



FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL INDUSTRIAL

**Síntesis de nano esferas de disulfuro de molibdeno (MoS₂)
para la producción fotocatalítica de hidrógeno verde**

Trabajo de Título para optar al Grado de Licenciado en Ciencias
de la Ingeniería y al Título de Ingeniero Civil Industrial

Rocío López Olivares

Prof. Guía: Dr. Marcelo Cisternas Fruns

Diciembre, 2024

Agradecimientos

Quisiera dar gracias a las personas que me han acompañado en este proceso, mi familia, pareja y amigos, nunca dejaron de creer en mí y he recibido su apoyo y cariño de muchas formas, son las personas que llevo en mi corazón y tengo más presentes.

Gracias a mis profesores y compañeros por hacer de la universidad una experiencia llena de aprendizaje no solo académicamente, a mi profesor guía Dr. Marcelo Cisternas y Dr. (C) Daniel Saavedra, y todo el equipo tras ellos, de otra forma habría sido casi imposible escribir sobre este tema sin colapsar en el intento.

A todas las personas que en la distancia me brindan su apoyo y en especial, a mis gatos que sin su constante presión y el afán de sentarse en mis piernas para no moverme del escritorio, definitivamente, no estaría aquí.

Resumen ejecutivo

El propósito de esta investigación es la reducción del tamaño de nanopartículas de MoS₂, con el fin de probar su actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno verde. Se utilizaron distintas técnicas de síntesis para los nanomateriales, entre ellas un método hidrotermal, exfoliación y síntesis térmica por calcinación, los CQdts de quitosano, g-C₃N₄ y MoS₂, se caracterizaron por FTIR, UV-VIS y AFM, asimismo al comparar los rendimientos individuales de éstos frente a su rendimiento en conjunto, las propiedades de los fotocatalizadores son potenciadas, en un análisis de sus características, rugosidad, modos vibracionales, etc. El trabajo es un aporte en la investigación de nanomateriales en fotocatalisis y hace un llamado a indagar más sobre esta área.

Palabras clave: MoS₂, Fotocatalisis, H₂, Nanomateriales

Abstract

The purpose of this research is to reduce the size of MoS₂ nanoparticles in order to test their photocatalytic activity for the production of green hydrogen. Several synthesis techniques were used for the nanomaterials, including a hydrothermal method, exfoliation, and thermal synthesis by calcination. The chitosan CQdts, g-C₃N₄, and MoS₂ were characterized by FTIR, UV-VIS, and AFM. Furthermore, when comparing their individual performances with their joint performance, the properties of the photocatalysts are enhanced, as shown in an analysis of their characteristics, roughness, vibrational modes, etc. The work contributes to research on nanomaterials in photocatalysis and calls for further investigation in this area.

Keywords: MoS₂, Photocatalysis, H₂, Nanomaterials

Índice

| | |
|--|----|
| Agradecimientos | 2 |
| Resumen ejecutivo | 3 |
| Abstract | 3 |
| Índice..... | 4 |
| Índice de figuras..... | 8 |
| Glosario | 9 |
| Abreviaturas | 10 |
| 1. Introducción..... | 11 |
| 2. Marco teórico y estado del arte..... | 12 |
| 2.1. Antecedentes generales..... | 12 |
| 2.1.1. Hidrógeno (H ₂). | 12 |
| 2.1.2. Electrólisis. | 14 |
| 2.1.3. Almacenamiento de H ₂ | 15 |
| 2.2. Materiales fotocatalíticos..... | 18 |
| 2.2.1. Disulfuro de Molibdeno (MoS ₂). | 18 |
| 2.2.2. Quitosano..... | 20 |
| 2.2.3. Nitruro de carbono grafitico. | 20 |
| 2.3. Propiedades de los materiales fotocatalíticos | 21 |

| | | |
|--------|--|----|
| 2.3.1. | Banda prohibida..... | 21 |
| 2.3.2. | Sitios activos..... | 22 |
| 2.3.3. | Rugosidad | 22 |
| 2.3.4. | Separación de cargas y recombinación pares de electrón-hueco..... | 22 |
| 2.3.5. | Resistencia a la corrosión: | 22 |
| 2.4. | Técnicas de preparación de materiales | 23 |
| 2.4.1. | Métodos de síntesis y aplicaciones para MoS ₂ | 23 |
| 2.5. | Caracterización de muestras | 24 |
| 3.3.1. | Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)..... | 24 |
| 3.3.2. | Espectroscopia infrarroja (IR). | 27 |
| 3.3.3. | Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VI)..... | 28 |
| 2.6. | Estado del arte de la producción fotocatalítica de hidrógeno verde | 28 |
| 2.6.1. | Fotocatalizadores. | 28 |
| 2.6.2. | Producción de H ₂ | 30 |
| 2.6.3. | Estructuras híbridadas. | 32 |
| 2.6.4. | Haber-Bosch. | 32 |
| 2.6.5. | Almacenamiento del H ₂ | 33 |
| 3. | Descripción del problema..... | 34 |
| 3.1. | Problema..... | 34 |
| 3.2. | Solución propuesta | 35 |
| 3.3. | Preguntas de investigación | 36 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.4. | Hipótesis | 37 |
| 3.5. | Objetivos..... | 38 |
| 3.5.1. | Objetivo general. | 38 |
| 3.5.2. | Objetivos específicos..... | 38 |
| 4. | Justificación de la investigación..... | 39 |
| 5. | Propuesta metodológica..... | 40 |
| 5.1. | Enfoque Metodológico | 40 |
| 5.2. | Diseño de Investigación..... | 40 |
| 5.3. | Procedimiento..... | 42 |
| 6. | Objeto de estudio..... | 44 |
| 7. | Aplicación metodológica..... | 45 |
| 7.1. | Síntesis CQdts de quitosano | 45 |
| 7.2. | Síntesis de g-C ₃ N ₄ | 46 |
| 7.3. | Síntesis de MoS ₂ | 46 |
| 7.3.1. | Caracterización por FTIR..... | 47 |
| 8. | Análisis y discusión de resultados..... | 47 |
| 8.1. | Caracterización de las muestras..... | 47 |
| 8.1.1. | FTIR y UV-VIS..... | 47 |
| 8.1.2. | AFM..... | 52 |

| | |
|---------------------------------|----|
| 8.2. Resultados..... | 59 |
| 9. Conclusión..... | 60 |
| 10. Trabajo futuro..... | 61 |
| Referencias bibliográficas..... | 62 |
| Anexos..... | 68 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Producción de hidrógeno verde a través de la electrólisis del agua, 2024. ... | 13 |
| Figura 2: Esquema de producción de hidrógeno verde mediante electrólisis, s.f. | 15 |
| Figura 3: Energía contenida en distintos combustibles, 2021. | 16 |
| Figura 4: Tipos de almacenamiento para el hidrógeno, s.f. | 17 |
| Figura 5: Esquema de un AFM, 2014. | 26 |
| Figura 6: Proceso de fotocátalisis para la formación de hidrógeno a partir de MoS ₂ , QDs de quitosano y g-C ₃ N ₄ , 2024. Elaboración propia. | 35 |
| Figura 7: Diseño de investigación, 2024. Elaboración propia. | 41 |
| Figura 8: Espectros de absorción infrarroja obtenidos para las muestras sintetizadas, 2024. | 48 |
| Figura 9: Caracterización mediante Atomic Force Microscopy (AFM), se encuentra en presencia de CQDs sobre sustrato de silicio a escala de 1 μm, 2024. | 53 |
| Figura 10: Caracterización de MoS ₂ mediante Atomic Force Microscopy (AFM), 2024. | 58 |
| Figura 11: Proceso de fotocátalisis para la formación de hidrógeno a partir de MoS ₂ , QDs de quitosano y g-C ₃ N ₄ , (2024). Elaboración propia. | 69 |
| Figura 12: Diseño de investigación, (2024). Elaboración propia. | 69 |

Glosario

- *Band gap*: Brecha de energía o brecha de banda, es la diferencia de energía entre la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB).
- BET (Brunauer, Emmett y Teller): Es una técnica para medir el área superficial específica de materiales sólidos mediante la adsorción de gases en la superficie.
- *Conduction band*: Es banda de conducción, es el nivel de energía de los electrones cuando están excitados, desde ahí pueden moverse libremente y participar en reacciones de reducción.
- CVD: Es el proceso químico para producir materiales como películas delgadas o recubrimiento sobre sustrato, suele ser utilizada para fotocatalizadores, semiconductores, nanotecnología, entre otros.
- Nanoesfera: Estructuras esféricas de tamaño nanométrico, con un tamaño que puede variar entre 1 y 100 nanómetros (nm).
- PVD (Physical Vapor Deposition): Es un proceso que recubre materiales mediante la vaporización de un material sólido, que luego se deposita como una capa delgada sobre otro material o sustrato.
- *Valence band*: Es banda de valencia, donde se encuentran los electrones que no están excitados, cuando reciben suficiente energía quedan “huecos” (h^+) dejados por los electrones al saltar a la banda de conducción, éstos pueden participar en reacciones de oxidación.
- *Water splitting*: Proceso donde la molécula de agua (H_2O) es separada en hidrógeno y oxígeno.

Abreviaturas

- BET: *Brunauer-Emmett-Teller*.
- BiVO₄: Vanadato de bismuto.
- Br: Bromo.
- CB: *Conduction band*/ Banda de conducción.
- CdS: Sulfuro de cadmio.
- CH₃OH: Metanol.
- CH₄: Metano.
- Cl: Cloro.
- CO₂: Dióxido de carbono.
- CQDs: Puntos cuánticos de carbono.
- Cu: Cobre
- CVD: *Chemical Vapor Deposition*
- Eg: Banda prohibida.
- eV: Electronvoltio.
- G-C₃N₄: Nitruro de carbono grafitico.
- H₂O: Agua/ vapor de agua.
- K: Potasio.
- MoS₂: Disulfuro de molibdeno.
- Na: Sodio.
- NH₃: Amoníaco.
- NO_x: Óxido de nitrógeno.
- O₃: Ozono.
- PCMR: Celda de membrana cerámica protónica.
- Pd: Paladio.
- Pt: Platino.
- PVD: *Physical Vapor Deposition*
- QDs: *Quantum dots*/ Puntos cuánticos.
- TiO₂: Dióxido de titanio.
- UV: Ultravioleta.
- VB: *Valence band*.

1. Introducción

Es de conocimiento general la amenaza que representan la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) a nivel mundial, como consecuencia de las actividades humanas como el desarrollo industrial. El efecto invernadero es un fenómeno natural donde se retiene radiación solar dentro del planeta tierra, los gases de efecto invernadero tienen gran capacidad para absorber el calor y forman parte de la atmósfera, entre ellos se encuentran: el vapor de agua (H₂O), metano (CH₄), óxidos de nitrógeno (NO_x), ozono (O₃) y dióxido de carbono (CO₂), sin embargo el uso de combustibles fósiles libera una mayor cantidad dióxido de carbono al aire provocando así un desequilibrio en temperatura, más conocido como el calentamiento global.

Las energías no renovables están sujetas a la disponibilidad del recurso, a 2024 en Chile un 69% de matriz energética la representan los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) y el 41% las energías renovables. Su uso son una vía que permitirá alcanzar la carbono neutralidad antes del año 2050, un desafío para el país y que por sus condiciones naturales favorables representan una ventaja comparativa en materia de energía frente otros países latinoamericanos, a la vez que se contribuyen a las metas de Chile y del mundo sobre el desarrollo sostenible. La inclusión del hidrógeno y sus subproductos aportarían en un 24% al desafío, además de estar respaldado por políticas públicas como la estrategia de hidrógeno verde, a eso se suman las proyecciones para el sector con una potencial demanda.

La propuesta busca encontrar un método nuevo para la producción de hidrógeno de manera limpia, mediante la electrólisis del agua, ocupando energía solar con materiales fotocatalíticos, en donde se utilizará una combinación de nano esferas de molibdeno sulfuro (MoS₂), puntos cuánticos de carbono sintetizados a partir de quitosano y nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄), en donde se evaluará la eficiencia fotocatalítica de la combinación de estos elementos y la producción de hidrógeno.

2. Marco teórico y estado del arte

2.1. Antecedentes generales

El proceso para producir hidrógeno involucra actores como los fotocatalizadores, el agua y la luz, para separar el hidrógeno del oxígeno, a continuación, se exponen los principales conceptos presentes en este proceso.

2.1.1. Hidrógeno (H₂).

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes en el universo, sin embargo, se encuentra como molécula en conjunto con otros elementos, para transformar el hidrógeno en energía, primero se tiene que aislar de otros elementos. Las aplicaciones del hidrógeno son variadas, desde combustible para autos, barcos, aviones, entre otros, hasta ser utilizado como matriz energética en el futuro.

