LiAlSiO ₄	3.9

3.2.6 Determinación del área superficial de los compósitos SiC-LiAlSiO₄ y sus precursores.

Debido a que los compósitos SiC-LiAlSiO₄ fueron preparados a partir de un material comercial y otro sintetizado por estado sólido, los valores del análisis de área superficial específica son muy pequeños. Como se aprecia en la Tabla 7, los valores para todos los compósitos fueron de 1 m²/g, indicando que el proceso de molienda mecánica no influyó en este parámetro, tal y como sucedió en los compositos TiN-LiAlSiO₄ mencionados en secciones anteriores.

Tabla 7. Valores de área superficial (BET) de cada material de partida (SiC y LiAlSiO₄) y de los compósitos obtenidos por molienda mecánica.

Composito	S _{BET} (m ² /g)
SiC	2
S90:L10	1
S80:L20	1
S70:L30	1
S60:L40	1
S50:L50	1
S40:L60	1
S30:L70	1
S20:L80	1
S10:L90	1
LiAlSiO ₄	2

Este resultado indica que el área superficial específica no podría ser considerado un parámetro que pueda influir en la actividad fotocatalítica de estos compósitos.

3.2.7 Análisis de fotoluminiscencia de los compósitos SiC-LiAlSiO₄.

Dado que la recombinación del par hueco-electrón es un parámetro importante que influye en la actividad fotocatalítica de los materiales, en este caso para cada uno de los compósitos se obtuvo su espectro de emisión mediante el análisis de PL. Los resultados indicaron que estos espectros disminuyen su intensidad cuando el contenido de SiC aumenta en el compósito. Lo anterior se observa en la Figura 25, donde la intensidad de los espectros muestra el

siguiente comportamiento: S70:L30 < S80:L20 < S90:L10 < S60:L40 < S50:L50 < S40:L60 < S30:L70 < S20:L80 < S10:L90.

Asimismo, es posible observar que los espectros de emisión de los compuestos SiC y LiAlSiO₄ presentan una intensidad mayor a la de los compósitos. Lo anterior, es indicativo de que al formar el compuesto existe un efecto sinérgico entre ellos, alterando la velocidad de recombinación del par hueco-electrón. Lo que podría favorecer la actividad fotocatalítica de estos materiales en su aplicación para la generación de H₂ vía fotocatalisis.

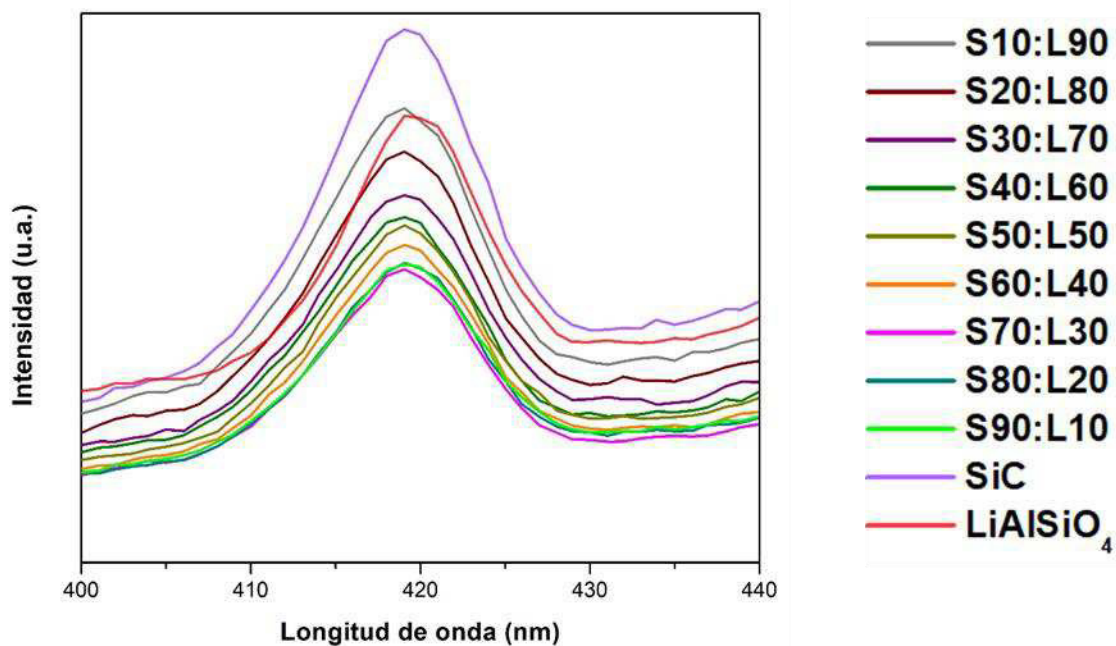


Figura 25. Espectros de fotoluminiscencia del SiC y LiAlSiO₄ y de los compósitos preparados por molienda mecánica: S90:L10, S80:L20, S70:L30, S60:L40, S50:L50, S40:L60, S30:L70, S20:L80 y S10:L90, excitados a 254 nm.

3.2.8 Determinación de coeficiente de expansión térmica (CET) de los compósitos SiC-LiAlSiO₄ preparados.

Debido a que estos compósitos de SiC-LiAlSiO₄ fueron preparados mezclando un material con expansión térmica negativa y otro térmica positiva, es necesario determinar la expansión térmica de ellos. En la Tabla 8 se muestran los resultados de los coeficientes de expansión térmica teóricos de cada uno de los compósitos. Éstos fueron calculados de la misma manera que para los compósitos TiN-LiAlSiO₄, mencionados en secciones anteriores. Es posible observar que el compósito S70:L30 es el que presenta el valor de CET cercano a cero, ya que cuando existe una mayor proporción de LiAlSiO₄ ésta provoca que los compósitos exhiban valores negativos de CET.

Tabla 8. Resultados de CET de los compósitos de SiC-LiAlSiO₄ obtenidos de forma teórica.

Composito	CET (°C ⁻¹) teórico
SiC	4.30 x 10 ⁻⁶
S90:L10	9.73 x 10 ⁻⁷
S80:L20	6.07 x 10 ⁻⁷
S70:L30	2.41 x 10 ⁻⁷
S60:L40	-1.25 x 10 ⁻⁷
S50:L50	-4.91 x 10 ⁻⁷
S40:L60	-8.57 x 10 ⁻⁷
S30:L70	-1.22 x 10 ⁻⁶
S20:L80	-1.59 x 10 ⁻⁶
S10:L90	-1.96 x 10 ⁻⁶
LiAlSiO ₄	-6.2 x 10 ⁻⁶

De acuerdo con los resultados obtenidos previamente en los composites TiN-LiAlSiO₄, se esperaría que los compósitos con CET positivos sean los que presenten una mejor actividad en la producción de H₂, en comparación con los compósitos con valores de CET negativos. Además de que el compósito con el valor CET cercano a cero sea el que presente la mayor producción de H₂.

3.2.9 Producción de H₂ vía fotocátalisis bajo luz solar simulada de los compósitos SiC-LiAlSiO₄.

En la Figura 26 se muestran los resultados de la producción de H₂ de los compósitos SiC-LiAlSiO₄ bajo luz solar simulada, donde se puede apreciar que todos exhiben actividad para llevar a cabo este proceso. En este caso, los compósitos con alta proporción de SiC fueron los que presentaron la mayor actividad, de acuerdo con la siguiente tendencia: S70:L30 > S80:L20 > S90:L10 > S60:L40 > S50:L50 > S30:L70 > S40:L60 > S20:L80 > S10:L90.

En particular, la muestra S70:L30 alcanzó la mayor producción de H₂, que fue de 38 μmol/g. Mientras que las muestras S80:L20, S90:L10 y S60:L40 consiguieron una producción de H₂ de 34, 33 y 32 μmol/g, respectivamente. Estos resultados mantienen estrecha concordancia con lo observado en los espectros de fotoluminiscencia, los cuales presentaron menor intensidad, lo que se relaciona con una menor velocidad de recombinación del par hueco-electrón.

Asimismo, coincidentemente estos compósitos fueron los que presentaron valores de CET positivos y la muestra S70:L30 fue la que exhibió un valor de CET cercano a cero. Nuevamente, al igual que en el caso de los composites TiN-LiAlSiO₄, los que exhibieron valores de CET negativos fueron los que

presentaron la menor producción de H₂. Lo anterior es probablemente debido a que el material, al tener estabilidad dimensional, no presenta distorsión y las distancias entre átomos no se ven alteradas, lo que permitirá una mejor transferencia de cargas durante el proceso fotocatalítico.

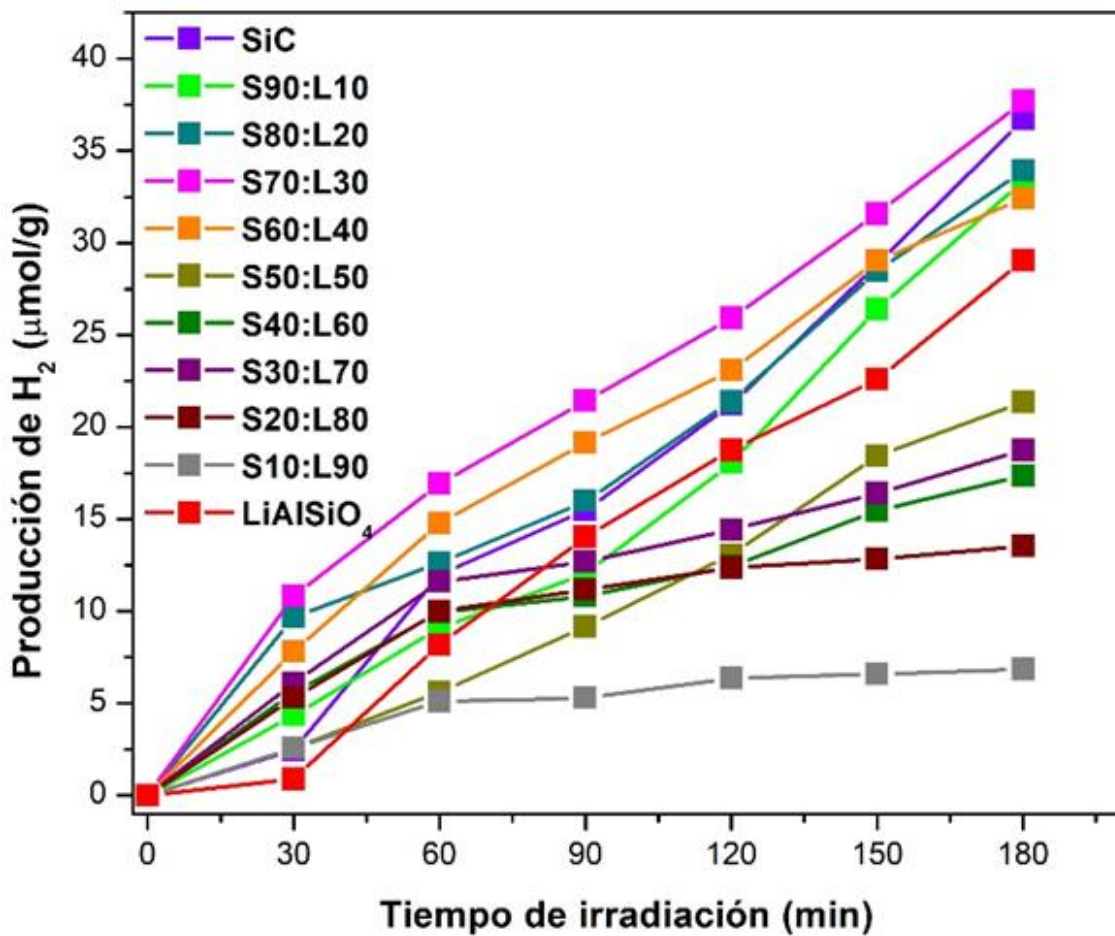


Figura 26. Producción de H₂ vía fotocatalisis bajo simulación solar de SiC, LiAlSiO₄ y de los compósitos: S90:L10, S80:L20, S70:L30, S60:L40, S50:L50, S40:L60, S30:L70, S20:L80 y S10:L90.

De igual modo se muestra en la Figura 27 la tasa promedio de producción de H₂ de los compósitos. Se puede observar claramente que la tasa de producción de H₂ disminuye conforme aumenta la presencia de LiAlSiO₄, alcanzando una tasa

de producción por debajo de los 10 $\mu\text{mol/g h}$. En este caso, esto se puede atribuir a que la presencia en mayor proporción de LiAlSiO_4 provoca que se requiera una mayor cantidad de energía para que los electrones puedan migrar de la banda de valencia a la banda de conducción, debido al valor del E_g tan grande del LiAlSiO_4 ($E_g = 3.9 \text{ eV}$).

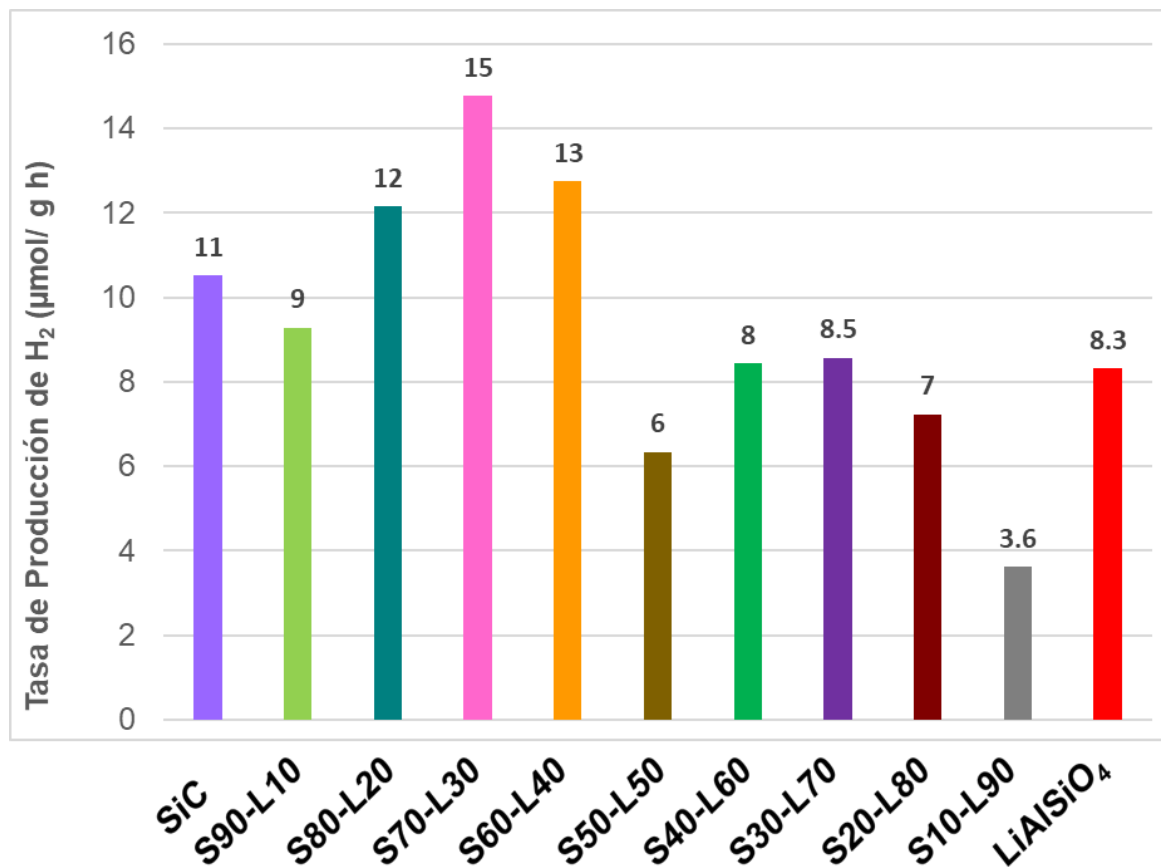


Figura 27. Tasa promedio de producción de H_2 vía fotocatalisis bajo luz solar simulada de los compósitos: S90:L10, S80:L20, S70:L30, S60:L40, S50:L50, S40:L60, S30:L70, S20:L80 y S10:L90.

Aunque no se aprecia una gran diferencia en la tasa de producción de H_2 en los compósitos estudiados, sí es clara la tendencia que existe entre los compósitos que presentaron las menores intensidades en los espectros de PL y los valores

de CET positivos, con respecto a los que presentaron espectros de PL con mayor intensidad y valores de CET negativos.

3.3 Películas de SnS.

3.3.1 Caracterización de las películas de SnS y SnS-AuPd.

Los resultados de caracterización y de producción de H₂ de las películas de SnS y SnS-AuPd sobre sustratos de vidrio preparadas por el método SILAR se muestran en esta sección. De acuerdo con los resultados obtenidos, las películas preparadas por el método SILAR con diferentes ciclos mostraron muy buena adherencia y uniformidad sobre el sustrato de vidrio, sin que se realizara algún tratamiento térmico posterior.

3.3.2 Patrones de difracción de las películas de SnS y SnS-AuPd.

En la Figura 28 se muestran los patrones DRX de las películas delgadas de SnS y SnS-AuPd, depositadas a temperatura ambiente por el método SILAR. Se puede observar que los picos en los patrones se identificaron claramente y que corresponden al SnS, el cual presenta una estructura cristalina tipo ortorrómbica (JCPDS: 03-065-3875). Los picos principales difractan en un ángulo $2\theta = 26^\circ$, 31° y 32° , los cuales están relacionados con los planos cristalográficos (021), (040) y (111), respectivamente. En esta misma figura se aprecia que no existen diferencias significativas entre los patrones de DRX de las películas delgadas de SnS y SnS-AuPd analizadas, ya que la presencia de AuPd no logró ser detectada, debido a la baja concentración de éste. Lo que sí es notorio es la alta cristalinidad que presentan las películas de SnS 50 ciclos y

SnS-AuPd 50 ciclos, cuyos picos a 31° y 32° en 2θ son más esbeltos. Esto es claramente debido a la alta concentración de SnS por la cantidad de ciclos de depósito utilizados.

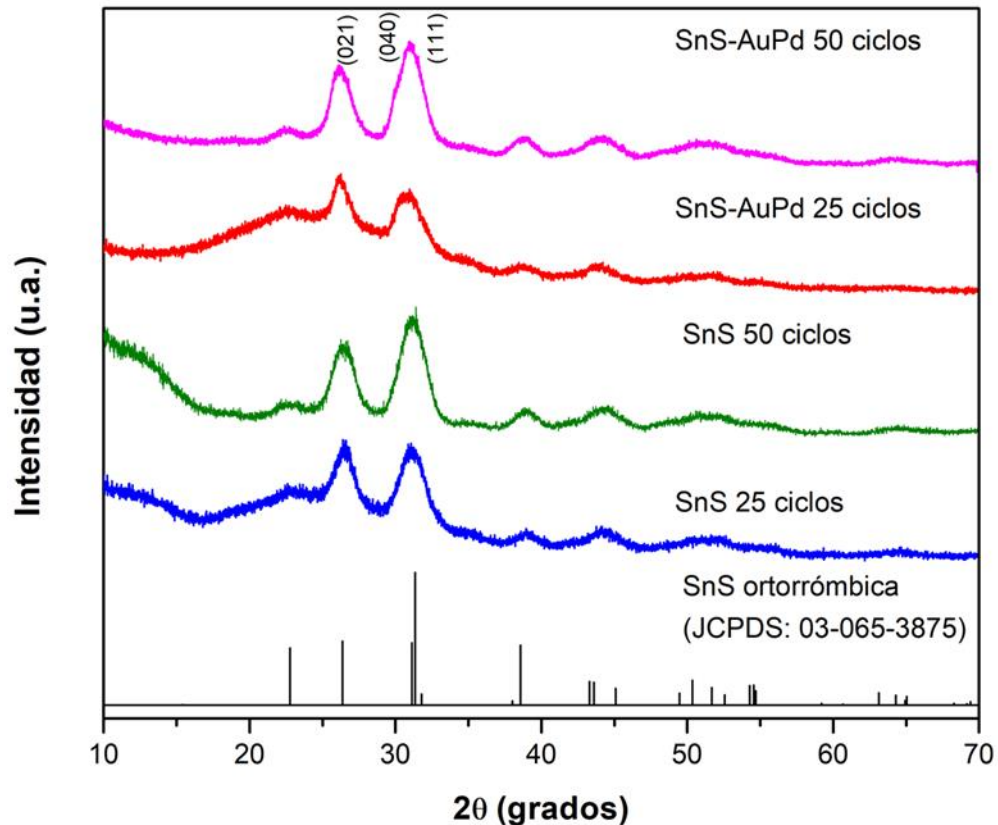


Figura 28. Patrones de DRX de películas delgadas de SnS y SnS-AuPd depositadas sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente.

Los parámetros de celda de cada una de las películas de SnS preparadas fueron determinados por el método Rietveld. Los resultados mostrados en la Tabla 8 indican que los valores de los parámetros de celda para SnS 25 ciclos son ligeramente mayores que los de la película SnS 50 ciclos, lo que provoca un mayor tamaño de cristal en las películas de 25 ciclos. Lo anterior se debe, a que existen ligeras distorsiones en la red de SnS ocasionadas por los enlaces

Sn y S. Estas distorsiones se van corrigiendo conforme aumentan el número de ciclos de depósito.

Tabla 9. Parámetros de celda de las películas delgadas de SnS.

Película	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen de celda (Å ³)	Tamaño de cristal (nm)	Factor residual del refinamiento (Rwp)
SnS teórico*	4.148	11.480	4.177	198.9	-	-
SnS 25 ciclos	4.019 (±7)	10.676 (±4)	3.981 (±9)	170.88	11.2	6.544
SnS 50 ciclos	4.007 (±2)	10.687 (±1)	3.966 (±3)	169.86	8.8	9.955

* SnS cristaliza en una estructura ortorrómbica, con el grupo espacial Cmcm [59]

De acuerdo con los resultados anteriores, las películas de SnS preparadas por el método SILAR presentan ligeras variaciones en sus parámetros de celda y en el volumen de la celda con respecto a los valores teóricos que se encuentran reportados en bibliografía. De esta manera, con base en los valores de los factores residuales del refinamiento, se puede concluir que las películas SnS 25 ciclos y SnS 50 ciclos, mostraron buena correlación entre los datos teóricos y los experimentales.

3.3.3 Caracterización morfológica de las películas de SnS y SnS-AuPd.

La Figura 29 muestra las imágenes MEB de las películas, a) SnS 25 ciclos, b) SnS-AuPd 25 ciclos, c) SnS 50 ciclos y d) SnS-AuPd 50 ciclos. Para las películas con 25 ciclos a) y b) se puede observar que presentan partículas bien definidas, las cuales se encuentran distribuidas homogéneamente sobre la superficie del sustrato de vidrio; y su tamaño de partícula está por debajo de 1

micra. Por otro lado, las películas con 50 ciclos de c) SnS y d) SnS-AuPd, presentan una mayor densidad de partículas, las cuales están distribuidas en la superficie del sustrato. Es posible apreciar que el tamaño de partícula está por encima de 1 micra, lo que se atribuye al aumento de número de ciclos de depósito.

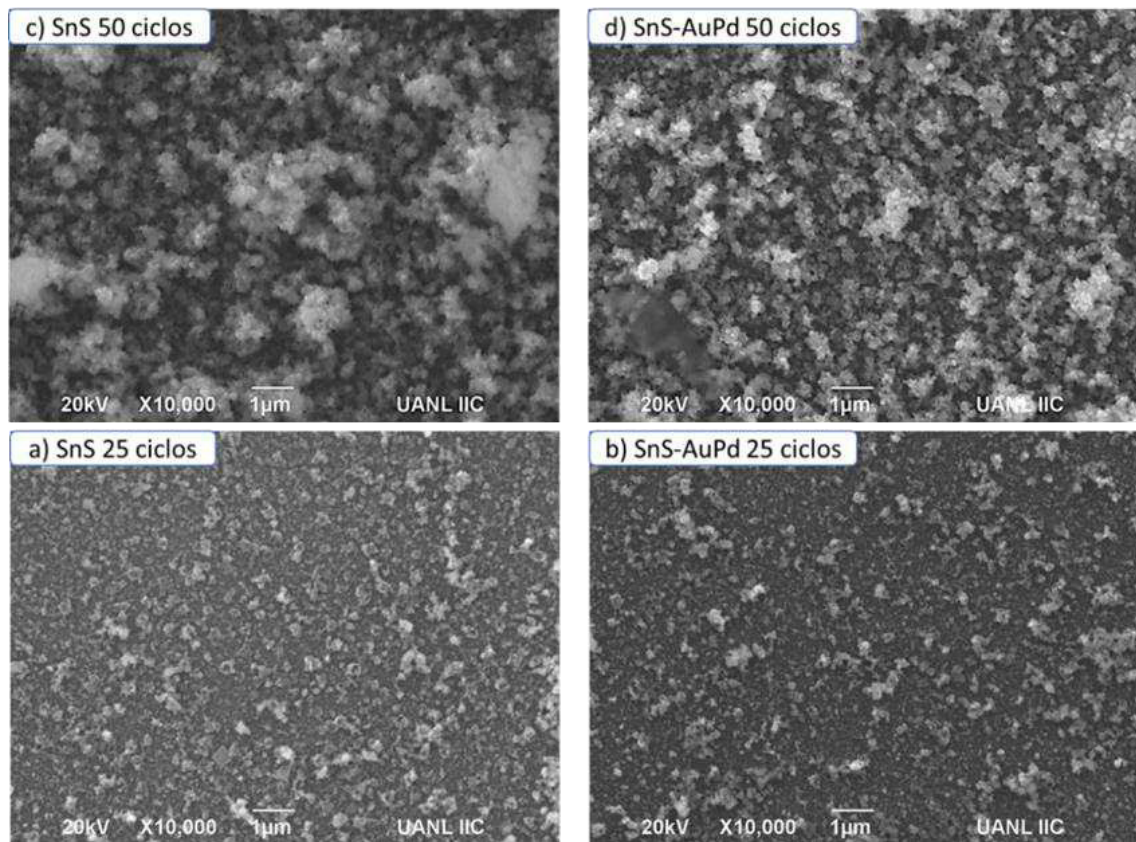


Figura 29. Imágenes de MEB de películas delgadas de SnS y SnS-AuPd depositadas sobre vidrio a temperatura ambiente a) SnS 25 ciclos, b) SnS-AuPd 25 ciclos, c) SnS 50 ciclos y d) SnS-AuPd 50 ciclos.

La presencia de Sn y S en las películas se detectó por el análisis de EDS cuyos resultados se muestran en la Tabla 10. Los valores indicaron que los elementos presentes (Sn y S) en las películas delgadas de SnS y SnS-AuPd con 25 ciclos y SnS y SnS-AuPd con 50 ciclos se encuentran muy cerca de la relación

estequiométrica de este compuesto. Adicionalmente, mediante este análisis fue posible detectar la presencia de Au-Pd, encontrando una mayor concentración de estos elementos en las películas SnS-AuPd de 25 ciclos (Au = 1.73 % y Pd = 1.80 %), mientras que para la película SnS-AuPd 50 ciclos, la concentración de Au y Pd fue menor, alrededor del 0.47 % de Au y 0.56 % de Pd. Esto se debe a que el análisis EDS se realizó en zonas puntuales de la superficie de las películas de SnS y, como se mencionó anteriormente, la superficie de SnS 25 ciclos es más homogénea que la superficie de SnS 50 ciclos, permitiendo un mejor depósito de AuPd.

Tabla 10. Composición de las películas SnS y SnS-AuPd obtenido por análisis por EDS.

Película	Sn %	S %	Au %	Pd %	Sn/S
SnS 25 ciclos	50.23	49.77	-	-	1.009
SnS 50 ciclos	50.03	49.97	-	-	1.001
SnS-AuPd 25 ciclos	50.25	46.22	1.73	1.80	1.087
SnS-AuPd 50 ciclos	49.90	49.07	0.47	0.56	1.016

Por otro lado, en todos los casos, la composición de las películas, detectada por EDS corresponde al compuesto SnS, ya que la relación entre estos elementos se mantiene cercana a 1. De igual manera, en el caso del AuPd, la relación también es cercana a 1.

3.3.4 Determinación del espesor de las películas de SnS.

La Tabla 11 presenta los valores promedio de los espesores de las películas de SnS, los cuales fueron calculados mediante la técnica de perfilometría. De acuerdo con los valores obtenidos, se puede observar que el espesor incrementó hasta 5 veces más al aumentar el número de ciclos, lo que concuerda con lo observado en las micrografías MEB. Es decir, la película de SnS 50 ciclos presenta una mayor cantidad de material depositado sobre la superficie, provocando una gran densidad de partículas, lo que incrementa el espesor de esta película, en comparación con la película de SnS 25 ciclos.

Tabla 11. Espesor promedio de las películas delgadas de SnS.

Película	nm
SnS 25 ciclos	83
SnS 50 ciclos	415

Estos resultados son de gran importancia, ya que la movilidad de transferencia de carga y la recombinación del par hueco-electrón que ocurre durante las pruebas fotocatalíticas puede verse afectada y con ello alterar la actividad de estas películas. De acuerdo con reportes de la bibliografía, las películas con espesor delgado (< 200 nm), tienen mayor velocidad de transferencia de carga de electrones, lo que favorece la actividad fotocatalítica. Mientras que las películas que tienen un gran espesor (> 200 nm), presentan una mayor recombinación del par hueco-electrón, disminuyendo la cantidad de sitios

activos para llevar a cabo las reacciones redox durante el proceso de fotocátalisis [96].

3.3.5 Determinación del valor de energía de banda prohibida y fotoluminiscencia de las películas de SnS.

Los valores de energía de banda prohibida de cada una de las películas se obtuvieron a partir de los gráficos de Tauc, mediante el trazado de una línea recta sobre la curva y extrapoliándola hasta cruzar con el eje E (eV); ver Figura 30.

Se puede observar en ambos gráficos que los valores de E_g de las películas SnS 50 ciclos y SnS-AuPd 50 ciclos oscilan alrededor de 1.25 eV, mientras que para las películas SnS 25 ciclos y SnS-AuPd 25 ciclos, el valor de E_g se desplaza hacia valores más altos ($E_g = 2.0$ eV). Esto se debe a que, como se mencionó anteriormente, la cantidad de ciclos aumentan el espesor de la película y, en consecuencia, la cristalinidad y el tamaño de partícula aumenta disminuyendo el valor de E_g , tal y como lo reportan Y. Yücel et al. [65]. Es decir, la película de SnS 50 ciclos presenta una gran densidad de partículas apiladas sucesivamente, donde las cavidades presentes en la película impiden que haya dispersión de luz, provocando una mejor absorción de ésta.

Por otro lado, en el caso de las películas de SnS 25 ciclos, a pesar de que tienen el mismo tamaño de cristalito que las películas de 50 ciclos, éstas son más lisas y delgadas que las películas de 50 ciclos, tal y como se apreció en las micrografías de MEB, lo que permite que se dé una mayor reflexión de luz [97].

Sumado a lo anterior, el valor de E_g de las películas de SnS 25 ciclos es mayor que el obtenido por las películas de SnS 50 ciclos, lo cual se asocia con el confinamiento cuántico, que se presenta cuando los espesores de las películas alcanzan longitudes menores que los 100 nm. Esto es provocado por los defectos estructurales y desajustes de la red cristalina, que se dan en una sola dimensión [98] [99] [100] [101].

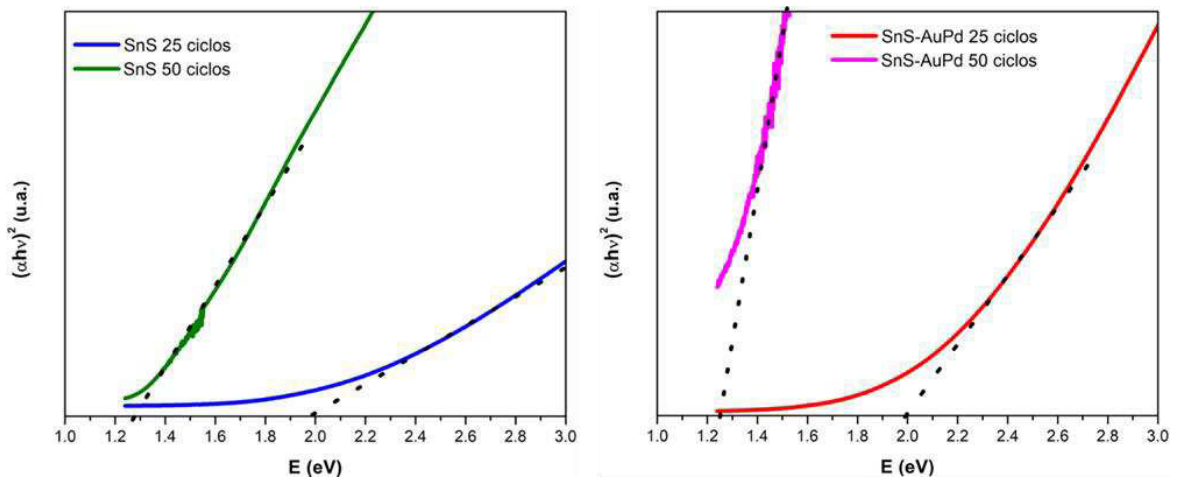


Figura 30. Curvas de $(\alpha h\nu)$ vs $h\nu$ para la determinación del E_g de las películas a) SnS 25 y 50 ciclos, b) SnS-AuPd 25 y 50 ciclos.

En la Tabla 12 se muestran los resultados de E_g obtenidos de las películas de SnS y SnS-AuPd a 25 y 50 ciclos.

Tabla 12. Valores de E_g de las películas de SnS preparadas por el método SILAR a diferentes ciclos.

Película	Band gap E_g (eV)
SnS 25 ciclos	1.88
SnS 50 ciclos	1.25
SnS-AuPd 25 ciclos	2.0
SnS-AuPd 50 ciclos	1.25

De acuerdo con estos resultados, se esperaría que todas las películas presentasen actividad fotocatalítica bajo luz solar simulada. Además, estos resultados indican que la presencia de las partículas bimetálicas de AuPd no afectan de forma importante el valor de E_g . Pero sí pudieran mejorar la transferencia de carga y generar una mayor cantidad de sitios activos para llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción. Además, de acuerdo con lo observado en resultados previamente discutidos de los sistemas evaluados anteriormente, se ha encontrado que el espesor es un factor clave que influye significativamente en la actividad fotocatalítica de los materiales.

Por otro lado, en la Figura 31 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las películas SnS y SnS-AuPd, las cuales fueron excitadas a 254 nm. Los

espectros de emisión de estas películas mostraron diferencias significativas en la intensidad de los picos de emisión. Particularmente, el pico a 758 nm de las películas SnS 25 ciclos y SnS 50 ciclos sin cocatalizador, resultó más intenso que el de las películas SnS-AuPd 25 ciclos y SnS-AuPd 50 ciclos. Es decir, con estos resultados es posible que las películas que contienen AuPd como cocatalizador presenten una menor recombinación del par hueco-electrón, favoreciendo la transferencia de carga de los electrones fotogenerados, y provocando con ello una mayor actividad fotocatalítica para la reacción de producción de H₂.

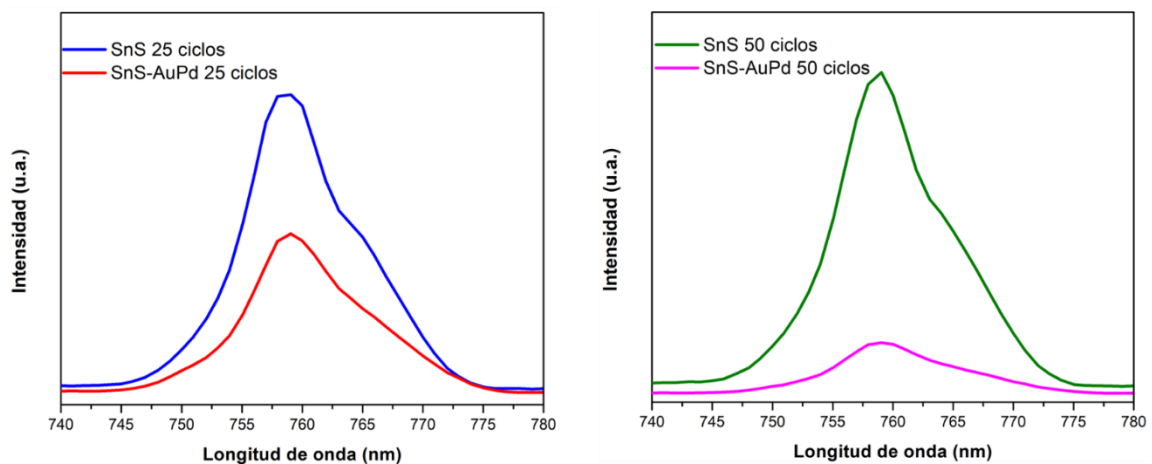


Figura 31. Espectros de fotoluminiscencia de las películas de SnS y SnS-AuPd sobre vidrio a longitud de onda de excitación de 254 nm.

3.3.6 Determinación de la estructura electrónica de bandas en forma teórica de las películas SnS.

La determinación de la estructura electrónica de bandas de las películas SnS se llevó a cabo de forma teórica empleando el método utilizado por Das et al. [67]. El conocer los valores de los potenciales de las bandas de conducción y de valencia, permitirá determinar la factibilidad de utilizar estas películas como materiales activos para la producción de H₂. A continuación se describe la ecuación utilizada para tal propósito, donde se requiere el valor de E_g , el factor de escala (E_0) y las electronegatividad de los elementos químicos del semiconductor.

$$E_{BC} = N(A_a B_b) - (1/2) * E_g + E_0 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

E_{BC} : es el potencial de la banda de conducción.

$N(A_a B_b)$: es la electronegatividad del semiconductor, la cual es la media geométrica de los átomos de Sn y S. Los valores de electronegatividad absoluta para este cálculo fueron 4.3 eV y 6.22 eV para Sn y S, respectivamente [102].

E_g : es el valor de ancho de banda prohibida de las películas de SnS.

E_0 : es el factor de escala, el cual está relacionado con los electrones libres de acuerdo con el potencial normal de hidrógeno, cuyo valor es - 4.5 eV.

Una vez realizados los cálculos con los valores de banda de valencia y de conducción se diseñó el diagrama de la estructura de bandas de las películas de SnS, el cual se muestra en la Figura 32. Es importante mencionar que en el caso de las películas de SnS 25 ciclos se observa que la banda de conducción presenta un potencial negativo y éste está por encima del potencial de reducción del H⁺/H₂. Mientras que el valor de la banda de valencia para esta película presenta un potencial más positivo que el potencial de oxidación del O₂/H₂O. Es decir, los potenciales indican que será más factible que se lleve a cabo la producción de H₂, debido a que cuenta con el potencial energético

requerido para poder llevar a cabo estas reacciones de oxido-reducción del H₂O vía fotocatalisis. Por otro lado, el caso de la película de SnS 50 ciclos, el valor de la banda de conducción para esta película se encuentra cercano a los potenciales de reducción del H⁺/H₂ y el valor de la banda de valencia es más positivo que el potencial de oxidación del agua.

Por lo anterior, de acuerdo con los resultados obtenidos, aunque ambas películas presentan valores cercanos a los requisitos termodinámicos mínimos requeridos para llevar a cabo la producción de hidrógeno, se espera que la película de SnS 25 ciclos sea más eficiente que la película SnS 50 ciclos en este tipo de reacción fotocatalítica.

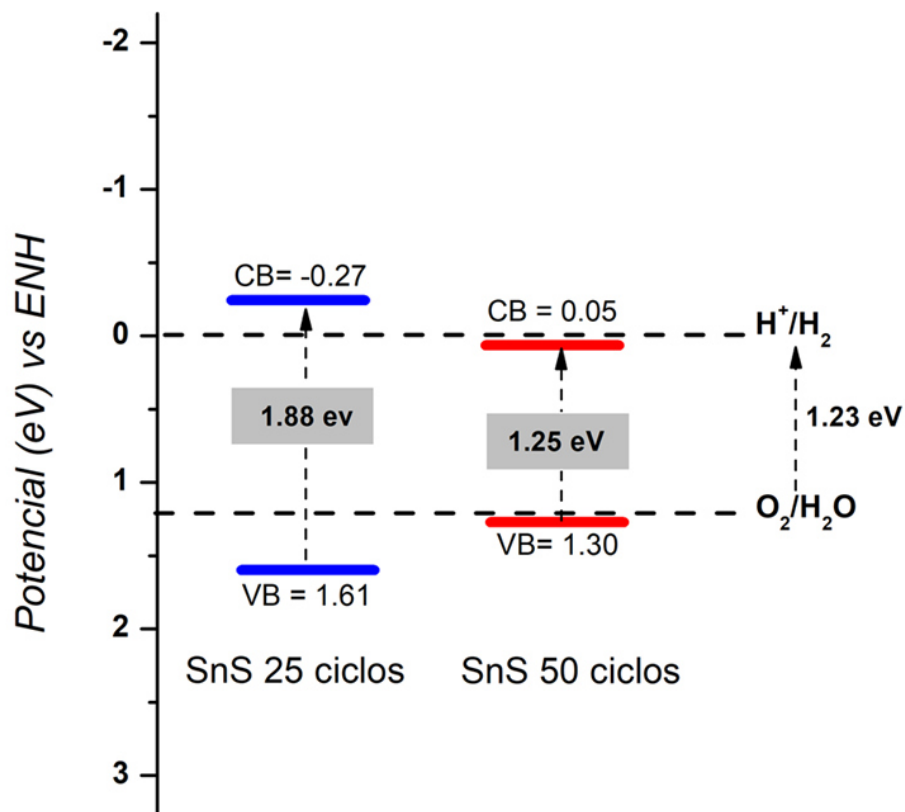


Figura 32. Diagrama de estructura de bandas teórico de las películas delgadas de SnS a 25 y 50 ciclos preparadas por el método SILAR.

3.3.7 Producción de H₂ vía fotocátalisis bajo luz solar simulada de las películas de SnS y SnS-AuPd.

En la Figura 33 se muestra la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de SnS y SnS-AuPd. Se puede observar que la película SnS-AuPd 25 ciclos presenta la más alta actividad, alcanzando alrededor de los 728 $\mu\text{mol H}_2/\text{m}^2$ después de 3 horas de irradiación. Este valor es 8 veces más alto que el obtenido por las películas de SnS 25 ciclos, cuya producción de H₂ fue de tan sólo 91 $\mu\text{mol H}_2/\text{m}^2$ en el mismo tiempo. Para el caso de las películas con 50 ciclos, se puede observar que la actividad fotocatalítica se ve incrementada 6 veces más para las películas SnS-AuPd, teniendo una producción de 175 $\mu\text{mol H}_2/\text{m}^2$ vs 32 $\mu\text{mol H}_2/\text{m}^2$ después de 3 horas de irradiación.

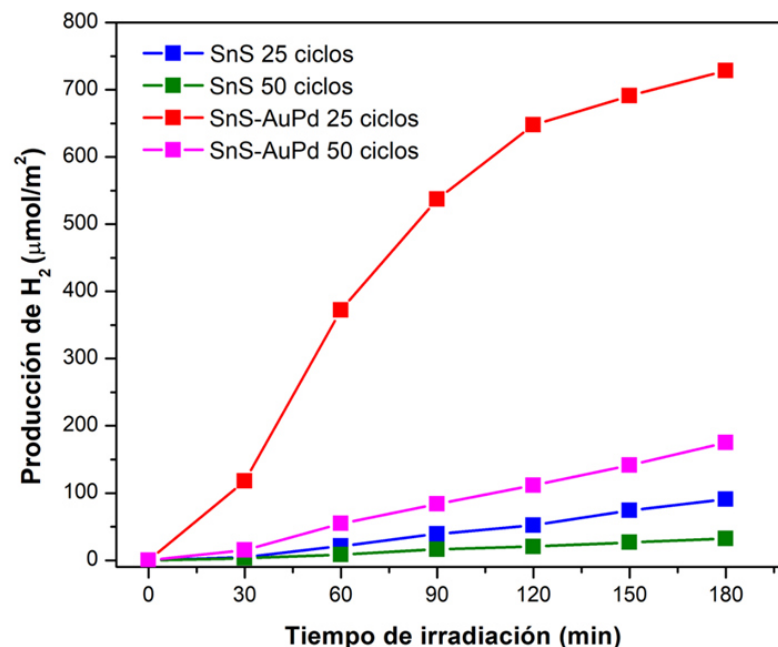


Figura 33. Producción de H₂ vía fotocátalisis empleando películas de SnS y SnS-AuPd a diferentes ciclos.

Por otra parte, la tasa de producción de H_2 se muestra en la Figura 34, donde es posible observar que la película SnS-AuPd de 25 ciclos alcanza la más alta tasa de producción de H_2 , siendo alrededor de los $313 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. Indicando que la presencia de AuPd como cocatalizador favorece la reacción de producción de H_2 .

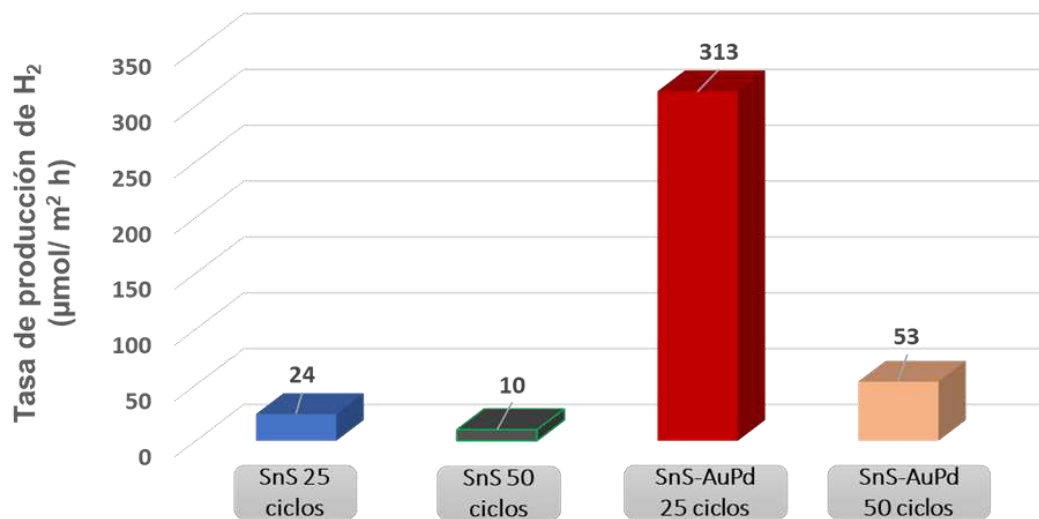


Figura 34. Tasa de producción de H_2 de las películas de SnS y SnS-AuPd.

En conclusión, el depósito de AuPd como cocatalizador facilita el transporte de electrones y evita la recombinación del par hueco-electrón, favoreciendo la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno. Adicionalmente, se concluye que la película de SnS-AuPd 25 ciclos es la que presenta la mayor actividad fotocatalítica para la producción de H_2 , debido a que las películas de 50 ciclos presentan un espesor mayor, lo que provoca que las cargas fotogeneradas tarden más en llegar a la superficie y se produzca una mayor recombinación del par hueco-electrón.

3.4 Películas de TiN-LiAlSiO₄ y TiN-LiAlSiO₄/AuPd.

En la siguiente sección se muestran los resultados de caracterización y de producción de H₂ de las películas de TiN-LiAlSiO₄ y TiN-LiAlSiO₄/AuPd como cocatalizador. Estas películas se obtuvieron por el método de impregnación sobre sustratos de vidrio y el depósito de AuPd se realizó por PVD. Cabe mencionar que las películas depositadas mostraron buena adherencia y uniformidad sobre el sustrato de vidrio.

3.4.1 Caracterización morfológica de las películas de TiN-LiAlSiO₄.

La Figura 35 muestra las micrografías de las películas de TiN y LiAlSiO₄, donde se puede observar que la película de TiN presenta partículas distribuidas de manera homogénea sobre el sustrato de vidrio. Asimismo, es posible observar que estas partículas presentan formas irregulares, con un tamaño mayor que las 10 µm, en algunos casos. A su vez, las películas de LiAlSiO₄ presentan partículas con formas irregulares, cuyos tamaños están por encima de las 10 µm.

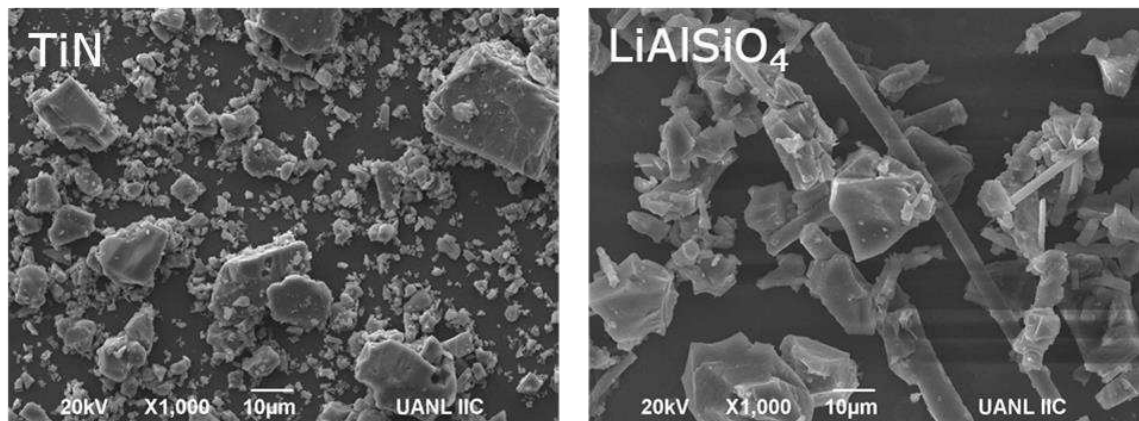


Figura 35. Micrografías obtenidas por MEB de las películas obtenidas por el método de impregnación a) TiN comercial y b) LiAlSiO₄ sintetizado a 1200°C.

Por otro lado, en la Figura 36 se muestran las micrográficas de las películas de los composites $TiN-LiAlSiO_4$, preparadas en diferentes proporciones en peso (T90: L10, T80: L20, T70: L30, T60: L40, T50: L50, T40: L60, T30: L70, T20: L80 y T10: L90). Como se puede observar, la morfología y tamaños presentados por estas películas es muy similar entre ellas (partículas con morfología variada y de diversos tamaños). Es importante mencionar que la impregnación de las películas se llevó a cabo utilizando una malla de nylon con una apertura de $60\ \mu m$, lo que permitió una buena distribución y homogeneidad de las partículas depositadas.

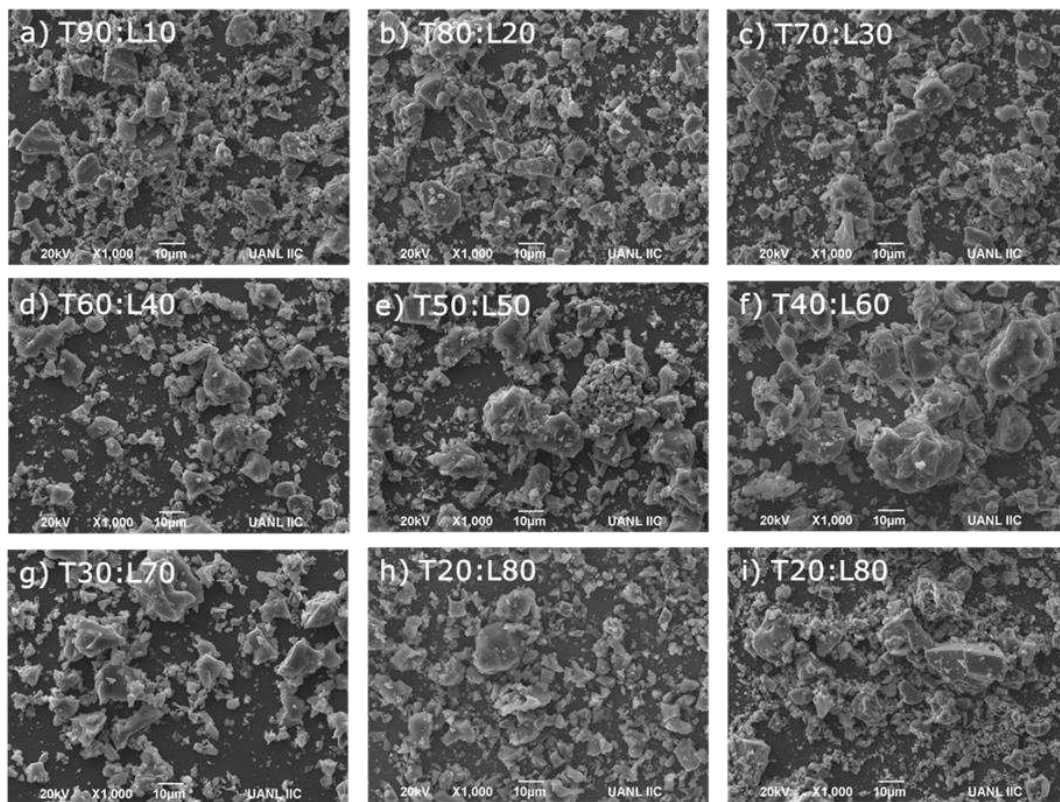


Figura 36. Micrográficas obtenidas por MEB de las películas a) T90:L10, b) T80:L20, c) T70:L30, d) T60:L40, e) T50:L50, f) T40:L60, g) T30:L70, h) T20:L80 y i) T10:L90.

3.4.2 Determinación del espesor de las películas de TiN-LiAlSiO₄.

En la Tabla 13 se presentan los resultados de los valores de espesor de las películas de TiN-LiAlSiO₄ y la cantidad depositada de material en el sustrato en unidades de miligramos. Estos resultados fueron calculados mediante la técnica de perfilometría y por gravimetría, respectivamente.

En relación con los resultados de perfilometría, éstos revelaron que todas las películas presentaron espesores por debajo de los 100 nm, tal y como se aprecia en la Tabla. Las diferencias observadas en espesor en cada una de las películas analizadas se deben a que los depósitos fueron realizados sobre la misma malla, y en algunos casos fue necesario realizar varias impregnaciones en húmedo, a fin de que quedara totalmente cubierta el área de interés.

Tabla 13. Valores de espesor y gramos depositados de las películas de TiN-LiAlSiO₄ realizadas por el método de impregnación.

Película	Espesor (nm)	Cantidad (mg)
TiN	52	8
T90:L10	70	7
T80:L20	66	8
T70:L30	55	5
T60:L40	53	4
T50:L50	70	7
T40:L60	62	6
T30:L70	73	6
T20:L80	83	7
T10:L90	80	5
LiAlSiO ₄	79	4

3.4.3 Determinación del valor de energía de banda prohibida de las películas de TiN-LiAlSiO₄/AuPd.

Los resultados de energía de banda prohibida de cada una de las películas de TiN-LiAlSiO₄ con y sin AuPd se obtuvieron a partir de los gráficos de Tauc. La Tabla 14 muestra los datos experimentales indicando que los valores de E_g de las películas TiN-LiAlSiO₄ están dentro de un intervalo 3.49 a 3.87 eV. Mientras que las películas de TiN-LiAlSiO₄/AuPd presentaron valores de E_g similares, por lo que se puede decir que no hay una influencia marcada por parte del AuPd en este parámetro óptico. Estos resultados son diferentes a los previamente obtenidos para estos compósitos en forma de polvos, atribuyendo en este caso que la presencia del sustrato está influyendo el valor en esta medición.

Tabla 14. Valores de energía de banda prohibida de las películas TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd

Película	E_g (eV)	E_g (eV) con AuPd
TiN	3.49	3.66
T90:L10	3.50	3.50
T80:L20	3.50	3.59
T70:L30	3.52	3.69
T60:L40	3.54	3.71
T50:L50	3.60	3.78
T40:L60	3.64	3.66
T30:L70	3.68	3.74
T20:L80	3.72	3.69
T10:L90	3.72	3.68
LiAlSiO ₄	3.87	3.84

3.4.4 Análisis de fotoluminiscencia de las películas de TiN-LiAlSiO₄ y TiN-LiAlSiO₄/AuPd.

Complementando la caracterización óptica de las películas preparadas, se llevaron a cabo los análisis de fotoluminiscencia, cuyos resultados se muestran en la Figura 37. De acuerdo con las curvas de PL, se puede apreciar que a mayor concentración de TiN en las películas, los espectros de emisión disminuyen. Lo anterior pudiera ser atribuido a la naturaleza del TiN, ya que al ser un semiconductor tipo n presenta una mayor densidad de electrones, y al estar en contacto con LiAlSiO₄, se generan estados energéticos que permiten que se disminuya o se retrase el proceso de recombinación.

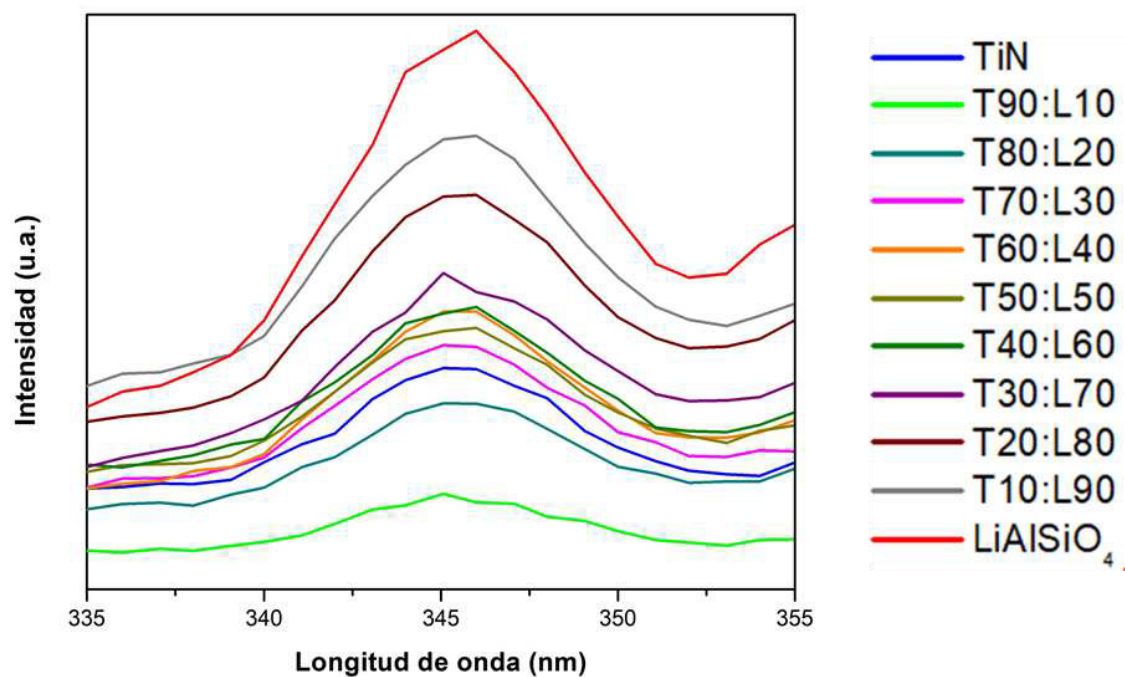


Figura 37. Espectros de fotoluminiscencia de las películas preparadas impregnación: T90:L10, T80:L20, T70:L30, T60:L40, T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80 y T10:L90.

De acuerdo con lo observado en los espectros de PL, es de esperarse que las películas que contienen una mayor cantidad de TiN sean las que mayor

actividad fotocatalítica pudieran presentar. Mientras que las películas con mayor contenido de LiAlSiO_4 serían las que presentarían una menor actividad. Una situación similar es la que se observa para las películas $\text{TiN-LiAlSiO}_4/\text{AuPd}$, ya que sus espectros de PL mostraron un comportamiento semejante, ver Figura 38. Es decir, se presenta la misma tendencia, donde a mayor cantidad de TiN la intensidad de los espectros es menor, indicando con ello que presentarán menor recombinación del par hueco-electrón durante el proceso de fotocatalisis.

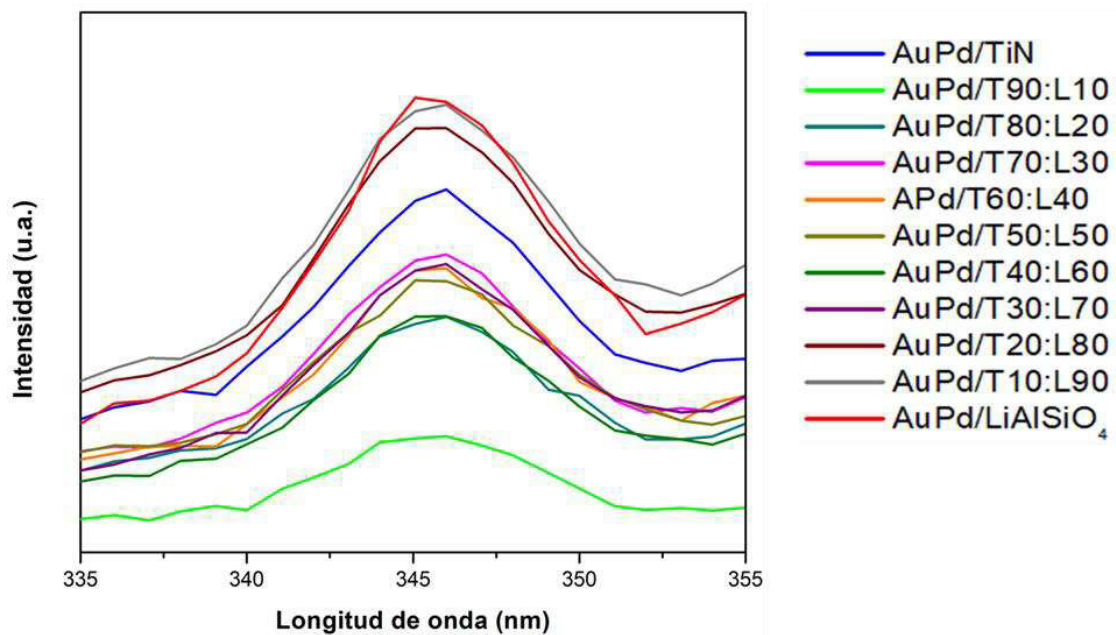


Figura 38. Espectros de fotoluminiscencia de las películas preparadas impregnación con AuPd: T90:L10, T80:L20, T70:L30, T60:L40, T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80 y T10:L90.

3.4.5 Producción de H₂ vía fotocatalisis, bajo luz solar simulada de las películas de TiN-LiAlSiO₄ y TiN-LiAlSiO₄/AuPd.

Los resultados de las pruebas fotocatalíticas para la producción de H₂ donde se utilizaron las películas TiN-LiAlSiO₄ y TiN-LiAlSiO₄/AuPd se muestran en la Figura 39. De manera general, se puede apreciar que todas las películas (T90:L10, T80:L20, T70:L30, T60:L40, T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80 y T10:L90) muestran actividad fotocatalítica bajo luz solar simulada.

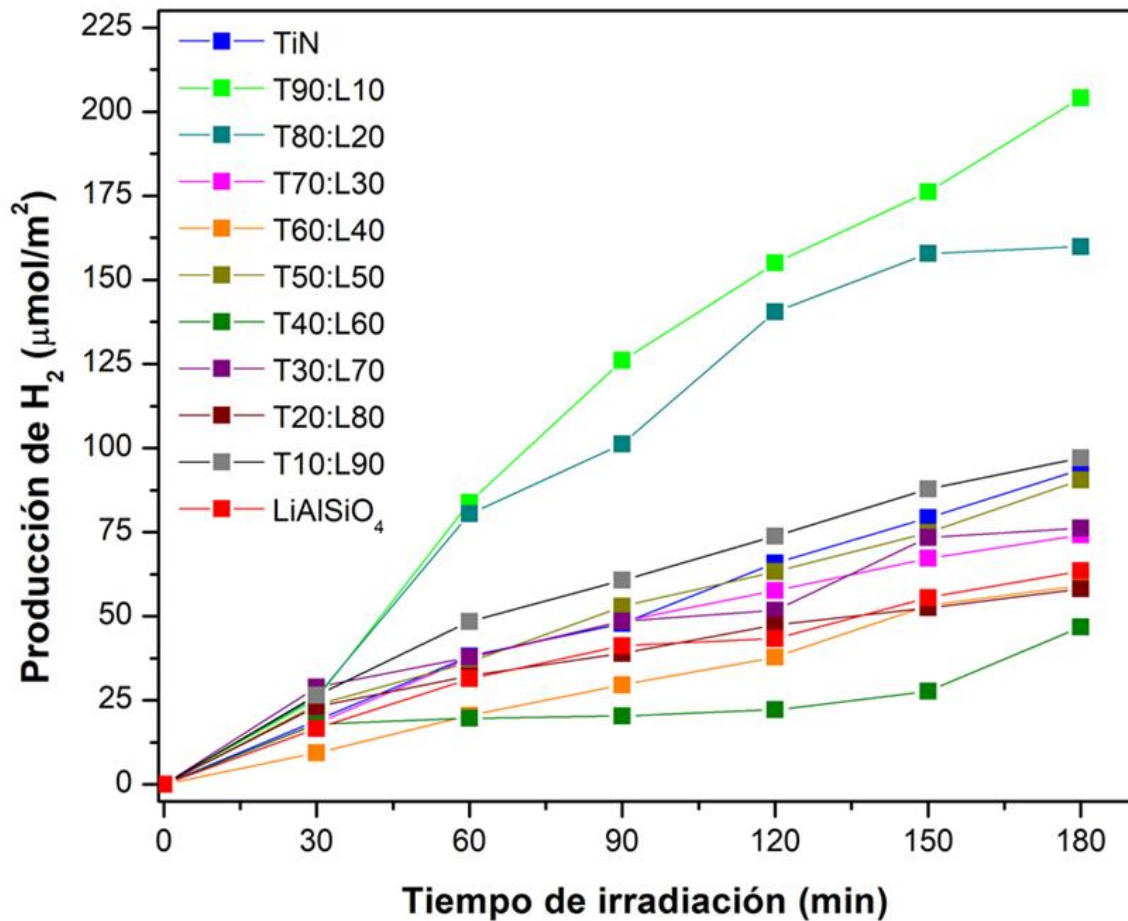


Figura 39. Producción de H₂ vía fotocatalisis de las películas: TiN, T90:L10, T80:L20, T70:L30, T60:L40, T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80, T10:L90 y LiAlSiO₄.

En particular, las películas con una proporción de TiN de 80 y 90 % en peso, alcanzaron una producción de alrededor de 160 y 205 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ de H_2 , respectivamente. Estos valores están por encima de la actividad presentada por la película de TiN, la cual mostró una producción de alrededor de 95 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$. Por su parte, las películas identificadas como T70:L30, T60:L40, T50:L50, T40:L60, T30:L70, T20:L80 y T10:L90, alcanzaron producciones muy similares entre ellas, de alrededor de 75, 60, 90, 50, 80, 60 y 100 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ de H_2 , respectivamente. Como se mencionó anteriormente en los análisis de PL, una mayor presencia de LiAlSiO_4 provoca una mayor recombinación del par hueco-electrón, disminuyendo la actividad fotocatalítica de estas películas. Una situación similar se observó en las pruebas fotocatalíticas de producción de H_2 de las películas $\text{TiN-LiAlSiO}_4/\text{AuPd}$ e identificadas como: T90:L10/AuPd, T80:L20/AuPd, T70:L30/AuPd, T60:L40/AuPd, T50:L50/AuPd, T40:L60/AuPd, T30:L70/AuPd, T20:L80/AuPd y T10:L90/AuPd, bajo luz solar simulada, tal y como se aprecia en la Figura 40.

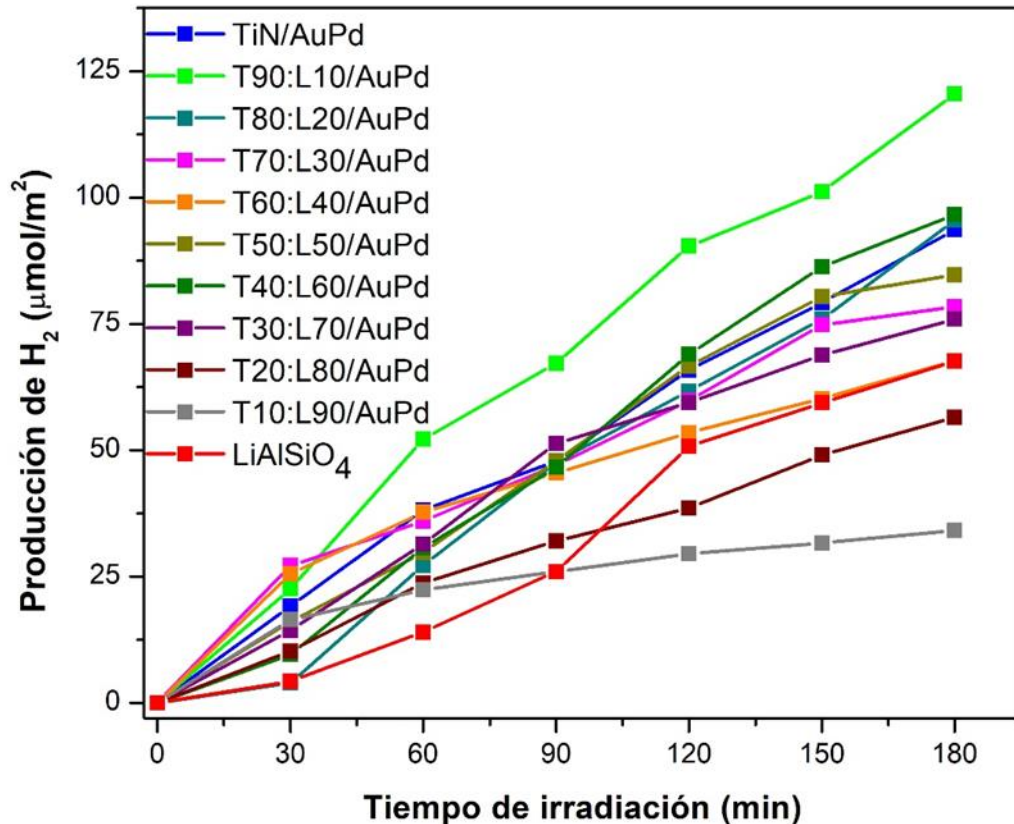


Figura 40. Producción de H₂ vía fotocatalisis de las películas: TiN/AuPd, T90:L10/AuPd, T80:L20/AuPd, T70:L30/AuPd, T60:L40/AuPd, T50:L50/AuPd, T40:L60/AuPd, T30:L70/AuPd, T20:L80/AuPd, T10:L90/AuPd y LiAlSiO₄/AuPd.

De acuerdo con los resultados obtenidos en estas películas con AuPd, se tuvo una menor producción de H₂, en comparación con las películas sin cocatalizador (205 vs 121 µmol H₂/m²), respectivamente, debido principalmente a la saturación de AuPd en la superficie de las películas, impidiendo el paso de la luz irradiada.

Conviene subrayar que, aunque el tiempo de depósito del cocatalizador fue muy corto (30 s), similar al empleado para el depósito de las películas de SnS, al parecer en este caso fue desfavorable, ya que hubo una aglomeración de las

partículas de AuPd, saturando el material y provocando la ausencia de sitios activos para llevar a cabo la reacción de producción de H₂.

3.5 Películas multicapa mediante la configuración TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

En esta sección se presentan los resultados de caracterización y de producción de H₂ de las películas multicapa TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd en sustratos de vidrio. Cabe mencionar que, con base en los resultados obtenidos previamente de las películas en la producción de H₂, las proporciones en mezcla utilizadas de los compositos fueron T20:L80, T50:L50 y T80:L20, mientras que el número de ciclos para el depósito de SnS fue de 25.

3.5.1 Patrones de difracción de las películas multicapa de TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS-AuPd.

En la Figura 41 se muestran los patrones de difracción de las películas multicapa TiN-LiAlSiO₄/SnS-AuPd. Se puede observar la presencia de la fase de TiN en todos los difractogramas, mientras que la fase LiAlSiO₄ se aprecia con mayor claridad en la película T20:L80/SnS-AuPd. En cambio, las fases de SnS y AuPd no lograron ser detectadas en ninguno de los tres difractogramas debido a su baja cristalinidad y poca cantidad depositada.

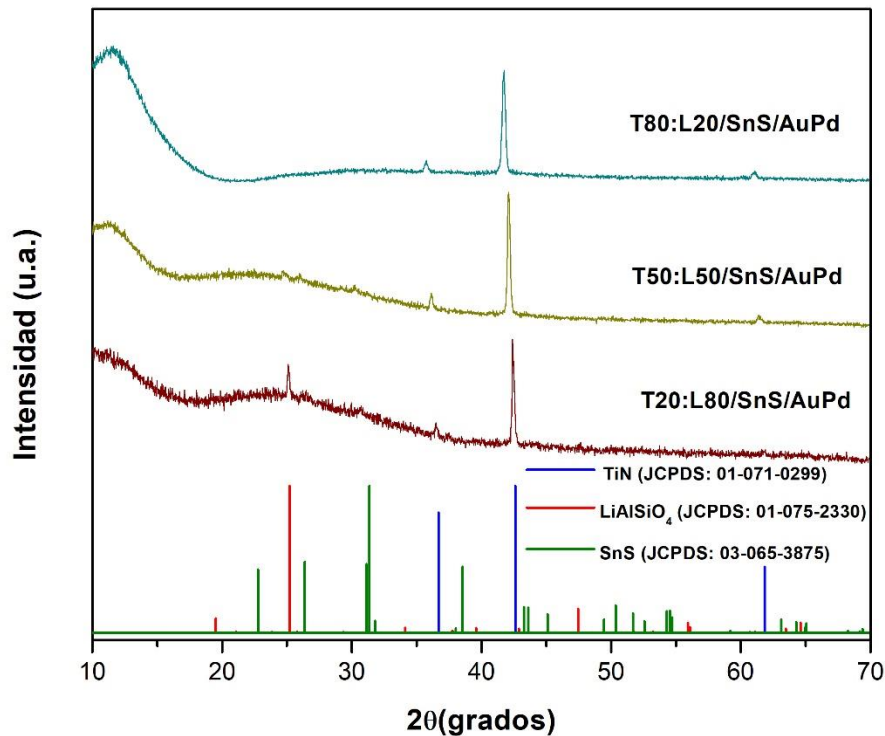


Figura 41. Patrones de DRX de películas multicapa de TiN-LiAlSiO₄/SnS-AuPd depositadas sobre sustratos.

3.5.2 Caracterización morfológica de las películas multicapa de TiN-LiAlSiO₄/SnS.

La Figura 42 muestra las micrográficas de las películas multicapa de TiN-LiAlSiO₄/SnS. Como se puede observar, existe una buena distribución de los materiales depositados en la película T20:L80/SnS. Sin embargo, conforme aumenta la presencia de TiN en la capa inferior, parece indicar que las partículas depositadas de SnS presentan una mejor afinidad para adherirse a la superficie del material, lo que provoca una mayor densidad de partículas presentes sobre la superficie. Este fenómeno se observa con más claridad en

las películas T50-L50/SnS y T80-L20/SnS, y puede atribuirse a la carga electroestática presente en la superficie, debido a la presencia del TiN. En cuanto a la morfología, es posible observar que las películas T50-L50/SnS y T80-L20/SnS presentan partículas con formas irregulares y de un mayor tamaño, en comparación con la película T20:L80/SnS, la cual presenta un tamaño de partícula menor que 5 μm .

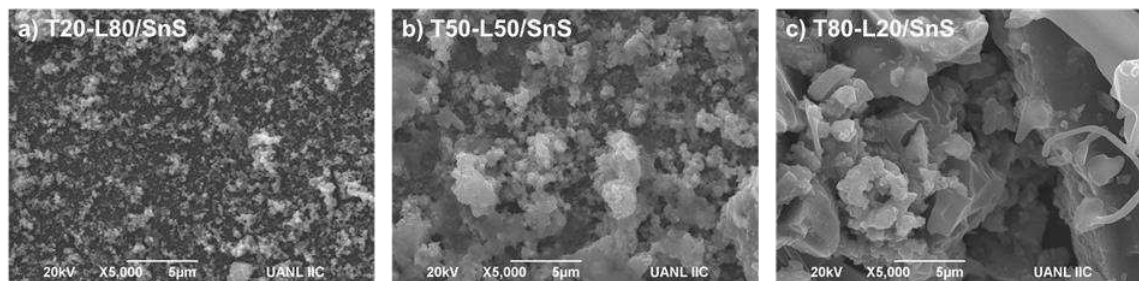


Figura 42. Micrográficas de las películas multicapa: a) T20:L80/SnS, b) T50:L50/SnS y c) T80:L20/SnS.

3.5.3 Determinación del espesor de las películas multicapa de TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

En la Tabla 15 se presentan los valores promedio de los espesores de las películas de TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd los cuales se determinaron mediante la técnica de perfilometría. Se puede observar que existe un incremento de alrededor de 7 y 4 veces en el espesor de las películas T50:L50/SnS y T80:L20/SnS, respectivamente, frente a la película T20:L80/SnS. Asimismo, para el caso de las películas con AuPd, se puede observar que hay un incremento de alrededor de 4 veces en el espesor en la película T80:L20/SnS/AuPd con respecto a la película T20:L80/SnS/AuPd. Por su parte, la película T50:L50/SnS/AuPd presentó un espesor similar al de la

película T20:L80/SnS/AuPd. Estos resultados pueden ser correlacionados con lo observado en las micrografías MEB, donde es posible observar que cuando la cantidad de TiN en la película se incrementa, hay una mayor aglomeración de partículas depositadas.

Tabla 15. Valores de espesor de las películas de TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd realizadas por el método de impregnación.

Película	Espesor (nm)
T20:L80/SnS	244
T50:L50/SnS	1870
T80:L20/SnS	990
T20:L80/SnS/AuPd	218
T50:L50/SnS/AuPd	473
T80:L20/SnS/AuPd	887

3.5.4 Determinación del valor de energía de banda prohibida de las películas multicapa de TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

La Tabla 16 muestra los datos experimentales de los valores de E_g de las películas multicapa analizadas, los cuales se obtuvieron a partir de los gráficos de Tauc. De acuerdo con estos resultados, todas las películas estarían presentando una mejor actividad al ser irradiadas con luz UV, ya que están dentro de un intervalo de 3.60 a 3.90 eV. Por otra parte, se puede observar que la presencia de AuPd depositado sobre la película no influye en este parámetro óptico, ya que los valores se mantienen oscilando en un intervalo de 3.8 a 3.9 eV.

Tabla 16. Valores de E_g de las películas de TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd

Película	E_g (eV)
T20:L80/SnS	3.62
T20:L80/SnS/AuPd	3.85
T50:L50/SnS	3.80
T50:L50/SnS/AuPd	3.83
T80:L20/SnS	3.87
T80:L20/SnS/AuPd	3.90

3.5.5 Análisis de fotoluminiscencia de las películas de TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

De acuerdo con los espectros de PL de las películas de TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd que se muestran en la Figura 43, aquellas que contienen la menor cantidad de TiN son las que presentan los espectros de emisión de menor intensidad (T20:L80/SnS y T20:L80/SnS/AuPd). Tal y como se ha explicado con anterioridad. Este comportamiento puede atribuirse a que estas muestras presentan un menor espesor, permitiendo que exista una menor recombinación, lo que se traduce en una mejor actividad fotocatalítica. Asimismo, las muestras T50:L50/SnS y T80:L20/SnS, al igual que las que contienen AuPd, presentan un mayor espesor, lo que provoca una mayor recombinación de las cargas fotogeneradas, resultando en una menor actividad fotocatalítica.

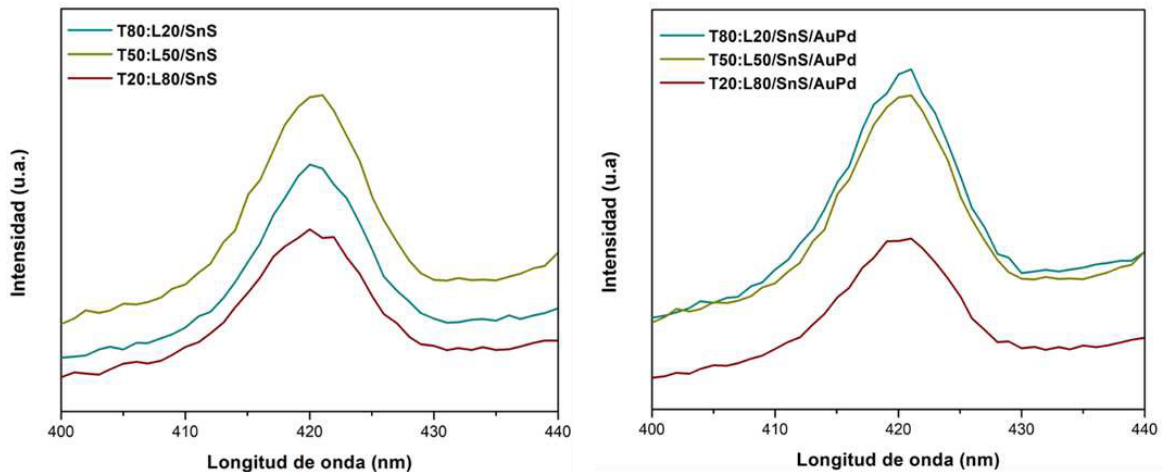


Figura 43. Espectros de fotoluminiscencia de las películas multicapa: a) T20:L80/SnS, T50:L50/SnS y c) T80:L20/SnS y b) T20:L80/SnS/AuPd T50:L50/SnS/AuPd y T80:L20/SnS/AuPd.

3.5.6 Producción de H₂ vía fotocatalisis bajo luz solar simulada de las películas de TiN-LiAlSiO₄ y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

En la Figura 44 se muestran las curvas de producción de hidrógeno de las películas de TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd bajo luz solar simulada. De manera general, se puede apreciar que la mayor producción de H₂ se obtuvo para las películas identificadas como T20:L80/SnS y T20:L80/SnS/AuPd. Esto se debe a que estas películas presentan un espesor menor, lo que provoca que las cargas fotogeneradas tarden menos en llegar a la superficie provocando una menor recombinación del par hueco-electrón.

Para el caso particular de las películas que no contienen AuPd, se puede observar que la película identificada como T20:L80/SnS presenta la mayor actividad fotocatalítica en la producción de H₂, alcanzando alrededor de 30 $\mu\text{moles/m}^2$ de H₂ después de 3 horas de irradiación. Asimismo, las películas identificadas como T80:L20/SnS y T50:L50/SnS presentan un comportamiento

por debajo a la muestra anterior, con una producción de 12 y 6 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ de H_2 , respectivamente. Estos resultados coinciden con lo observado en los espectros de emisión de fotoluminiscencia y, además, se relacionan directamente con el espesor presente en estas películas.

Por otro lado, es claro observar que la presencia de AuPd aumenta la actividad fotocatalítica de estas muestras, en comparación con las muestras que no contienen AuPd. De estos resultados, la muestra identificada como T20:L80/SnS/AuPd produjo alrededor de 99 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ de H_2 , seguida de T50:L50/SnS y T80:L20/SnS con una producción de 58 y 33 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ de H_2 , respectivamente. En este caso, al igual que en el caso anterior de las películas sin AuPd, la actividad fotocatalítica se atribuye al espesor que presentan las películas. Asimismo, se puede observar que el AuPd favorece el transporte de electrones y evita la recombinación del par hueco-electrón, favoreciendo la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno.

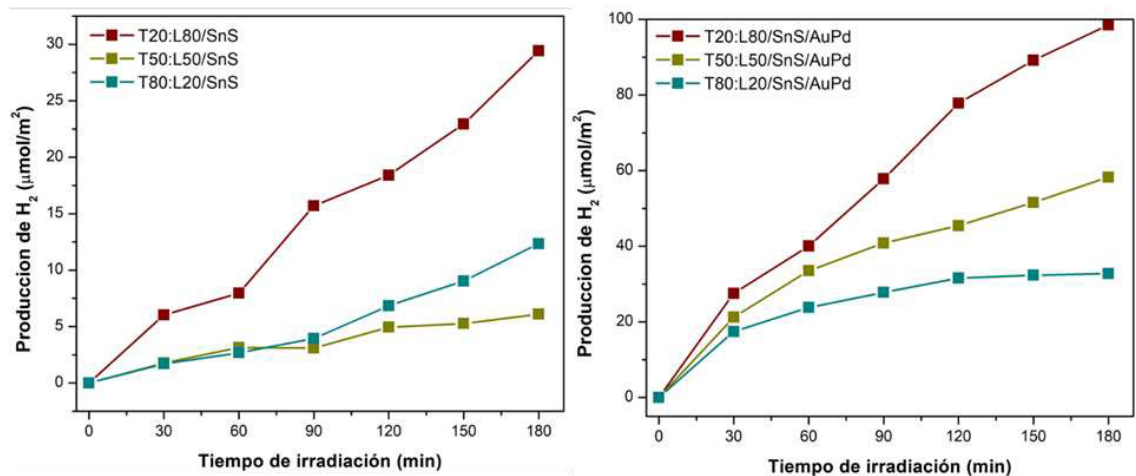


Figura 44. Producción de H_2 de las películas multicapa: a) T20:L80/SnS, T50:L50/SnS y c) T80:L20/SnS y b) T20:L80/SnS/AuPd T50:L50/SnS/AuPd y T80:L20/SnS/AuPd.

3.6 Películas de SiC-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄/AuPd.

En la siguiente sección se presentan los resultados de caracterización y de producción de H₂ de las películas de SiC-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄/AuPd. Estas películas fueron obtenidas por medio del método de impregnación sobre sustratos de vidrio. Posteriormente fue realizado el depósito de partículas de AuPd por medio de la técnica física PVD.

3.6.1 Caracterización morfológica de las películas de SiC-LiAlSiO₄ obtenidas por impregnación.

En la Figura 45 se muestran las micrografías correspondientes a las películas SiC y LiAlSiO₄. Como se puede observar en la micrografía correspondiente a la película de SiC, se encuentran depositadas partículas con distintas morfologías y de diversos tamaños. Asimismo, en la película de LiAlSiO₄ es posible observar partículas con morfología variada y con tamaños mayores que las 10 µm.

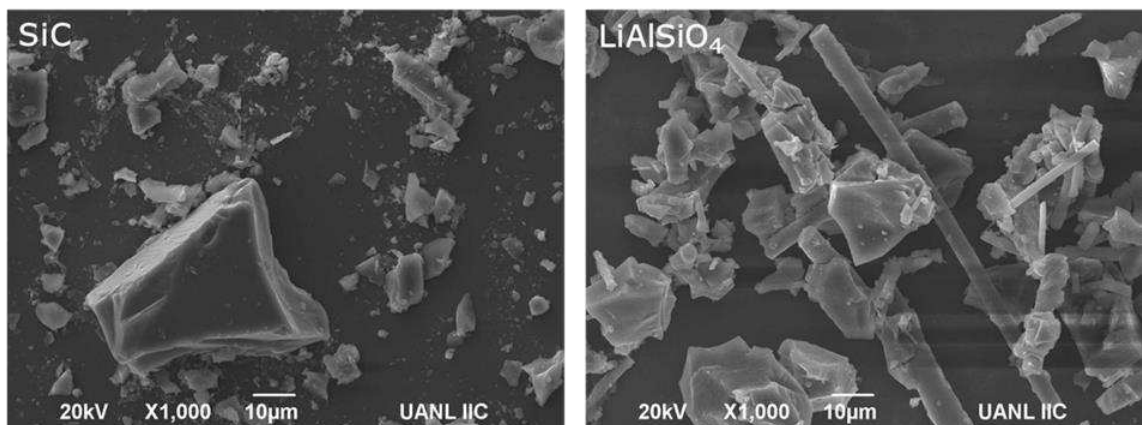


Figura 45. Micrografías obtenidas por MEB de las películas obtenidas por el método de impregnación a) SiC comercial y b) LiAlSiO₄ sintetizado a 1200°C.

Por otro lado, en las micrografías de las películas correspondientes a los compósitos SiC-LiAlSiO₄, que se muestra en la Figura 46, se observó que, en general que éstas están formadas por un cúmulo de partículas de formas y tamaños similares. Por lo anterior, se puede decir que existe una buena homogeneidad y distribución de las partículas en estas películas.

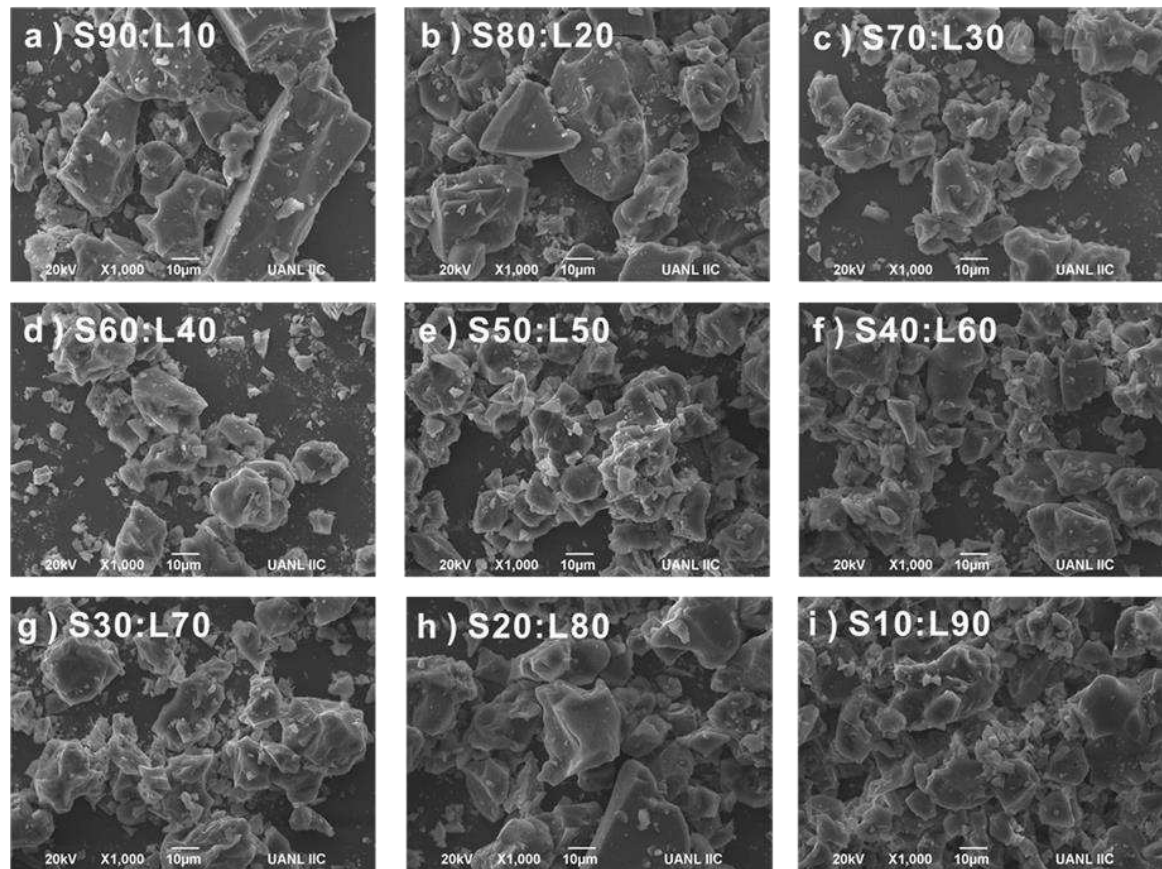


Figura 46. Micrografías obtenidas por MEB de los compósitos de las películas de SiC-LiAlSiO₄ a) S90:L10, b) S80:L20, c) S70:L30, d) S60:L40, e) S50:L50, f) S40:L60, g) S30:L70, h) S20:L80 y i) S10:L90.

3.6.2 Determinación del espesor y la cantidad de material depositado en las películas de SiC-LiAlSiO₄.

La Tabla 17 muestra los valores promedio del espesor obtenido por perfilometría, de las películas SiC-LiAlSiO₄. Como se puede observar en los resultados, existe un incremento importante en el espesor, a partir de la película S60:L40. Esto es atribuible a la mayor presencia del LiAlSiO₄, que provoca un incremento en el espesor. Por otra parte, el promedio de la cantidad de material depositado fue alrededor de 3 mg en cada una de las películas preparadas.

Tabla 17. Valores de espesor y gramos depositados de las películas de SiC-LiAlSiO₄ realizadas por el método de impregnación.

Película	Espesor (nm)	Peso (mg)
SiC	400	3
S90:L10	633	3
S80:L20	798	3
S70:L30	923	5
S60:L40	6185	4
S50:L50	7318	2
S40:L60	7759	3
S30:L70	8259	4
S20:L80	7725	3
S10:L90	7655	3
LiAlSiO ₄	79	4

3.6.3 Determinación del valor de energía de banda prohibida de las películas de SiC-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄/AuPd.

Los valores de E_g de las películas preparadas se muestran en la Tabla 18. Se puede observar que la presencia de nanopartículas de AuPd no influye en los valores de esta propiedad óptica, manteniéndose todos alrededor de 4.0 eV. Asimismo, se observaron valores muy similares para las películas sin AuPd. De esta manera, se puede asumir que todas estas películas presentarán una mejor actividad fotocatalítica al ser irradiadas bajo luz UV.

Tabla 18. Valores de E_g de las películas de SiC-LiAlSiO₄ realizadas por el método de impregnación.

Película	E_g (eV)	E_g (eV) con AuPd
SiC	4.10	4.10
S90:L10	4.16	4.16
S80:L20	4.16	4.14
S70:L30	4.12	4.12
S60:L40	4.15	4.08
S50:L50	4.00	3.98
S40:L60	3.99	4.00
S30:L70	4.00	4.05
S20:L80	4.01	4.03
S10:L90	3.98	4.03
LiAlSiO ₄	3.87	3.84

3.6.4 Análisis de fotoluminiscencia de las películas de SiC-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄/AuPd.

La Figura 47 presenta los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a las películas SiC-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄/AuPd. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede apreciar que existe una sinergia entre el SiC y el LiAlSiO₄, que al parecer disminuye la recombinación del par hueco-electrón, pues los espectros de emisión de las películas entre ambos compuestos presentan menor intensidad que los compuestos solos. En este caso, las muestras identificadas como S90:L10, S80:L20 y S70:L30 presentaron la menor intensidad, mientras que las películas que contenían mayor cantidad de LiAlSiO₄ mostraron una señal más intensa. Lo anterior lleva a suponer que las películas con mayor contenido de SiC presentarán una mejor actividad fotocatalítica, debido a que se tendrá una menor recombinación. Coincidentemente, estas películas son las que presentan menor espesor, por lo que se puede decir que el espesor de la película afecta directamente en el proceso de recombinación.

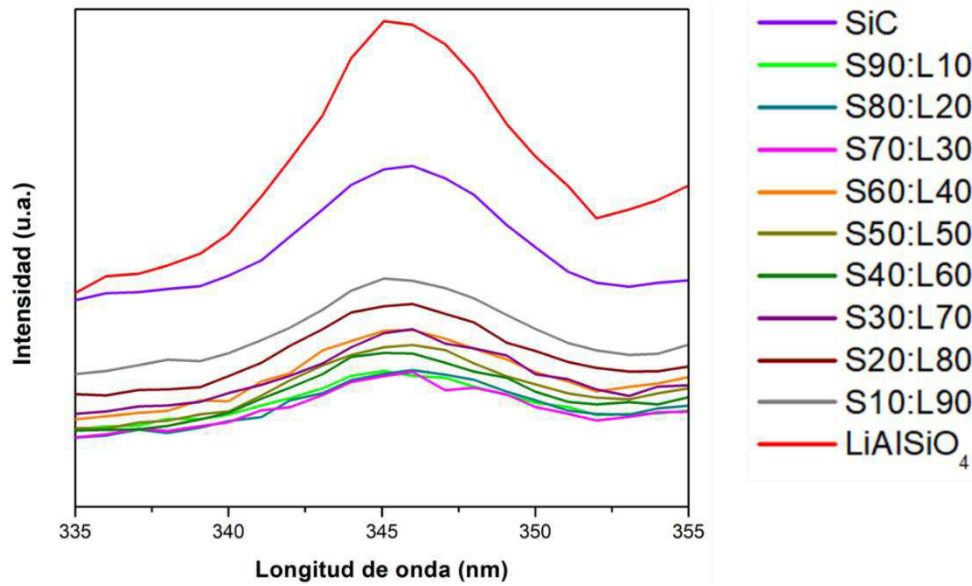


Figura 47. Espectros de fotoluminiscencia de las películas preparadas por impregnación: S90:L10, S80:L20, S70:L30, S60:L40, S50:L50, S40:L60, S30:L70, S20:L80 y S10:L90.

Un similar comportamiento se observó en los espectros de PL de las películas de SiC-LiAlSiO₄ con AuPd, ver Figura 48. Es con base en estos resultados que se puede mencionar que la incorporación de AuPd no influye en la señal de emisión de las películas preparadas. Sin embargo, se espera que su presencia sí afecte la actividad fotocatalítica de estas películas.

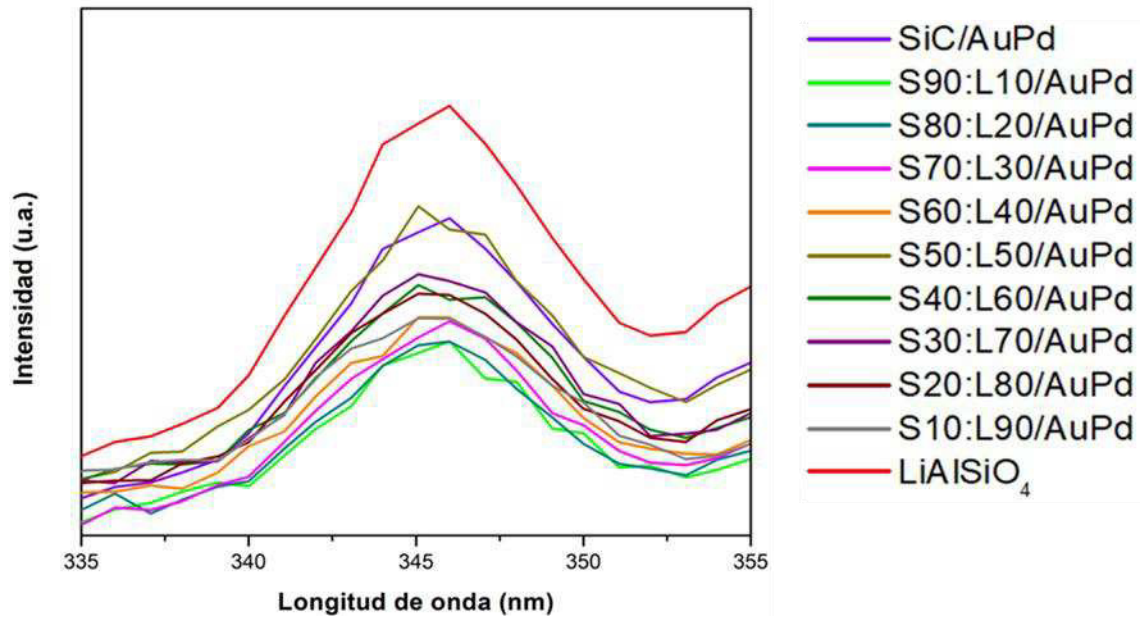


Figura 48. Espectros de fotoluminiscencia de las películas preparadas impregnación: S90:L10, S80:L20, S70:L30, S60:L40, S50:L50, S40:L60, S30:L70, S20:L80 y S10:L90.

3.6.5 Producción de H₂ vía fotocatalisis bajo luz solar simulada de las películas de SiC-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄/AuPd.

En la Figura 49 se presentan las curvas de producción de H₂ de las películas de SiC-LiAlSiO₄: S90:L10, S80:L20, S70:L30, S60:L40, S50:L50, S40:L60, S30:L70, S20:L80 y S10:L90, bajo luz solar simulada, después de 3 horas de irradiación.

Como puede observarse en la imagen, las películas con mejor actividad fotocatalítica fueron las identificadas como S90:L10, S80:L20 y S70:L30 que presentaron valores de producción de H₂ de 142, 167 y 135 $\mu\text{mol H}_2/\text{m}^2$, respectivamente. En cuanto al resto de las películas, se puede observar que éstas presentaron valores de producción de H₂ muy cercanas entre ellas: 63, 51, 37,47, 44, 37, 42 y 63 $\mu\text{mol H}_2/\text{m}^2$ para S60:L40, S50:L50, S40:L60, S30:L70, S20:L80, S10:L90, respectivamente. Estos últimos resultados fueron similares a los presentados por los materiales SiC y LiAlSiO₄ de manera individual, cuya producción de H₂ fue de 42 y 63 $\mu\text{mol H}_2/\text{m}^2$, respectivamente.

Además, coincidentemente, las películas S90:L10, S80:L20 y S70:L30 fueron las de menor señal de emisión de PL, por lo que su actividad se vio incrementada debido probablemente a un menor proceso de recombinación. Asimismo, estos resultados se pueden correlacionar con lo observado en las micrografías y en los valores de espesor, ya que las películas con mayor contenido de LiAlSiO_4 fueron las que presentaron los mayores espesores y, a su vez, la menor actividad fotocatalítica.

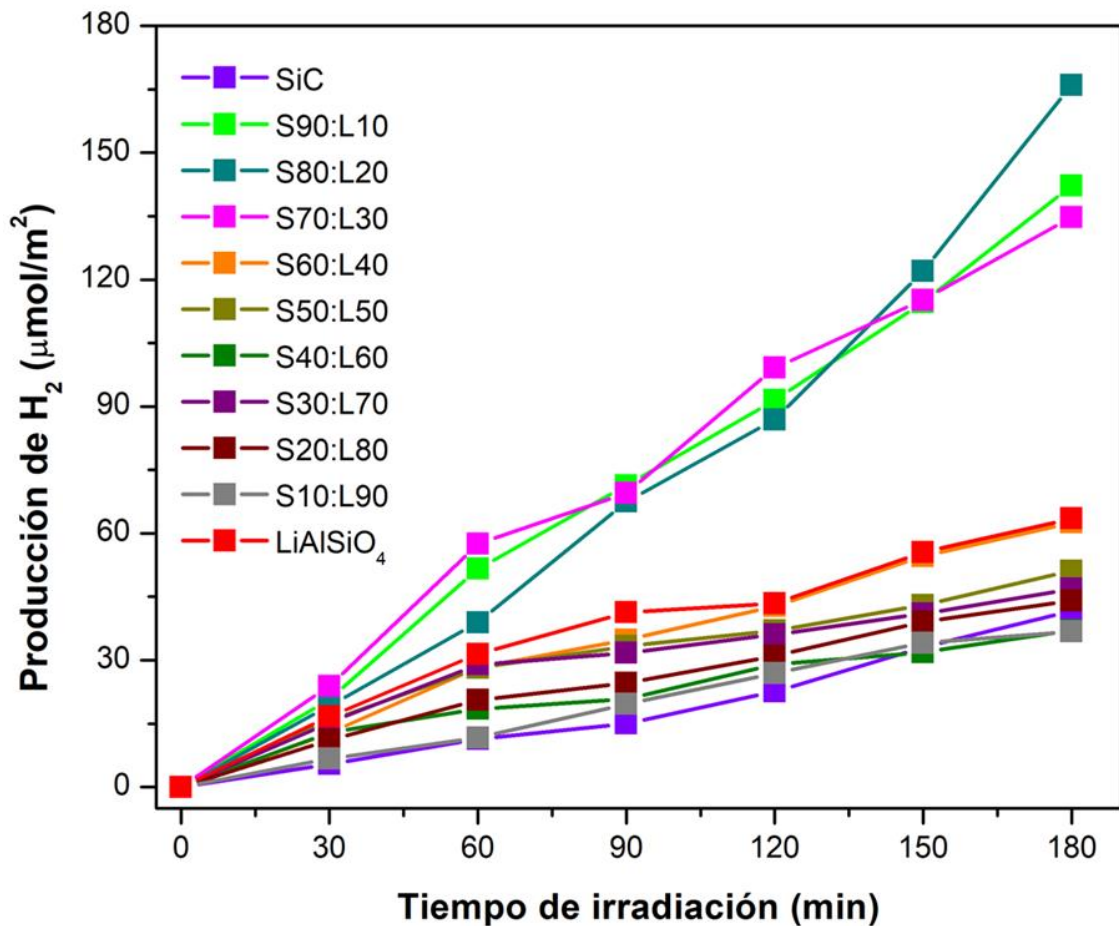


Figura 49. Producción de H_2 vía fotocatalisis de las películas: SiC, S90:L10, S80:L20, S70:L30, S60:L40, S50:L50, S40:L60, S30:L70, S20:L80, S10:L90 y LiAlSiO_4 .

Por otro lado, las películas que contenían AuPd como cocatalizador mostraron un comportamiento diferente, donde la película de $\text{LiAlSiO}_4/\text{AuPd}$ fue la que presentó la mejor actividad, con una producción de $67 \mu\text{moles H}_2/\text{m}^2$, seguida

de la película identificada como S60:L40/AuPd, la cual produjo alrededor de 65 $\mu\text{moles H}_2/\text{m}^2$, ver Figura 50. Mientras que el resto de las películas identificadas como S90:L10/AuPd, S80:L20/AuPd, S70:L30/AuPd, S50:L50/AuPd, S40:L60/AuPd, S30:L70/AuPd, S20:L80/AuPd, S10:L90/AuPd y SiC/AuPd, produjeron 54, 54, 61, 27, 37, 22, 44 28 y 27 $\mu\text{moles H}_2/\text{m}^2$, respectivamente. En este caso, la presencia de AuPd inhibe la actividad fotocatalítica de las películas, debido a la saturación en la superficie de éstas, lo que impide el paso de la luz y, por lo tanto, la activación del material no se lleva a cabo de manera eficiente. Estos resultados se correlacionan también con lo observado en los espectros de PL, con excepción de la película de LiAlSiO₄/AuPd, donde las películas entre ambos materiales presentaron señales de emisión con intensidades similares, por lo que los resultados de producción de H₂ no presentan variación significativa, alcanzando valores muy cercanos en todas ellas.

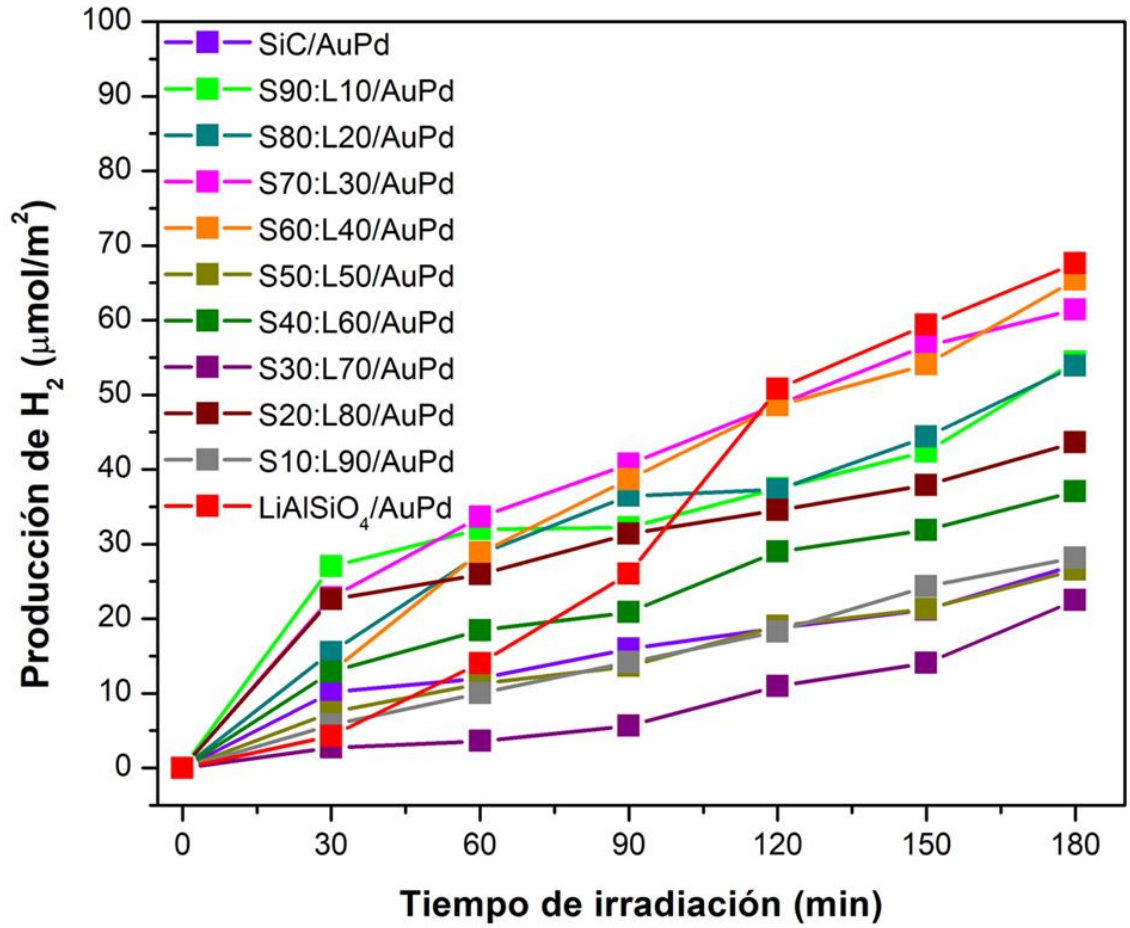


Figura 50. Producción de H₂ vía fotocátalisis de las películas: SiC/AuPd, S90:L10/AuPd, S80:L20/AuPd, S70:L30/AuPd, S60:L40/AuPd, S50:L50/AuPd, S40:L60/AuPd, S30:L70/AuPd, S20:L80/AuPd, S10:L90/AuPd y LiAlSiO₄/AuPd.

3.7 Películas multicapa mediante la configuración SiC-LiAlSiO₄/SnS y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

En esta sección se presentan los resultados de caracterización y de producción de H₂ de las películas multicapa SiC-LiAlSiO₄/SnS y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd, en sustratos de vidrio.

3.7.1 Patrones de difracción de las películas multicapa SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

Los patrones de difracción de las películas multicapa SiC-LiAlSiO₄/SnS-AuPd se muestran en la Figura 51. Estos indicaron que la presencia de la fase de SiC se encuentra en todos los difractogramas, mientras que la fase LiAlSiO₄ se aprecia con mayor intensidad en la película S20:L80/SnS/AuPd. Sin embargo, es notorio que en la película S80:L20/SnS/AuPd se aprecia que su patrón de DRX presenta cierto grado de amorficidad; de hecho, algunos de los picos correspondientes al SiC no logran ser detectados con claridad. En este caso, los picos de fase LiAlSiO₄ no fueron detectados. Por lo anterior, se puede concluir que a mayor contenido de SiC se tiene menor cristalinidad de las películas preparadas. Asimismo, las fases correspondientes a SnS y AuPd no lograron ser detectadas en ninguno de los tres difractogramas debido a su baja cristalinidad y poca cantidad depositada, respectivamente.

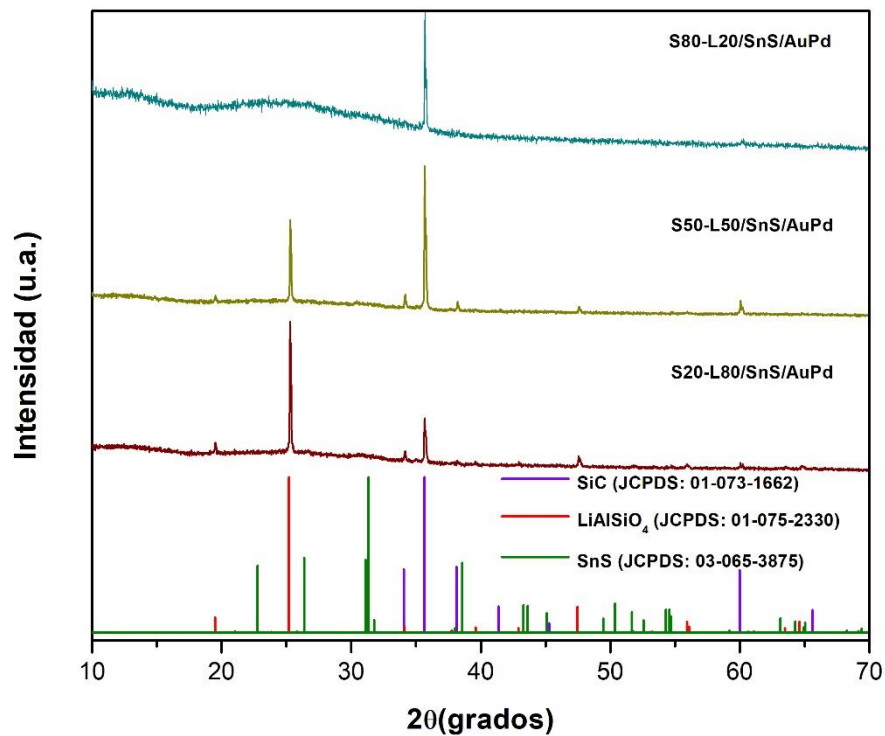


Figura 51. Patrones de DRX de películas multicapa de SiC-LiAlSiO₄/SnS-AuPd depositadas sobre sustratos.

3.7.2 Caracterización morfológica de las películas multicapa de SiC-LiAlSiO₄/SnS.

Las micrografías de las películas multicapa de SiC-LiAlSiO₄/SnS se muestran en la Figura 52. En estas imágenes se puede apreciar que las partículas de SnS se depositaron de manera homogénea en toda la superficie del sustrato, sobre las partículas de SiC-LiAlSiO₄, y en los espacios vacíos, donde no hay presencia de partículas de SiC-LiAlSiO₄ depositadas. Lo anterior puede deberse a que hay una mayor afinidad entre los iones de Sn y S, con la composición

presente del compuesto, que pudiera presentar carga electrostática favoreciendo un depósito homogéneo.

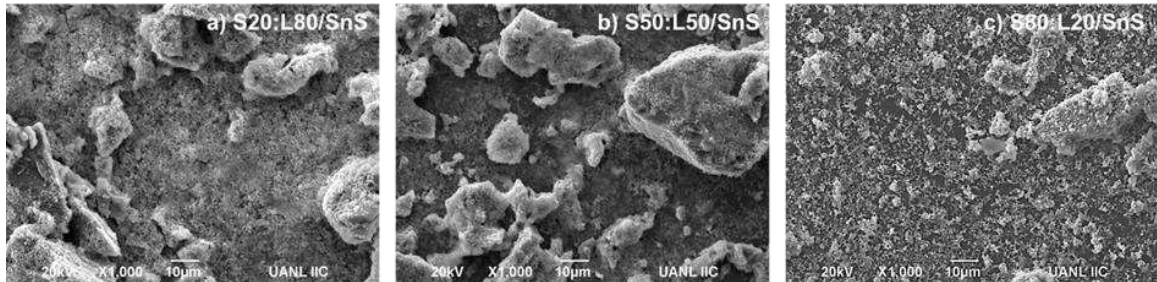


Figura 52. Micrografías obtenidas por MEB de las películas multicapa: a) S20:L80/SnS, b) S50:L50/SnS y c) S80:L20/SnS.

3.7.3 Determinación del espesor de las películas multicapa SiC-LiAlSiO₄/SnS.

Los resultados de los valores promedio del espesor de las películas de SiC-LiAlSiO₄/SnS se presentan en la Tabla 19. Estos resultados indicaron que las películas S20:L80/SnS y S50:L50/SnS con y sin AuPd presentan incrementos de espesor dos veces más grandes (9721 y 8971, respectivamente), en comparación con la película S80:L20/SnS, la cual presentó un espesor promedio de 4747 nm. Estos resultados coinciden con lo observado en las micrografías, donde se observa un incremento en la densidad de las partículas depositadas, lo cual es debido también al aumento del contenido de LiAlSiO₄. De igual manera, corroboran lo observado previamente por DRX, ya que esta película (S80:L20/SnS/AuPd), en particular, presenta un patrón de DRX menos cristalino, ocasionado probablemente por su espesor.

Tabla 19. Valores de espesor promedio de las películas de SiC-LiAlSiO₄ realizadas por el método de impregnación.

Película	Espesor (nm)
S20:L80/SnS	9721
S50:L50/SnS	8971
S80:L20/SnS	4747
S20:L80/SnS/AuPd	9524
S50:L50/SnS/AuPd	8952
S80:L20/SnS/AuPd	4801

3.7.4 Determinación del valor de energía de banda prohibida de las películas multicapa de SiC-LiAlSiO₄/SnS y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

Los resultados de los valores de E_g de las películas SiC-LiAlSiO₄/SnS y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd que se muestran en la Tabla 20 indican que estos materiales presentarán su mejor actividad bajo luz UV. En general, los resultados se encuentran cercanos a un valor 4.0 eV, tanto para las películas con y sin AuPd.

Tabla 20. Valores de E_g de las películas de SiC-LiAlSiO₄ realizadas por el método de impregnación.

Película	E_g (eV)
S20:L80/SnS	4.00
S20:L80/SnS/AuPd	4.00
S50:L50/SnS	4.05
S50:L50/SnS/AuPd	4.05
S80:L20/SnS	4.10
S80:L20/SnS/AuPd	4.10

3.7.5 Análisis de fotoluminiscencia de las películas de SiC-LiAlSiO₄/SnS y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

Los resultados de los análisis de fotoluminiscencia correspondientes a las películas multicapa SiC-LiAlSiO₄/SnS y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd se muestran en la Figura 53. De acuerdo con lo observado en esta figura, se puede apreciar que las películas con composición S80:L80/SnS y S80:L80/SnS/AuPd son las que presentan los espectros de emisión de menor intensidad. Tal y como se mencionó en secciones anteriores este comportamiento se atribuye a que estas películas multicapa presentan un menor espesor, por lo que es probable que exista una menor recombinación del par hueco-electrón, lo que se traduciría en una mejor actividad fotocatalítica. Mientras que las películas con mayor contenido de LiAlSiO₄ presentan espectros de emisión con mayor intensidad, por lo que se esperaría que estas películas tuvieran menor actividad fotocatalítica.

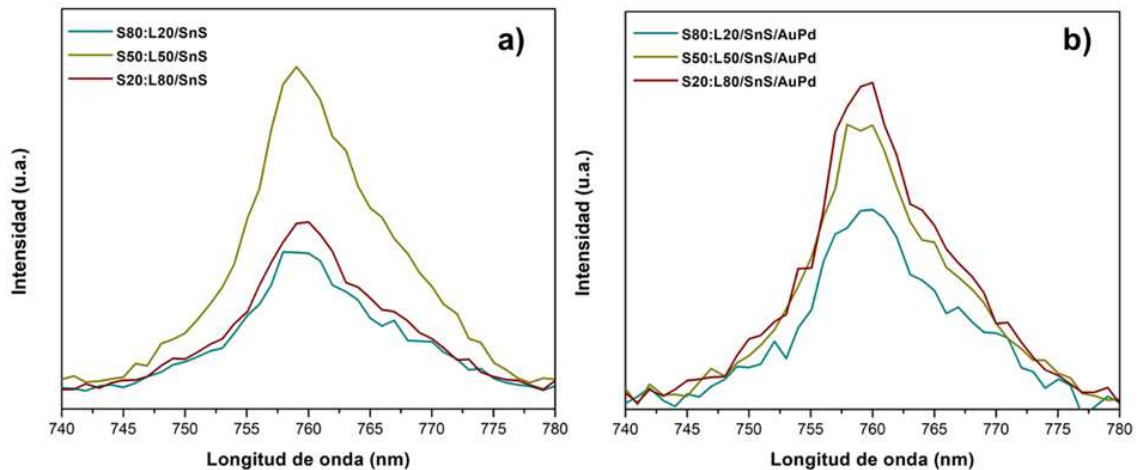


Figura 53. Espectros de fotoluminiscencia de las películas multicapa: a) SiC-LiAlSiO₄/SnS y b) SiC-LiAlSiO₄-SnS/AuPd.

3.7.6 Producción de H₂ vía fotocatalisis bajo luz solar simulada de las películas de SiC-LiAlSiO₄/SnS y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

En la Figura 54 se muestran las curvas de producción de hidrógeno de las películas multicapa de SiC-LiAlSiO₄/SnS y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd evaluadas bajo luz solar simulada. Donde es posible apreciar que la película que presenta mejor actividad es la identificada como S80:L20/SnS, alcanzando una producción de 105 $\mu\text{moles H}_2/\text{m}^2$. Mientras que las películas correspondientes a S20:L80/SnS y S50:L50/SnS alcanzaron una producción de 80 y 54 $\mu\text{moles H}_2/\text{m}^2$, respectivamente. De igual manera, en las películas conteniendo AuPd se observó un comportamiento similar, donde la película que mejor rendimiento tuvo fue la identificada como S80:L20/SnS/AuPd, alcanzando una producción de 62 $\mu\text{moles H}_2/\text{m}^2$, después de 3 horas de irradiación. Por su parte, el resto de las películas alcanzaron producciones de 50 y 43 $\mu\text{moles H}_2/\text{m}^2$, para S20:L80/SnS/AuPd y S50:L50/SnS/AuPd, respectivamente.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa de forma general que la mayor producción de H₂ se obtuvo para las películas que presentaron menores espesores (S80:L20/SnS y S80:L20/SnS/AuPd). Además, estos resultados coinciden con lo observado en los gráficos de fotoluminiscencia, donde se observa que estas películas presentan menor intensidad en sus espectros de emisión, lo que se traduce en una menor recombinación. Por otra parte, los resultados de las películas con AuPd, sugieren que la presencia de las partículas bimetalicas no favorece la actividad de las películas. Lo anterior se atribuye a que el cocatalizador impide el paso de la luz correctamente, y a su vez disminuye el área activa de reacción debido a la saturación en la superficie, lo que se traduce en una menor actividad.

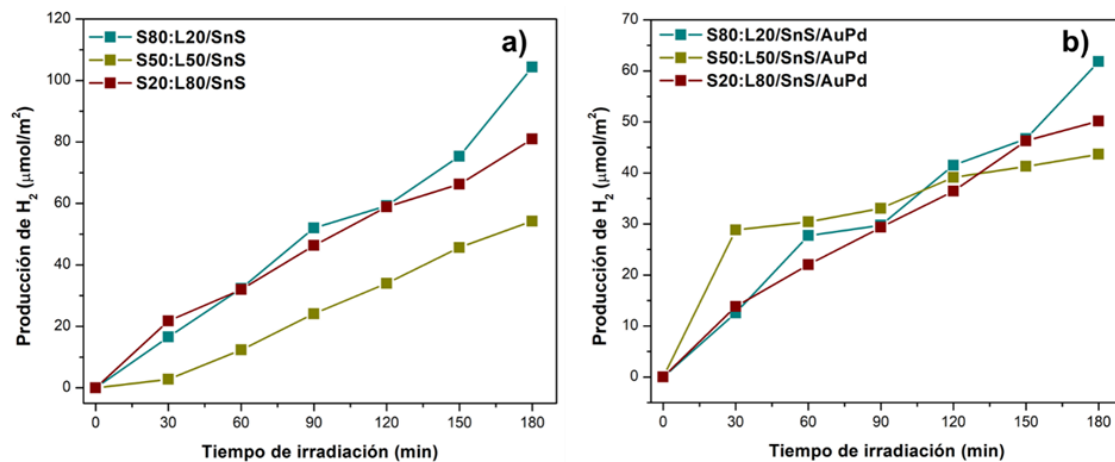


Figura 54. Producción de H₂ de las películas multicapa a) SiC-LiAlSiO₄/SnS y b) SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

3.8 Pruebas fotocatalíticas para la reducción de CO₂ mediante un sistema de reacción acoplado a un FTIR.

3.8.1 Pruebas de reducción de CO₂ empleando polvos y películas multicapa en fase acuosa.

En la Figura 55 se muestran los espectros de IR de las pruebas de reducción de CO₂ en fase acuosa para los materiales SiC, TiN y el TiO₂ usado como material de comparación. Como se observa en la figura, hay tres bandas de absorción, dos de ellas asociadas a enlaces O-H, provenientes del agua, y un enlace C=O, proveniente del CO₂, ubicadas en los intervalos de frecuencia de 3600-3200 cm⁻¹, 1800-1500 cm⁻¹ y cm⁻¹, 2250-2000 cm⁻¹, respectivamente. De acuerdo con estos resultados, al parecer los tres fotocatalizadores presentan el mismo comportamiento durante la reacción. Aunque se aprecia una ligera disminución en la intensidad de la banda característica del enlace C=O, no se observa alguna otra evidencia que permita asumir que se tiene algún producto de la reacción, o en su caso, si se estuviera formando algún producto éste estaría en una concentración muy baja, por lo que no alcanzaría a ser detectado por esta técnica. Lo anterior lleva a concluir que tal vez sea necesario utilizar un agente de sacrificio que suministre la cantidad de electrones suficiente para lograr una buena conversión de CO₂.

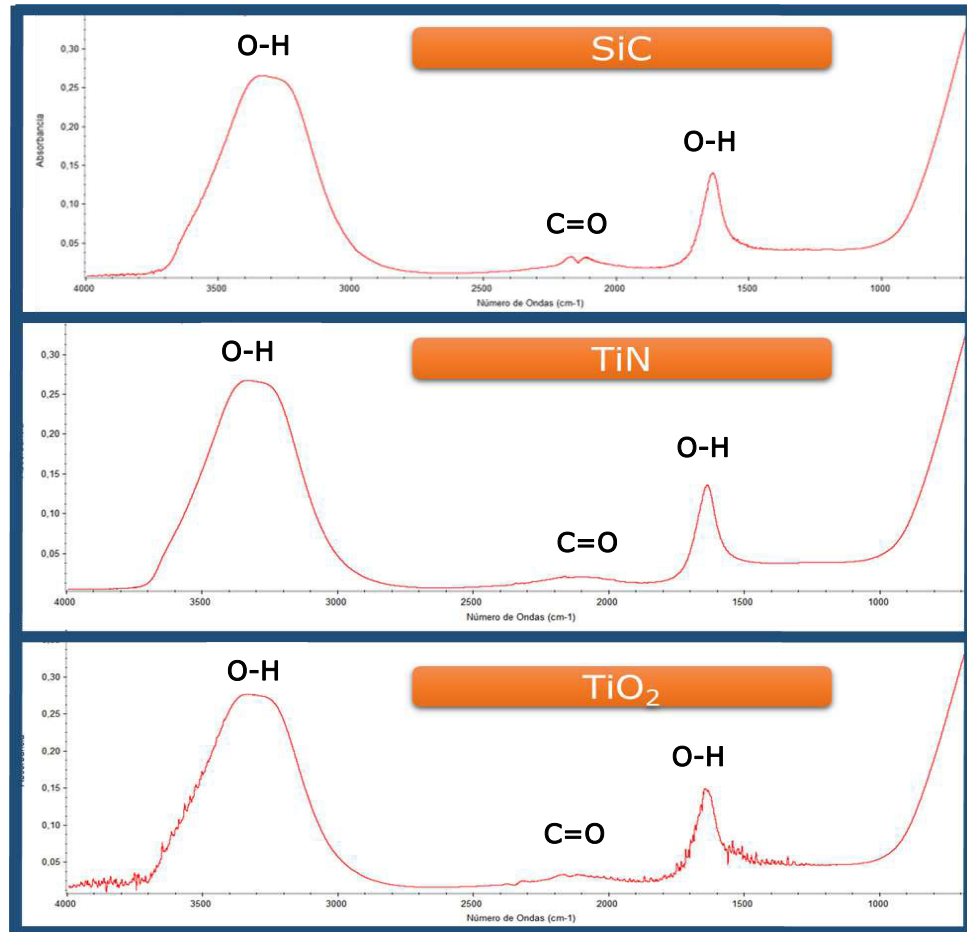


Figura 55. Espectros de IR de las pruebas de reducción de CO_2 utilizando SiC, TiN, TiO_2 en forma de polvo.

Por otro lado, en la Figura 56 se muestran los espectros de IR de las pruebas de reducción de CO_2 en fase acuosa, empleando las películas: T20:L80/SnS/AuPd, T50:L50/SnS/AuPd y T80:L20/SnS/AuPd. Al igual que el caso anterior, es posible detectar las bandas correspondientes a los enlaces del H_2O y CO_2 , lo que lleva a suponer que se mantiene una solución acuosa saturada de CO_2 . Sin embargo, tal parece que bajo las condiciones de reacción empleadas no es posible obtener una gran cantidad de producto derivado de esta reacción. Lo anterior como consecuencia de la escasa área de contacto a

la que está expuesta la reacción. Si bien en las películas T50:L50/SnS/AuPd y T80:L20/SnS/AuPd, se tiene una superficie con mayor densidad de partículas, al parecer esta no es suficiente para favorecer la reacción de reducción de CO₂.

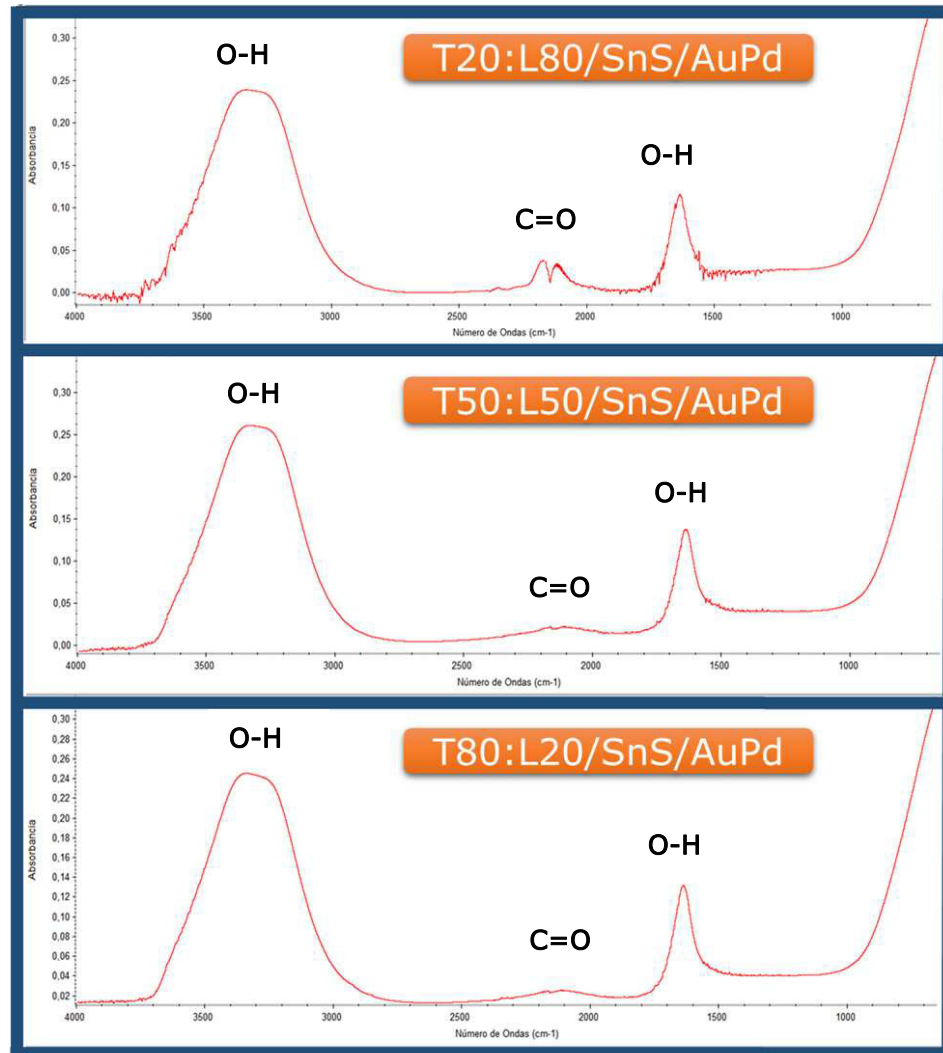


Figura 56. Espectros de IR de las pruebas de reducción de CO₂ en fase acuosa empleando las películas T20:L80/SnS/AuPd, T50:L50/SnS/AuPd y T80:L20/SnS/AuPd.

Por otra parte, previamente a estos experimentos, fue realizada una curva de calibración para este compuesto, esto con la finalidad de conocer la respuesta del equipo frente a nuestro compuesto de interés (CH₃OH) y con ello predecir la

concentración del analito. En la Figura 57 se muestra la curva de calibración Concentración (%V/V) vs Respuesta (área), la que se obtuvo a través de diferentes disoluciones de concentración conocida. En el gráfico es posible observar que la tendencia de la curva es lineal, por lo cual pueden obtenerse la concentración del analito en muestras desconocidas por medio del factor = $6.2561x$.

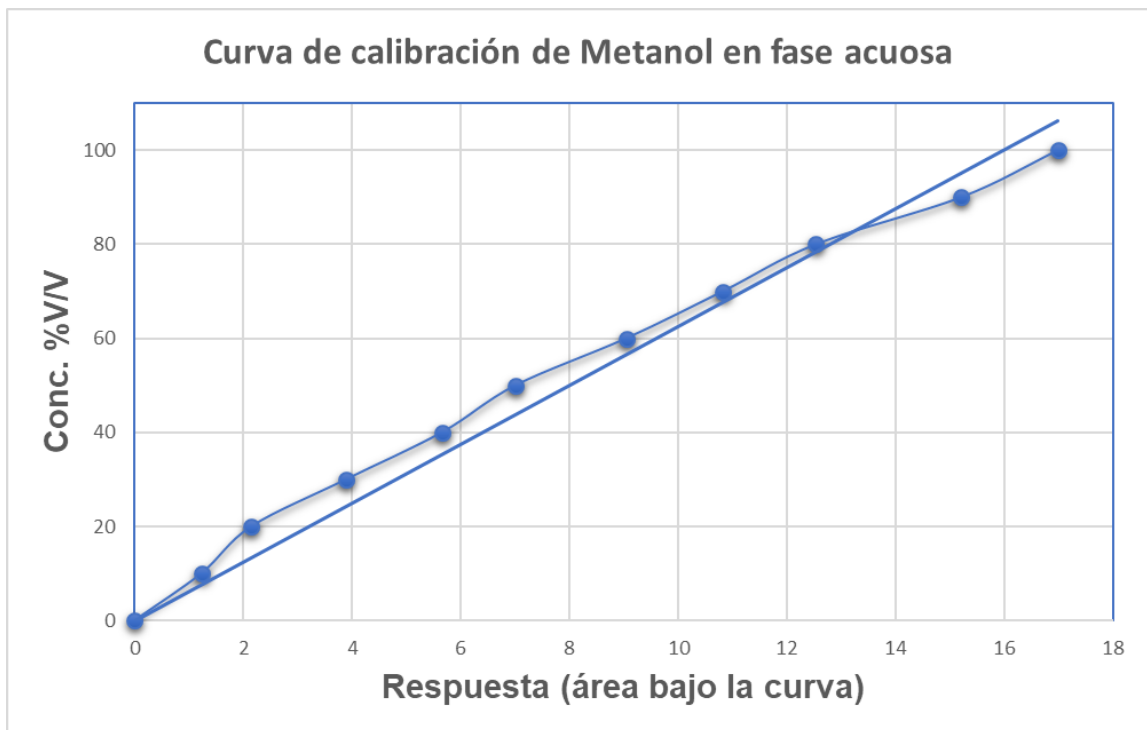


Figura 57. Curva de calibración de CH_3OH a concentraciones (%V/V) conocidas.

3.8.2 Pruebas de reducción de CO₂ empleando películas multicapa en fase gas.

En la Figura 58 se exhibe el espectro de IR correspondiente a la reacción de conversión de CO₂ en fase gas, empleando las películas T20:L80/SnS/AuPd T50:L50/SnS/AuPd y T80:L20/SnS/AuPd. De acuerdo con lo observado en los espectros de IR, se aprecia que hay un incremento y saturación en las bandas de absorción de C=O en todos los espectros. Lo anterior es debido a que durante este proceso la presión interna del sistema permaneció constante (1 psi), por lo que cuando se realizó el muestreo, parte de ese CO₂, llegó a la celda saturándola. Esto provocó que no fuera posible detectar algún producto generado por la reacción ya que es probable que la saturación enmascare las bandas de los posibles productos de reacción. De acuerdo con estos resultados se concluye que es necesario que el sistema cuente con un gas inerte que permita el acarreo de los productos de reacción hacia la celda para que puedan ser detectados.

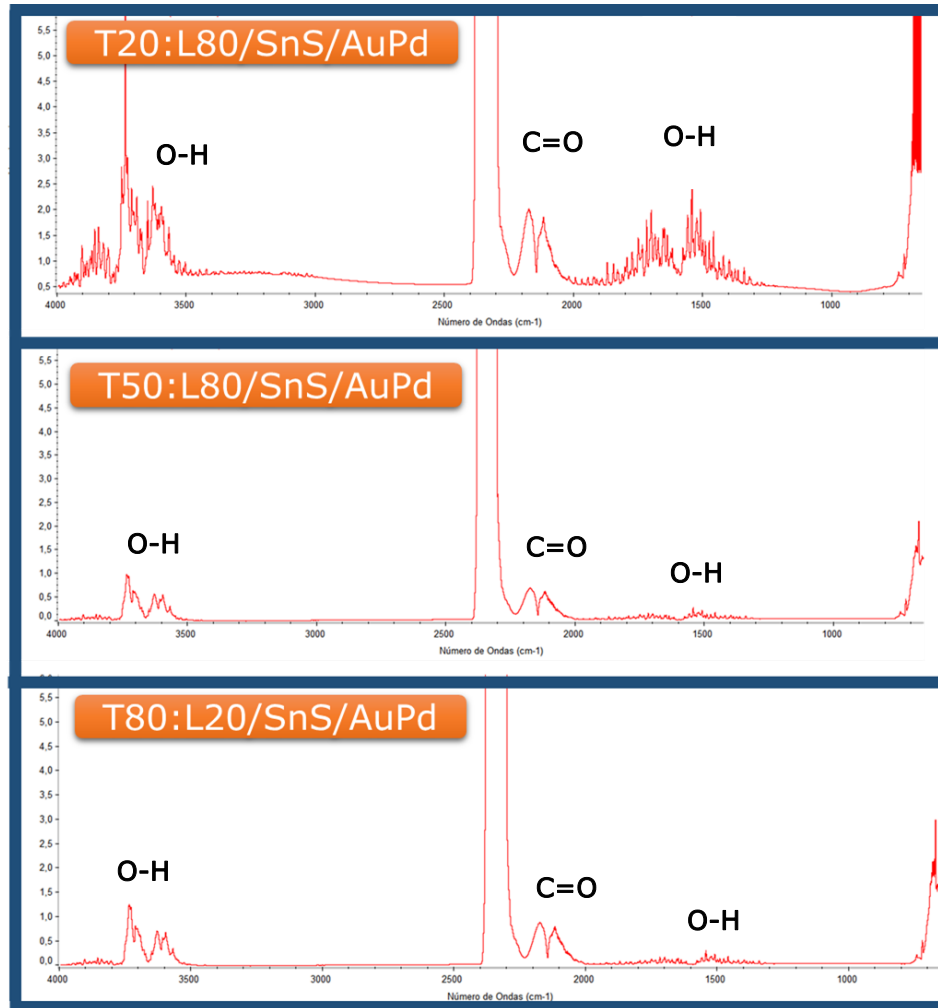


Figura 58. Espectros de IR de las pruebas de reducción de CO₂ empleando las películas T20:L80/SnS/AuPd, T50:L50/SnS/AuPd y T80:L20/SnS/AuPd.

Conclusiones y recomendaciones.

Con base en los resultados previamente analizados y discutidos, se establecieron las siguientes conclusiones:

I Compósitos TiN-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄ en forma de polvos.

1. Se determinó por DRX que los compósitos TiN-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄ en forma de polvos, no presentaron ninguna impureza, ni se detectó la presencia de fases adicionales durante su preparación por molienda mecánica, encontrando que este proceso no tiene un efecto significativo en las propiedades estructurales de los compósitos preparados.
2. Mediante el refinamiento de DRX por el método Rietveld, se determinaron los parámetros de celda de TiN y LiAlSiO₄, como únicas fases presentes en los compósitos. Además, con este refinamiento fue posible determinar los porcentajes reales de estos compuestos, encontrando variaciones significativas con respecto a los porcentajes teóricos de estas fases en los compósitos. Estas diferencias se deben a que durante el proceso de molienda parte del material se quedó adherido a las paredes de los tazones del molino.
3. A través de la técnica de MEB se encontró que la morfología de los compósitos TiN-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄ no se vio afectada por el proceso de molienda mecánica, presentando cada compósito una morfología similar a la del material que se encuentra en mayor proporción. Además, se determinó que cuando el TiN o el SiC están en

mayor proporción, éstos están mejor distribuidos y los compósitos presentan una mayor homogeneidad.

4. Los resultados de las pruebas fotocatalíticas para la producción de H_2 bajo luz solar simulada evidenciaron que todos los compósitos preparados son capaces de llevar a cabo esta reacción. En particular, los compósitos que contienen conteniendo más del 50 % de TiN, que mostraron las más altas actividades, incluso mejores que los materiales de partida. Lo anterior, se atribuye a la sinergia generada entre el TiN y el $LiAlSiO_4$. Por su parte, los compósitos $SiC-LiAlSiO_4$, también presentaron esta misma sinergia, manteniendo una producción similar a la del SiC. Este comportamiento, se atribuyó a la naturaleza de los materiales semiconductores empleados en los compósitos, donde los compósitos TiN- $LiAlSiO_4$, presentan una unión tipo n-p, mientras que los compósitos $SiC-LiAlSiO_4$ tienen una unión tipo p-p.
5. Se estableció que existe una relación directa entre los espectros de fotoluminiscencia y la producción de H_2 de los compósitos preparados, encontrando que aquellos con un alto contenido de TiN o SiC presentan los espectros de emisión con la menor intensidad. Lo anterior es indicativo de que estos compósitos presentan menor recombinación del par hueco-electrón al ser irradiados.

II Películas de los compósitos TiN-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄ con y sin AuPd.

1. Se logró la obtención de películas TiN-LiAlSiO₄ y SiC-LiAlSiO₄ depositadas sobre vidrio por la técnica de impregnación con y sin AuPd. Estas películas presentan buena distribución y homogeneidad de las partículas, de acuerdo con los análisis de MEB.
2. Se determinó que con base en los valores de E_g , cercanos a 4.0 eV, influenciados por la presencia del vidrio como sustrato, estas películas son activas bajo radiación de luz UV.
3. Con base en el análisis de perfilometría, se encontró una tendencia que indica que el espesor de las películas incrementa a medida aumenta el contenido de LiAlSiO₄. Mientras que por gravimetría se determinó que todas las películas presentan una cantidad de material entre 3 y 6 mg.
4. Mediante el análisis de PL se determinó que los compósitos con un contenido mayor de TiN y SiC presentan espectros de emisión con la menor intensidad. Esto es indicativo de que estos compósitos tendrán una menor recombinación del par hueco-electrón, lo que favorecerá su actividad fotocatalítica.
5. Se determinó que los compósitos con un contenido mayor de TiN y SiC presentaron las más altas actividades fotocatalíticas para la producción de H₂. Asimismo, se encontró que la presencia de AuPd inhibe la actividad en la producción de H₂, en todas las películas, debido a que las partículas bimetalicas saturan la superficie de la película y absorben la luz, impidiendo el paso de ésta para activar a los materiales.

III Películas de SnS.

1. Se logró la obtención de películas de SnS por el método SILAR a diferentes ciclos (25 y 50 ciclos), y el análisis de DRX evidenció que este material presenta una estructura cristalina ortorrómbica.
2. Se determinó por el método Rietveld que las películas de SnS, presentan la fase pura en todas las películas, con pequeñas variaciones en sus parámetros de celda, en función del número de ciclos utilizado.
3. Se determinó por MEB que las películas de SnS con 25 ciclos presentaron granos bien definidos distribuidos homogéneamente sobre la superficie del vidrio, mientras que las películas de SnS con 50 ciclos presentaron una mayor densidad de partículas depositadas en la superficie del sustrato, lo cual está asociado con un mayor número de ciclos.
4. Se encontró que en las películas de SnS, cuando se incrementa el número de ciclos de 25 a 50, el valor del E_g se ve disminuido, lo cual se atribuye al incremento de espesor de la película.
5. Se determinó que las películas de SnS que contenían AuPd presentaron espectros de PL con menor intensidad, indicativo de que está ocurriendo una menor recombinación del par hueco-electrón durante la irradiación. Esto favorece la reacción de producción de H_2 .
6. Se encontró que la presencia de AuPd como cocatalizador mejora la actividad fotocatalítica en la producción de H_2 , de las películas de SnS sintetizadas por el método SILAR.

IV Películas multicapa TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

1. Se logró la obtención de películas multicapa TiN-LiAlSiO₄/SnS y TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd depositadas sobre vidrio, por la técnica de impregnación, SILAR y PVD.
2. A través del análisis de DRX se evidenció únicamente la presencia de las fases de TiN y LiAlSiO₄, mientras que las fases SnS y AuPd no lograron ser detectadas debido a su baja cristalinidad y poca cantidad depositada.
3. Se determinó por MEB que estas películas presentan buena distribución y homogeneidad de las partículas de SnS en la superficie. Además, se encontró que al aumentar la cantidad de TiN, se tiene una mayor densidad de las partículas de SnS en la superficie, debido a que existe una mayor carga electrostática que atrae los iones de Sn y S hacia la superficie durante el depósito por SILAR.
4. De acuerdo con los resultados de espesor obtenidos por perfilometría, se encontró que éste aumenta 7 y 4 veces más para las películas T50:L50/SnS y T80:L20/SnS, respectivamente, en comparación con la película T20:L80/SnS, debido a la gran densidad de partículas depositadas como consecuencia de la atracción electrostática entre los compuestos de estas películas.
5. Con base en los resultados de los espectros de emisión de PL y el espesor de las películas, se determinó que existe una relación entre ambas mediciones, indicando que las películas con menor espesor son las que presentan la menor intensidad de emisión. En este caso, la sinergia que se presenta en estas películas provoca que a menor espesor se presente una

menor recombinación del par hueco-electrón influyendo en la actividad fotocatalítica de las películas.

6. Se determinó que todas estas películas fueron capaces de producir H_2 bajo las condiciones experimentales establecidas, encontrando que la actividad de éstas está en función de su espesor y de la sinergia que presentan las películas. Asimismo, se encontró que la presencia de AuPd contribuyó a mejorar la actividad fotocatalítica, incrementando 3 veces más la producción, en comparación con la película sin AuPd ($T20:L80/SnS/AuPd = 99 \mu\text{moles}/\text{m}^2$ de H_2 vs $T20:L80/SnS = 30 \mu\text{moles}/\text{m}^2$ de H_2).

V Películas multicapa SiC-LiAlSiO₄/SnS y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd.

1. Se logró la obtención de películas multicapa SiC-LiAlSiO₄/SnS y SiC-LiAlSiO₄/SnS/AuPd depositadas sobre vidrio por la técnica de impregnación, SILAR y PVD.
2. A través del análisis de DRX se evidenció únicamente la presencia de las fases de SiC y LiAlSiO₄, mientras que las fases SnS y AuPd no lograron ser detectadas debido a su baja cristalinidad y poca cantidad depositada. También se encontró que, a mayor contenido de SiC se tiene menor cristalinidad de las películas preparadas.
3. Se determinó por MEB que la película con mayor contenido de SiC presenta mejor distribución y homogeneidad de las partículas depositadas en la superficie. Mientras que las películas con mayor contenido de LiAlSiO₄ presentan una gran cantidad de partículas aglomeradas.

4. Se determinó que el espesor de estas películas está en función de la cantidad de LiAlSiO_4 , encontrando que la película S20:L80/SnS/AuPd presentó un espesor 2 veces más grande que la película S80:L20/SnS/AuPd. Este comportamiento fue similar al mostrado por las películas sin AuPd.
5. Se determinó que existe una relación entre el espesor y el análisis de PL, ya que se encontró que las películas con menor espesor son las que presentan la menor intensidad de emisión. Es decir, es probable que estas películas tengan una menor recombinación del par hueco-electrón influyendo en la actividad fotocatalítica.
6. Se determinó que todas estas películas fueron capaces de producir H_2 bajo las condiciones experimentales establecidas. En este caso, las películas con menor espesor y menor señal en su espectro de emisión presentaron la mayor actividad fotocatalítica. Además, se encontró que la presencia de AuPd no favoreció la actividad fotocatalítica, ya que impide el paso de la luz y a su vez disminuye el área activa de reacción, debido a la saturación en la superficie, lo que se traduce en una menor actividad.

VI Sistema de reacción acoplado a un FTIR con base en fotocatalizadores no óxidos en forma de polvo y de películas para la reducción de CO₂.

1. Se implementó un sistema de reacción fotocatalítica acoplado a un espectrofotómetro de IR, para llevar a cabo la reacción de reducción de CO₂. Este sistema consistió en un reactor de cuarzo acoplado con una chaqueta de enfriamiento, con conexiones para suministrar gas CO₂, monitorear los productos de reacción y monitorear la presión interna del sistema.
2. Se determinó que el sistema de reacción implementado opera de manera adecuada, permitiendo el seguimiento por IR de la reacción de reducción de CO₂, tanto en fase gas como en fase líquida.
3. Se llevó a cabo la evaluación fotocatalítica en este sistema de una serie de materiales en polvos y en películas, encontrando que después de 3 horas de reacción, bajo la irradiación de luz UV, se tiene un sistema acuoso, saturado de CO₂, cuya cantidad de producto generada es tan pequeña que no logra ser detectada en el IR, ni en fase líquida ni en fase gas.
4. Se estableció que es necesario optimizar el sistema de reacción acoplado al IR, ya que no fue posible identificar claramente algunos de los productos de reacción debido tal vez a la cantidad tan pequeña que se genera.
5. Se determinó que es necesario controlar algunos parámetros experimentales como son: la temperatura del sistema, la presión, el flujo de gas inyectado, el diseño del reactor, etc.; para mejorar los %s de conversión.

6. Se determinó que es necesario que el sistema cuente con un gas inerte que permita el arrastre de los productos para su detección.

Recomendaciones.

Después de haber discutido y analizado los resultados de este trabajo de tesis y con base en las conclusiones establecidas, se determinó que es necesario sugerir algunas recomendaciones para mejorar la actividad fotocatalítica de los materiales preparados en forma de polvos y películas. Así como modificar las condiciones de operación del sistema de la reacción de reducción de CO₂.

1. Obtener películas SnS con mayor cristalinidad por el método SILAR, realizando una calcinación a bajas temperaturas y bajo atmósfera controlada de N₂.
2. Evaluar el comportamiento electroquímico de las películas de los compositos, buscando encontrar una relación entre los procesos de transferencia de carga y sus espectros de PL, para estimar la tasa de estimación del par hueco-electrón.
3. Realizar diversas pruebas de depósito por screen-printing, modificando la apertura de la malla, con la finalidad de obtener películas más homogéneas y con espesores controlados.
4. Diseñar un reactor que permita que la película pueda tener expuesta la mayor área activa para aprovechar de mejor manera la irradiación.
5. Aumentar la cantidad de área activa utilizando películas de mayor tamaño o colocando dos o más películas de manera paralela dentro del reactor.

6. Evaluar la actividad fotocatalítica de las películas en otros procesos fotoinducidos como son la degradación de contaminantes orgánicos, reducción de nitrofenol a amino fenol y degradación de NOx.
7. Controlar algunos parámetros experimentales como son: temperatura del sistema, presión, flujo de gas inyectado, diseño del reactor, etc.; para mejorar los % de conversión.
8. Implementar la incorporación de un gas inerte que permita el arrastre de los productos de reducción de CO₂ para su detección.

Productos Generados.

1. "Paper" publicado

- **SnS-AuPd thin films for hydrogen production under light simulation.**
Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry 361 (2018) 19-24. Sergio D. López Martínez, Isaías Juárez-Ramírez, Leticia M. Torres-Martínez, Pravin Babar, Abhishek Lokhande y Jin Hyeok Kim

2. "Paper" enviados

- **H₂ production by TiN-LiAlSiO₄ activated under simulated solar light**
Ceramics International

3. Papers en proceso de escritura

- **Effect of anion species Bore, Carbon and Nitrogen on the H₂ production of materials TiB₂, TiC, and TiN**
- **Photocatalytic activity TiN-LiAlSiO₄/SnS and TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd multilayer films for H₂ production**

4. Difusión de los resultados de esta tesis en Congresos

- **The 20th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design. January 4-7, 2019. Sun Moon University, Asan, South Korea.**

Título: Photocatalytic activity of TiN-LiAlSiO₄/SnS and TiN-LiAlSiO₄/SnS/AuPd multilayer films for H₂ production.

- **XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. September 24-28, 2018. Playa del Carmen, México.**

Título: Effect of LiAlSiO₄ on the photocatalytic hydrogen production of TiN-LiAlSiO₄ films irradiated under simulated sunlight.

- **International Union of Materials Research Societies, IUMRS-ICEM 2018: The 9th International Workshop for R&D Clustering Among México and Korea in Ecomaterials Processing 2018. 19-24 de Agosto 2018. Daejeon, South Korea.**

Título: TiN-LiAlSiO₄ Composites Activated under Simulated Solar Light.

- **The 8th International Workshop for R&D Clustering Among México and Korea in Ecomaterials Processing 2017. 19-24 de Septiembre 2017. Monterrey, N. L. México.**

Título: Preparation of SnS thin films for use in photoinduced processes.

- **XXVI International Materials Research Congress 2017. 20-25 de agosto 2017. Cancún, México.**

Título: Hydrogen production using TiN-LiAlSi₂O₆, SiC-LiAlSi₂O₆ and TiO₂-LiAlSi₂O₆ semiconductor materials.

Referencias bibliográficas.

- [1] De Dios J., del Campo J. M., Colorado D., (2014), *Decontamination through Photocatalytic TiO₂ Additions - Past, Present and Future*, de 2nd International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology, London (UK).
- [2] Stern A. G., (2018), *A new sustainable hydrogen clean energy paradigm*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 43, pp. 4244-4255.
- [3] Zong X., Wang L., (2014), *Ion-exchangeable semiconductor materials for visible light-induced photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology, vol. 18, pp. 32-49.
- [4] Hernández-Alonso M. D., Fresno F., Suárez S., Coronado J. M., (2009), *Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities*, Energy & Environmental Science, vol. 2, pp. 1231-1257.
- [5] Panwar N., Kaushik S., Kothari S., (2011), *Role of renewable energy sources in environmental protection: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 15, pp. 1513-1524.
- [6]. Owusu P. A, Asumadu-Sarkodie S., (2016), *A review of renewable energy source, sustainability issues and climate change mitigation*, Cogent Engineering, vol. 3, p. 1167990.
- [7] Secretaría de Energía-Gobierno de México, (2018), *Reporte de avance de energías limpias - primer semestre 2018*.

- [8] Elizondo A., Pérez V., Strapasson A., Fernández J.C., Cruz-Cano D., (2017), *Mexico's low carbon futures: An integrated assessment for energy planning and climate change mitigation by 2050*, *Futures*, vol. 93, pp. 14 - 26.
- [9]. Navarro R. M, del Valle F, Villoria de la Mano J. A., Álvarez-Galván M.C., Fierro J. L., 2009, *Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development*, de *Advances in Chemical Engineering*, Madrid, España, Elsevier, pp. 111-143.
- [10] Scott P.J., Ollis F.D., (1995), *Integration of chemical and biological oxidation process for water treatment: Review and recommendations*, *Environmental Progress*, vol. 14, n°. 2, pp. 88 - 103.
- [11] Nakata K., Fujishima A., (2012), *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, pp. 169 - 189.
- [12]. Xi Z., Li C., Zhang L, Xing M., Zhang J, (2014), *Synergistic effect of Cu₂O/TiO₂ heterostructure nanoparticle and its high H₂ evolution activity*, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 6345-6353.
- [13] Wang J, Huang J., Xie H., Qu A., (2014), *Synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ with enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution by a simple method*, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 6354-6363.

- [14] Jiang D., Sun Z., Jia H., Dapeng L., Du P., (2016), *A cocatalyst-free CdS nanorod/ZnS nanoparticle composite for high-performance visible-light-driven hydrogen production from water*, J. Mater. Chem. A. vol. 4, p. 675.
- [15] Sun Z., Chen H., Zhang L., Lu D., Du P., (2016), *Enhanced photocatalytic H₂ production on cadmium sulfide photocatalysts using nickel nitride as a novel cocatalyst*, J. Mater. Chem. A., vol. 4, p. 13289.
- [16] Nuñez J., de la Peña V.A., Shea O., Jana P., (2013), *Effect of copper on the performance of ZnO and ZnO_{1-x}N_x oxides as CO₂ photoreduction catalysts*, Catalysis Today, vol. 209, pp. 21-27.
- [17] Krejcikova S., Matejova L., Koci K., Obalova L., Matej Z., Capek L., Solcova O., (2012), *Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications*, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 1, 111-112, pp. 119-125.
- [18] Hsu H.C., Shown I., Wei H.Y., Chang Y.C., Du H.Y., (2013), *Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion*, Nanoscale, vol. 5, p. 262.
- [19] Hao J.Y., Wang Y.Y., Tong X.L., Jin G.Q., Guo X.Y., (2012), *Photocatalytic hydrogen production over modified SiC nanowires under visible light irradiation*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, pp. 15038-15044.
- [20] Nowotny J., Bak T., Chu D., Fiechter S., Murch G.E., Veziroglu T.N., (2014), *Sustainable practices: Solar hydrogen fuel and education program on*

sustainable energy systems, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 39, pp. 4151 - 4157.

[21] Dincer I, Acar C., (2015), *Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 40, pp. 11094-11111.

[22] Nikolaidis P., Poullikkas A., (2017), *A comparative overview of hydrogen production processes*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 67, pp. 597-611.

[23] Jing D., Guo L., Zhao L., Zhang X., Liu H., Li M., Shen S., Liu G., Hu G., Zhana G., Zhana K., Ma L., Guo P., (2010), *Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, pp. 7087-7097.

[24] Momirlan M. Veziroglu T., (2002), *Current status of hydrogen energy*, Renewable and sustainable energy reviews, vol. 6, pp. 141- 179.

[25] Hisatomi T., Kubota J., Domen K., (2014), *Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting*, Chem.Soc.Rev., vol. 43, p. 7520.

[26] Maeda K., (2011), *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review, vol. 12, pp. 237-268.

- [27] Ismail A.A., Bahnemann D.W., (2014), *Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review*, Solar Energy Material & Solar Cells, vol. 128, pp. 85-101.
- [28] Nikokavoura N., Trapalis C., (2016), *Alternative photocatalysts to TiO₂ for the photocatalytic reduction of CO₂*, Applied Surface Science, vol. 391, pp. 149-174.
- [29] Corma A., García H., (2013), *Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and challenges*, Journal of Catalysis, vol. 308, pp. 168-175, 2013.
- [30] Kalfagiannis N., Logothetidis S., (2007), *Color dependency on optical and electronic properties of TiN_x thin films*, Rev.Adv.Mater.Sci, vol. 15, pp. 167-172.
- [31] Hernández Mainet L.C, Ponce-Cabrera L., Rodriguez E., Fundora Cruz A., Santana G., Menchaca J.L., Pérez-Tijerina E., (2012), *TiN nanoparticles: small size-selected fabrication and their quantum size effect*, Nanoscale Research Letters, vol. 7, nº 80, pp. 1-9.
- [32] Solovan M.N., Brus V.V., Mastruk E.V., Maryanchuk P.D., (2014), *Electrical and Optical Properties of TiN Thin Films*, Inorganic Materials, vol. 50, nº 1, pp. 40-45.
- [33] Popovic M., Novakovic M., Bibic N, (2015), *Annnealing effects on the properties of TiN thin films*, Processing and Aplication of Ceramics, vol. 9, nº 2, pp. 67-71, 2015.

- [34] Tak H.T., Kim M.J., Sohn H.S., (2012), *Characterization of TiN thin films grown by low-frequency (60 Hz) plasma enhanced chemical vapor deposition*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 73, pp. 931-935.
- [35] Kwon J.A., Kim M.S., Shin D.Y., Kim Y.J., Lim D.H., (2017), *First-principles understanding of durable titanium nitride (TiN) electrocatalyst supports*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 49, pp. 69-75.
- [36] Avasarala B., Murray T., Li W., Haldar P., (2009), *Titanium nitride nanoparticles based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells*, Journal of Materials Chemistry, vol. 19, pp. 1803-1805.
- [37] Yang Y., Lu C., Chen J., (2009), *First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 485, pp. 542-547.
- [38] Chen S., Zhang S., Zhao W., (2009), *Study on the photocatalytic activity of TiN/TiO₂ nanoparticle formed by ball milling*, J. Nanopart Res, vol. 11, pp. 931-938.
- [39] Xie Z., Liu X., Zhan P., Wang W., Zhang Z., (2013), *Tuning the optical bandgap of TiO₂-TiN composite films as photocatalyst in the visible light*, AIP Advances, vol. 3, p. 062129.
- [40] Li C., Yang W., Liu L., Sun W., Li Q., (2016), *In situ growth of TiO₂ on TiN nanoparticles for non-noble metal plasmonic photocatalysis*, RSC Adv., vol. 6, p. 72659.

- [41] Zheng P, Zhao J., Ma G., Zhu Z., (2012), *Non-equilibrium partial oxidation of TiN surface for efficient visible-light-driven hydrogen production*, J. Mater. Chem., vol. 22, p. 12116.
- [42] Yang T., Li Q., Chang X., Chou K.C., Hou X., (2015), *Preparation of TiO_xN_y/TiN composites for photocatalytic hydrogen evolution under visible light*, Phys. Chem. Chem. Phys, vol. 17, p. 28782.
- [43] Snead L.L., Nozawa T., Katoh Y., Byun T.S., Kondo S., Petti D.A., (2007), *Handbook of SiC properties for fuel performance modeling*, Journal of Nuclear Materials, vol. 371, pp. 329-377.
- [44] Xu L., Li S., Zhang Y., Zhai Y., (2012), *Synthesis, properties and applications of nanoscale nitrides, borides and carbides*, Nanoscale, vol. 4, p. 4900.
- [45] Akikusa J. S., Khan U., (2002), *Photo electrolysis of water to hydrogen in p-SiC/Pt and p-SiC/n-TiO₂ cells*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 27, pp. 863-870.
- [46] Juárez-Ramírez I., Moctezuma E., Torres-Martínez L., Gómez-Solís C., (2013), *Short time deposition of TiO₂ nanoparticles on SiC as photocatalysts for the degradation of organic dyes*, Res Chem Intermed, vol. 39, pp. 1523-1531.
- [47] Mishra G., Parida K.M., Singh S.K., (2014), *Solar light driven Rhodamine B degradation over highly active Beta-SiC-TiO₂ nanocomposite*, RSC Adv., vol. 4, p. 12918.

- [48] Hao J.Y., Wang Y.Y., Tong X.L., Jin G.Q., Guo X.Y., (2013), *SiC nanomaterials with different morphologies for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation*, *Catalysis Today*, vol. 212, pp. 220-224.
- [49] Zhang Y., Xia T., Wallenmeyer P., Harris C.X., Peterson A.A., Corsiglia G.A., Murowchick J., Chen X., (2014), *Photocatalytic Hydrogen Generation from Pure Water using Silicon Carbide Nanoparticles*, *Energy Technol.*, vol. 2, pp. 183-187.
- [50] Mishra G., Parida K.M., Singh S.K., (2015), *Facile Fabrication of S-TiO₂/beta-SiC Nanocomposite Photocatalyst for hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 3, pp. 245-253
- [51] Welsch M.A., Behrens H., Ross S., Murawski D., (2012), *Structural Control of Ionic Conductivity in LiAlSi₂O₆ and LiAlSi₄O₁₀ glasses and single crystals*, *Z. Phys. Chem.*, vol. 226, pp. 491-511.
- [52] Tulyaganov D.U., Agathopoulos S., Fernandes H.R., Ferreira J., (2004), *Synthesis of lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics from spodumene material*, *Ceramics International*, vol. 30, pp. 1023-1030.
- [53] Pelletant A., Reveron H., Chevalier J., Fantozzi G., Guinot F., Blanchard L. Falzon L., (2013), *Thermal expansion of Beta-eucryptite in oxide-based ceramics composites*, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, pp. 531-538.

- [54] Choi, W.K., Kang T.S., Kim N.I., Lee S.J., (2015), *Study of low-thermal-expansion porcelain employing petalite and beta-eucryptite*, Journal of Ceramic Processing Research, vol. 16, nº 3, pp. 324-329.
- [55] Shinichi F., Satoshi S, Kaduhiro S., Hitoshi T., (2004), *Preparation and ionic conductivity of beta-LiAlSiO₄ thin film*, Solid State Ionics, vol. 167, pp. 325-329.
- [56] Narayanan B., Reimanis I.E., Ciobanu C.V., (2013), *Atomic-scale mechanism for pressure-induced amorphization of beta-eucryptite*, Journal of Applied Physics, vol. 114, p. 083520.
- [57] Singh B., Kumar Gupta M., Mittal R., Zbiri M., Rols S., Jahedkhan Patwe S, Nagabhusan Achary S., Schober H., Kumar Tyagi H., Lal Chaplot S, (2017), *Superionic conduction in beta-eucryptite: inelastic neutron scattering and computational studies*, Phys.Chem.Chem.Phys., vol. 19, p. 15512.
- [58] Welsch A.M, Murawski D., Prekajski M., Vullic P., Kremenovic A., (2015), *Ionic conductivity in single-crystal LiAlSi₂O₆ influence of structure on lithium mobility*, Phys Chem Minerals, vol. 42, pp. 413-420.
- [59] Von Schnering H.G., Wiedemeier H., (1981), *The high temperature structure of beta-SnS and beta SnSe and the B16-toB33 type alpha-transition path*, Zeitschrift für Kristallographie, vol. 156, pp. 143-150.
- [60] Gnana Kumar G., Reddy K., Suk Nahm K., Angulakshmi N., Stephan A.M., (2012), *Synthesis and electrochemical properties of SnS as possible anode*

material for lithium batteries, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 73, pp. 1187-1190.

[61] Gao W., Wu C., Cao M, Huang J., Wang L., Shen Y., (2016), *Thickness tunable SnS nanosheets for photoelectrochemical water splitting*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 688, pp. 668-674

[62] Polivtseva S., Katerski A., Kärber E., Oja Acik I., Mere A., Mikli V, Krunks M., (2017), *Post-deposition thermal treatment of sprayed SnS films*, Thin Solid Films, vol. 633, pp. 179-184.

[63] Guneri E., Gode F., Ulutas C., Kirmizigul F, Altindemir G., Gumus C., (2010), *Properties of p-Type SnS thin films prepared by chemical bath deposition*, Chalcogenide Letters, vol. 7, nº 12, pp. 685-694.

[64] Banai R.E., Lee H., Motyka M.A, Chandrasekharan R., Podraza N.J., Brownson J., Horn M.W., (2013), *Optical Properties of Sputtered SnS Thin Films for Photovoltaic Absorbers*, IEEE Journal of Photovoltaics, vol. 3, pp. 1084-1089.

[65] Yücel E, Yücel Y., Durak M., (2017), *Optimization of growth parameters for absorber material SnS thin films grown by SILAR method using response surface methodology*, J. Mater Sci: Mater Electron, vol. 28, p. 2206.

[66] Koteeswara Reddy N., Hahn Y, Sumana H., Gunasekhar K, (2007), *Temperature-dependent structural and optical properties of SnS films*, Journal of Applied Physics, vol. 101, p. 93522.

- [67] Das D., Dutta K., (2015), *A novel method of synthesis of small band gap SnS nanorods and its efficient photocatalytic dye degradation*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 457, pp. 339-344.
- [68] Tang P., Chen H., Cao F., Pan G., Wang K., Xu M., Tong Y., (2011), *Nanoparticulate SnS as an efficient photocatalyst under visible-light irradiation*, Materials Letters, vol. 65, pp. 450-452.
- [69] Patel M., Yu X., Kim Y.K., Kim J., (2017), *A facile formation of nanodisk-shaped orthorhombic SnS layers from SnS particles for photoelectrocatalytic hydrogen production*, ChemNanoMA, vol. 3, nº 8, pp. 591-600.
- [70] Shiga Y., Umezawa N., Koyasu S., Sakai E., Miyauchi M., (2016), *A metal sulfide photocatalyst composed of ubiquitous elements for solar hydrogen production*, Chem.Commun, vol. 52, p. 7470.
- [71] Brent J.R., Lewis D.J., Lorenz T., Lewis E.A., Savjani N., Haigh S.J., Seifert G., Derby B., O'Brien P., (2015), *Tin (II) sulfide (SnS) nanosheets by liquid-phase exfoliation of herzenbergite: IV-VI main group two-dimensional atomic crystals*, Journal of the American Chemical Society, vol. 137, pp. 12689-12696.
- [72] RSC Advancing the Chemical Sciences, «www.rsc.org. [En línea]. Available:<http://www.rsc.org/Education/Teachers/Resources/Inspirational/resources/4.3.1.pdf>. [Último acceso: 20 noviembre 2018].

- [73] Australian Academy of Science, *Australian Academy of Science*, [En línea]. Available: <https://www.science.org.au/curious/technology-future/composite-materials>. [Último acceso: 20 noviembre 2018].
- [74] Zhou C., Lai C., Zhang C., Zeng G., Huang D., Cheng M., Hu L, Xiong W., Chen M., Xiong M., Chen M., Wang J., Yang Y., Jiang L., (2018), *Semiconductor/boron nitride composites: Synthesis, properties, and photocatalysis applications*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 238, pp. 6-18.
- [75] Nguyen S.X., Thanh Tung T., Lan Huong P.T., Huu Tho N., Losic D., (2018), *Heterojunction of graphene and titanium dioxide nanotube composites for enhancing photocatalytic activity*, J.Phys D: Appl. Phys. , vol. 51, p. 265304.
- [76] Khatamian M., Saket Oskoui M., Haghghi M., Darbandi M., (2014), *Visible-light response photocatalytic water splitting over CdS/TiO₂ and CdS/TiO₂/metalosilicate composites*, Int. J. Energy Res, vol. 38, p. 1712/1726.
- [77] Dholam R., Patel N., Adami M., Miotello A, (2008), *Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 33, pp. 6896-6903.
- [78] Sampaio M.J., Silva C.G., Marques R.R., Silva A.M, Faria J.L., (2011), *Carbon nanotube-TiO₂ thin films for photocatalytic applications*, Catalysis Today, vol. 161, pp. 91-96.

- [79] Wang S.H., Wang K.H., Dai Y.M., Jehng J.M., (2013), *Water effect on the surface morphology of TiO₂ thin films modified by polyethylene glycol* Applied Surface Science, vol. 264, pp. 470-475.
- [80] Ridhwan Samsudin M.F., Sufian S., Muti Mohamad N., Bashiri R., Wolfe F., Ramli R.M., (2018), *Enhancement of hydrogen production over screen-printing TiO₂/BiVO₄ thin film in the photoelectrochemical cells*, Materials Letters, vol. 211, pp. 13-16.
- [81] Sall T., Mollar M., Marí B., (2016), *Substrate influences on the properties of SnS thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique for photovoltaic applications*, J. Mater Sce, vol. 51, pp. 7607-7613.
- [82] An V., Dronova M., Zakharov A., (2015), *Optical and AFM studies on p-SnS Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering*, Chalcogenide Letters, vol. 12, nº 9, pp. 483-487.
- [83] Srinivasa Reddy T., Hermanth Kumar B., Santhhosh Kumar M.C., (2017), *Effect of annealing on the optical properties and photoconductivity of SnS thin film*, AIP Conference Proceedings, vol. 1832, p. 80043.
- [84] Ricica T., Strizik L., Dostál L., Bouska L., Vlcek M., Ludvpik B., Wágner T., Jambor R., (2015), *SnS and SnS₂ thin films deposited using a spin-coating technique from intramolecularly coordinated organotin sulfides*, Appl. Organometal. Chem, vol. 29, pp. 176-180.

- [85] Henry J., Mohanraj K., Kannan S, Barathan S, Sivakumar G., (2013), *Structural and optical properties of SnS nanoparticles and electron-beam-evaporated SnS thin films*, Journal of Experimental Nanoscience, vol. 10, pp. 78-85.
- [86] Chalapathi U., Poornaprakash B., Park S.H., (2016), *Growth and properties of cubic SnS films prepared by chemical bath deposition using EDTA as the complexing agent*, Journal of Alloy and Compounds, vol. 689, pp. 938-944.
- [87] Chaki S.H., Chaudhary M.D., Deshpande M., (2016), *SnS thin films deposited by chemical bath deposition, dip coating and SILAR techniques*, Journal of Semiconductors, vol. 37, nº. 5, p. 53001.
- [88] Ghosh B., Das M., Banerjee P., Das S., (2008), *Fabrication of SnS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method*, Semicond. Sci. Technol., vol. 23, p. 125013.
- [89] Deepa K.G., Nagaraj J., (2014), *Development of SnS quantum dot solar cells by SILAR method*, Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 27, pp. 649-653.
- [90] Mukherjee A., Satpati B., Bhattacharyya R.S., Ghosh R., Mitra P., (2015), *Synthesis of nanocrystalline CdS thin films by SILAR and their characterization*, Physics E, vol. 65, pp. 51-55.
- [91] Mondal S., Mitra P., (2008), *Preparation of nanocrystalline SnS thin film by SILAR*, Material Science Research India, vol. 5, pp. 67-74.

- [92] Rodríguez-Torres J., Gómez Solís C., Torres-Martínez L., Juárez-Ramírez I., (2017), *Synthesis and characterization of Au-Pd/NaTaO₃ multilayer films for photocatalytic hydrogen production*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 332, pp. 208-214.
- [93] Huerta Flores A.M., Torres Martínez L.M., Moctezuma E., Ceballos Sanchez O., (2016), *Enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution of SrZrO₃ modified with earth abundant metal oxides (MO, M=Cu,Ni,Fe,Co)*, Fuel, vol. 181, pp. 670 - 679.
- [94] Juárez Ramírez I., Matsumaru K., Ishizaki K., (2006), *Development of a near zero thermal expansion porous material*, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 114, n°. 12, pp. 1111-1114.
- [95] Smith W., Fakhouri H., Pulpytel J., Mori S., Grilli R., Baker M.A., (2012), *Visible light water splitting via oxidized TiN thin films*, The Journal of Physical Chemistry, vol. 116, pp. 15855 - 15866.
- [96] Esmail Shalan A., Narra S., Oshikiri T., Ueno K., Shi X., Wu H.P., Elshanawany M.M., Wei-Guan Diao E., Misawa H., (2017), *Optimization of a compact layer of TiO₂ via atomic-layer deposition for high-performance perovskite solar cells*, Sustainable Energy Fuel, vol. 1, p. 1533.
- [97] Osterloh F.E., (2013), *Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting*, Chem.Soc.Rev., vol 42, p. 2294.

- [98] Hassan A., Irfan M., Jiang Y., (2018), *Quantum confinement effect and size-dependent photoluminescence in laser ablated ultra-thin GZO films*, *Materials Letters*, vol. 210, pp. 358-362.
- [99] Garoufalis C., Pouloupoulos P., Bouropoulos N., Barnasas A., Baskoutas S., (2017), *Growth and optical properties of Fe₂O₃ thin films: a study of quantum confinement effects by experiment and theory*, *Physica E*, vol. 89, pp. 67-71.
- [100] Safdar A, Islam M., Ahmad I., Akram A., Mujahid M., Khalid Y., Zhu Y, (2016), *Quantum confinement and size effects in Cu₂ZnSnS₄ thin films produced using solution processed ultrafine nanoparticles,*» *Materials Science in Semiconductor Processing* , vol. 41, pp. 420-427.
- [101] Edvinsson T., (2018), *Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-,one- and zero- dmensina nanostructures*, *R. Soc. open sci.*, vol. 5, p. 180387.
- [102] Pearson R.G., (1988), *Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry*, *Inorg. Chem.*, vol. 27, pp. 734–740.

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Sergio David López Martínez

Candidato para el grado de

Doctor en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental

Tesis: **Empleo de materiales no-óxidos en polvos y en películas para la
producción de H₂ y combustibles alternativos**

Campo de Estudio: Ingeniería Ambiental

Biografía: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 16 de marzo de 1982,

hijo de Arturo López Rizo y Juanita Martínez Martínez.

Educación: **Ingeniero Químico, F.C.Q.-UANL 2007,**

Maestría en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental, F.I.C-UANL.

2016

Experiencia Profesional:

- **Alquim Especialidades Químicas.** Departamento de Control de Calidad. Responsable del Laboratorio de Control de Calidad. Octubre 2011-enero 2014.
- **OmicronLab S.A de C.V.** Laboratorio de Medicamentos Magistrales. Químico magistral. Febrero-octubre 2011.
- **Key Química S.A. de C.V.** Laboratorio de Aseguramiento de Calidad. Químico Analista. Enero 2008-junio 2010.
- **Laboratorios Griffith de México S.A. de C.V.** Laboratorio de Innovación y Desarrollo. Noviembre 2006-mayo 2007.

Contacto: iqsergiolopez@gmail.com