

## Heterouniones y materiales bidimensionales para degradación de contaminantes, producción de hidrógeno y obtención de combustibles solares



Jose Luis Ortiz Quiñonez  
 Área de Catálisis, Departamento de Química,  
 Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

## Resumen

Las heterouniones son materiales conformados generalmente por dos materiales semiconductores en estrecho contacto, o por una nanoestructura metálica en contacto con un semiconductor. Por otra parte, los materiales bidimensionales (2D) tienen forma de láminas cuyos espesores son extremadamente pequeños. Muchos materiales 2D se caracterizan por tener una alta conductividad eléctrica, alta área superficial, y la posibilidad de funcionalizar su superficie para mejorar su desempeño en diversas aplicaciones. En este artículo se presentan algunas de las principales características, propiedades y aplicaciones de las heterouniones y materiales 2D. Se enfatiza en las ventajas de estos materiales para la producción de hidrógeno, fotodegradación de contaminantes persistentes y la obtención de moléculas pequeñas por fotoreducción de  $\text{CO}_2$  en presencia de luz solar.

**Palabras claves:** Heterouniones, materiales bidimensionales, separación de carga, fotodegradación de contaminantes.

## Abstract

Heterojunctions typically consist of two semiconductor materials in close contact or one metallic nanostructure in contact with a semiconductor. On the other hand, two-dimensional (2D) materials manifest as sheets with remarkably low thicknesses. Many 2D materials have high electrical conductivity and surface area, along with the potential for functionalization to enhance performance across various applications. This paper elucidates key features, properties, and applications of both heterojunctions and 2D materials. Specifically, it underscores the advantages of these materials in hydrogen production,

photodegradation of persistent pollutants, and the generation of small molecules through  $\text{CO}_2$  photoreduction in the presence of solar irradiation.

**Keywords:** heterojunctions, two-dimensional materials, charge separation, photodegradation of pollutants.

*Email:* [joseluis.nanoscience@xanum.uam.mx](mailto:joseluis.nanoscience@xanum.uam.mx)

## 1. Introducción

El incremento de la población humana ha generado una creciente demanda de bienes y servicios como medicamentos, productos para el cuidado personal, consumo de energía eléctrica, entre otros. La fabricación de dichos bienes de consumo trae como consecuencia el aumento de contaminantes en muestras de agua tales como colorantes provenientes de la industria textil, medicamentos (incluyendo antibióticos) expirados, tensoactivos presentes en productos de cuidados personal, pesticidas organofosforados y organofosfatados usados en agricultura como plaguicidas, etc. Parte de estos productos terminan en aguas residuales o suelos, lo cual es un enorme problema de tipo ambiental.

Otro problema de la humanidad es el creciente consumo de energía proveniente de combustibles fósiles. Este consumo de energía trae como consecuencia el aumento de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, el cual es un gas que contribuye al calentamiento global por medio del efecto invernadero. Para disminuir el  $\text{CO}_2$  en la atmósfera se ha realizado una enorme cantidad de investigaciones para intentar convertir el  $\text{CO}_2$  en moléculas orgánicas pequeñas como metanol, etanol, metano, monóxido de carbono o hidrocarburos alifáticos de cadena corta.

Desafortunadamente, los rendimientos de conversión del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en moléculas de valor agregado es muy bajo. Para sustituir parcialmente los hidrocarburos como fuente de energía, actualmente se está realizando investigación para tratar de obtener combustibles a partir de la biomasa (por ejemplo, madera, aserrín, hojas y ramas de plantas, árboles y arbustos).

La mayoría de los procesos anteriormente expuestos requieren usar unos materiales denominados catalizadores. Por ejemplo, algunos catalizadores promueven la transformación parcial de la biomasa en moléculas útiles para la sociedad, a menores temperaturas y presiones que en ausencia de un catalizador. Cuando estos materiales tienen al menos una de las tres dimensiones menor a  $1 \times 10^{-7}$  metros (o 100 nanómetros) se denominan nanocatalizadores, los cuales son atractivos por varios factores: (i) tienen alta área superficial, (ii) poseen alta energía de superficie y (iii) un gran número de sitios activos. Estos nanocatalizadores se pueden utilizar para diferentes procesos incluyendo, producción de hidrógeno, fotodegradación de contaminantes (Yang, 2022), fotoreducción de  $\text{CO}_2$  (Di, 2023), hidrogenólisis selectiva de lignina presente en la biomasa (Yan, 2022), y otros procesos asistidos por luz solar. El hidrógeno es una fuente alternativa de energía limpia y renovable, y considerada la energía del futuro. El hidrógeno se usa como la principal materia prima en procesos tan importantes como la producción de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), el cual posteriormente se usa en la producción de fertilizantes.