El hidrógeno puede clasificarse en colores, dependiendo del método y la fuente de energía que se use para producirlo, entre ellos se encuentra algunos como:

- Café: Se produce con la gasificación del carbón.
- Gris: Se produce por reformado de gas natural con vapor o SMR por sus siglas en inglés (*Steam-methane reforming*), usando como fuente el gas natural.
- Azul: Se produce al igual que hidrógeno gris por SMR con gas natural o biogás, sin embargo, el CO₂ liberado es capturado y almacenado (CAC: Captura y almacenamiento de carbono).
- Amarillo: Se produce con electricidad y agua, por el proceso de electrólisis, puede ser generado con fuentes de electricidad mixtas, y puede generar bajas o nulas cantidades de CO₂.

- Turquesa: Similar al proceso del hidrógeno azul, sin embargo, el hidrógeno azul libera CO₂ en estado gaseoso, mientras que el CO₂ del hidrógeno turquesa es en estado sólido.
- Rosa: Es el hidrógeno que se genera a partir de energía nuclear y por medio de electrólisis.
- Verde: Se produce mediante fuentes de energías renovables con electrólisis del agua.

En la mayoría de los casos se forma el hidrógeno a través de una reacción termoquímica que libera CO₂ en su producción, y en general los más usados son el hidrógeno gris y azul, a partir del turquesa, rosa, amarillo y verde, se pueden encontrar bajas o nulas cantidades de contaminantes. El hidrógeno verde para su formación utiliza placas de metal sumergidas en agua a las cuales se les aplica una corriente eléctrica para separar la molécula de agua (H₂O) mediante una reacción química denominada *water splitting*, lo cual genera como producto hidrógeno y oxígeno gaseoso. El mecanismo utilizado para llevar a cabo este proceso se denomina electrólisis, figura 1.

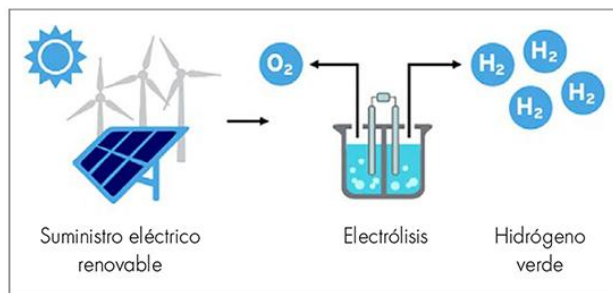


Figura 1: Producción de hidrógeno verde a través de la electrólisis del agua, 2024.

2.1.2. Electrólisis.

La electrólisis es el proceso por el cual se puede producir hidrógeno verde, a partir de agua, electricidad y un fotocatalizador, un material que reacciona a la luz. Mediante este proceso es posible separar la molécula de agua para obtener hidrógeno por medio de un electrolizador y la reacción que se produce es de oxidación-reducción. Se puede resumir en una serie de pasos la obtención del hidrógeno por medio de fotocatalisis, esto son:

- Activación con luz del fotocatalizador sumergido en agua con sales y minerales para conducir electricidad.

El fotocatalizador puede estar en forma de nano partículas dispersas en el líquido o bien, adherido al electrodo/ placa.

- Dos electrodos (ánodo y cátodo) dentro del agua y separados por un electrolito

El electrolito puede ser una membrana de intercambio de protones (PEM), véase figura 2, o bien una solución ácida o alcalina, a lo que se le aplica una corriente. La principal función de una PEM y un electrodo es el paso selectivo de protones entre los electrodos.

En el ánodo es donde ocurre la pérdida de electrones (e^-) dejando “huecos”, en este lado se forma el oxígeno, por otro lado, en el cátodo es donde ocurre la ganancia de electrones, en este lado es donde se forma el hidrógeno.

- Los electrones atraen a los iones de carga opuesta, ocurriendo la disociación de la molécula de agua en hidrógeno y el oxígeno. En el lado del ánodo ocurre la oxidación del agua, ver ecuación 1, mientras que en el cátodo ocurre la reducción de protones (H^+), ver ecuación 2.

- Se produce la reacción oxidación-reducción debido a la electricidad.

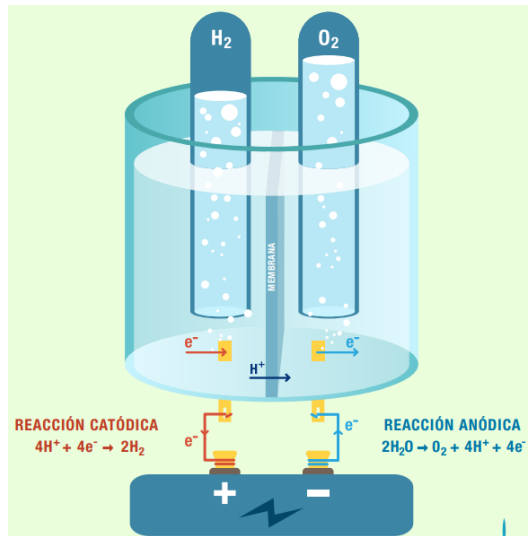


Figura 2: Esquema de producción de hidrógeno verde mediante electrólisis, s.f.



2.1.3. Almacenamiento de H2

El hidrógeno puede ser almacenado como hidrógeno líquido, hidruros metálicos/químicos, estructuras de carbono o gas comprimido, siendo este última una de las técnicas más utilizadas por su disponibilidad y bajo costo. Adicionalmente, la energía por masa supera la de cualquier otro combustible, figura 3.

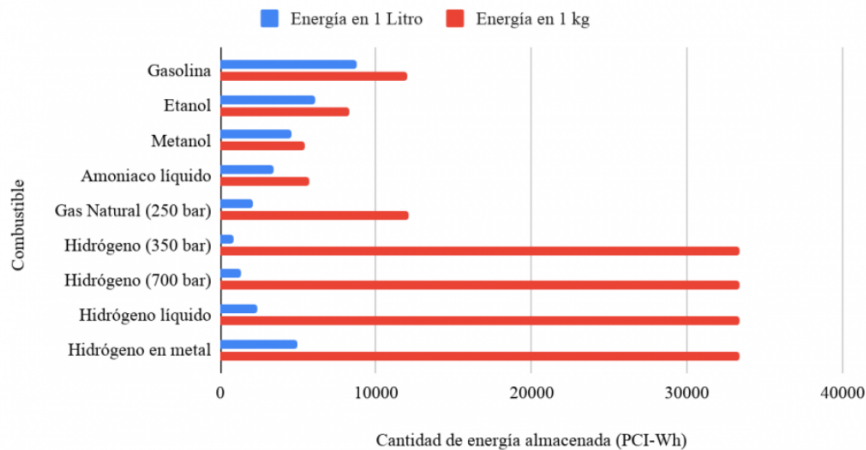


Figura 3: Energía contenida en distintos combustibles, 2021.

El almacenamiento físico del hidrógeno puede darse de forma líquida y gaseosa, el primero consiste en llevar el hidrógeno a -225°C , luego es licuado, aislado y refrigerado, su costo es de 1 USD por [Kg] de H_2 , por otro lado, el almacenamiento gaseoso cuesta 0,3 USD por [Kg] de H_2 con una presión de 700 [bar]. En términos de eficiencia el almacenamiento líquido tiene una eficiencia del 70%, mientras que el gaseoso tiene una eficiencia entre un 80% y 91%.

El método de almacenamiento por hidruros metálicos consiste en un procedimiento de absorción/ desorción donde el hidrógeno es inyectado a un compuesto químico para que lo absorba, luego el proceso se revierte y el H_2 es liberado de forma controlada.

El almacenamiento por compuestos químicos ligeros, usa amoníaco (NH_3) o metanol (CH_3OH) líquidos, donde por un proceso de hidrólisis catalítica se puede liberar H_2 .

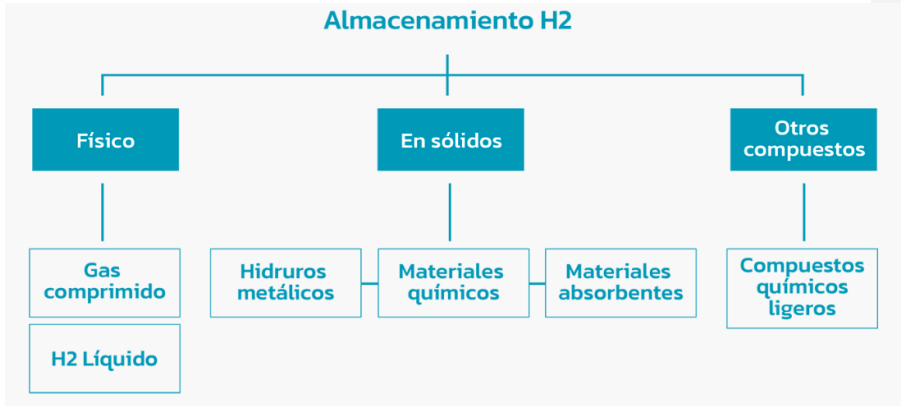


Figura 4: Tipos de almacenamiento para el hidrógeno, s.f.

2.2. Materiales fotocatalíticos

La fotocatalisis es una reacción química que ocurre en presencia de luz sobre un fotocatalizador que puede disminuir o acelerar una reacción, generalmente suele ser un semiconductor el fotocatalizador para oxidar o reducir compuestos químicos, por lo que un material fotocatalítico es aquel que, al hacerle incidir luz, sus electrones se excitan y puede catalizar una reacción química sin que el material.

2.2.1. Disulfuro de Molibdeno (MoS₂).

El MoS₂ es un compuesto inorgánico formado por molibdeno (Mo) y azufre (S₂), tiene propiedades similares al grafito, entre ellas, tiene el potencial de ser usado como material fotocatalítico en la reducción de óxidos de nitrógeno. El MoS₂ tiene una alta actividad fotocatalítica bajo luz visible y es estable, por lo que lo hace un material aplicable a fotocatalisis y fines ambientales, así como el tratamiento de aguas residuales en la degradación de contaminantes.

El MoS₂ puede actuar como un co-catalizador en producción de hidrógeno, tiene un ancho de banda ajustable aproximado de 1,2 eV en su forma a granel y de 1,8 eV en su forma monolítica (una sola capa), esto permite una mayor eficiencia en los procesos fotocatalíticos bajo la radiación solar y mejor absorción de la luz visible, y cercano al UV, con longitudes de onda entre 380 y 780 nanómetros [nm], y de 200 y 400 [nm], respectivamente, véase anexo 2.

Las nano partículas de MoS₂ poseen una buena actividad catalítica, y propiedades elevadas como área superficial activa, reactividad y capacidad de absorción, comparado con la versión a granel, se detalla en la tabla 1, las propiedades de éstas nano partículas.

Tabla 1: Propiedades del MoS.

| Propiedades químicas | | Propiedades físicas | | Propiedades térmicas | |
|----------------------------|---|---------------------|------------------------|------------------------|--------|
| Símbolo químico | MoS2 | Densidad | 5,06 g/cm ³ | Punto de fusión | 1185°C |
| Composición química | Molibdeno - 59,94% Azufre - 40,05% | Masa molar | 160,07 g/mol | | |

Los precios estimados para el disulfuro de molibdeno son:

| Proveedor | Formato | Tamaño de la partícula | Peso en gramos | Precio estimado (USD/CLP) |
|----------------------|-------------------------|------------------------|----------------|-----------------------------|
| Sigma-Aldrich | Polvo | - | 100 | \$74,8 USD /\$74.800 CLP |
| Sigma-Aldrich | Polvo con 98% de pureza | < 2 µm | 100 | \$126 USD /\$126.000 CLP |

| | | | | |
|----------------------|------------------------------|-------|----|-----------------------------|
| Sigma-Aldrich | Nano polvo con 99% de pureza | 90 nm | 10 | \$151 USD /\$151.000 CLP |
|----------------------|------------------------------|-------|----|-----------------------------|

Nota: La conversión USD a CLP es 1 USD = 1000 CLP aproximados a Enero del 2025.

Fuente:

<https://www.xe.com/es/currencyconverter/convert/?Amount=1&From=USD&To=CLP>

2.2.2. Quitosano.

El quitosano es un biopolímero y se puede encontrar en el caparazón de los crustáceos. Entre las propiedades y características que lo hacen un material versátil, este puede ser utilizado para el sector agrícola en frutas y hortalizas, en farmacia para cicatrizar heridas, tratamiento de agua e incluso en la cosmética, pues es antimicrobiano, biodegradable, no es tóxico y puede ser modificado para agregar más propiedades para ser utilizado en otras áreas, así como catalizador o bien, en la preparación de nanomateriales.

2.2.3. Nitruro de carbono grafitico.

El nitruro de carbono grafitico ($g-C_3N_4$) ha logrado captar la atención en la investigación de materiales avanzados, especialmente como fotocatalizador en la producción de hidrógeno verde. Este material no contiene metales, tiene estabilidad química y térmica, es por ello por lo que, gracias a sus propiedades únicas, facilita la generación de hidrógeno bajo la luz visible. La estructura electrónica de $g-C_3N_4$ presenta un ancho de banda de aproximadamente 2.73 eV, permitiéndole absorber luz visible.

La síntesis del material puede modificar su estructura y hacerla porosa, aumentando y mejorando el área superficial BET, el cual tiene potencial en el proceso de *water splitting*, en

la tasa de producción de hidrógeno bajo la irradiación de luz visible. El dopaje con otros materiales o modificaciones en su estructura, permiten optimizar las propiedades que éste tiene como fotocatalizador, tanto en la separación de las cargas como en la producción de hidrógeno.

2.3. Propiedades de los materiales fotocatalíticos

Los factores que se buscan potenciar para obtener el hidrogeno verde, estos son comparados entre sí en la tabla 1, materiales y sus propiedades:

2.3.1. Banda prohibida.

El ancho de banda prohibida es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, por lo que define principalmente su capacidad de absorción de luz, seguido de la generación de pares de electrón-hueco.

- Absorción de luz: El ancho de banda es el que permite absorber la luz solar visible, materiales convencionales en procesos de electrolisis como el TiO_2 , absorben solo en luz ultravioleta con un ancho de banda de 3,1 o más electronvoltios (longitud de onda bajo 400 nanómetros), con un rango de ancho de banda de 1,8 a 3,1 electronvoltios (400 a 700 [nm] del espectro de luz), véase anexo 2. En suma, el tomar un rango más amplio del espectro de luz maximiza en la conversión de energía y optimiza el proceso de electrolisis.

2.3.2. Sitios activos.

Un material fotocatalítico posee un área superficial, ésta puede albergar sitios activos, los cuales son puntos específicos dentro del área superficial donde ocurren las reacciones químicas bajo la incidencia de luz, por lo que algunas modificaciones o bien, tratamiento a los catalizadores van orientados a aumentar la cantidad de sitios activos.

2.3.3. Rugosidad.

Esta propiedad puede afectar el comportamiento de un fotocatalizador, donde una mayor superficie rugosa puede indicar que hay más sitios de absorción de luz, lo que provoca una mayor generación de pares de electrón-hueco, además puede reducir la rápida recombinación de estos antes de participen en reacciones, e incrementar la absorción de luz. Esta propiedad puede ser mejorada, con distintos métodos de preparación que se verán en los siguientes apartados.

2.3.4. Separación de cargas y recombinación pares de electrón-hueco.

- Separación de las cargas y recombinación pares de electrón-hueco: Se mejora la eficiencia cuando los pares de electrón-hueco se mantienen alejados, cuando el fotocatalizador absorbe luz, los electrones son excitados lo que pueden saltar de una banda a otra (anexo 5), dejando “huecos”, estos electrones son capaces de generar las reacciones de reducción de protones y los huecos oxidan la molécula de agua, por lo que mientras que se reduzca la recombinación de las cargas, se da lugar a que los electrones puedan participar en las reacciones.

2.3.5. Resistencia a la corrosión:

El fotocatalizador está expuesto a condiciones de agua y exposición a la luz UV-VIS, por lo que su uso prolongado a estas condiciones puede provocar la fotocorrosión del

material, para alargar la vida útil y durabilidad del fotocatalizador, es adecuado elegir un material estable químicamente.

2.4. Técnicas de preparación de materiales

La exfoliación es un método para la preparación de los materiales, consiste en la separación de las capas de materiales nano métricos. Los tipos de exfoliación son:

1. Exfoliación mecánica (*scotch tape*/ cinta adhesiva): Se rompen las capas del material para separarlo en capas individuales.
2. Exfoliación líquida: El material se dispersa en un solvente, luego con ultrasonidos se descompone el material en capas individuales, este tratamiento puede modificar la rugosidad del fotocatalizador.
3. Exfoliación electroquímica: Se debilitan los enlaces entre las capas para facilitar su separación, por medio de la inmersión del material en una solución conductora al que se le aplica una corriente eléctrica.
4. Exfoliación química: En conjunto con agentes químicos que reaccionan con las capas, disminuyendo los enlaces entre las capas.
5. Exfoliación térmica: El material se calienta provocando que las capas se distancien y facilitando la exfoliación.

Se tiene por objetivo obtener propiedades únicas, electrónicas, mecánicas, ópticas, químicas y/o biológicas, aplicable a tecnologías avanzadas.

2.4.1. Métodos de síntesis y aplicaciones para MoS₂.

Algunos de los métodos que se pueden realizar para la síntesis del disulfuro de molibdeno son:

- Método hidrotermal: Se lleva la muestra y una fuente de azufre a un reactor sellado a alta presión y temperatura. Este método puede utilizarse para producir *nanosheets* de MoS₂, además de controlar el tamaño del material. El dopaje con otros materiales y la hetero uniones han demostrado un mejor rendimiento fotocatalítico (método hidrotermal de un solo paso).
- Exfoliación por solventes: Se utiliza este método de síntesis para obtener una o pocas capas del MoS₂, se parte exfoliando con un disolvente en con el uso de ultrasonido o bien con un agente químico. La Exfoliación permite la creación de más sitios activos.
- Síntesis mecano química: Mediante la molienda se induce la reacción química, esto en conjunto con un precursor para crear fotocatalizadores compuestos.

Si bien, los métodos mencionados anteriormente favorecen el tener una optimizada producción de H₂, entre sus aplicaciones no solo está la de catalizadores en electrolisis, también se pueden mejorar propiedades electrónicas y ópticas, en dispositivos electrónicos, por ejemplo, así como en almacenamiento de energía, tratamiento de agua, hasta en celdas fotovoltaicas, lo que le da una extensa área de aplicaciones tecnológicas y en ciencia de los materiales.

2.5. Caracterización de muestras

Los métodos y técnicas que se usan para medir y analizar las propiedades de los materiales a estudiar, estos proporcionan información relevante para los ajustes experimentales a realizar, entre ellos se encuentran:

3.3.1. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

El AFM es usado para estudiar principalmente la topografía de un material. Su importancia reside en las propiedades que se pueden medir, entre ellas se encuentran:

- Topografía: Se puede identificar irregularidades en la superficie de la muestra, además de su altura y rugosidad.
- Propiedades mecánicas: Dureza, elasticidad o bien, rigidez de la muestra.
- Fuerzas de interacción: Fuerza de atracción y repulsión, relacionado a propiedades de la superficie como la adhesión y fricción.

La rugosidad de la muestra puede influir en el área superficial y la adhesión, que guarda relación con la cantidad de moléculas a degradar, por otro lado, el área superficial no siempre supone más sitios activos.

Se procede a incidir un láser sobre la punta que sube o baja por las fuerzas de atracción o repulsión entre la punta y la muestra, luego el láser se refleja en un fotodetector (fotodiodo) donde un programa de computadora puede procesar los datos para generar una imagen de la superficie del nanomaterial, figura 5.

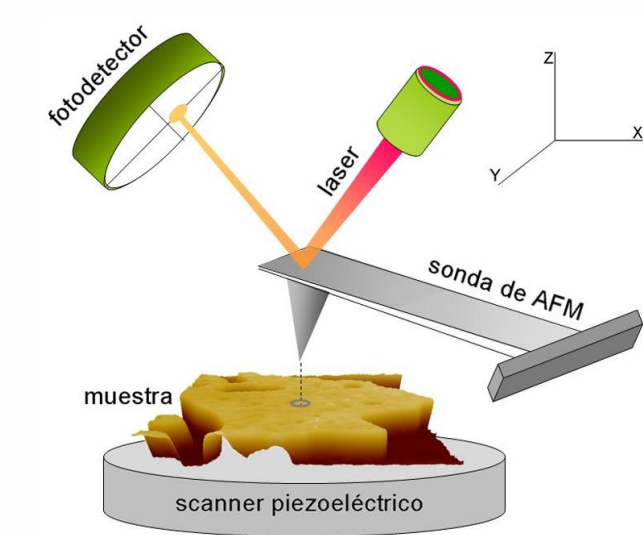


Figura 5: Esquema de un AFM, 2014.

Los métodos de escaneo son distintos dependiendo del contacto de la punta del AFM con la muestra, estos son: a) Modo contacto, b) no contacto y c) contacto intermitente, donde el primero se mantiene en contacto con el nano material entregando una topografía del material, este método es adecuado para superficies duras, ya que para superficies suaves las fuerzas involucradas pueden provocar daños en el material. El segundo método b), la punta no toca el material, pero mantiene proximidad y mapea la muestra con variaciones provocadas por las fuerzas de Van der Waals, apropiado para muestras blandas o suaves, siendo menos invasivo en la superficie de las muestras. Finalmente, el método c) Contacto intermitente o *tapping*, la punta toca la superficie de la muestra de manera intermitente durante el análisis.

3.3.2. Espectroscopia infrarroja (IR).

La absorción de radiación infrarroja, por lo que ambos se complementan y dan información sobre características físicas, químicas y de estructura del material.

Las regiones relevantes para este estudio sobre grupos funcionales suelen ser cuatro, las cuales son:

- Región de vibración de extensión/ estiramiento (4000-2500 [cm⁻¹]): En esta zona se encuentran bandas relacionadas a enlaces O-H, C-H y N-H.
- Región de triple enlace (2500-2000 [cm⁻¹]): No aparecen frecuentemente bandas, en el caso de que aparezcan se puede relacionar con enlaces triples, así como: C≡C, C≡O o C≡N.
- Región del doble enlace (2000-1550 [cm⁻¹]): Los enlaces que aparecen son C=C y C=O, enlaces dobles.
- Región de huella dactilar (1500-60 [cm⁻¹]): En esta zona se tiene multiplicidad de las bandas donde se tiene varios tipos de vibraciones, por lo que es más complejo la asignación de las bandas.

El equipo utilizado para se llama espectrómetro FTIR, anexo 8. Se emite una luz infrarroja a que es interferida por un haz (*beam splitter*), donde la luz se divide en dos caminos, a un espejo fijo y a un espejo móvil, esto genera una interferencia de la radiación combinada que pasa por la muestra y ésta absorbe distintas frecuencias según los grupos funcionales presentes, la luz infrarroja no absorbida es registrada y luego los datos son procesados por una computadora, aplicando la transformada de Fourier.

3.3.3. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VI).

Se mide la absorción de una región del espectro de luz ultravioleta y visible, en una longitud de onda entre 160 [nm] y 780 [nm], que incide sobre una muestra, ciertos enlaces químicos o bien, electrones pueden absorber fotones de energía, haciendo que los electrones aumenten un nivel energético.

La caracterización por UV-VIS, se puede utilizar con la espectroscopia de Raman, por ejemplo, para una identificación de vibraciones moleculares, así como la estructura del material y enlaces específicos.

2.6. Estado del arte de la producción fotocatalítica de hidrógeno verde

2.6.1. Fotocatalizadores.

Los fotocatalizadores aceleran una reacción química al absorber luz (ultravioleta o visible), ya que esto excita sus electrones y genera pares de electrón-hueco, esto permite reducir la cantidad de energía eléctrica necesaria para dividir las moléculas de hidrogeno y oxígeno en la electrolisis, ya que disminuye la barrera energética de la reacción y permite que el proceso ocurra a voltajes más bajos. En la fotocatalisis asistida por electrolisis o fotoelectrocatalisis los electrones excitados se dirigen hacia el cátodo, mientras que los huecos (que actúan como carga positiva) hacia el ánodo, lo cual facilita las reacciones de reducción y oxidación necesarias para la división del agua.

La producción de hidrógeno verde considera en varios estudios el TiO₂ como catalizador, por su bajo costo y amplios estudios existentes sobre su estabilidad fotocatalítica, además de su participación en el tratamiento de aguas residuales, desinfección bacteriana, entre otras aplicaciones, sin embargo, está condicionado a que su activación solo es bajo luz UV, por lo que se ve limitado a un espectro de luz solar, que representa un 4% de la energía

solar total. De ahí surge la búsqueda de fotocatalizadores que se activen bajo la luz visible, eficientes en cuanto a costo y que no sean nocivos para el medio ambiente (Ismael, 2021).

A pesar, de que el TiO₂ tiene características que lo hacen un fotocatalizador usado generalmente en la producción de hidrógeno verde, tiene índices bajos que se requiere mejorar para utilizarse de manera industrial, así como su eficiencia en la conversión de fotones y su rápida recombinación de los pares electrón-hueco. La actividad fotocatalítica puede ser mejorada con otros métodos, así como:

- Dopaje o depósito de otros elementos (metales, no metales) sobre el fotocatalizador.
- Aumento de la superficie del semiconductor.
- Acoplamiento entre semiconductores.
- Incorporación de aditivos químicos para la absorción de luz visible y/o para mejorar la separación de electrones.

Escobedo & De Lasa, (2021), lograron un aumento del TiO₂ en sus factores de eficiencia termodinámica fotocatalítica añadiendo metales de transición como el Pt o Pd al dióxido de titanio y al aumentar la superficie del fotocatalizador.

El nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄) es una opción prometedora para la producción de hidrógeno, pues es estable y tiene gran capacidad de absorción de luz. Se ha analizado como influye el dopaje de átomos como el nitrógeno, fósforo y oxígeno (no metálicos), y como mejora la capacidad de absorción de luz visible y separación de las cargas, sin embargo, a pesar de ser eficiente en un laboratorio, a gran escala requiere más estudio, además de una preparación de los catalizadores que requieren más pasos para poder usarse en la electrolisis, como la formación de láminas de tela de carbono o sustrato hidróxido/ óxido metálico (Lu et al., 2022).

Uno de los desafíos para este catalizador es la recombinación de las cargas, que es rápida y la baja selectividad en la reacción de reducción. Para abordar este problema se ha optado por el dopaje de otros materiales, Chen et al. (2021) incluye el sodio y grupos cianuro al g-C3N4, mejorando la selectividad y absorción de luz visible.

Los factores por explorados por Hou et al. (2019) para mejorar la eficiencia del g-C3N4 como catalizador incluyen principalmente la reducción del tamaño de la micro/nanoestructura con el fin de aumentar el área superficial lo que permite mejorar la absorción de luz y potencial de la brecha energética y el dopaje con nanopartículas para mejorar la actividad fotocatalítica, entre los tipos de dopaje que se encuentran:

- Metálico, ejemplo: nanopartículas de Cu, K y Na.
- No metálico, ejemplo: Br y Cl.
- Híbrido (metales y no metales).

Wang et al. (2020), desarrollo un estudio sobre las porfirinas, fotocatalizadores orgánicos para la producción de hidrógeno, por su capacidad para absorber la luz visible y optimizar la separación de las cargas. Las porfirinas son moléculas que se encuentran en las plantas, sin embargo, se han modificado químicamente para reducir la recombinación de los electrones y agregado otros nanomateriales para mejorar la eficiencia del proceso de fotocatalisis. A pesar de las modificaciones y la combinación con otros materiales, la tasa de producción no es lo suficientemente alta para aplicaciones prácticas.

2.6.2. Producción de H2.

Zhao et al. (2020) describe tres pasos para la producción de H2 por electrolisis, a) Excitación de electrones, estos electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción dejando huecos en la VB, b) Separación y transferencia de pares de electrón-

hueco a la superficie del material fotocatalítico y c) Reacción redox, donde se produce la oxidación y reducción que da por resultado el hidrógeno.

Es necesario para producir hidrógeno verde que las fuentes de energía sean renovables, ya sea eólica, hidráulica o solar, siendo ésta última la más prometedora con uso de TiO₂ como fotocatalizador. Los métodos experimentales para formar y mejorar la eficiencia en la producción del H₂, así lo describe, Eidsvåg et al., (2021), en general son:

- Térmicos (reacciones heterogéneas).
- CVD / electrodeposición (creación de películas finas o recubrimientos sobre un sustrato).
- Sol-Gel (conversión de una solución líquida a una fase sólida de gel).
- Micelas (facilita la síntesis y mejora los fotocatalizadores)
- Ultrasonidos/ microondas (preparación de nanomateriales/ creación de un material dieléctrico)

Entre los desafíos de la producción de hidrógeno a partir de energías renovables, está su costo de producción y almacenamiento, donde la energía que se requiere para dividir el agua es de 237 kJ/mol, según Zhang, Q., et al., (2017).

| | Tasas de producción | Referencia |
|---|---|--------------------------|
| MoS ₂ en estado puro. | $99,4 \frac{\mu\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{g}}$ | Wang, Zhang, & Xie, 2017 |
| Nanosheets de MoS ₂ dopado con P | $278,8 \frac{\mu\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{g}}$ | |

| | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| CdS Cd | $0,90 \frac{mmol}{h \cdot g}$ | Zhao, Zhang, & Wang, 2020 |
| Hetero estructura MoS2/CdS Cd | $27,720 \frac{mmol}{h \cdot g}$ | |
| <i>Nanosheets</i> de g-C3N4 | $73 \frac{\mu mol}{h \cdot g}$ | Yuan et al., 2019 |
| <i>Nanosheets</i> de g-C3N4 con MoS2 | $1155 \frac{\mu mol}{h \cdot g}$ | |
| Hetero estructura Pt/g-C3N4 | $791 \frac{\mu mol}{h \cdot g}$ | |

2.6.3. Estructuras híbridas.

Shang et al. (2022), prueba distintos métodos de síntesis para la obtención de benzaldehído y H₂, donde la estructura de CdS/BiVO₄ tuvo resultados que superaban el rendimiento individual de los semiconductores sulfuro de cadmio y el vanadato de bismuto, donde el primero se ve limitado por la fotocorrosión y el segundo por su capacidad para reducir protones. Ambos compuestos en conjunto permiten una separación de cargas eficiente y aumentando la capacidad fotocatalítica para producir H₂ y otros compuestos químicos.

2.6.4. Haber-Bosch.

Este proceso es un método utilizado a nivel industrial para formar amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno, es ampliamente utilizado en el sector agrícola y de la industria

química. La alta eficiencia para la producción a gran escala requiere por lo menos entre el 1% y 2% de la energía mundial, además de que también produce CO₂ indirectamente por medio de la producción del hidrógeno. Es por ello por lo que, Kyriakou et al., (2020) se enfoca en Haber-Bosch electroquímico, donde se controlan factores como la temperatura y la presión usando una celda de membrana de cerámica protónica (PCMR), con lo que busca reducir las emisiones de CO₂ y el consumo de energía.

Se reacción para producir amoníaco se describe como (ecuación 3):



El nitrógeno e hidrogeno son comprimidos a 200 [bar] y 450°C, luego en un reactor en presencia de un catalizador llegan a un tanque de enfriamiento donde el amoníaco es licuado y se separa (Hernández, 2023).

Los contras de este proceso es la alta demanda de energía que requiere, trabajando a altas temperaturas y presiones, lo que impacta ambientalmente pese a los métodos alternativos electroquímicos y fotoelectroquímicos. Wang et al., (2019) menciona que una tonelada de NH₃ producida, genera 1,87 toneladas de CO₂.

2.6.5. Almacenamiento del H₂.

Uno de los usos que se le da que prometedor método de almacenamiento y transporte, propiedades como alta densidad volumétrica (17,8% en peso) o condiciones moderadas de presión (0.99 [MPa] a 25°C) para almacenamiento en fase líquida, lo hacen elegible en el largo plazo. El riesgo para inflamarse es menor y comparando la temperatura de ignición entre el hidrogeno y el amoníaco son de 520°C y 650°C, respectivamente (Aziz et al.,2020).

Según Negro et al., (2023) entre los desafíos que presenta el almacenamiento de hidrógeno por amoníaco, los costos operativos son incluso más altos si el hidrogeno es producido por electrolisis y fuentes de energías renovable, mientras que un costo más bajo implica que se trate de hidrógeno gris, por otro lado, se estima que una tonelada de amoníaco equivalente a 900 USD se necesitan para 180 [Kg] de hidrógeno y para su producción se usa aproximadamente un 95% de la energía en la síntesis del amoníaco. Se suma a los desafíos los costos en infraestructura asociadas al almacenamiento y transporte, además de que per se el amoníaco es tóxico por lo que se requiere de precaución en su uso, la salud humana y el medio ambiente se pueden ver afectados frente su exposición.

3. Descripción del problema

3.1. Problema

La producción de hidrógeno en el mundo es un proceso que deja aproximadamente 500 millones de toneladas de dióxido de carbono al año, puesto que para producirse un 96% de las materias primas provienen de combustibles fósiles. En este contexto, el proceso de Haber-Bosch que es utilizado en agricultura, industria química, almacenamiento y transporte de hidrógeno, entre otras aplicaciones, se le atribuye el 1,4% de las emisiones de CO₂ a nivel mundial.

Los retos que se presentan en la actualidad, la crisis energética y la contaminación desmesurada provocada por las industrias que hacen uso de combustibles fósiles ha impulsado el estudio y desarrollo de nuevas tecnologías para un futuro más sustentable y con mejor calidad de vida. Los fotocatalizadores prometen ser una opción para el uso a nivel industrial de hidrógeno verde, lo que daría la oportunidad a Chile de posicionarse en este sector. El disulfuro de molibdeno (MoS₂), quitosano y carbono grafitico (g-C₃N₄), son semiconductores que bajo diferentes estudios presentan propiedades que pueden mejorar el proceso de fotocatalisis.

El desafío está en mejorar la actividad fotocatalítica de la combinación de estos semiconductores, en la separación de sus cargas y la absorción de la luz visible, usando las nanoesferas de MoS₂ con puntos cuánticos de carbono a partir de quitosano y láminas de g-C₃N₄. En suma, se plantea mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores para la producción industrial de hidrógeno, reduciendo el impacto medio ambiental mediante el ajuste del experimento y la composición de los materiales.

3.2. Solución propuesta

Se propone como solución realizar la combinación de los compuestos MoS₂, QDs derivado del quitosano y g-C₃N₄, véase figura 6. Donde se espera obtener una solución eficiente, a precio competitivo y sostenible para la producción de hidrógeno verde, al usar materiales inofensivos para el medio ambiente y optimizar la reacción.

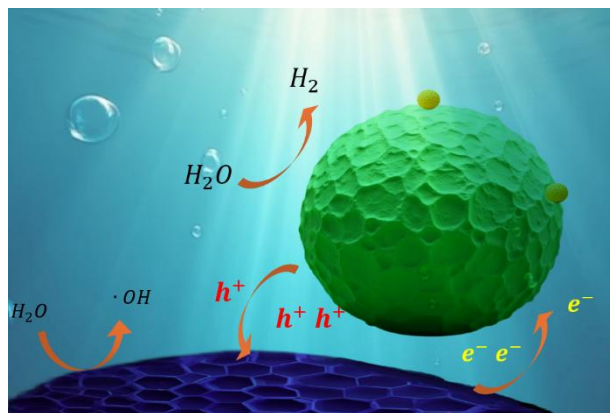


Figura 6: Proceso de fotocatalisis para la formación de hidrógeno a partir de MoS₂, QDs de quitosano y g-C₃N₄, 2024. Elaboración propia.

La combinación de estos materiales permitirá complementar las limitaciones individuales y potenciar sus ventajas, mejorando la eficiencia en la reacción. Se aumentará el espectro de absorción de la luz, ya que los materiales poseen distintas longitudes de onda, por lo tanto, al combinarse se aprovechará una mayor gama de longitudes de onda, generando más electrones y huecos, y además al combinar materiales con diferentes bandas de energía es posible mejorar la separación de los pares electrón-hueco poseyendo más disponibles para reaccionar, lo cual reduce las pérdidas por recombinación y aumenta la eficiencia de la fotocatalisis.

El disulfuro de molibdeno y nitruro de carbono grafitico tienen propiedades complementarias en cuanto a la absorción de luz visible, lo cual es ideal para la fotocatalisis bajo la luz solar y su combinación crea una heterounión facilitando la separación de cargas y reducir la recombinación rápida de electrón-hueco, mejorando la eficiencia de este proceso. El quitosano al ser un material biodegradable y no tóxico lo convierte en una opción atractiva para aplicaciones ambientales, este tiene la función de material auxiliar en esta combinación, siendo un soporte gracias a sus propiedades de adsorción, las cuales mejoran las concentraciones de contaminantes y estabilidad de los fotocatalizadores, aumentando la eficiencia de la degradación en el proceso fotocatalítico y manteniendo la actividad durante un periodo más largo.

3.3. Preguntas de investigación

- ¿Cómo influye el MoS₂ para prolongar la vida útil de los fotogeneradores y la actividad fotocatalítica bajo luz visible?
- ¿Cuál es el impacto que tiene el quitosano en la eficiencia de separación de las cargas y la respuesta a la luz visible?
- ¿Qué ventaja tiene sobre otros fotocatalizadores probados experimentalmente la combinación de MoS₂/Quitosano/g-C₃N₄?

3.4. Hipótesis

En base a las preguntas investigativas, la hipótesis que surge a cada una de ellas es la siguientes:

- Las nanoesféras de MoS₂ dopadas con oxígeno retrasa la recombinación de los pares de electrones y huecos, prolongando la vida útil del material y mejorando la actividad fotocatalítica.
- El quitosano, integrado a la estructura del fotocatalizador, optimiza este proceso de separación. Se caracteriza por sus propiedades de adsorción, por lo que tiene la ventaja de poder interactuar con las superficies de los materiales fotocatalíticos, lo que facilita su activación en superficies de luz visible. Modificando la estructura electrónica del compuesto, el quitosano optimiza el sistema, lo que hace posible alcanzar mejores índices de eficiencia de procesos en la irradiación de la luz visible
- La combinación de MoS₂/Quitosano/g-C₃N₄ ofrece una mayor eficiencia energética al aprovechar una mayor parte del espectro de luz visible, además de ser más estable y menos susceptible a la fotocorrosión en comparación con fotocatalizadores convencionales como el g-C₃N₄ por sí solo. Esto la convierte en una opción más sostenible para aplicaciones a largo plazo en producción de energía limpia y degradación de contaminantes.

3.5. Objetivos

A continuación, los objetivos para esta investigación de trabajo de título son los siguientes:

3.5.1. Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar nano esferas de disulfuro de molibdeno (MoS₂) para la producción fotocatalítica de hidrógeno verde.

3.5.2. Objetivos específicos.

- Seleccionar una técnica para reducir el tamaño de la partícula con la tecnología y herramientas a disposición en el laboratorio de especialidades UV y/o laboratorio de PUC.
- Determinar el tamaño de partícula de las muestras de MoS₂ sintetizadas. (Caracterizar morfológicamente las muestras de MoS₂ mediante AFM.)
- Determinar enlaces químicos, estructura electrónica y modos vibracionales moleculares de las muestras fabricadas, mediante técnicas ópticas. (Caracterizar ópticamente las muestras de MoS₂ mediante FTIR y UV-VIS.)
- Evaluar actividad fotocatalítica y técnica de síntesis.

4. Justificación de la investigación

Las energías renovables van ganando año a año un espacio en la matriz energética de Chile y el mundo, sin embargo, se sigue obteniendo energía de los combustibles fósiles y por consiguiente se conservan un elevado número de emisiones de gases de efecto invernadero, sobre todo en la producción de hidrógeno, que no han tenido cambios significativos en su producción. La investigación desarrolla de manera innovadora una heteroestructura de MoS₂, QDT's de quitosano y g-C₃N₄, una combinación con la que no se ha experimentado antes en otras investigaciones. Los resultados de este estudio pretenden entregar un proceso de producción hidrógeno verde óptimo y funcional a nivel industrial, además de ser amigable desde el punto de vista medio ambiental, apoyando una transición energética y desarrollo sostenible.

5. Propuesta metodológica

5.1. Enfoque Metodológico

La investigación tiene un enfoque cuantitativo y cualitativo. Esto permitirá evaluar con precisión la eficiencia de diversas técnicas de síntesis de nano esferas de MoS₂ mediante un análisis comparativo de los rendimientos fotocatalíticos. El estudio también tendrá una componente comparativa entre las propiedades fotocatalíticas de las nano esferas de MoS₂ y TiO₂, esta última ampliamente reconocida y eficiente en fotocatalisis, por lo que generalmente usado para la producción de hidrógeno. Este enfoque metodológico es adecuado para responder a los objetivos planteados, ya que posibilita la recolección de datos medibles y reproducibles, esenciales para el análisis cuantitativo de los resultados experimentales.

5.2. Diseño de Investigación

La investigación será experimental y se desarrollará en las siguientes etapas:

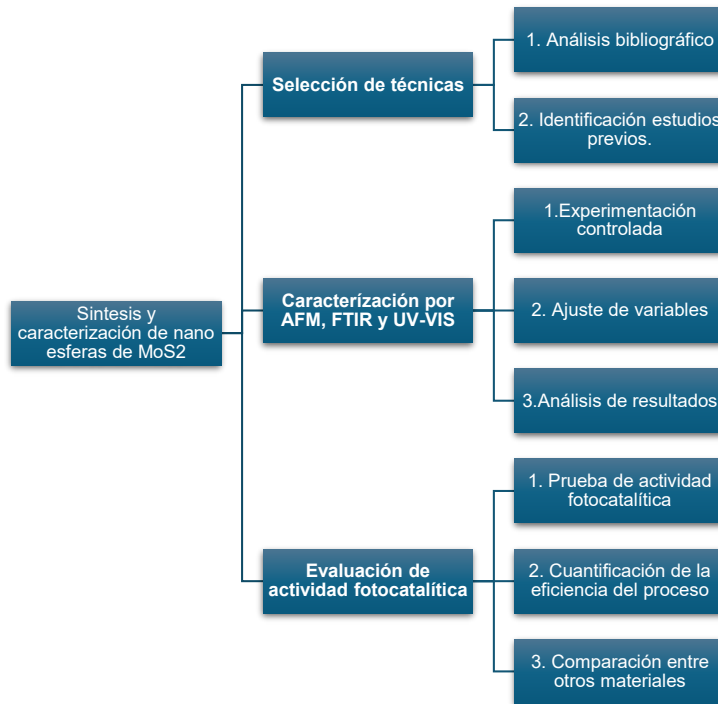


Figura 7: Diseño de investigación, 2024. Elaboración propia.

- I. Seleccionar una técnica para reducir el tamaño de la partícula con la tecnología y herramientas a disposición en el laboratorio de especialidades UV y/o laboratorio de PUC.
 - Análisis Bibliográfico: Se realizará una revisión de bibliografía sobre heteroestructuras, preparación de materiales y la síntesis de los fotocatalizadores, identificando técnicas con resultados exitosos en mejorar la actividad fotocatalítica, considerando equipo disponible.

- Identificación de estudios previos: Se buscarán publicaciones sobre técnicas relevantes como síntesis hidrotermal, solvotérmica, exfoliación química y síntesis asistida por microondas.
- I. Ajustar condiciones experimentales para obtener la mayor calidad de las nanoesferas.
 - Experimentación Controlada: Se seleccionarán las técnicas más prometedoras para su aplicación con las herramientas y equipos a disposición en los laboratorios.
 - Ajuste de Variables: Se modificarán parámetros como la temperatura de síntesis, el tiempo de reacción y la concentración de precursores para optimizar las características de las nano esferas.
 - Análisis de resultados: Se evaluará el impacto de las condiciones ajustadas sobre la morfología y cristalinidad de las nano esferas.
 - II. Evaluar la actividad fotocatalítica y técnica de síntesis.
 - Pruebas de fotocátalisis: Las nano esferas obtenidas serán sometidas a pruebas de fotocátalisis para la degradación de un contaminante modelo bajo irradiación UV-Vis.
 - Cuantificación de la Eficiencia Fotocatalítica: Se medirá la eficiencia a través del porcentaje de degradación del contaminante en función del tiempo.
 - Comparación de Materiales: Se comparará la actividad fotocatalítica del MoS₂ con la de materiales estándares como TiO₂ bajo las mismas condiciones experimentales para evaluar su rendimiento relativo.

5.3. Procedimiento.

- Revisión de la literatura para seleccionar las técnicas de síntesis más adecuadas para producir nano esferas de MoS₂ con alta eficiencia fotocatalítica.
- Síntesis de nano esferas: Aplicación de diferentes técnicas seleccionadas (hidrotermal, solvotérmica, exfoliación química, etc.) ajustando las

condiciones experimentales (temperatura, tiempo, concentración de precursores) para maximizar la calidad de las nano esferas obtenidas.

- Caracterización de las nano esferas: Uso de SEM y XRD para evaluar la morfología, tamaño de partícula y cristalinidad de las nano esferas sintetizadas.
- Evaluación fotocatalítica: Realizar pruebas de fotocátalisis utilizando un contaminante modelo (naranja de metilo o fenol) bajo irradiación UV-Vis y medir la eficiencia de degradación del contaminante en función del tiempo.
- Comparación de resultados: Analizar y comparar los resultados obtenidos para determinar qué técnica de síntesis ofrece la mayor eficiencia fotocatalítica y cómo se compara el rendimiento de las nano esferas de MoS₂ frente a las de TiO₂.

6. Objeto de estudio

El objeto de estudio la evaluación de la heteroestructura MoS₂/QDt's de quitosano/g-C₃N₄, sus propiedades y actividad fotocatalítica bajo radiación UV-Vis, además de una comparación con TiO₂ un material convencional, con propiedades y características ampliamente investigadas, entre ellas su estabilidad química, su costo y alta disponibilidad. Los resultados permitirán identificar la sinergia entre los materiales y como influyen al hacer fotocátalisis, además de identificar oportunidades de mejora o recomendaciones.

7. Aplicación metodológica

El procedimiento experimental, consistió en la preparación de los materiales en la reducción de su tamaño y en su caracterización mediante FTIR, AFM y UV-VIS.

7.1. Síntesis CQdts de quitosano

Se realizó una solución de 0,5 [gr] de quitosano, 25 [mL] de mili – q (agua pura) y 154 [mL] de ácido nítrico, se hacen dos muestras las cuales son llevadas a un *magnetic stirrer* (agitador magnético, véase anexo 6) durante dos días, finalmente la solución se retira del agitador.

| | Procedimiento |
|-----------|---|
| Muestra 1 | <ul style="list-style-type: none">• Se traspa la solución (viscosa) al reactor hidrotermal, véase anexo 3.• El hidrotermal es llevado al horno (estufa) a 180°C por 60 min.• Se retira del horno (estufa), véase anexo 7.• Se filtra en membrana.• Se guarda en frasco de 1 [mL] (sin refrigerar) |
| Muestra 2 | <ol style="list-style-type: none">1. Se retira la muestra (solución del agitador)2. Se traspa al hidrotermal.3. El hidrotermal se lleva al horno a 180°C por 30 min.4. Se retira la solución del horno.5. Se filtra en membrana. |

| | |
|--|---------------------------------------|
| | 6. Se guarda en 2 frascos de 15 [mL]. |
|--|---------------------------------------|

7.2. Síntesis de g-C₃N₄

Se masaron 10 [g] de urea ($CO(NH_2)_2$) inicialmente y se muelen en un mortero, donde se toman dos muestras.

| | Procedimiento |
|-----------|--|
| Muestra 1 | <ul style="list-style-type: none"> • Se deja secar a 60°C por 12 h • Se lleva después el cristal con tapa a calcinar a 550°C por 3h (Se calcina completamente) |
| Muestra 2 | <ul style="list-style-type: none"> • Se deja secar por 1 hora 60°C (dejando para el día siguiente) en el horno. • Se lleva a mufla a 550°C y 1,5 h (se calcina completamente). |

7.3. Síntesis de MoS₂

Exfoliación en presencia de acetona para la reducción del tamaño del MoS₂: Se masaron 0,0534 [g] molidos de MoS₂, a los que se le agregaron 250 [mL] de acetona, en un frasco cerrado la mezcla es llevada al sonicador (véase anexo 4), por 1 h y 15 min, a 0°C.

7.3.1. Caracterización por FTIR.

Preparación de la muestra MoS₂:

- Se mezcla polvo de MoS₂ con bromuro de potasio (KBr).
- Se muelen el MoS₂ y el KBr en un mortero hasta obtener un polvo homogéneo y fino.
- Se compacta la mezcla en una forma de pellet con una prensa hidráulica, véase anexo 9, (a) y (b).
- El pellet es analizado en el espectrómetro FTIR.

8. Análisis y discusión de resultados

8.1. Caracterización de las muestras

8.1.1. FTIR y UV-VIS.

La caracterización por FTIR de g-C₃N₄/CQD's (línea de color azul) y g-C₃N₄ (línea de color rojo), el eje X representa el número de onda, otro dato que proporciona es la absorbancia (intensidad de la radiación infrarroja absorbida). Los picos son llamados como tal o bien, bandas de absorción.

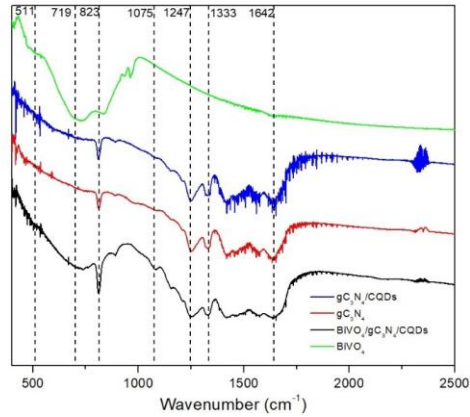


Figura 8: Espectros de absorción infrarroja obtenidos para las muestras sintetizadas, 2024.

Análisis de picos:

- Pico en 1642 [cm^{-1}]: Dentro de la región de estiramiento se relaciona con enlaces dobles. En el caso del g-C₃N₄, puede indicar la presencia de C=N, u otros grupos como N-H.
- Pico en 1333 [cm^{-1}]: Una disminución en el número de onda, puede indicar que los CQD's puede alterar las propiedades del g-C₃N₄ y mejorar la capacidad de absorción de luz visible.
- Pico en 1247 – 1075 [cm^{-1}]: En la estructura híbrida pueden ser alteradas sus propiedades, favoreciendo el proceso de fotocatalisis. Mientras que se sigue teniendo un pico característico de esta región para el g-C₃N₄, estas bandas corresponden a los enlaces C-N y C=N.
- Pico en 823 [cm^{-1}]: Asociado a las vibraciones de deformación, puede confirmar la presencia de

Algunos cambios entre las líneas roja y azul pueden sugerir una interacción como formación de enlaces o transferencia de electrones en la estructura g-C3N4/ CQD's, siendo así se pueden mejorar las propiedades del material y su actividad fotocatalítica.

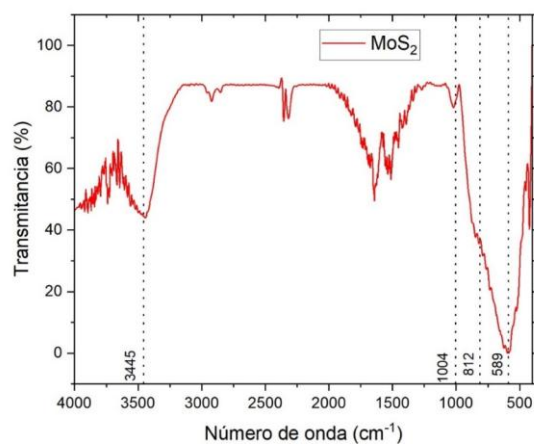


Figura 9: Espectros de absorción infrarroja obtenidos para MoS₂, 2024.

Análisis de picos:

- Pico en 3445 [cm⁻¹]: Este pico está relacionado con la vibración de estiramiento del enlace O-H del agua entre un rango de 3400 – 3500 [cm⁻¹], esto puede deberse a la absorción de agua en la superficie del material o la presencia de grupos hidroxilos debido a la exfoliación del material, provocando una mayor interacción con el agua.

Cuando los pares de electrón huecos generados al hacer incidir luz sobre el fotocatalizador, reaccionan con el agua y forman radicales de hidroxilo (OH[•]), estos pueden

oxidar contaminantes orgánicos e inorgánicos. Se puede representar como ecuación (3) que es la reacción del hueco con el H₂O y ecuación (4) como formación de radicales hidroxilo:



- Pico en 1004 [cm⁻¹]: Se encuentra en la región de estiramiento, donde con los enlaces Mo-S característico de la estructura del MoS₂. Este tipo de enlaces proporcionan al material estabilidad química y térmica.
- Pico en 812 [cm⁻¹]: En este pico se puede encontrar enlaces S-S, correspondiente a la región de estiramiento. Esto tiene relación con la transferencia de carga en el proceso fotocatalítico.
- Pico en 589 [cm⁻¹]: Algunas bandas en la región de 600 – 700 [cm⁻¹] tienen relación con las vibraciones de deformación de los enlaces S-Mo-S, característicos del MoS₂.

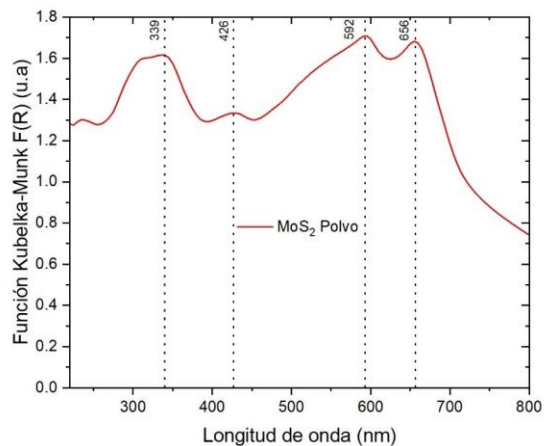


Figura 10: Espectro UV-VIS para MoS₂, 2024.

Las longitudes de onda marcadas: 339 y 426 [nm] dentro del rango UV, 592 y 656 [nm] en el rango VIS, asociadas a las transiciones electrónicas.

- 339 [nm]: Asociada a transiciones electrónicas de alta energía con un valor aproximado de 1,6 en la función de Kubelka-Munk $F(R)$.
- 426 [nm]: Asociada a transiciones electrónicas con un valor aproximado de 1,3 de $F(R)$, típicas del MoS₂ en forma a granel.
- 592 [nm]: Asociado al pico más alto de absorción, cercano a 1,7 de $F(R)$.
- 656 [nm]: Asociada a transiciones electrónicas de alta energía con un valor aproximado de 1,7 de $F(R)$.

En conjunto se encuentra mayor absorción en las longitudes de onda 339, 592 y 656 [nm], mientras que se muestra un comportamiento típico del material a granel en 426 [n].

8.1.2. AFM.

El estudio que se quiere realizar es el de la topografía y rugosidad de los CQD's sobre SiO₂ sobre Si, donde el un color más claro, representan regiones elevadas a una escala de 2.51 nm, mientras que más oscuros son más bajas.

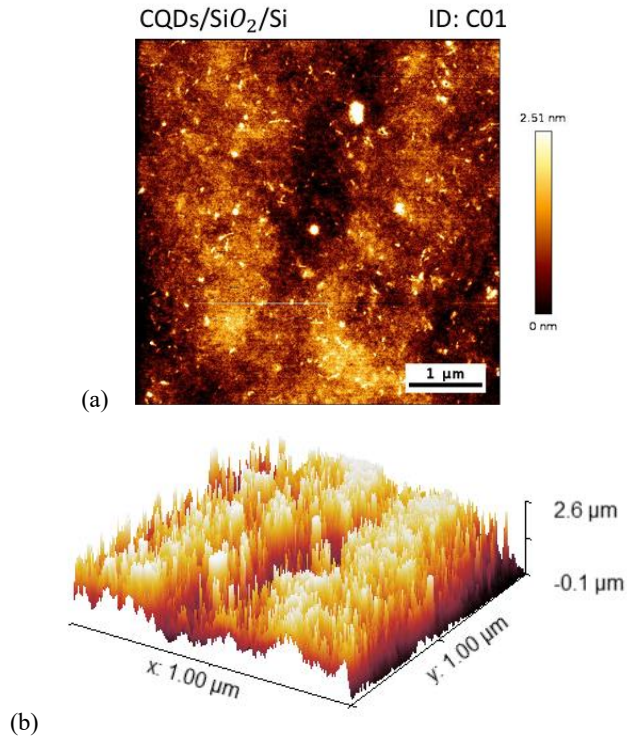


Figura 11: a) Caracterización mediante Atomic Force Microscopy (AFM), se encuentra en presencia de CQDs sobre sustrato de silicio a escala de 1 μm, 2024. b) Vista 3D de CQDs sobre sustrato de silicio a escala de 1 μm.

Las caracterización de CQDs/SiO₂/Si muestra una altura máxima de 2,51 [nm], además los valores obtenidos sobre la rugosidad y granos son:

- Rugosidad promedio R_a : (Media) $0,4948 \pm$ (Desviación) $0,0681$ [nm], véase figura 12, (a).
- Rugosidad cuadrática media R_q : $0,602 \pm 0,07064$ [nm], véase figura 12, (b).

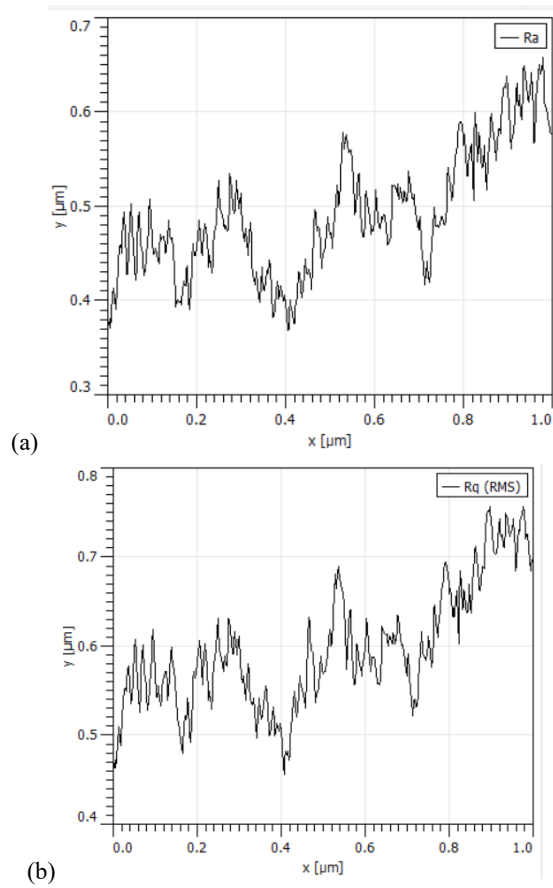


Figura 12: (a) Rugosidad promedio de CQDs/SiO₂/Si. b) Rugosidad cuadrada de CQDs/SiO₂/Si.

- Número de granos: 533

Una mayor cantidad de granos puede significar una mayor dispersión de la muestra, esto afecta la superficie activa en la fotocatalisis, por lo que una mayor dispersión es favorable para tales efectos.

- Densidad: 533 [μm^{-2}]

La densidad indica la cantidad de granos presentes por unidad de área, una alta densidad puede significar una mayor probabilidad de actividad de los reactantes en la superficie del fotocatalizador.

- Área proyectada: 54,047% - Área promedio de los granos: 1.014 [nm^2]

El primero es la superficie que está ocupada por los granos, está relacionada al área superficial-volumen del fotocatalizador, por otro lado, el área promedio individual de los granos mientras más pequeño su valor hay una mayor relación superficie volumen, favorable para el proceso de fotocatalisis.

- Tamaño medio de los granos: 7.741 [nm]

Granos más pequeños tiene una mayor relación superficie-volumen facilitando las reacciones con mayor número de sitios activos disponible para participar en reacciones.

- Volumen total de los granos: 0,9421 [μm^3]

Este indicador puede mostrar la cantidad de material activo o bien, la densidad volumétrica.

En suma, la muestra puede tener el potencial en fotocatalisis en superficie activa, morfología y sitios activos para reacciones.

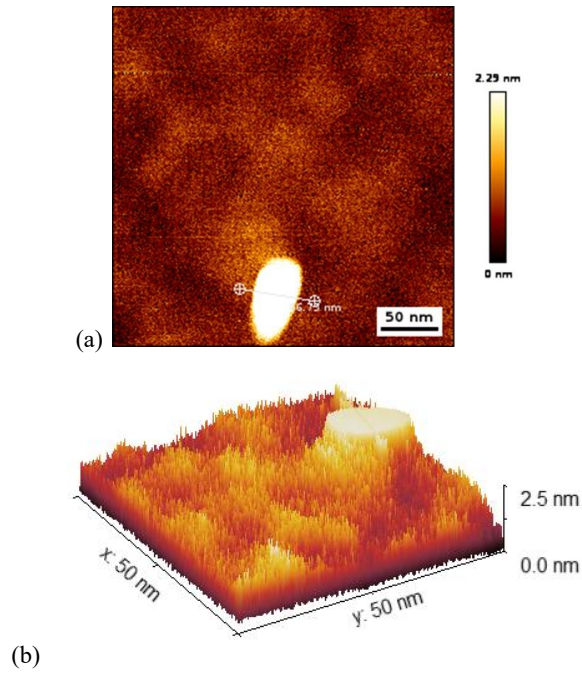


Figura 13: a) Caracterización mediante AFM de CQDs a una escala de 50 [nm]., 2024. b) Vista 3D de CQDs.

La siguiente imagen de AFM muestra un rango de altura de 0 a 2,29 [nm], y la medición de 6,19 [nm] de ancho de la región que se encuentra a mayor altura a diferencia del resto de la superficie.

Algunos de los valores obtenidos sobre la rugosidad y granos son:

- Rugosidad promedio R_a : $279,5 \pm 93,53$ picómetros [pm], véase anexo 10, (a).
- Rugosidad cuadrática media R_q : $368,8 \pm 123,2$ [pm], véase anexo 10, (b).
- Número de granos: 1165
- Densidad: $0,4660$ [nm^{-2}]
- Área proyectada: $51,249\%$ - Área promedio de los granos: $1,100$ [nm^2]
- Tamaño medio de los granos: $390,6$ [pm]
- Volumen total de los granos: 1837 [nm^3]

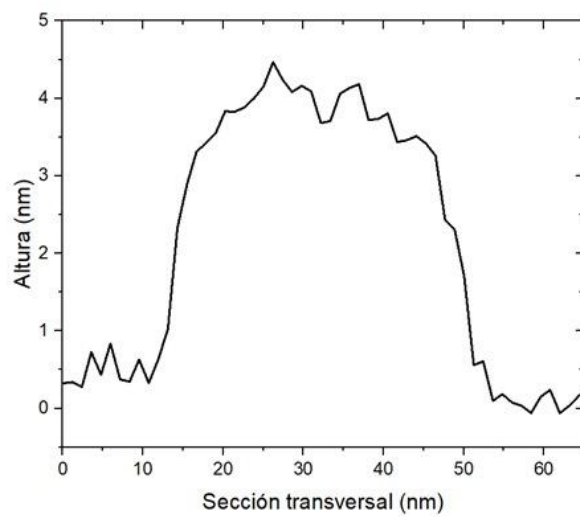


Figura 14: Imagen perfil transversal de CQDs, 2024.

La altura máxima aproximada es de $4,5$ [nm] con una sección transversal de 60 [nm], las protuberancias en la curva pueden indicar que no tiene una superficie totalmente lisa.

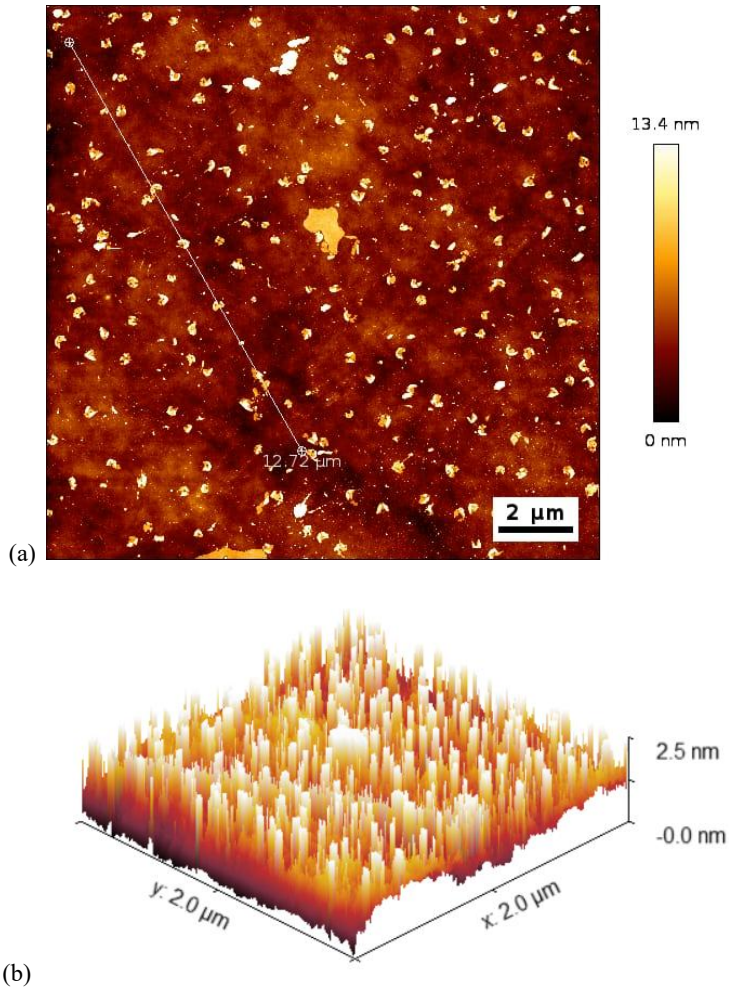


Figura 15: a) Caracterización de MoS2 mediante Atomic Force Microscopy (AFM), 2024. b) Vista 3D de MoS2.

- Rugosidad promedio R_a : $253,6 \pm 40,91$ [pm], véase anexo 11, (a).
- Rugosidad cuadrática media R_q : $356,2 \pm 48,15$ [pm], véase anexo 11, (b).

- Número de granos: 1752
- Densidad: 438,0 [μm^{-2}]
- Área proyectada: 50,00% - Área promedio de los granos: 1.142 [nm^2]
- Tamaño medio de los granos: 11,21 [nm]
- Volumen total de los granos: $3,043 \cdot 10^{-21}$ [m^3]

8.2. Resultados

A partir de las caracterizaciones hechas a los materiales y su previa preparación, se presentan los principales resultados obtenidos para la producción fotocatalítica de hidrógeno verde, con base a los objetivos propuestos y las preguntas investigativas.

- FTIR: Los grupos funcionales presentes en los fotocatalizadores, respaldan la hipótesis de un efecto positivo en la combinación de las muestras, para el caso de g-C3N4 y los CQD's. Mejorando la absorción en el proceso de fotocátalisis.
- AFM: La superficie de 253,6 [pm] para el MoS2, en conjunto con la distribución de los granos de 7,741 [nm] de los CQD's de quitosano evidencian un incremento en la superficie activa de los fotocatalizadores, por ende, se tiene una mayor disponibilidad para las reacciones.
- UV-VIS: Los resultados del MoS2, mostraron longitudes de onda característicos típicos del material, con absorción dentro del rango de luz visible y ultravioleta, esto permite la participación en fotocátalisis de los pares de electrón hueco.

Comparado con los rendimientos individuales, se logran potenciar al juntarlos mejorando propiedades de los mismos fotocatalizadores.

9. Conclusión

La investigación logró cumplir con los objetivos planteados, una vez seleccionadas las técnicas para reducir el tamaño de las partículas y cumpliendo con el principal objetivo de síntesis y caracterización de las nano esferas MoS₂, al combinarlas con el nitruro de carbono grafítico y los CQD's de quitosano, se forma una heteroestructura con un mayor potencial para la producción de fotocatalítica de hidrógeno, por lo que los resultados avalan las hipótesis planteadas, como la integración del quitosano y el MoS₂/g-C₃N₄ incrementando el rango del espectro de luz y reduciendo la recombinación de los pares de electrón hueco.

Las propiedades de los fotocatalizadores fueron analizadas en por medio de la caracterización por FTIR, AFM y UV-Vis, logrando determinar enlaces, grupos funcionales, modos vibracionales, entre otras características.

Por otro lado, la evaluación fotocatalítica de la heteroestructura MoS₂/ g-C₃N₄/ CQD's, de quitosano, mejora aspectos mencionados anteriormente, como la recombinación de pares de electrón hueco, sitios activos, a la vez que el nitruro de carbono grafítico aporta estabilidad, debido a la sinergia entre los materiales, con el MoS₂ y el g-C₃N₄ ya aplicado a producción de hidrogeno en otras investigaciones, y la degradación de contaminantes como característica del quitosano.

Los resultados de esta investigación, contribuye con la búsqueda de fotocatalizadores que sean escalables a nivel industrial, promoviendo el uso y producción de hidrogeno verde, sobre todo en Chile, realizando la transición combustible fósiles a energía limpia proveyendo de otras alternativas para la producción de H₂.

10. Trabajo futuro

La investigación da lugar a la exploración de oportunidades en el área, así como la evaluación bajo otros materiales o bien, otras técnicas. Así como ejemplo:

- I. Técnicas de síntesis y preparación de fotocatalizadores: Investigación sobre otros métodos para la preparación de muestras en su reducción y/o variación en la composición de cada material, en comparación con nuestras con diferentes cantidades.
- II. Evaluación económica y escalabilidad: Realizar estudio sobre la compra industrial de los materiales (MoS₂/ g-C₃N₄/ CQD's), su estabilidad y resistencia a la fotocorrosión, además del costo de maquinaria, tamaño de instalaciones para la producción hidrógeno, estudio sobre los posibles contaminantes.
- III. Nuevas heteroestructuras: La integración de otros fotocatalizadores que podrían potenciar propiedades de los materiales.
- IV. Otras aplicaciones: Evaluar la heteroestructura (MoS₂/ g-C₃N₄/ CQD's) en otras áreas como la electrónica o computacional, oportunidades de mejora o crecimiento.

Referencias bibliográficas

¿Qué es el hidrógeno azul? ¿Debería sustituir al gas natural? - Hydrogen Science Coalition. (2022, 7 noviembre). Hydrogen Science Coalition. <https://h2sciencecoalition.com/es/blog/que-es-el-hidrogeno-azul-deberia-sustituir-al-gas-natural/>

Aziz, M., Wijayanta, A., & Nandiyanto, A. (2020). Ammonia as Effective Hydrogen Storage: A Review on Production, Storage and Utilization. *Energies*. <https://doi.org/10.3390/en13123062>.

Balance energético – Energía Abierta | Comisión Nacional de Energía. (s. f.). <http://energiaabierta.cl/categorias-estadistica/balance-energetico/>

Bautista-Baños, S., Ventura-Aguilar, R. I., Correa-Pacheco, Z., & Corona-Rangel, M. L. (2017). Quitosano: Un polisacárido antimicrobiano versátil para frutas y hortalizas en poscosecha-una revisión. *Revista Chapingo. Serie horticultura*, 23(2), 103-122.

Camacho-Ureña, Daniela, W. Pineda, Leslie, & Durán-Herrera, J. Esteban. (2024). Evaluación de TiO₂ sensibilizado con tintes de trómeros de cobalto como fotocatalizador para la producción de hidrógeno a partir de la separación de agua. *Revista Tecnología en Marcha*, 37(1), 17-26. <https://dx.doi.org/10.18845/tm.v37i1.6472>

Capdevila-Cortada, M. (2019). Electrifying the Haber–Bosch. *Nature Catalysis*, 2, 1055 - 1055. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0414-4>.

Chen, L., Chen, C., Yang, Z., Li, S., Chu, C., & Chen, B. (2021). Simultaneously Tuning Band Structure and Oxygen Reduction Pathway toward High-Efficient Photocatalytic

Cisternas, M., Fuentes, N. G., Rojas, S. D., Saavedra, D., Salinas, P.E., & Soto, N.A. (2024). *Síntesis de nanopartículas de g-C₃N₄, BiVO₄ y CQDs para la producción de amoníaco Verde*. Congreso internacional investigación interdisciplinaria, ingeniería y empleabilidad, Valparaíso, Chile.

Eidsvåg, H., Bentouba, S., Vajeeston, P., Yohi, S., & Velauthapillai, D. (2021). TiO₂ as a Photocatalyst for Water Splitting—An Experimental and Theoretical Review. *Molecules*, 26. <https://doi.org/10.3390/molecules26061687>.

Escobedo, S., & Lasa, H. (2021). Synthesis and Performance of Photocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Production: Future Perspectives. *Catalysts*. <https://doi.org/10.3390/catal11121505>.

Flores, E. (2024). *Innovadoras Soluciones para el Almacenamiento de Hidrógeno Verde: Hacia una Energía Sostenible - H2news*. H2news. <https://h2news.cl/2024/06/03/innovadoras-soluciones-para-el-almacenamiento-de-hidrogeno-verde-hacia-una-energia-sostenible/>

García, A., & Kikut Cruz, K. (2020). Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos. *Infraestructura Vial*, 22(40), 20-27. <https://dx.doi.org/10.15517/iv.v22i40.42057>

H2 Perú - Asociación Peruana de Hidrógeno. (2021). *¿Cómo se almacena y transporta el hidrógeno? - H2 Perú*. H2 Perú. <https://h2.pe/hidrogeno/como-se-almacena-y-transporta/>

Hernández Fernández, A. (2023). Hidrógeno verde y su almacenamiento energético: Estado del arte.

HIDRÓGENO (H₂) VERDE. (s. f.). Plataforma de Electromovilidad - Ministerio de Energía |. Recuperado 19 de septiembre de 2024, de <https://energia.gob.cl/electromovilidad/hidrogeno-verde/definiciones-generales>

Hidrógeno verde. (s. f.). Generadoras de Chile. <https://generadoras.cl/tipos-energia/hidrogeno-verde>

Hou, H., Zeng, X., & Zhang, X. (2020). Production of hydrogen peroxide through photocatalytic processes: a critical review of recent advances.. *Angewandte Chemie*. <https://doi.org/10.1002/anie.201911609>.

Hydrogen Peroxide Production Using Cyano-Rich Graphitic Carbon Nitride. *Advanced Functional Materials*, 31. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105731>.

Ismael, M. (2021). Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review. *Fuel*, 303, 121207. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.121207>.

Kofuji, Y., Ohkita, S., Shiraishi, Y., Sakamoto, H., Tanaka, S., Ichikawa, S., & Hirai, T. (2016). Graphitic Carbon Nitride Doped with Biphenyl Diimide: Efficient Photocatalyst for Hydrogen Peroxide Production from Water and Molecular Oxygen by Sunlight. *ACS Catalysis*, 6, 7021-7029. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.6B02367>.

Kyriakou, V., Garagounis, I., Vourros, A., Vasileiou, E., & Stoukides, M. (2020). An Electrochemical Haber-Bosch Process. *Joule*, 4, 142-158. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.10.006>.

Lu, Q., Abdelgawad, A., Li, J., & Eid, K. (2022). Non-Metal-Doped Porous Carbon Nitride Nanostructures for Photocatalytic Green Hydrogen Production. *International Journal of Molecular Sciences*, 23. <https://doi.org/10.3390/ijms232315129>.

Lu X.; Xie J.; Chen X.; Li X. (2019). Engineering MPx (M= Fe, Co or Ni) interface electron transfer channels for boosting photocatalytic H₂ evolution over g-C₃N₄/MoS₂ layered heterojunctions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 252, 250-259.

López, J. A. B. (2018). GENERACIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTOELECTROCATÁLISIS CON FOTOÁNODOS DE CIRCONATO DE BARIO DOPADO CON TIERRAS RARAS.

Laboratorio nacional de investigaciones en nanociencias y nanotecnología. (s. f.). *Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)*. [https://linan.ipicyt.edu.mx/Microscopio de Fuerza Atomica.html](https://linan.ipicyt.edu.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atomic.html)

Negro, V., Noussan, M., & Chiamonti, D. (2023). The Potential Role of Ammonia for Hydrogen Storage and Transport: A Critical Review of Challenges and Opportunities. *Energies*. <https://doi.org/10.3390/en16176192>.

Qué es el quitosano. (s. f.). Quitoquímica. Recuperado 1 de octubre de 2024, de <https://www.quitoquimica.cl/que-es-el-quitosano/>

Rahman, A., Jennings, J., Tan, A., & Khan, M. (2022). Molybdenum Disulfide-Based Nanomaterials for Visible-Light-Induced Photocatalysis. *ACS Omega*, 7, 22089 - 22110. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01314>.

Retamal, M. J., Corrales, T. P., Cisternas, M. A., Moraga, N. H., Diaz, D. I., Catalan, R. E., Seifert, B., Huber, P., & Volkmann, U. G. (2016). Surface Morphology of Vapor-Deposited Chitosan: Evidence of Solid-State Dewetting during the Formation of Biopolymer Films. *Biomacromolecules*, 17(3), 1142-1149. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01750>

Shang, F., Qi, M., Tan, C., Tang, Z., & Xu, Y. (2022). Nanoscale Assembly of CdS/BiVO₄ Hybrids for Coupling Selective Fine Chemical Synthesis and Hydrogen Production under Visible Light. *ACS Physical Chemistry Au*, 2(3), 216-224. <https://doi.org/10.1021/acspchemau.1c00053>

TresCantos. (2023). *Almacenamiento de hidrógeno*. ARIEMA. <https://www.ariema.com/almacenamiento-de-h2>

Wang, L., Fan, H., & Bai, F. (2020). Porphyrin-based photocatalysts for hydrogen production. *MRS Bulletin*, 45, 49-56. <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.294>.

Wang, Q., & Domen, K. (2020). Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: Mechanisms, challenges, and design strategies. *Chemical Reviews*, 120(16), 919–985. doi:10.1021/acs.chemrev.0c00107.

Wang, Y., & Meyer, T. (2019). A Route to Renewable Energy Triggered by the Haber-Bosch Process. *Chem*. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2019.02.021>.

Yan, Z., Du, L., & Phillips, D. L. (2017). Multilayer core-shell MoS₂/CdS nanorods with very high photocatalytic activity for hydrogen production under visible-light excitation and investigation of the photocatalytic mechanism by femtosecond transient absorption spectroscopy. *RSC advances*, 7(88), 55993-55999. <https://doi.org/10.1039/c7ra12118k>

Yuan, Y.-J., Shen, Z., Wu, S., Su, Y., Pei, L., Jia, Z., Ding, M., Bai, W., Chen, Y., Yu, Z.-T., & Zou, Z. (2019). Liquid exfoliation of g-C₃N₄ nanosheets to construct 2D-2D MoS₂/g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ production activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 246, 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.043>

Zhang, Q., Uchaker, E., Candelaria, S. L., & Cao, G. (2017). Nanomaterials for energy conversion and storage. *Nano Energy*, 41, 386–417. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.021>

Zhang, Y., Liu, J., Wu, G., & Chen, W. (2012). Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production. *Nanoscale*, 4(17), 5300. <https://doi.org/10.1039/c2nr30948c>

Zhao, W., Chen, Z., Yang, X., Qian, X., Liu, C., Zhou, D., Sun, T., Zhang, M., Wei, G., Dissanayake, P., & Ok, Y. (2020). Recent advances in photocatalytic hydrogen evolution with high-performance catalysts without precious metals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110040>.

Zhao, Z., Zhang, L., & Wang, X. (2020). Enhancing the photocatalytic hydrogen production performance of MoS₂ by CdS coupling: Insights from the heterostructure construction. *Chemical Physics Letters*, 749, 137305. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137305>

Anexos

Anexo 1: Figuras.

Figuras 1: Producción de hidrógeno verde a través de la electrólisis del agua. (2024)

Fuente: <https://www.induambiente.com/informe-tecnico/calderas/claves-del-hidrogeno-verde>

Figura 2: Esquema de producción de hidrógeno verde mediante electrólisis. (s.f.).

Fuente: Departamento de Energía de EE.UU. y Wood Mackenzie.

Figura 3: Energía contenida en distintos combustibles. (2021). Fuente:

<https://generadoras.cl/tipos-energia/hidrogeno-verde>

Figura 4: Tipos de almacenamiento para el hidrógeno. (s.f.). Fuente:

<https://h2.pe/hidrogeno/como-se-almacena-y-transporta/>

Figura 5: Esquema de un AFM, (2014). Fuente:

https://www.researchgate.net/publication/271133769_Microscopia_de_Fuerzas_Atomicas/figures?lo=1

Figura 16: Proceso de fotocatalisis para la formación de hidrógeno a partir de MoS₂, QDs de quitosano y g-C₃N₄, 2024. Elaboración propia.

Figura 7: Diseño de investigación, 2024. Elaboración propia.

Figura 8: Espectros de absorción infrarroja obtenidos para las muestras sintetizadas, (2024). Fuente: Síntesis de nanopartículas de g-C3N4, BiVO4 y CQDs para producción de amoníaco Verde.

Figura 9: Caracterización mediante Atomic Force Microscopy (AFM), se encuentra en presencia de CQDs sobre sustrato de silicio a escala de 1µm, (2024). Fuente: Incorporación de proteínas y puntos cuánticos de carbono (CQDs) a bicapas fosfolipídicas soportadas (SLB's) para la Mejora de la Estabilidad y Funcionalidad.

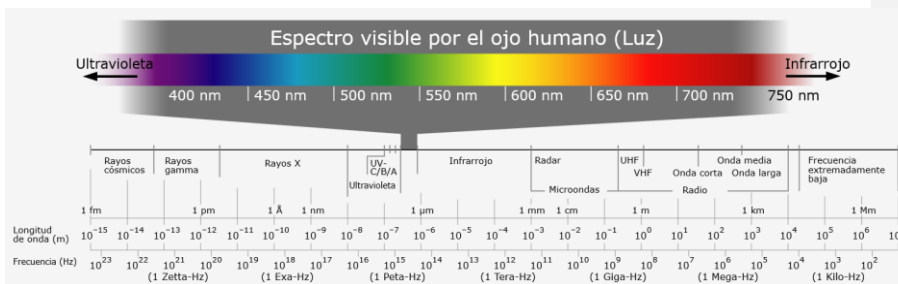
Figura 10: Caracterización de MoS2 mediante Atomic Force Microscopy (AFM), (2024). Fuente: Laboratorio de Superficies de la PUC-CHILE.

Comentado [MC1]: Laboratorio de Superficies de la PUC-CHILE

Figura 11: Proceso de fotocatalisis para la formación de hidrógeno a partir de MoS2, QDts de quitosano y g-C3N4, (2024). Elaboración propia.

Figura 12: Diseño de investigación, (2024). Elaboración propia.

Anexo 2: Espectro de luz visible, (2007). Fuente: De Horst Frank, Jailbird - Esta imagen ha sido extraída del archivo, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1793461>



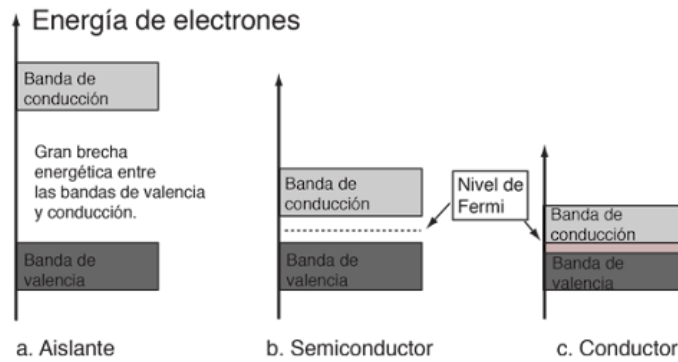
Anexo 3: Reactor de síntesis hidrotermal revestido de PTFE, (s.f.). Fuente: <https://es.laborxing.com/en-nosotros/productos/Volumen-del-reactor-de-síntesis-hidrotermal-25-ml>



Anexo 4: Sonicador, Laboratorio de Especialidades - Universidad de Valparaíso.
Elaboración propia.



Anexo 5: Teoría de Bandas en Sólidos, (s.f.). Fuente: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/band.html>



Anexo 6: Agitador magnético, Laboratorio de Especialidades - Universidad de Valparaíso. Elaboración propia.



Anexo 7: Hornos, Laboratorio de Especialidades - Universidad de Valparaíso.
Elaboración propia.



Anexo 8: Espectrómetro FTIR, Laboratorio de Especialidades - Universidad de Valparaíso. Elaboración propia.





Anexo 9: a) Prensa hidráulica b) Pellet de MoS₂ - Universidad de Valparaíso.
Elaboración propia

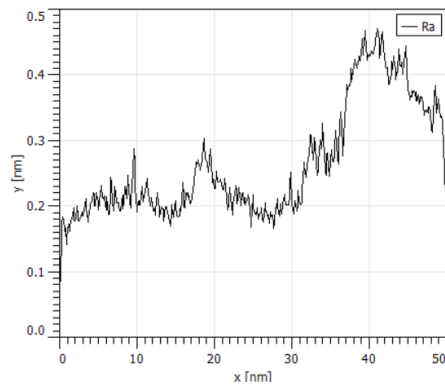


(a)

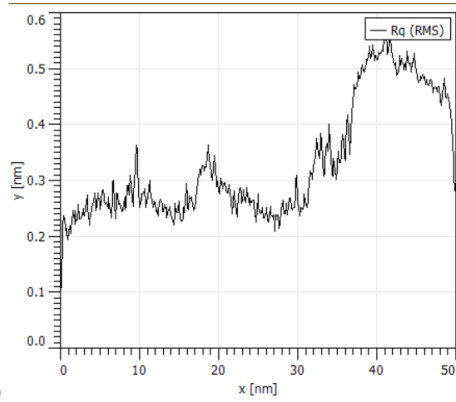


(b)

Anexo 10: a) Rugosidad promedio de CQDs de quitosano. b) Rugosidad cuadrática media de CQDs de quitosano. Fuente: Elaboración propia. c) Resumen de análisis de gramos de CQDs de quitosano.



(a)

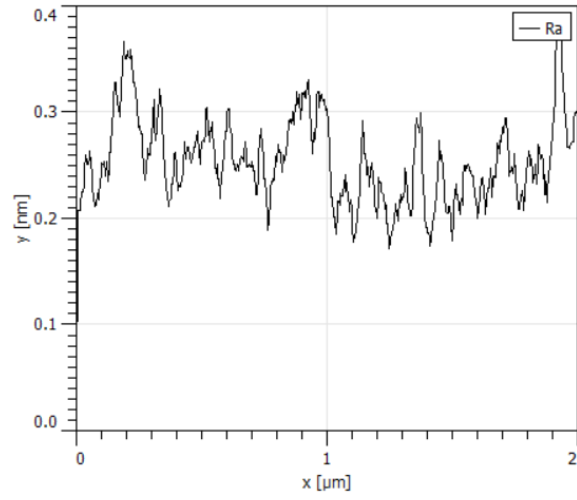


(b)

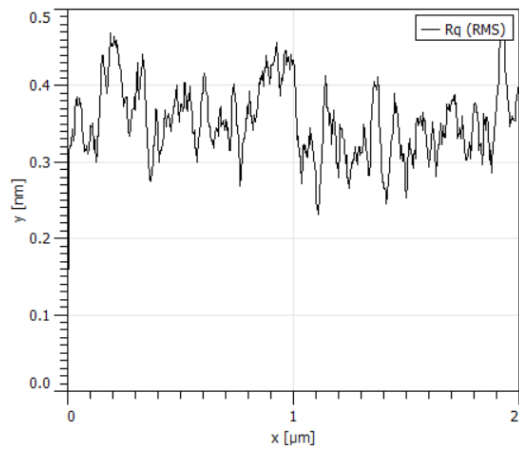
| Grain Summary | |
|----------------------------------|-------------------------|
| Number of grains: | 1165 |
| Density: | 0.4660 nm ⁻² |
| Total projected area (abs.): | 1281 nm ² |
| Total projected area (rel.): | 51.249 % |
| Mean grain area: | 1.100 nm ² |
| Mean grain size: | 390.6 μm |
| Total grain volume (zero): | 1837 nm ³ |
| Total grain volume (minimum): | 388.9 nm ³ |
| Total grain volume (Laplace): | 476.2 nm ³ |
| Total projected boundary length: | 4.690 μm |

(c)

Anexo 11: a) Rugosidad promedio de MoS₂. b) Rugosidad cuadrática media de MoS₂.
Fuente: Elaboración propia.



(a)



(b)