



Universidad  
Zaragoza

# Trabajo Fin de Grado

## Materiales bidimensionales semiconductores: aplicaciones en fotocatálisis

Autora

Laura Buil Solano

Director/es

Francisco Balas y Arturo Sanz

Departamento de Ingeniería Química (INMA)

Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 2022

## RESUMEN

En el siguiente Trabajo de fin de grado se han desarrollado materiales semiconductores con el objetivo de mejorar la actividad fotocatalítica. Esto se ha estudiado en la reacción de hidrogenación del disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), que previamente se sintetiza por un método hidrotermal. Además, se ha llevado a cabo el dopaje de dicho material con metales (níquel y cobalto) a diferentes ratios y la heterounión con otro semiconductor mediante molienda mecánica de alta energía (ball milling).

Por último, combinando ambas partes, se ha elijido el ratio de metales más adecuado y el porcentaje de  $\text{MoS}_2$  óptimo para la heterounión y se ha realizado un estudio de la reacción de hidrogenación analizando si se ha conseguido mejorar la respuesta fotocatalítica.

## ABSTRACT

In the following Final Degree Project, semiconductor materials have been developed with the aim of improving photocatalytic activity. This has been studied in the hydrogenation reaction of molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ), which was previously synthesized by a hydrothermal method. In addition, the doping of said material with metals (nickel and cobalt) at different ratios and the heterojunction with another semiconductor by means of high-energy mechanical grinding (ball milling) has been carried out.

Finally, combining both parts, the most suitable metal ratio and the optimal percentage of  $\text{MoS}_2$  for the heterojunction have been chosen and a study of the hydrogenation reaction has been carried out, analyzing whether the photocatalytic response has been improved

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1 Materiales utilizados	1
1.2 Fotocatálisis	2
1.2.1 Estrategias para aumentar la eficiencia de los procesos catalíticos	4
1.3 Problema de la contaminación	5
<b>2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO</b>	5
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	6
3.1 Síntesis de MoS <sub>2</sub>	6
3.2 Fotodeposición	6
3.3 Molienda mecánica de alta energía (Ball Milling)	7
3.4 MP-AES	8
3.5 Difracción de rayos X (XRD)	9
3.6 Espectroscopía UV-vis	10
3.7 Microscopía electrónica de transmisión	11
<b>4. RESULTADOS</b>	12
4.1 Síntesis y fotodeposición de Co y Ni sobre MoS <sub>2</sub>	12
4.2 Heterounión entre el MoS <sub>2</sub> y el TiO <sub>2</sub>	15
<b>5. APLICACIONES. FOTOCATÁLISIS</b>	17
5.1 Síntesis y fotodeposición de Co y Ni sobre MoS <sub>2</sub>	18
5.2 Heterounión entre el MoS <sub>2</sub> y el TiO <sub>2</sub>	19
<b>6. CONCLUSIONES</b>	22
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	23

# 1. INTRODUCCIÓN

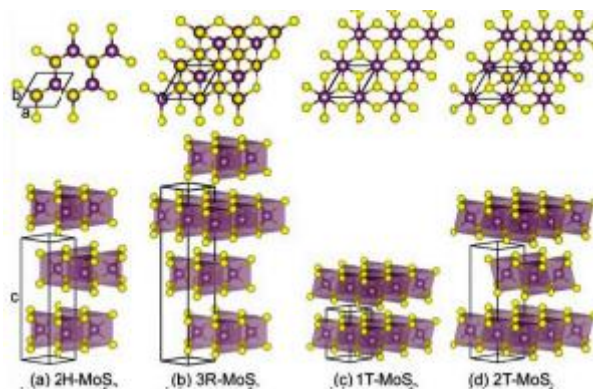
## 1.1 Materiales utilizados

Los calcogenuros de metales de transición (TMD) poseen un metal de transición del grupo IV a VI y calcógenos (S, Se y Te). Los TMD son semiconductores, con estructura en capas, que tienen muchas aplicaciones en diversos campos. Las aplicaciones de los TMD están fuertemente influenciadas por su proceso de síntesis. En este trabajo nos vamos a centrar en fotocátalisis empleando disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), un compuesto inorgánico bidimensional, estable, ligero y rígido.<sup>1</sup>

En su apariencia y tacto, el disulfuro de molibdeno es similar al grafito. De hecho, al igual que este, es ampliamente utilizado como un lubricante sólido debido a sus propiedades de baja fricción y solidez, así como la facilidad de exfoliación para obtener materiales homólogos al grafeno. Posee una estructura en capas donde el molibdeno se encuentra intercalado entre las capas de sulfuro, con la capacidad de transformarse de una banda prohibida indirecta de 1,2 eV a una banda prohibida directa de 1,9 eV a medida que se reduce el número de capas.

La estructura cristalina del  $\text{MoS}_2$  consiste en láminas formadas por prismas triangulares de  $[\text{MoS}_6]$ . Las capas vecinas están conectadas por fuerzas débiles de Van der Waals que permiten que las capas se deslicen una sobre otra, facilitando el cizallamiento a lo largo del plano basal de los cristales.

Al igual que el resto de TMD, el  $\text{MoS}_2$  muestra un rico politipismo cristalino. En la **figura I** se muestran los tipos fundamentales de estructuras en que se presenta, cuyos grupos puntuales de los tipos más comunes 1T, 2H y 3R son  $D6d$ ,  $D6h$  y  $C3v$  respectivamente, además, una hipotética estructura tetragonal 2T (**Figura Id**). El primer dígito indica el número de capas y el alfabeto posterior define la estructura cristalográfica. En esta, 'T' denota trigonal, 'H' denota hexagonal y 'R' indica estructura romboédrica. Además, con algunas modificaciones en síntesis se pueden moldear diversas morfologías y alotropías para demostrar propiedades únicas.<sup>1</sup>



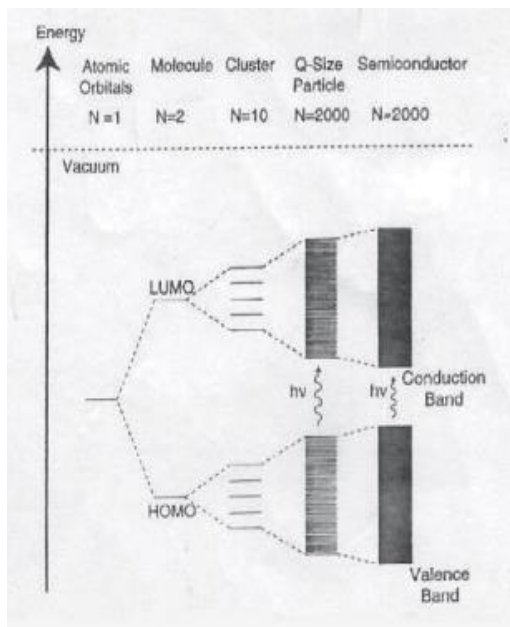
**Figura I** Estructuras del MoS<sub>2</sub> en capas (a) 2H, (b) 3R, (c) 1T y (d) 2T. a, b y c denotan las constantes de red de la celda unitaria hexagonal. Las esferas amarillas y moradas representan átomos de S y Mo, respectivamente.<sup>1</sup>

Por otra parte, el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es otro material semiconductor que se ha empleado a lo largo de este trabajo. Este es el fotocatalizador más estudiado y empleado en la actualidad debido a su estabilidad, pero presenta un elevado *band gap* (3,1 eV), lo que implica que tan solo absorbe la fracción ultravioleta del espectro solar, es decir, es prácticamente aislante. Es por ello por lo que los estudios se están centrando en ampliar la respuesta fotocatalítica de este material a todo el espectro solar. Las dos fases más frecuentes del dióxido de titanio son rutilo y anatasa, ambas tetragonales y contienen seis y doce átomos respectivamente por celda unidad. Cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio y en ambas fases, el octaedro [TiO<sub>6</sub>] está ligeramente distorsionado, con las distancias Ti-O apicales mayores que las distancias Ti-O ecuatoriales. La distorsión es ligeramente mayor en anatasa que en rutilo.<sup>2</sup>

## 1.2 Fotocatálisis

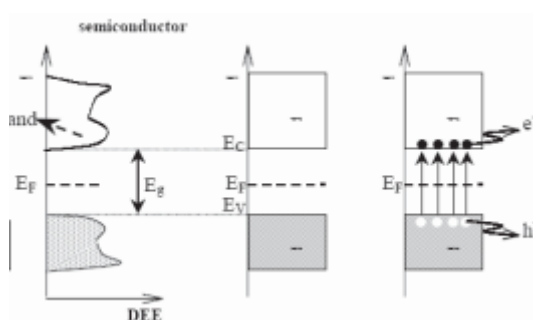
La fotocatálisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz que se genera entre el semiconductor y el ambiente en el que se encuentra. En esta interfaz, se genera una densidad local de carga diferente a la que se presenta en el seno de cada una, produciendo un campo eléctrico que actúa como el impulsor del proceso de transferencia de carga. La fotocatálisis consiste en la absorción de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un sólido, que generalmente es un semiconductor de banda ancha. Los átomos de un semiconductor forman una red tridimensional infinita que conlleva un solapamiento de los orbitales atómicos de toda la red, dando lugar a una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, generando así las bandas de estados electrónicos permitidos. Como se observa en la **figura II**, entre las bandas se encuentran intervalos de energía, en los cuales no hay estados electrónicos

permitidos, denominando cada uno de éstos “banda de energía prohibida”, o *band gap*; las bandas que limitan este *band gap* son la banda de valencia, de menor energía y denominada HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), y la banda de conducción, de mayor energía, la cual es llamada LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).<sup>3</sup>



**Figura II** Esquema de la formación de bandas del semiconductor, mostrando arriba la banda de conducción y abajo la banda de valencia, con sus respectivos HOMO y LUMO

En el estado fundamental y a 0 K, los electrones ocupan estados electrónicos, es decir dos electrones con spin opuesto por cada estado, hasta un determinado valor de energía, el cual es denominado Energía de Fermi ( $E_f$ ), quedando los estados con mayor energía que  $E_f$ , desocupados. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles que están por encima de  $E_f$ , y consecuentemente se desocupa una fracción equivalente de estados (**Figura III**).



**Figura III** Estructura de bandas y distribución de electrones a 0 K para un a) semiconductor intrínseco. b) Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a temperatura 0 K. La parte gris indica los estados ocupados por electrones;  $E_f$  es la energía de Fermi.

Se puede decir que la fotocatalisis es un proceso en el cual se puede presentar absorción bien sea directa o indirecta de energía radiante sobre un sólido, que no sufre ningún tipo de cambio químico, el cual genera reacciones químicas de muy diferente naturaleza y en diversos campos de aplicación. Por ejemplo, se vienen desarrollando procesos fotocatalíticos para la eliminación eficaz de contaminantes tanto en fase líquida como en fase gaseosa, lo que la convierte en una de las técnicas de mayor proyección para la remediación medioambiental y las tecnologías de captura y utilización de carbono atmosférico.

### 1.2.1 Estrategias para aumentar la eficiencia de los procesos catalíticos

Dado que los semiconductores son fundamentales en el desarrollo de catalizadores eficaces para una amplia variedad de procesos, el diseño de estos pasa por la mejora de la fotoconducción mediante el ajuste del ancho de banda. En este sentido, el desarrollo de heterouniones resulta de gran utilidad para la mejora de las propiedades de estos materiales. En concreto, una heterounión es la unión entre dos semiconductores, en el cual la iluminación de uno de los dos produce una repuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos. De esta manera, se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas, además de esto, se logra extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas, y así mismo reducir la energía necesaria para excitar el sistema. Esto se traduce en una mayor eficiencia del proceso fotocatalítico.<sup>3</sup>

Por otro lado, otra estrategia consiste en el empleo de nanosistemas metálicos depositados sobre la superficie de los semiconductores. Estos actúan como co-catalizadores y actúan alterando las propiedades eléctricas del soporte semiconductor ya que se crean nuevas interfases de tipo metal-semiconductor.<sup>3</sup> La barrera de Schottky en estos materiales, en los que existe un contacto metal-semiconductor tiene una gran altura y una baja concentración de dopaje que es menor que la densidad de estados en la banda de conducción o banda de valencia. El transporte en estas barreras de Schottky se debe principalmente a los portadores de carga mayoritarios del sistema, tanto electrones como huecos generados en la banda de valencia, a diferencia de las uniones p-n donde el transporte se debe principalmente a los portadores de carga minoritarios. Con esta unión se favorece la separación de cargas y por lo tanto también aumentamos la eficiencia del proceso fotocatalítico.<sup>4</sup>

reduction reaction	$E_o$ (V vs SHE) <sup>a</sup>
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.25
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0.28

**Figura IV** Tabla de potenciales de reducción del níquel y del cobalto. Se observa que los potenciales de reducción del Ni y Co son similares.

### 1.3 Problema de la contaminación

El desarrollo de fotocatalizadores eficaces es clave para el diseño de sistema de captura y utilización del carbono atmosférico. Es bien conocido el efecto del aumento de la concentración de especies de carbono en la atmósfera, principalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , que redundan en un aumento del efecto invernadero y por ende en el calentamiento global. En concreto, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es un gas de efecto invernadero que se encuentra abundantemente en la atmósfera y que impacta negativamente en el medio ambiente al causar el cambio climático y el calentamiento global. El aumento de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera es una consecuencia directa del uso masivo de combustibles fósiles en los últimos siglos, convirtiéndose en un grave problema. La conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a otros productos como hidrocarburos u otros productos químicos de valor añadido es una vía prometedora para reducir los niveles de este gas en la atmósfera y, lo que es más importante, abre la posibilidad de cerrar un ciclo artificial de carbono mediante el desarrollo de combustibles solares (*solar fuels*).<sup>5</sup>

## 2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El principal objetivo es desarrollar materiales semiconductores para mejorar la actividad fotocatalítica. Esto se estudiará en la reacción de hidrogenación del disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ). Los objetivos secundarios son el dopaje del material con metales, la heterounión con otros semiconductores y la mejora de las condiciones de síntesis.

Mi trabajo se puede separar en dos partes; la primera, la síntesis por vías hidrotermales del  $\text{MoS}_2$  y la fotodeposición de cobalto y níquel sobre el mismo a diferentes ratios. La segunda, la heterounión entre el  $\text{MoS}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  para mejorar sus propiedades utilizando un molino de bolas, así como elegir el porcentaje de  $\text{MoS}_2$  óptimo para esta heterounión. Por último, combinando ambas partes, elegimos el material más adecuado para llevar a cabo la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Síntesis de MoS<sub>2</sub>

La síntesis de disulfuro de molibdeno es una síntesis por método hidrotermal <sup>6</sup> que se lleva a cabo en dos autoclaves. Primero se pesa una masa de 1236 mg de molibdato de amonio tetrahidrato ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O), (Sigma-Aldrich) de pureza 98% y 1066 mg de tiourea ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=S; pureza 99%) (Sigma-Aldrich) en un vaso de precipitados. Los reactivos se emplearon sin purificación previa. Se disuelven en 26 ml de agua desionizada y se llevan 13 ml de esta disolución a cada uno de ambos autoclaves, que se dejan durante 20 horas en una estufa a 150°C. Transcurrido este tiempo se realizan tres ciclos de centrifuga de 10 minutos a una velocidad de 8000 revoluciones por minuto. Por último, se deja en una estufa a 80°C para acabar de secar el producto.

#### 3.2 Fotodeposición

La iluminación de una suspensión de partículas semiconductoras en una solución en fase acuosa de una sal metálica da como resultado la deposición de nanopartículas de metal bien definidas en la superficie del semiconductor, este fenómeno se conoce generalmente como fotodeposición.<sup>7</sup>

Para depositar el Co y el Ni en la superficie del MoS<sub>2</sub>, se pesan 100 mg de MoS<sub>2</sub> y la cantidad indicada en la **tabla I** de NiCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich) de pureza 98% y CoCl<sub>2</sub> hexahidratado (Sigma-Aldrich) de pureza 98% para obtener el ratio deseado en un tubo. Se añaden 17 ml de agua desionizada y se agita con borboteo de nitrógeno durante 20 minutos. Después, se añade 1 ml de metanol (Sigma-Aldrich; pureza de grado HPLC) cuya función es atrapar un hueco para que el electrón no se recombine (hole scavenger).<sup>8</sup> A continuación, lo llevamos a nuestro montaje con agitación e irradiamos utilizando dos LED con una longitud de onda de 365 nm, una intensidad de 0,91 A y durante un tiempo de exposición de 10 minutos. Pasado este tiempo, se quita el tapón en la campana para evaporar el metanol. Luego se realizan tres ciclos de centrifuga a 7500 rpm y 10 minutos y, por último, se deja en una estufa a 80°C para acabar de secar.

**Tabla I** Cantidades de NiCl<sub>2</sub> y CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O necesarias para obtener el ratio Ni/Co deseado.

Ratio Ni/Co	NiCl <sub>2</sub> (mg)	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (mg)
1:0	55	0
1:3	14	75

1:1	27	50
3:1	41	25
0:1	0	100

### 3.3 Molienda mecánica de alta energía (Ball Millin.g)

La mecanoquímica es una técnica ampliamente utilizada para moler polvos en partículas más pequeñas y mezclar materiales, así como para realizar reacciones químicas en estado sólido. Por ser una técnica rentable y respetuosa con el medioambiente ha encontrado muchas aplicaciones en la industria. Además, es una técnica de fácil operación, aplicable a una amplia gama de materiales, con la que se consiguen resultados reproducibles gracias al control de las condiciones de reacción, en este caso, la velocidad y el tiempo.<sup>9</sup>

En este trabajo se ha empleado un molino planetario con un recipiente hermético de 50 mm de diámetro y bolas de ágata de 10 mm de diámetro, lo que nos permite una reducción rápida y reproducible de muestras a granulometrías analíticas. Básicamente, el procedimiento consiste en introducir la muestra en el recipiente de molienda junto con una cantidad estudiada de bolas, donde, se somete a una doble rotación: (una alrededor del eje central y la otra sobre sí misma). Durante el proceso de molienda, las bolas impactan contra la muestra y las paredes del recipiente de forma continua y uniforme, lo que inicia la reacción mecanoquímica y crea nuevas superficies reactivas en el sólido buscando mejorar la separación de cargas.<sup>10</sup>

En mi trabajo se han desarrollado uniones semiconductoras más eficaces para fotocátalisis empleando un proceso mecanoquímico. Este consistió en la mezcla de 500 mg de TiO<sub>2</sub> (Evonik P25) junto con la cantidad indicada en la **tabla II** de MS<sub>2</sub> obtenido según el procedimiento descrito en el Apartado 3.3, dentro del recipiente de ágata junto con 10 bolas del mismo material. El recipiente así preparado se lleva al molino Retsch PM1000 durante 6 h a una velocidad de 300 rpm. Posteriormente sacamos el material con la ayuda de una espátula, almacenándose sin otro tratamiento posterior.

**Tabla II** Cantidades de MoS<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> para obtener una heterounión con estos porcentajes de MoS<sub>2</sub>.

MoS <sub>2</sub> (mg)	TiO <sub>2</sub> (mg)	%
50	500	9
32	500	6
16	500	3

### 3.4 MP-AES

La espectroscopía de emisión atómica de plasma de microondas (MP-AES) tiene una mayor sensibilidad, límites de detección más bajos y es más rápida que la absorción atómica de llama convencional. Los sistemas MP-AES funcionan con aire en lugar de con gases combustibles, por lo que son más seguros de operar y, al utilizar un plasma de nitrógeno, son económicamente más rentables.<sup>11</sup> Este tipo de caracterización es útil para conocer la cantidad de metal que hemos conseguido fotodepositar en nuestro material. Como en el resto de las técnicas de emisión, la intensidad de cada línea emitida será directamente proporcional a la concentración de un elemento en particular. Los pasos para llevar a cabo esta técnica son: la introducción de la muestra en una fuente de alta temperatura, la formación de átomos, la excitación y emisión, la medida de la intensidad de luz emitida en una longitud de onda específica y el cálculo de la concentración comparándola con los patrones de concentración conocida. Las muestras líquidas y gaseosas se pueden inyectar directamente en el instrumento, mientras que sólidos las muestras requieren que las muestras estén en forma de disolución, que se convierte en un aerosol y es dirigida al canal central del plasma.<sup>12</sup>

En este caso, se realizaron los patrones de los metales a analizar, así como las digestiones de las muestras y las medidas de concentración. Antes de empezar, se prepara agua regia en proporción 3:1 en HCl y HNO<sub>3</sub>. Una vez preparada esta disolución, se añade agua destilada en proporción 1:5. Con la cantidad apropiada de esta disolución y la del estándar (Fluka Analytical; Nickel and Cobalt Standard for AAS, 999 mg/l) recogida en la **tabla III**, preparamos los patrones. Para la preparación de las muestras, se pesan, aproximadamente, 10 mg de muestra en un tubo de centrífuga y se añaden 5 ml de agua regia. Cuando la muestra está perfectamente disuelta, se adicionan 25 ml de agua desionizada. Para las digestiones de la segunda parte del trabajo, fue necesario hacer un ciclo del centrífuga a 10000 rpm durante 10 minutos para quedarnos con el sobrenadante. En el último paso, se utiliza una jeringuilla con un filtro de 200 micras para evitar que pasen las partículas de sólido.

Una vez preparados los patrones y las digestiones se realizan las medidas en el espectroscopio Agilent 4100 MP-AES. Primero se lleva a cabo la recta de calibrado con los patrones y después las medidas de las muestras eligiendo las longitudes de onda correctas para que no haya solapamientos. Por último, se tratan los resultados para determinar la cantidad de metal que hemos conseguido fotodepositar sobre el MoS<sub>2</sub>.

**Tabla III** Concentraciones de los patrones de níquel o cobalto. Si cuantificamos a la vez Co y Ni debemos añadir las mismas cantidades de estándar y ajustar las cantidades de la mezcla de agua y agua regia manteniendo un volumen final de 10 ml.

ppm	H <sub>2</sub> O+AR [5:1]	Estándar
0	10 ml	-
1	9,990 ml	10 µl
2	9,980 ml	20 µl
5	9,950 ml	50 µl
8	9,920 ml	80 µl
12	9,880 ml	120 µl

### 3.5 Difracción de rayos X (XRD)

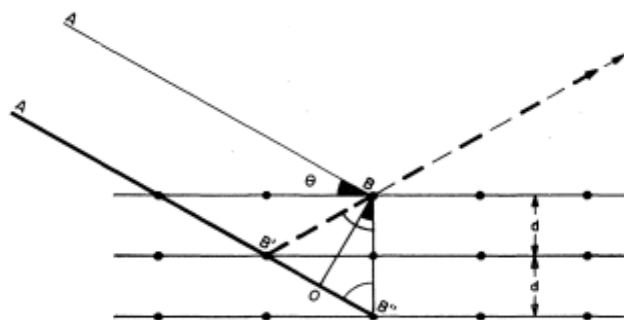
La técnica de difracción de rayos X nos permite conocer la estructura de los materiales, proporcionando información detallada acerca de la estructura cristalográfica. Es una técnica que puede utilizarse para identificar de forma cualitativa y cuantitativa las fases presentes en la muestra. El no ser una técnica destructiva, la pequeña cantidad de muestra necesaria y la rapidez de operación la convierten en un poderoso instrumento de análisis y de control.

La difracción de rayos X se basa en la medida de la difracción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 30 a 3000 PHz. Los rayos X inciden con un ángulo  $\theta$  sobre una muestra plana y su alta energía hace que puedan penetrar en las estructuras cristalinas, teniendo una longitud de onda del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas. Parte del haz será dispersado en todas las direcciones debido a los electrones de los átomos y el resto del haz será difractado (**Figura V**). Esto permite que los rayos X difractados, produzcan patrones de difracción del cristal, que nos proporciona información sobre la estructura cristalina y un análisis elemental de la muestra sólida.<sup>13</sup>

Como para todos los fenómenos de difracción, se cumple la ley de Bragg, presentada en la ecuación 1:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{Ec. 1})$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda del haz de rayos X,  $\theta$  el ángulo de difracción y  $d$  la distancia entre dos planos consecutivos de la estructura.



**Figura V** Esquema de la difracción de rayos X por interacción con motivos estructurales ordenados

Si sobre una serie de planos paralelos formados por átomos, de los cuales para simplificar solamente consideramos dos, hacemos llegar un haz de rayos X, con una inclinación respecto a los planos igual a  $\theta$  y consideramos, a su vez, solamente los dos rayos que chocan contra los dos átomos, situados a una distancia  $d$ , y prolongamos el rayo inferior hasta que corte la perpendicular a los planos en el primer átomo, veremos que el rayo inferior al difractarse recorrerá una distancia mayor  $A'B'B$ , que es igual a  $A'B''$  (por ser el triángulo isósceles); si trazamos la perpendicular  $BO$  por el átomo  $B$ , al rayo  $A'B''$ , observaremos que la diferencia de recorridos entre los dos rayos es  $OB''$ , que es igual a  $\sin \theta * 2 * d$ , siendo  $OB''$  igual a  $n * \lambda$  cuando los dos rayos están en fase, es decir, cuando hay un refuerzo o aumento de intensidad (interferencia constructiva), siendo  $n$  un número entero y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación X. Si  $n$  no es un número entero, los rayos quedan en contrafase y se anulan o debilitan, es decir, interferencia destructiva.<sup>14</sup>

Mi trabajo ha consistido en el tratamiento de los datos utilizando el programa X'Pert HighScore Plus. Este programa nos permite identificar los picos obtenidos de los espectros de mis materiales gracias a una amplia base de datos. Para ello, primero, se quita el *background*. Luego, se integran los picos, ajustándolos lo mejor posible a su forma. Después, tras seleccionar en una tabla periódica los posibles elementos que pueden estar presentes en nuestra muestra, se buscan los picos que coincidan con los que tenemos en la base de datos. Una vez identificados todos, podemos cuantificar la cantidad de cada una de las fases.

### 3.6 Espectroscopía UV-vis

La espectroscopía ultravioleta-visible es una técnica analítica que nos permite medir la cantidad de longitudes de onda discretas de la luz UV o visible que son absorbidas o transmitidas a través de la muestra en comparación con una muestra de referencia.

El *band gap* de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Una determinación precisa del *band gap* es importante para la predicción de las propiedades semiconductoras y fotoquímicas de los materiales. Por ello, en 1966, Tauc propuso un método para estimar la energía del *band gap* de semiconductores amorfos utilizando espectros de absorción óptica. El método Tauc se basa en la suposición de que el coeficiente de absorción dependiente de la energía  $\alpha$  puede expresarse mediante la ecuación 2:

$$(\alpha h\nu)^{(1/\gamma)} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $E_g$  es la energía del *band gap*, y  $B$  es una constante. El factor  $\gamma$  depende de la naturaleza de la transición de electrones y es igual a  $1/2$  o  $2$  para el *band gap* de transición directa e indirecta, respectivamente.<sup>15</sup> Nuestro material tiene un factor  $\gamma$  de  $1/2$ , es decir, directo. Por otro lado, sabemos que  $E = h\nu$ , por ello representamos  $(\alpha \cdot E)^2$  frente a  $E$ . Al tomar el tramo recto, el corte con el eje de las  $x$  corresponde con el valor de la energía del *band gap* para nuestros materiales.

En mi caso, hemos usado un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu UV-2600 i. Antes de llevar a cabo las medidas de absorbancia de las muestras, se necesita hacer la línea base y colocar el blanco de sulfato de bario para asegurarnos que partimos de una absorbancia igual a cero. Las absorbancias se midieron en un intervalo de longitudes de onda entre 200 a 1000 nm para todas las muestras. Una vez recopilados los datos, se tratan con ayuda del software OriginPro 2018 para, finalmente, obtener el valor del *band gap* para nuestros materiales gracias a la gráfica de Tauc.

### 3.7 Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones acelerados a gran velocidad colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando dichos electrones atraviesan la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final de alta resolución que puede tener

miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del TEM ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.<sup>16</sup>

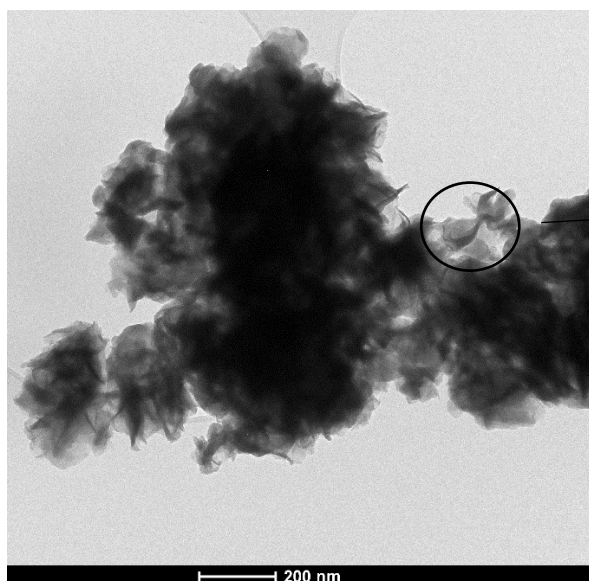
En este caso se ha realizado la preparación de la muestra. Para ello, utilizamos unas rejillas de cobre y con ayuda de una pinza y una espátula se coloca una pequeña cantidad de muestra sobre ellas. Se necesita quitar el exceso de muestra, ya que muy poca cantidad de muestra es necesaria para obtener las fotos de TEM.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Síntesis y fotodeposición de Co y Ni sobre MoS<sub>2</sub>

Las imágenes obtenidas mediante TEM son semejantes para todos los ratios Co:Ni, por lo que, a modo de ejemplo, se añade la de 1:1 Co,Ni-MoS<sub>2</sub> en la **figura VI**. En ella se puede observar un material bidimensional que está formando aglomerados grandes de hasta 500 nm. No se aprecia una estructura cristalina ya que no se distinguen las capas una encima de otra. Lo que sí que se observa en la **figura VII**, tras ampliar, es que los límites de los aglomerados contienen capas organizadas aleatoriamente. Dado que los bordes de capa son zonas de alta concentración de defectos, es probable que la capacidad de adsorción de gases y actividad fotocatalítica sean mayores.

Por otro lado, no se distingue ni cobalto ni níquel porque, además de que no forma nanopartículas de un tamaño identificable en TEM, el molibdeno es muy pesado ( $z=42$ ) con respecto al Co y Ni ( $z=27$  y  $z=28$ ), lo que enmascara su señal microscópica.

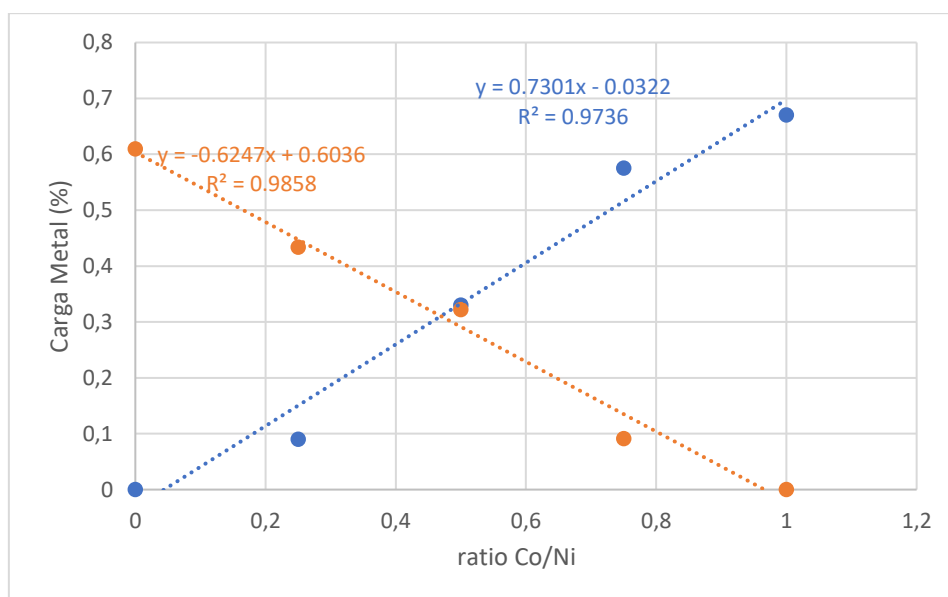


**Figura VI** Aglomerado de 1,1 Co,Ni MoS<sub>2</sub> mediante TEM



**Figura VII** Ampliación de los límites de los aglomerados donde se distinguen capas.

Parte de los resultados obtenidos en esta primera parte se recogen en la **Figura VIII**, en ella podemos observar los datos obtenidos al realizar el tratamiento de los datos del MP-AES. Se puede ver que la cantidad de cobalto fotodepositado en el MoS<sub>2</sub> va aumentando conforme aumentamos el ratio cobalto/níquel. Además, para el ratio 1:1 en cobalto y níquel hemos conseguido fotodepositar la misma cantidad, aproximadamente, de ambos metales, que era lo que cabía esperar ya que los potenciales de reducción son similares (**Figura IV**).

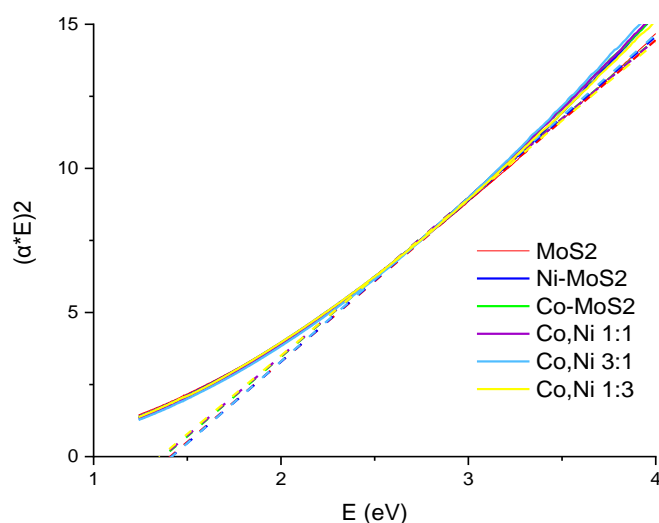


**Figura VIII** Concentraciones de Ni y Co medidas mediante MP-AES frente al ratio nominal de Co/Ni para cada uno de los materiales preparados. Se indican los ajustes lineales de las concentraciones de cada uno de los metales y el coeficiente de regresión.



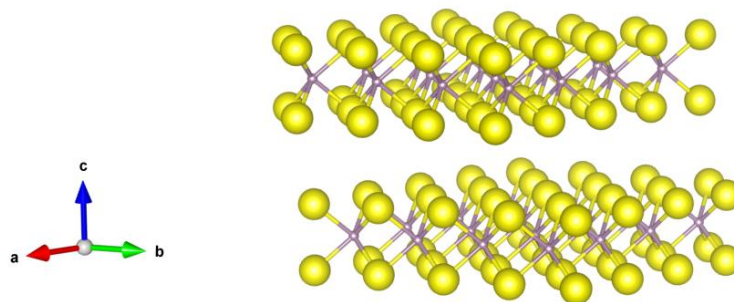
Todos los resultados obtenidos con el espectrofotómetro UV-vis se recogen en la **figura IX**. Diferenciamos, en línea continua, las curvas resultantes de representar  $(\alpha \cdot E)^2$  frente a energía (eV). Observamos que no existen diferencias significativas entre el MoS<sub>2</sub> sintetizado y el MoS<sub>2</sub> sobre el que hemos depositado los metales. Esto es debido a que la cantidad fotodepositada es baja y no afecta en las medidas de la absorbancia del material.

En línea discontinua representamos la recta correspondiente al ajuste usando Tauc obteniendo una energía de *band gap* aproximada de 1,4 eV para todos los materiales. Este resultado se asemeja a los resultados<sup>1</sup> por lo que se puede decir que hemos obtenido un *band gap* directo.

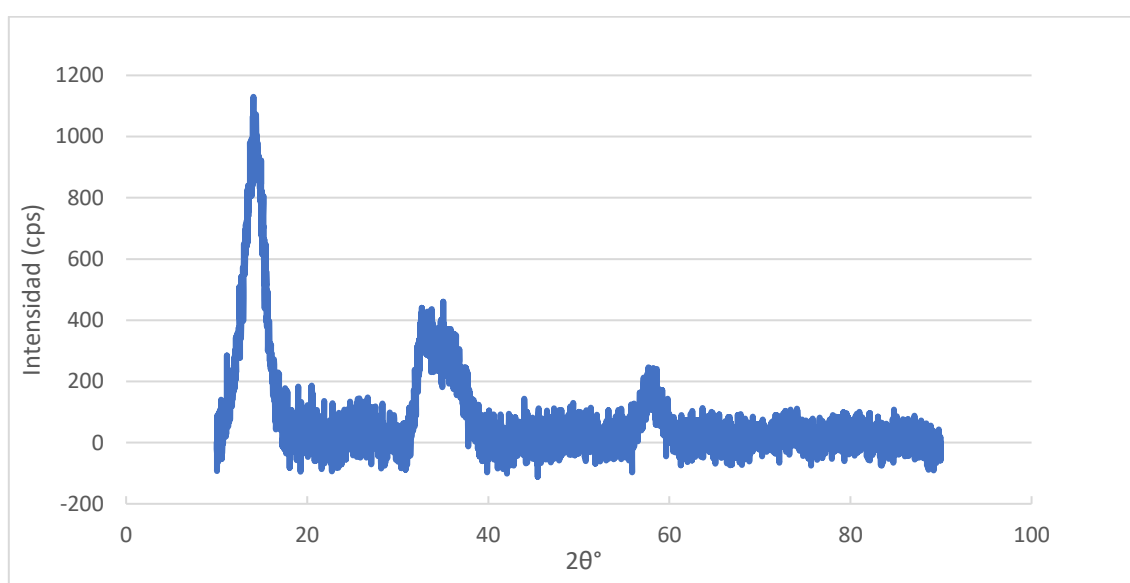


**Figura IX** Gráficas de Tauc en línea continua de nuestros materiales con su correspondiente ajuste en línea discontinua. Al forzar a las rectas a cortar al eje de la energía obtenemos un valor de 1,4 eV.

Mediante XRD podemos apreciar que este material es amorfo ya que tenemos una gran cantidad de picos bajos y anchos. Destacan en todos los diagramas de difracción cuatro picos, de los cuales dos se han solapado que corresponden a las reflexiones (002) a 14°, (101) a 32°, (103) a 36° y el (110) a 58° 2θ correspondiente a una fase 2H-MoS<sub>2</sub> (ASTM 96-101-1287). Esta estructura bidimensional, como se ve en la **figura X**, consta de prismas triangulares [MoS<sub>6</sub>]. Sin embargo, el que sea tan amorfa puede significar o bien que tenemos pocas unidades de apilamiento o bien que tiene una estructura deficiente en azufre. Tras la deposición de cobalto y níquel obtenemos unos diagramas de difracción similares (datos no incluidos) lo que sugiere que la fotodeposición ha sido efectiva y en baja cantidad.



**Figura X** Esquema de la estructura bidimensional de la fase 2H-MoS<sub>2</sub> donde se distinguen prismas triangulares [MoS<sub>6</sub>]. Los átomos amarillos corresponden al azufre y los blancos al molibdeno.

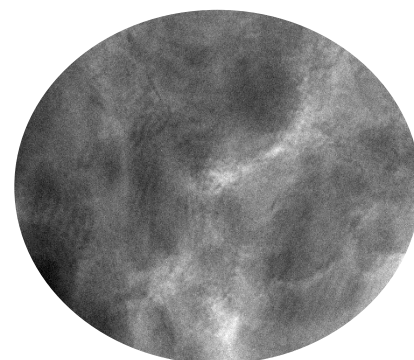
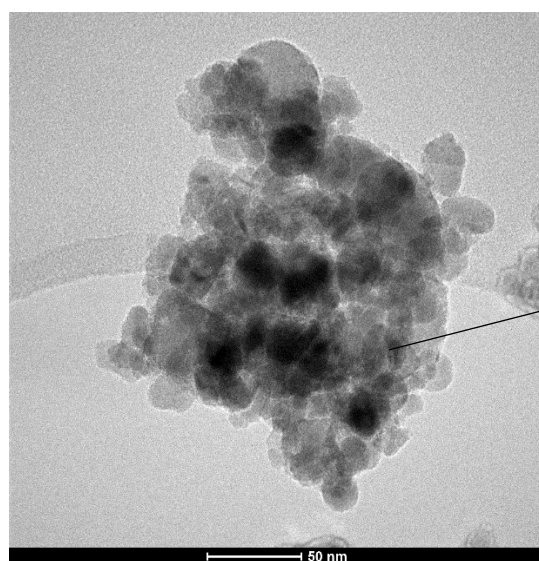


**Figura XI** Diagrama de XRD correspondiente al MoS<sub>2</sub> donde se encuentran los picos característicos de la fase 2H-MoS<sub>2</sub> y de baja intensidad porque el material es amorfo.

#### 4.2 Heterounión entre el MoS<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub>

Para llevar a cabo la heterounión se ensayaron los siguientes porcentajes: 3%, 6% Y 9% de MoS<sub>2</sub> mediante el molino de bolas siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 3.

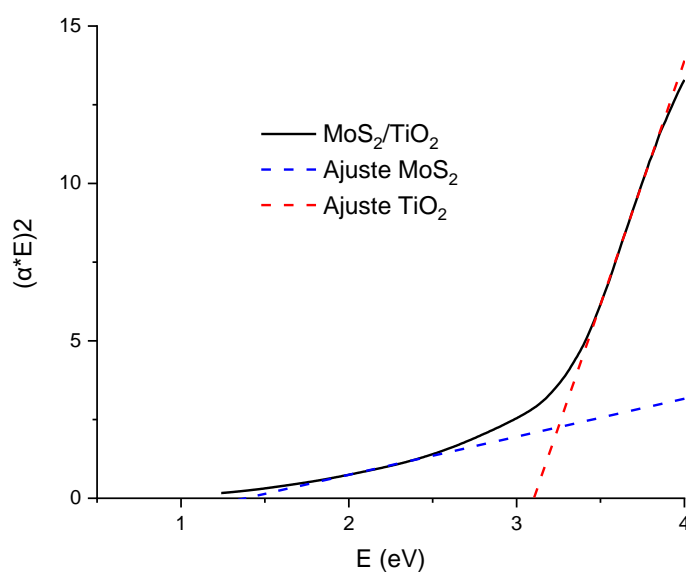
La **figura XII**, a modo de ejemplo, corresponde a la heterounión 9% de MoS<sub>2</sub> donde se aprecia un aglomerado de partículas con diferentes tonalidades. Las zonas más oscuras corresponden al MoS<sub>2</sub> que presenta mayor densidad electrónica y las zonas claras al TiO<sub>2</sub> que tiene una menor densidad electrónica. El tamaño del aglomerado es de aproximadamente 200 nm. Si se aumenta una zona específica podemos observar las capas lo que nos indica, como hemos mencionado en la introducción, que se trata de un compuesto bidimensional (**Figura XIII**).



**Figura XIII** Ampliación de la figura VIII donde se distinguen las capas del MoS<sub>2</sub>

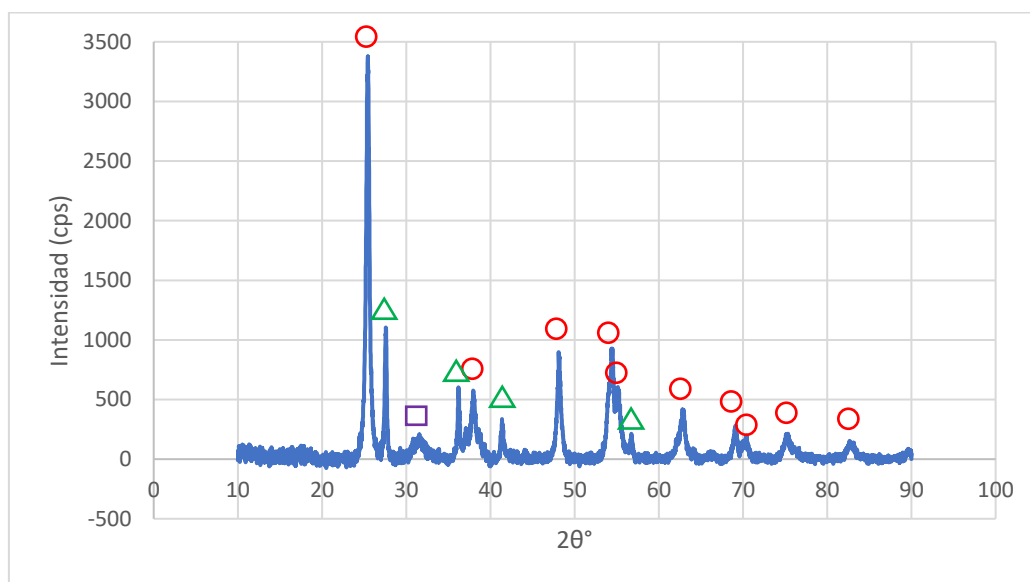
**Figura XII** Aglomerado de MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> obtenida mediante TEM

Para tratar los datos de absorbancia obtenidos por la técnica de espectroscopía UV-vis hemos seguido el mismo procedimiento que en la primera parte. Sin embargo, como era de esperar, ahora observamos dos tramos rectos, el primero correspondiente al MoS<sub>2</sub> y el segundo al TiO<sub>2</sub>. El valor de energía del *band gap* para el MoS<sub>2</sub> es, al igual que en la **figura IX**, aproximadamente de 1,4 eV y el del TiO<sub>2</sub> es 3,1 eV. Esto nos indica que hemos obtenido una heterounión activa.



**Figura XIV** Gráficas de Tauc del MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> en línea continua con sus correspondientes ajustes en línea discontinua. En azul obtenemos un *band gap* de 1,4 eV para el MoS<sub>2</sub> y en rojo uno de 3,1 eV para el TiO<sub>2</sub>.

En el diagrama de XRD (**Figura XV**) se observa que ha aumentado la cristalinidad con respecto al  $\text{MoS}_2$  (**Figura XI**) ya que tenemos picos más altos. Esto se debe a que el  $\text{TiO}_2$  que utilizamos es comercial y presenta alto grado de cristalinidad. Para el  $\text{TiO}_2$ , se distingue la fase anatasa (ASTM 96-900-8214) a la que le corresponden las reflexiones (101) a  $25^\circ$ , (004) a  $38^\circ$ , (200) a  $48^\circ$ , (105) a  $54^\circ$ , (211) a  $55^\circ$ , (204) a  $63^\circ$ , (116) a  $69^\circ$ , (220) a  $70^\circ$ , (215) a  $75^\circ$  y (312) a  $83^\circ$   $2\theta$ . Por otro lado, tenemos las reflexiones (110) a  $27^\circ$ , (101) a  $36^\circ$ , (111) a  $41^\circ$  y (220) a  $57^\circ$   $2\theta$  que pertenecen a la fase rutilo (ASTM 96-900-1682). La única reflexión que falta por asignar (101) a  $32^\circ$   $2\theta$  corresponde con la fase  $2\text{H-MoS}_2$  (ASTM 96-101-1287) observada también en la **figura XI**. El resto de las reflexiones de esta fase han sido solapadas por las fases del  $\text{TiO}_2$  por lo que no son distinguibles. Con respecto a la cuantificación de las fases se obtiene anatasa en un 60%, rutilo en un 30% y el resto se puede asociar un 8% al  $2\text{H-MoS}_2$  y un 2% a óxidos de molibdeno (V).



**Figura XV** Difractograma donde se aprecia la intensidad de los picos obtenidos por XRD para la heterounión de  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ . En la figura se distinguen los picos correspondientes a las fases anatasa (círculos rojos) y rutilo (triángulos verdes) del  $\text{TiO}_2$  y la fase  $2\text{H-MoS}_2$  (cuadrado morado).

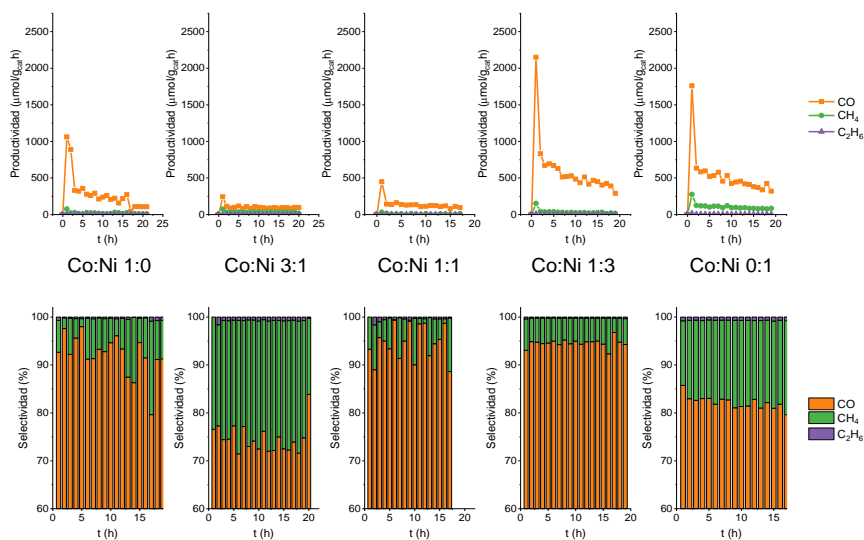
## 5. APLICACIONES. FOTOCATÁLISIS

Como se ha mencionado en la introducción, los calcogenuros de metales de transición tienen diversas aplicaciones y, entre todas ellas, en este trabajo nos centramos en la fotocatalisis.

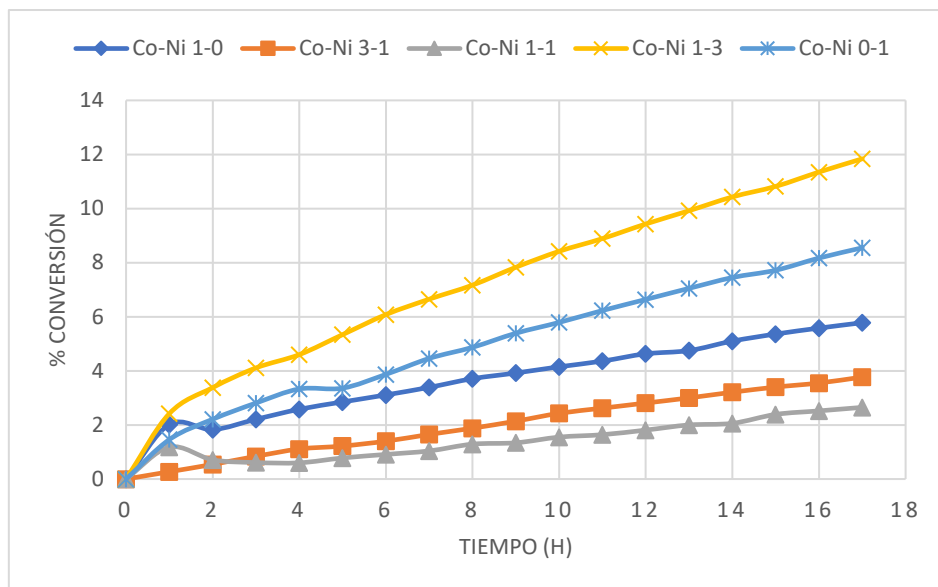
En los experimentos en discontinuo, tras hacer pasar una corriente de  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  (1/4) hasta que la señal de aire desaparece, cerramos el circuito y lo llenamos hasta alcanzar una presión total de 1,7 bar. En este punto analizamos 3 muestras con el cromatógrafo para tener la composición inicial de la mezcla. Una vez terminado este análisis, encendemos los LED's que iluminan ambos lados del reactor de lecho fijo y analizamos la composición de los gases dentro del reactor en periodos de 1 h.

### 5.1 Síntesis y fotodeposición de Co y Ni sobre $\text{MoS}_2$

Al hacer una comparación de las productividades del  $\text{MoS}_2$  sobre el que hemos fotodepositado Co y Ni a diferentes ratios, se aprecia que el de ratio 1:3 es con el que obtenemos una mayor productividad de CO y conversión de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, la elección más interesante resultaría ser el de ratio Co:Ni 0:1 (solo Ni) porque, aunque la productividad y la conversión total son menores, la selectividad a metano es mayor y este último producto tiene un mayor valor químico. Por último, a pesar de que la selectividad a metano es mayor para el de ratio 3:1, este no es comparable con el anterior porque las productividades son mucho más bajas.



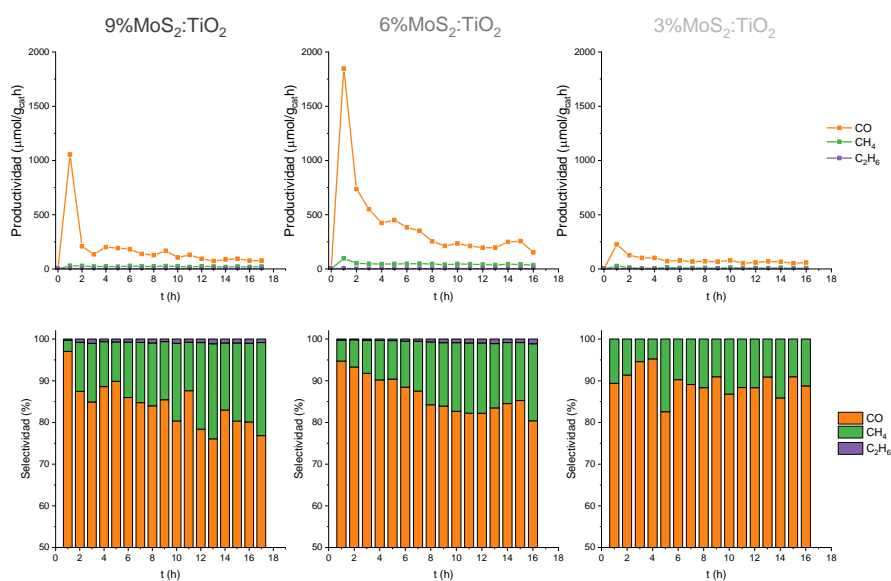
**Figura XVI** Perfiles de productividad y selectividad de CO,  $\text{CH}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$  obtenidos para el  $\text{MoS}_2$  cargado con distintos ratios Co y Ni en experimentos en discontinuo iluminando con radiación uv tras hacer pasar una corriente de  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  (1/4) hasta que la señal de aire desaparece, cerrar el circuito y llenarlo hasta alcanzar una presión total de 1,7 bar.



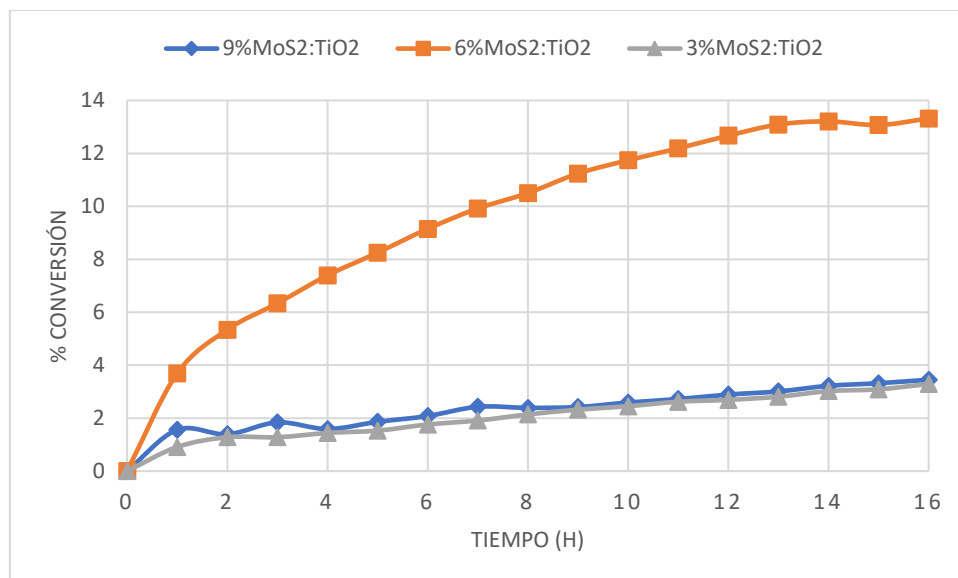
**Figura XVII** Gráfica de la evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> con el tiempo para el MoS<sub>2</sub> sobre el que hemos fotodepositado Ni y Co en diferentes ratios.

## 5.2 Heterounión entre el MoS<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub>

Al analizar los perfiles de productividad de la heterounión MoS<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> a diferentes porcentajes de MoS<sub>2</sub> se observa que con el del 6% es con el que obtenemos una mayor productividad tanto de CO como de CH<sub>4</sub>, además de una conversión del 13%, mucho mayor que con el resto de los experimentos (**Figura XIX**), por eso es la elección más interesante.

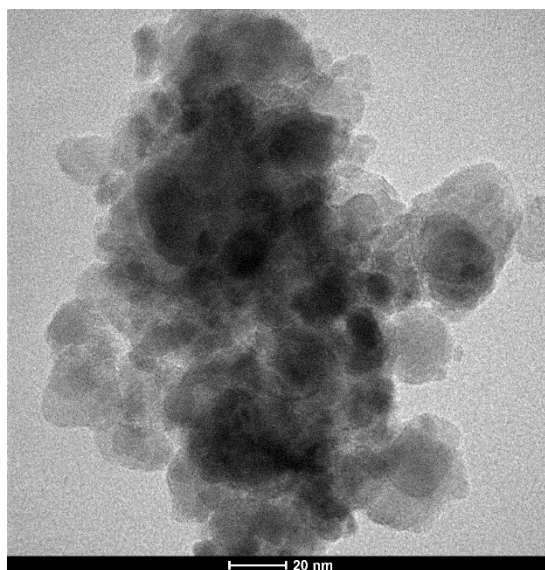


**Figura XVIII** Perfiles de productividad y selectividad de CO, CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> obtenidos para la heterounión MoS<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>, a diferentes porcentajes del MoS<sub>2</sub>, obtenida mediante un molino de bolas iluminando con radiación IR.



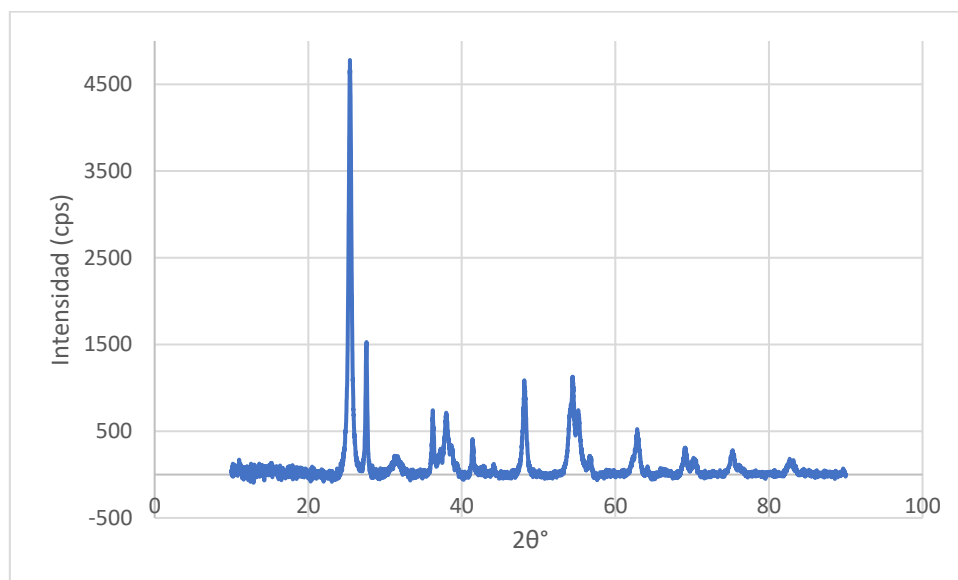
**Figura XIX** Gráfica de la evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> con el tiempo para la heterounión MoS<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> a diferentes porcentajes.

La morfología del material tras el proceso catalítico, observada mediante TEM (**Figura XX**), permanece inalterada, sin que puedan apreciarse diferencias significativas con las imágenes del aglomerado de la **figura XII**.



**Figura XX** Aglomerado de MoS<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> post reacción obtenido mediante TEM.

Sin embargo, los datos de XRD sugieren un aumento en la cristalinidad de los semiconductores tras la reacción fotocatalítica (**Figura XXI**), aumentando levemente la intensidad relativa de los máximos de difracción identificados para la fase  $\text{MoS}_2$  indicados en el Apartado 4.2 (**Figura XV**).

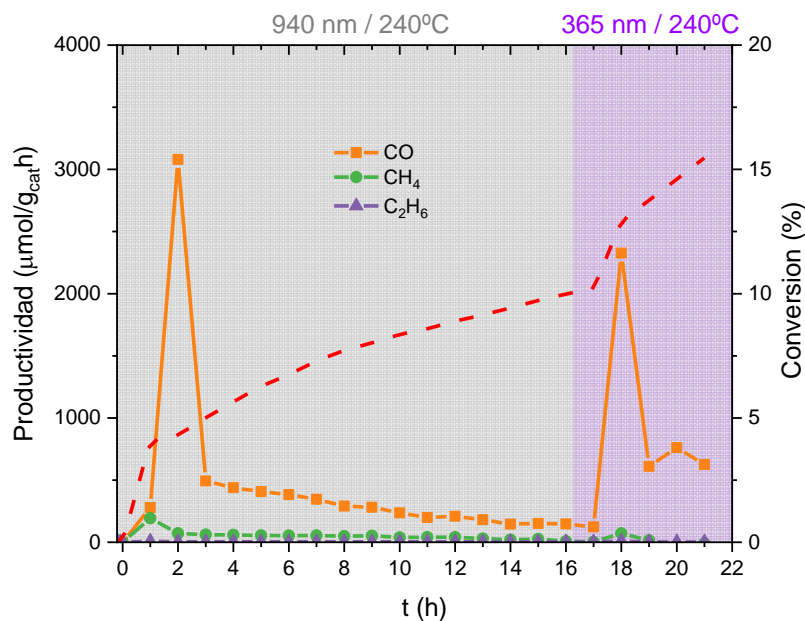


**Figura XXI** Diagrama de XRD con la intensidad de los picos obtenidos por difracción de rayos X para la heterounión de  $\text{MoS}_2\text{:TiO}_2$  post reacción.

Combinando ambas partes, es decir, fotodepositando níquel sobre la heterounión 6%  $\text{MoS}_2\text{:TiO}_2$  siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3.2 se obtienen los resultados recogidos en la **figura XXII**. En este caso, el experimento en discontinuo es igual que los anteriores ( $P=1.7$  bar,  $\text{CO}_2/\text{H}_2= \frac{1}{4}$ ), pero empieza con iluminación infraroja (IR) de 940 nm, ya que al hacer la heterounión ampliamos la absorción del material a todo el espectro visible. Para poder comparar la irradiación IR con la UV, las dos etapas del experimento se hicieron regulando la refrigeración del reactor para que se alcanzase la misma temperatura.

En la primera etapa tenemos perfiles de productividad similares a los obtenidos antes de depositar Ni pero bajo irradiación IR, que es mucho menos energética. Además, el pico inicial de productividad es más de  $1000 \mu\text{mol/gcath}$  que antes de depositar Ni. Al terminar la exposición a IR conseguimos una conversión final del 10%. Al irradiar con luz UV se observa que la productividad vuelve a subir y que la pendiente de la conversión aumenta, lo que implica una cinética de conversión de  $\text{CO}_2$  más rápida. Esto se debe a que, al irradiar con UV, tanto el  $\text{MoS}_2$  como el  $\text{TiO}_2$  son fases activas de nuestro material y al tener esta heterounión mejoramos la separación de cargas.





**Figura XXII** Perfil de productividad y de conversión de la heterounión  $\text{MoS}_2:\text{TiO}_2$  sobre la que se ha depositado Ni. En la primera etapa se ilumina con radiación IR y en la segunda con UV. En línea discontinua se ve la conversión con respecto al tiempo.

## 6. CONCLUSIONES

1. Se ha conseguido sintetizar fotocatalizadores basados en  $\text{MoS}_2$  amorfo y se ha depositado en la superficie del mismo combinaciones de los metales Ni y Co por fotodeposición controlando el ratio entre ambos metales.
2. Se han sintetizado heterouniones por molienda física en molino de bolas de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{TiO}_2$  controlando los ratios de ambos componentes.
3. Tras estudiar la actividad fotocatalítica de todos los materiales, se ha encontrado que la combinación de Co:Ni 0:1 es la más apropiada debido a su mayor productividad y selectividad a  $\text{CH}_4$ .
4. Para la heterounión  $\text{MoS}_2:\text{TiO}_2$ , se ha demostrado que el que contiene un 6% en  $\text{MoS}_2$  es con el que obtenemos una mayor productividad.
5. La combinación de la heterounión con una fotodeposición de Ni aumenta la actividad fotocatalítica del material, consiguiendo reducción fotocatalítica a CO incluso bajo irradiación infrarroja.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Krishnan, U.; Kaur, M.; Singh, K.; Kumarb, M; Kumar,A. A synoptic review of MoS<sub>2</sub>: Synthesis to applications. *Superlattices and Microstructures* **128**, 274-297 (2019).
2. Tuesta, E; Gutarra, A. Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. (2004).
3. Jaramillo Páez, C.A; Taborda Ocampo, G. Photocatalysis fundamental aspects for a adequate removal of pollutants. *Revista Universidad de Caldas* 71 – 88 (2006).
4. Sze, S.M.; Lee, M.K. Semiconductor Devices. *Physics and Technology*
5. Kong, T.; Jiang, Y.; Xiong, Y. Photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion: What c Xiongan we learn from conventional CO<sub>x</sub> hydrogenation? *Royal Society of Chemistry* **49** (2020).
6. Krishnamoorthy, K.; Veerasubramani, G.K.; Radhakrishnan, S. Kim, S.J. Supercapacitive properties of hydrothermally synthesized sphere like MoS<sub>2</sub> nanostructures. *Materials Research Bulletin* **50** 499–502 (2014).
7. Wenderich, K.; Mul, G. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review.
8. Doudrick K.; Yang T.; Hristovski K.; Westerhoff P. Photocatalytic nitrate reduction in water: Managing the hole scavenger and reaction by-product selectivity. (2013)
9. Piras, C.C.; Fernandez-Prieto S.; De Borggraeve, W.M. Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives. *Nanoscale Advances* **1** (2019).
10. Jürgen Pankratz. Molinos de bolas desde la molienda nonométrica hasta la síntesis mecanoquímica. *Verder Scientific* **44**.
11. MP-AES Instruments. *Agilent*
12. Vysetti B.; Vummiti D.; Royc P.; Taylord C.; Kamalaa C.T.; Satyanarayanana M., Karb P.; Subramanyama K.S.V. Rajub A.K.; Abburi K. Analysisof GeochemicalSamples by Microwave Plasma-AES. *Atomic Spectroscopy* (2014).
13. Carmona Rioja, D. Síntesis y aplicaciones de materiales mesoporosos ordenados de sílice. *Universidad de Zaragoza* (2013).
14. Triviño Vázquez, F. Difracción de rayos X. Aplicaciones a la calidad en construcción. *Materiales de Construcción*. **24** (1974).
15. Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The journal of Physical Chemistry* **9** 6814–6817 (2018).
16. Renau-Piqueras J.; Faura, M. Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. *Sección de Microscopía Electrónica*.