Las heterouniones y los materiales bidimensionales sirven como nanocatalizadores para la producción de hidrógeno, fotodegradación de contaminantes, producción

de moléculas orgánicas (que a su vez sirven como precursores para la síntesis de moléculas de mayor peso molecular), y otros procesos. Por lo tanto, es muy importante realizar la síntesis, caracterización estructural y espectroscópica y evaluación de las heterouniones y materiales bidimensionales que presenten una alta eficiencia en los procesos ya mencionados. A continuación se presentan las principales características de este tipo de materiales.

## 2. Heterouniones

La heterouniones se forman al poner en contacto estrecho dos materiales que pueden ser un semiconductor y un metal (Figura 1a) o dos semiconductores (Figura 1b). Dentro de las heterouniones metal-semiconductor es común usar como metales nanopartículas de oro, plata y aluminio debido al incremento en la capacidad de absorción de luz causado por el fenómeno de resonancia plasmónica. También es común usar como metal nanoestructuras de cobre y níquel debido a su alta actividad catalítica, abundancia de estos elementos en la corteza terrestre y menor costo que los metales preciosos. Los semiconductores son materiales que no conducen la corriente eléctrica, pero pueden llegar a ser parcialmente conductores al ser expuesto a la luz de cierta longitud de onda, o mediante la aplicación de una diferencia de potencial. Los semiconductores poseen una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC), denotadas por líneas horizontales de color azul en la Figura 1. En oscuridad, la BV está llena de electrones y en la BC no hay electrones. Una vez que el semiconductor es expuesto a la luz, algunos electrones ( $e^-$ ) pasan de la BV a la BC del semiconductor dejando unos huecos ( $h^+$ ) en la BV. Estas especies fotogeneradas se denominan par electrón-hueco. Mien-

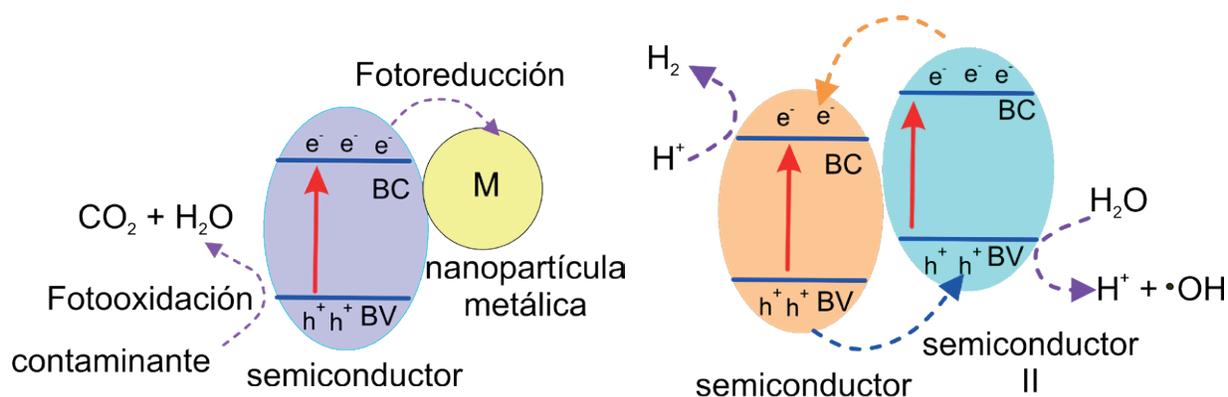


Figura 1. Diferentes tipos de heterouniones que muestran diferentes procesos de fotooxidación en la banda de valencia (BV) y procesos de fotoreducción en la banda de conducción (BC) o en la superficie de nanopartículas metálicas. (a) Heterounión formada por un semiconductor y un metal. En la banda de valencia se exhibe la fotodegradación de un contaminante. (b) Heterounión formada por dos semiconductores (SC). La flecha de color azul representa la migración de huecos ( $h^+$ ) desde la BV del semiconductor I a la BV del semiconductor II. La flecha de color naranja representa la migración de fotoelectrones de la BC del semiconductor II hacia la BC del semiconductor I. Las flechas verticales de color rojo indican el paso de un electrón desde la BV hasta la BC del semiconductor al ser expuestos a la luz del sol, o una fuente de luz de longitud de onda apropiada.

tras los electrones en la BC se denominan fotoelectrones y se utilizan para realizar procesos de reducción de iones y moléculas (por ejemplo, iones hidronio para producir hidrógeno), los huecos en la BV se utilizan para la oxidación de moléculas.

Las heterouniones son importantes porque ayudan a separar espacialmente el par electrón-hueco, lo cual retarda la recombinación del par, y así mejora la eficiencia de los procesos de oxidación y reducción. Como se muestra en la Figura 1b, los huecos se acumulan en la banda de valencia del semiconductor II y los fotoelectrones se acumulan en la banda de conducción del semiconductor I. Por ejemplo, cuando nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) se ponen en contacto, se forma una heterounión que ayuda a la separación del par electrón-hueco. Dentro de las aplicaciones de las heterouniones se encuentra la producción de hidrógeno,

generación de combustibles solares y la fotodegradación de contaminantes recalcitrantes presentes en agua mediante la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Los combustibles solares son compuestos como metano, etano, metanol, etanol, etc, que se obtienen usando la luz que proviene del sol por medio de la fotoreducción de  $\text{CO}_2$  en presencia de un catalizador.

Un tipo de heterouniones interesantes son las formadas por dos semiconductores que forman una configuración del tipo “esquema Z”. En dicho esquema los electrones realizan un movimiento cuya trayectoria tiene la forma de la letra Z (como ocurre al unir las dos flechas de color roja y la flecha de color morado en la Figura 2a). De esta forma los electrones se acumulan en la BC del semiconductor II y los huecos ( $h^+$ ) en la BV del semiconductor I, donde se pueden llevar a cabo los respectivos procesos catalíticos de reducción y oxidación.

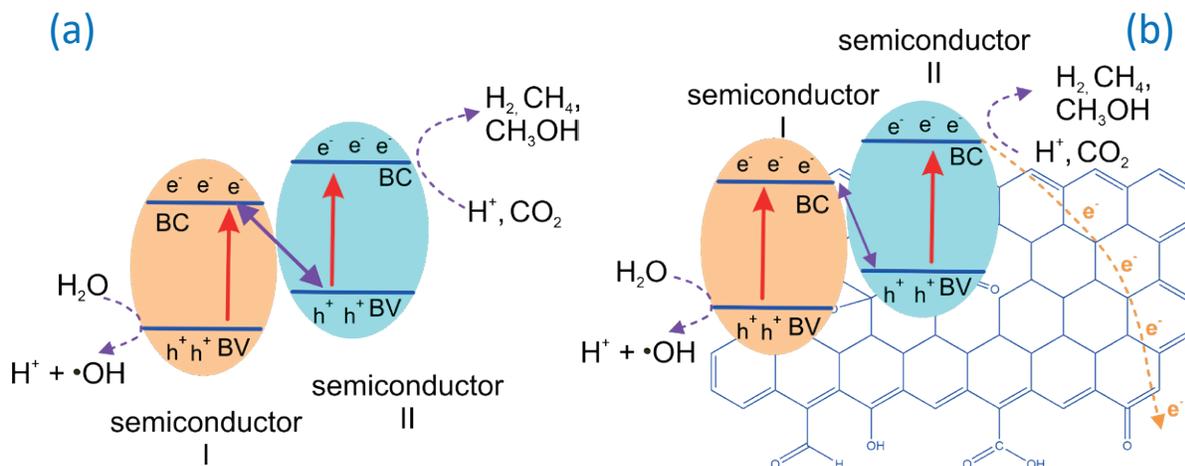


Figura 2. (a) Heterounión formando una configuración de esquema Z. (b) Heterounión formando un esquema Z crecido sobre un material bidimensional (óxido de grafeno).

Una estrategia interesante para mejorar el desempeño de las heterouniones consiste en sintetizarlas en materiales conductores bidimensionales como óxido de grafeno reducido (Figura 2b). Los fotoelectrones en las bandas de conducción de los semiconductores pueden migrar hacia el material bidimensional y alejarse de la heterounión, como se indica con la flecha de color naranja en la Figura 2b. Los fotoelectrones que se mueven en el material bidimensional pueden participar en reacciones de reducción de moléculas y/o iones adsorbidos en el material 2D. Los iones y moléculas son adsorbidos en el material 2D principalmente por los grupos funcionales aldehído, cetona, fenol, alcohol y ácido carboxílico/carboxilato presentes en dicho material. Para incrementar la adsorción de iones y moléculas contaminantes, se puede funcionalizar la superficie del material 2D con grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) u otros grupos funcionales (Ortiz, 2023).

### 3. Materiales bidimensionales (2D)

Los materiales 2D son nanoláminas que

tienen un espesor de apenas unos cuantos nanómetros o menos de un nanómetro. Estos materiales son atractivos porque poseen área superficial grande, tienen la posibilidad de ser funcionalizados, algunos de ellos presentan una alta conductividad eléctrica, flexibilidad, propiedades mecánicas atractivas y alta transmitancia de la luz visible debido a su diminuto espesor. Algunos ejemplos de materiales 2D se describen a continuación.

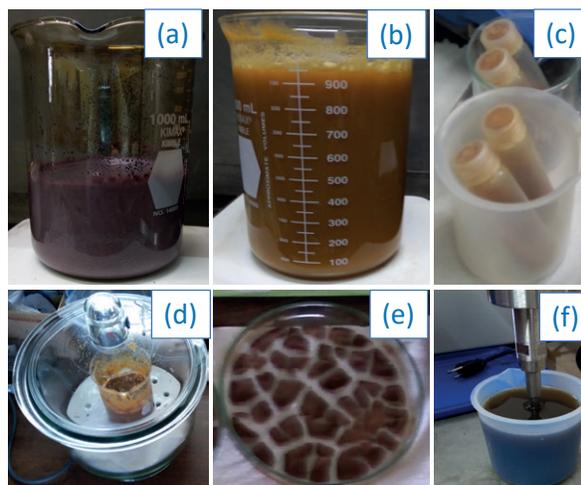
**3.1 Nitruro de carbono grafítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ):** este material es un semiconductor que posee una alta estabilidad fisicoquímica. Dentro de las principales aplicaciones del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  están la fotodegradación de contaminantes recalcitrantes, fotoreducción de  $\text{CO}_2$ , ruptura de moléculas de agua para generar hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y destrucción de bacterias (Ong, 2016). El  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  es un material atractivo como fotocatalizador debido a la posición de las bandas de valencia y de conducción respecto al electrodo estándar de hidrógeno (NHE por sus siglas en inglés). Para mejorar su desempeño en diversas apli-

caciones frecuentemente se incorporan otros elementos dentro de su estructura (dopaje atómico).

**3.2 Grafeno:** este material 2D se obtiene por (i) exfoliación de grafito en láminas asistidas por ultrasonido y un disolvente orgánico; (ii) por depósito de vapor químico (CVD por sus siglas en inglés), por exfoliación de grafito en un molino de bolas en presencia de un disolvente y un agente de intercalación, etc. Las láminas de grafeno están conformadas por anillos aromáticos y presentan alta conductividad eléctrica ( $1.46 \pm 0.82 \cdot 10^6$  S/m), alta resistencia mecánica y estabilidad química (Lim, 2021). Estos materiales frecuentemente se sintetizan en presencia de otros materiales y de esta forma se obtiene un tipo de material llamado nanocomposito. Un gran número de publicaciones han demostrado que la presencia de materiales 2D mejora diferentes procesos de fotocatalisis debido a una mejor separación del par electrón-hueco (Ong, 2016). Este par generado cuando se hace incidir luz sobre los materiales semiconductores viaja a través del material conductor, y de esta forma retarda la recombinación.

**3.3 Óxido de grafeno reducido:** el óxido de grafeno es un material semiconductor que se puede obtener por oxidación del grafito. El grafito es un material de color negro constituido por átomos de carbono y se encuentra en productos de uso cotidiano como baterías o lápices. La oxidación del grafito se puede realizar con una mezcla de ácidos inorgánicos (por ejemplo, ácido sulfúrico y ácido fosfórico) y un agente oxidante (por ejemplo, permanganato de potasio,  $\text{KMnO}_4$ ) y calentándola la mezcla a  $60^\circ\text{C}$  (Marcano, 2010). Los grupos funcionales (alcohol, fenol, cetona, car-

boxilato, aldehído, epóxido, etc.) presentes en la superficie del óxido de grafeno sirven como centros de nucleación para el crecimiento de nanoestructuras, y así evitar su aglomeración. Para incrementar las aplicaciones del óxido de grafeno (por ejemplo, adsorción de sustancias), varios investigadores han incorporado átomos de nitrógeno en la estructura de grafeno (Yanilmaz, 2017). En la Figura 3 se muestra fotografías de las diferentes etapas que se realizan durante la síntesis y exfoliación del óxido de grafeno.



*Figura 3. Ejemplo de un procedimiento para la síntesis del óxido de grafeno. (a) Mezcla de ácidos sulfúrico y fosfórico con permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) y grafito. (b) Mezcla después de 24 horas de reacción a  $60^\circ\text{C}$ , y posteriormente agregarle 400 mililitros de agua fría y 10 mililitros de peróxido de hidrógeno. (c) Separación y lavado con agua desionizada del sólido (óxido de grafeno) por centrifugación en tubos resistentes a ácidos fuertes. (d) Óxido de grafeno dentro de un desecador conectado a una bomba de vacío para secar el sólido. (e) Secado final del óxido de grafeno al aire libre usando una caja Petri. (f) Exfoliación del óxido de grafeno en un disolvente asistido por ultrasonido.*

**3.4 MXenos:** los MXenos son materiales 2D que se caracteriza por tener una alta conductividad eléctrica, superficie hidrofílica debido a los grupos OH, flexibilidad y estabilidad química (Gogotsi, 2019). Los MXenos son carburos o carbonitruros de metales de transición cuya fórmula química es  $M_{n+1}X_nT_x$ , donde M es uno de los siguientes metales de transición (Ti, V, Cr, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Mo, W, Mn), X representa carbono (C) o nitrógeno (N), y  $T_x$  indica los grupos terminales en la superficie (–OH, =O, –F, –Cl). El MXeno probablemente más estudiado es el  $Ti_3C_2T_x$ . Los MXenos se obtienen por medio de un ataque químico selectivo de unos materiales llamados fases MAX, donde M representa metales de transición ya mencionados, A es un elemento del grupo 13 o 14 de la Tabla Periódica (típicamente el elemento aluminio), y X representa un átomo de carbono o nitrógeno. Algunos ejemplos de fases MAX son  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$  y  $Ta_4AlC_3$ . Con el ataque químico se remueve selectivamente el elemento A de la fase MAX, es decir el aluminio. El ataque químico selectivo generalmente consiste en mezclar la fase MAX con ácido fluorhídrico (HF), una mezcla de HF con ácido clorhídrico (HCl), o una mezcla de ácido clorhídrico con fluoruro de litio (LiF). La razón por la que hay que usar especies que contengan el anión fluoruro (F<sup>-</sup>) es porque este halógeno forma  $AlF_3$ , el cual termodinámicamente es muy estable y por lo tanto favorece la remoción del aluminio de la fase MAX.

**3.5 Disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ):** este material se caracteriza por tener una alta movilidad de portadores, alta área superficial y excelentes propiedades catalíticas. El disulfuro de molibdeno se caracteriza por tener alta afinidad para adsorber varios materiales afines al azufre (Gala-

pakrishnan, 2014). El  $MoS_2$  tiene un *bandgap* (i.e. la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción) indirecto de 1.2 eV. Cuando se tienen monocapas de  $MoS_2$ , el *bandgap* indirecto reportado es de 1.9 eV.

Estos cinco materiales bidimensionales descritos son promisorios para la fabricación de heterouniones y nanocompositos. Debido a la alta conductividad eléctrica de los materiales 2D, se facilita la separación del par electrón-hueco generados en los procesos fotocatalíticos, y de esta manera se mejora la eficiencia de los procesos.

#### **4. Caracterización espectroscópica de heterouniones y materiales bidimensionales**

Las heterouniones y los materiales bidimensionales normalmente se caracterizan por diferentes técnicas tales como difracción de rayos X en polvos, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y resonancia magnética nuclear de sólidos. Para estimar su área superficial de estos materiales, frecuentemente se realizan isotermas de adsorción de  $N_2$ . Para la detección de radicales hidroxilo generados durante los procesos fotocatalíticos en las heterouniones, normalmente se usa mediciones de fotoluminiscencia con la participación de moléculas fluorescentes como la cumarina. Tres técnicas espectroscópicas adicionales que se usan con mucha frecuencia en la caracterización de heterouniones y materiales 2D se presentan a continuación.

**4.1 Espectroscopía de dispersión Raman y de absorción en el infrarrojo.** La espectroscopía de dispersión Raman es una técnica de caracterización estructural de materiales que aprovecha el fenómeno de vibración

de los átomos en las moléculas y los sólidos. En esta técnica se usa una fuente láser con luz UV, Visible o infrarroja y normalmente un detector del tipo cámara CCD. Al realizar la medición de las muestras se obtiene un espectro en el cual aparecen unas bandas que dan información sobre los enlaces químicos presentes en materiales sólido y líquidos. La espectroscopía de absorción infrarrojo es una técnica de caracterización que complementa la espectroscopía de dispersión Raman. Las dos técnicas permiten confirmar la presencia de grupos funcionales o tipos de enlaces presentes en las heterouniones o materiales 2D. En los últimos años se han incrementado el uso de espectroscopía infrarrojo *in operando* que consiste en medir directamente la presencia de grupos funcionales mientras ocurre la reacción de fotocatalisis en un reactor.

**4.2 Espectroscopía de fotoelectrones (X ray photoelectron spectroscopy, XPS).** La espectroscopía de fotoelectrones (XPS) es una técnica de caracterización que proporciona información sobre aproximadamente 10 nanómetros de la superficie de los materiales. XPS permite hacer un análisis semicuantitativo de la composición química de la superficie de los materiales. Mediante la deconvolución del espectro XPS es posible conocer los estados de oxidación de los cationes y la presencia de grupos funcionales en las heterouniones y en los materiales 2D. XPS también proporciona información sobre la presencia de vacancias de oxígeno o presencia de impurezas. Por lo tanto, esta técnica permite conocer los cambios que ocurren en la superficie de los materiales durante los procesos fotocatalíticos.

Debido a la buena separación de portadores de carga (electrones y huecos) fotogenerados que ocurre en las heterouniones

y los materiales bidimensionales conductores, estos dos tipos de materiales tienen alto potencial de ser estudiados usados en aplicaciones en los próximos años. Sin embargo, se deben utilizar elementos de bajo costo, abundantes en la corteza terrestre y que exhiban las propiedades requeridas en cada aplicación. Para mejorar su desempeño es necesario realizar una caracterización extensa por diferentes técnicas espectroscópicas.

### Conclusión

Las heterouniones y los materiales bidimensionales son materiales promisorios en aplicaciones como producción de hidrógeno, fotodegradación de contaminantes, fotoreducción de CO<sub>2</sub> debido a una mejor separación y transporte de carga, alta área superficial y la posibilidad de ser funcionalizados.

### Bibliografía

- Di, J., Hao, G., Liu, G., Zhou, J., Jiang, W., Liu, Z., Defective materials for CO<sub>2</sub> photoreduction: From C1 to C2+ products, *Coord. Chem. Rev.*, 482, p. 215057, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215057>.
- Gogotsi, Y., Anasori, B. The rise of MXenes, *ACS Nano*. 13, pp. 8491–8494, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06394>.
- Gopalakrishnan, D., Damien, D., Shaijumon, M.M. MoS<sub>2</sub> Quantum Dot-Interspersed Exfoliated MoS<sub>2</sub> Nanosheets, *ACS Nano*. 8[5], pp. 5297–5303, 2014.
- Lim, S., Park, H., Yamamoto, G., Lee, C., Suk, J.W. Measurements of the electrical conductivity of monolayer graphene flakes using conductive atomic force microscopy, *Nanomaterials*. 11, p. 2575, 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11102575>.

- Marcano, D.C., Kosynkin, D. V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*. 4, pp. 4806–4814, 2010. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
- Ong, W.J., Tan, L.L., Ng, Y.H., Yong, S.T., Chai, S.P. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?, *Chem. Rev.* 116[12], pp. 7159–7329, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>.
- Ortiz-Quiñonez, J. L., Cancino-Gordillo, F.E. Pal, U., Removal of Cr(III) ions from water using magnetically separable graphene-oxide-decorated nickel ferrite nanoparticles, *ACS Appl. