

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Efecto de parámetros de síntesis del sulfuro de zinc híbrido ($\text{ZnS(en)}_{0.5}$) en la obtención de H_2 a partir de la disociación del agua.

J. M. Alvaro-Ruiz^{1*}, A. Hernández-Gordillo², R. Gómez¹

¹Área de Catálisis, Depto. Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, 096340, México D.F., México. ²Depto. Biociencias e Ingeniería, Instituto Politécnico Nacional, Barrio Laguna Ticoman, México D.F., *Tel: 57296000, mail: juanmanuelalvaro@gmail.com

ABSTRACT

Los recursos energéticos mundiales enfrentan una gran demanda, por ello en los últimos años se han buscado sustitutos como el hidrógeno; debido a sus aplicaciones que van desde transporte vehicular hasta baterías, puede considerarse fuente ideal de energía y clave para la solución de problemas ambientales como la contaminación con CO_2 . El hidrógeno puede producirse a partir de fuentes de energía limpia y renovable como el agua, mediante procesos fotocatalíticos. Algunos materiales semiconductores inorgánicos han sido desarrollados como fotocatalizadores para aprovechar la energía solar para disociar el agua directamente en hidrógeno y oxígeno.

En este trabajo se reporta la síntesis del sulfuro de zinc híbrido ($\text{ZnS(en)}_{0.5}$) preparados por el método convencional de precipitación, en relaciones estequiométricas de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y tiourea en una solución de agua; la síntesis se realizó con diferentes contenidos de etilendiamina, además se emplearon tiempos de síntesis de 2 y 6 hrs. La reacción de producción de H_2 se realizó en un fotorreactor de vidrio; colocando una solución de metanol- H_2O con el $\text{ZnS(en)}_{0.5}$; la suspensión se agitó magnéticamente y se irradió con energía UV (lámpara de Hg de alta presión). La cantidad de H_2 generado fue monitoreado mediante un cromatógrafo de gases (Shimadzu G-08).

El material $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ que presenta mejores resultados es el sintetizado con menor porcentaje de etilendiamina (50%) y con 2 hrs de síntesis, obteniendo una producción de 707 μmoles de H_2 en 5 hrs. Los materiales sintetizados con relaciones Zn:S de 1:1 y 1:3 no presentan diferencias significativas en la producción de H_2 , sin embargo cuando la relación Zn:S se incrementa (1:5), el material presenta una disminución en la producción de H_2 . Así, los $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ preparados en 50% de etilendiamina a menor tiempo de reacción presentan mejores propiedades fotocatalíticas para generar gran cantidad de H_2 .

1. Introducción

Los recursos convencionales de energía como los derivados del petróleo, son utilizados para satisfacer la mayor parte de las necesidades energéticas del mundo; se están agotando y son altamente contaminantes por la emisión de CO_2 . Por lo que es necesario producir un combustible alternativo. Debido a las propiedades físicas y químicas del hidrógeno (H_2), se ha aceptado como una fuente atractiva ideal de energía limpia y sostenible para el futuro [1, 2, 3].

El hidrógeno puede producirse a partir de fuentes de energía limpia y renovable como el agua mediante procesos fotocatalíticos. El desarrollo de materiales semiconductores (fotocatalizadores) para aprovechar la energía solar es un método atractivo y ecológico que utiliza la luz para disociar el agua directamente en hidrógeno y oxígeno [3, 4, 5].

Algunos de los semiconductores empleados en procesos fotocatalíticos son: SrTiO_3 , Nb_2O_5 , SiC , CdS , GaP . Sin embargo la mayoría de estos materiales no pueden ser potencialmente utilizados por el ancho de la banda prohibida o su poca resistencia a la auto fotocorrosión [1].

Por otro lado el sulfuro de zinc (ZnS) es un semiconductor que tiene aplicaciones en fotocatálisis, y en dispositivos electroluminiscentes, debido a su capacidad de transferencia de fotoelectrones, además posee una estabilidad química notable contra la oxidación y la hidrólisis. Las propiedades electrónicas y de banda prohibida del ZnS se pueden modificar fácilmente mediante el dopaje con varios elementos; además está abundantemente disponible y no es tóxico. Por lo tanto puede jugar un papel importante como catalizador en la protección del medio ambiente a través de la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos del agua. Los nanomateriales de ZnS se han utilizado para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos como: colorantes, p-nitrofenol, y derivados halogenados del benceno en el tratamiento de aguas residuales. También ha sido mostrado que los fotocatalizadores nanoestructurados de ZnS son muy activos debido a la rápida generación de pares electrón-hueco por fotoexcitación y por los potenciales de reducción altamente negativos de los electrones excitados capaces de llevar a cabo reacciones de fotorreducción [6, 7].

2. Sección Experimental

Síntesis del sulfuro de zinc híbrido $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$

El material fue preparado por el método de precipitación convencional. Se colocaron en relaciones estequiométricas de 1:1, 1:3 y 1:5 cantidades de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y tiourea en una solución de agua desionizada-etilendiamina para su dilución bajo agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente. La síntesis se realizó con diferentes contenidos de etilendiamina (50% y 90% Vol.), además se emplearon tiempos de síntesis de 2 y 6 hrs. Después, la solución se calentó a una temperatura de 110°C a condiciones de reflujo. El precipitado obtenido se recuperó por filtración al

vacío y fue lavado con agua destilada y etanol. Los productos finales se secaron para obtener el $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ y se realizó la determinación de la energía de banda prohibida (E_g) mediante Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa con un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis Scan, Varian, equipado con esfera de integración. El intervalo de medición se realizó entre 200 y 800 nm de longitud de onda a temperatura ambiente.

Producción de hidrogeno

La reacción de producción de H_2 se realizó en un fotorreactor de vidrio; se colocaron 200 mL de una solución acuosa de metanol- H_2O con una relación 1:1 en volumen con 50 mg del polvo de sulfuro de zinc híbrido. La suspensión se mantuvo bajo agitación magnética y con una energía de radiación UV emitida por una lámpara de Hg de alta presión; todo el sistema se mantuvo a temperatura ambiente.

La cantidad de H_2 generado por el sistema fue monitoreado mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Shimadzu G-08 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y con una columna Shincarbon comprimido usando como gas acarreador nitrógeno (N_2).

3. Resultados y discusión

Determinación de la energía de banda prohibida (E_g)

La determinación se realizó con un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis Scan, Varian, equipado con esfera de integración. En la figura 1 se muestra el espectro de los materiales sintetizados con diferentes cantidades de etilendiamina, y tiempo de síntesis (2 y 6 horas). En el gráfico 1 se observa la aplicación de la función de Kubelka-Munk para realizar la determinación de la E_g mostrados en la tabla 1; el valor más alto lo presenta el material sintetizados en 2h con un 90 % de etilendiamina

Tabla 1. Valor de energía de banda prohibida para las diferentes preparaciones de ZnS con etilendiamina

% de etilendiamina	Tiempo de síntesis	E_g
50	2	3.75
50	6	3.70
90	2	4.29

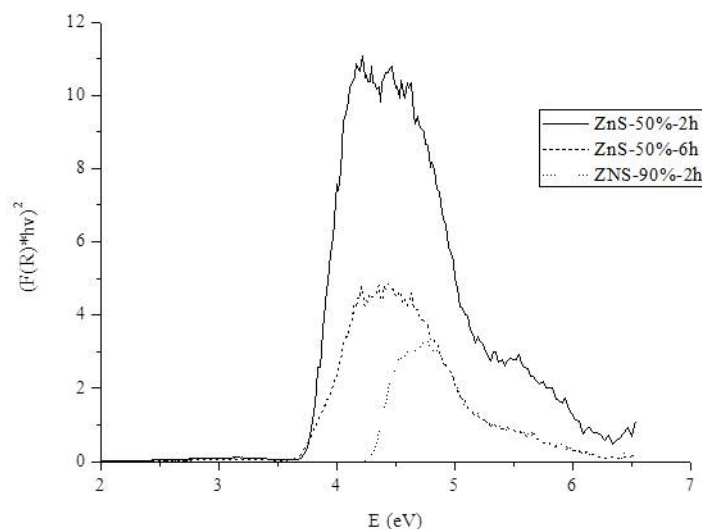


Figura 1. Espectro de absorción UV-Vis de los materiales de ZnS(en) sintetizados preparados con diferentes contenidos de etilendiamina

Producción de H₂ empleando los catalizadores sintetizados de ZnS(en)_{0.5}

La reacción de producción de H₂ se realizó colocando 200 mL de una solución acuosa de metanol-H₂O con una relación 1:1 en volumen con 50 mg del polvo de sulfuro de zinc híbrido en un fotorreactor de vidrio. En la tabla 2, se observa la segunda columna correspondiente a la producción de H₂ sin ningún tipo de catalizador (fotólisis) y las columnas posteriores pertenecen a reacciones con los diferentes catalizadores sintetizados, donde se puede apreciar que el ZnS sintetizado con 50% de etilendiamina y con 2 horas de síntesis presentó el mejor resultado, esto se puede observar más claramente en la figura 2.

Tabla 2. Producción de H₂ empleando los diferentes catalizadores de ZnS(en)_{0.5}

Tiempo	fotólisis	μmoles de H ₂		
		ZnS 50% etilendiamina		ZnS 90% etilendiamina
		2 h síntesis	6h síntesis	2h síntesis
1	43.7	101.2	86.4	94.6
2	97.7	262.4	199.8	221.4
3	152.0	420.2	340.3	352.6
4	207.4	575.7	433.3	505.3
5	244.2	707.2	551.9	658.6

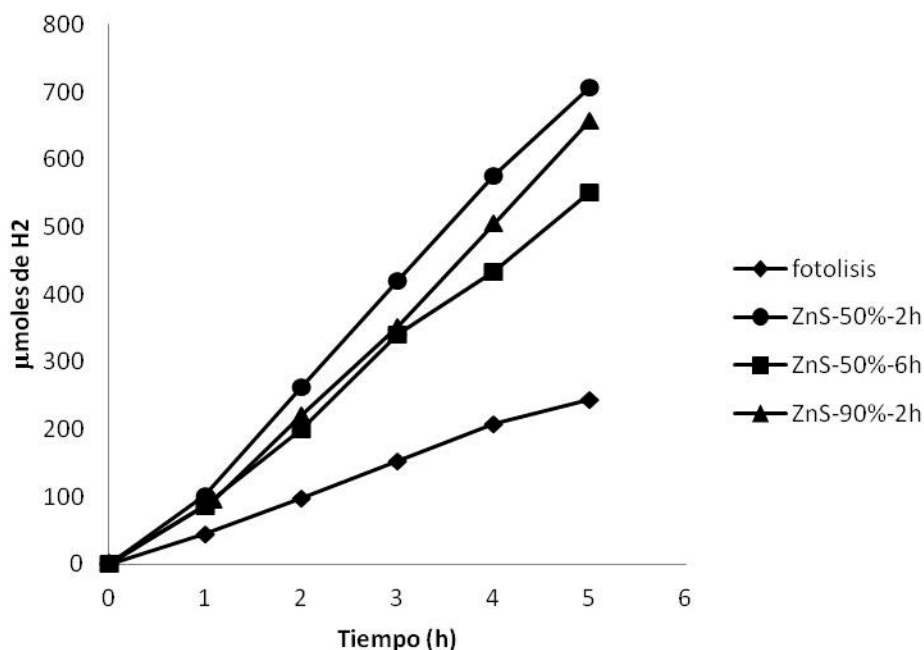


Figura 2. Producción de H₂ en función del tiempo para los diferentes catalizadores

Efecto de la cantidad de tiourea en la producción de H₂

Para analizar el efecto que tiene la cantidad de azufre en los materiales se realizaron síntesis de sulfuro de zinc, en donde se colocaron cantidades en relaciones estequiométricas de 1:1, 1:3 y 1:5 de Zn(NO₃)₂ · 6H₂O y tiourea; posteriormente se probaron los materiales siguiendo la misma metodología para la producción de hidrógeno. En la tabla 3 y figura 3 se observan los resultados obtenidos.

Los materiales sintetizados con una relación Zn:S de 1:1 y 1:3 no presentan diferencias significativas en la producción de H₂, sin embargo el catalizador sintetizado con una relación 1:5 muestra una diferencia aproximadamente menor del 24%

Tabla 3. Efecto de la relación estequiométrica Zn:S en la producción de H₂

ZnS 50% etilendiamina			
tiempo	1:1	1:3	1:5
1	109.1	119.3	82.4
2	264.5	252.0	190.3
3	417.5	399.3	300.8
4	556.8	543.9	419.9
5	712.4	656.5	548.2

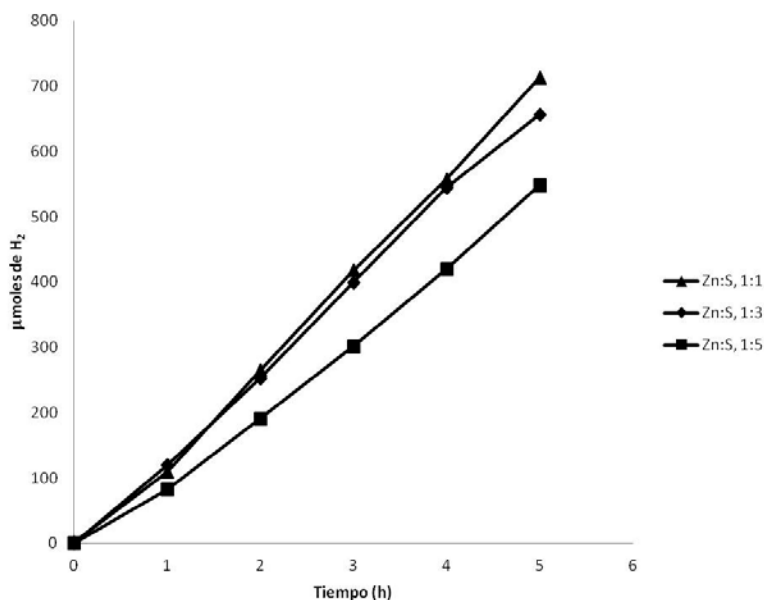


Figura 3. Efecto de la relación estequiométrica Zn:S 1:1, 1:3 y 1:5 en la producción de H₂

4. Conclusiones

El material de ZnS(en)_{0.5} que presenta los mejores resultados es el sintetizado con 50% de etilendiamina y con 2 horas de síntesis, debido a que con este material se logró obtener una producción máxima de 707 μmoles de H₂ en 5 horas.

Los materiales sintetizados con relaciones Zn:S de 1:1 y 1:3 no presentan diferencias significativas en la producción de H₂, sin embargo el catalizador con una relación Zn:S igual a 1:5 muestra una diferencia aproximadamente menor

del 24% comparado con los anteriores, por lo tanto existe un efecto en la cantidad de azufre en los materiales sintetizados, a relaciones superiores a 1:3, la producción de hidrogeno se ve reducida.

5. Agradecimientos

6. Referencias

- [1] Ashokkumar M. Int. J. Hydrogen Energy. 23, 427 (1998)
- [2] Arora M. K., Sinha A. S. K., Upadhyay S. N. Ind. Eng. Chem. Res. 7, 1310 (1998)
- [3] Parida K.M., Biswal N., Das D.P., Martha S. Int. J. Hydrogen Energy, 35, 5262 (2010)
- [4] Ni M., Leung M., Leung D., Sumathy K. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 11, 401 (2007)
- [5] Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y. Review. Catalysis Today, 139, 244 (2009)
- [6] Fang X., Zhai T., Gautam U. K., Li L., Wua L., Bando Y., Golberg D. Progress in Materials Science, 56, 175 (2011)
- [7] Li J., Xu Y., Wu D., Sun Y. Solid State Comm., 130, 619 (2004)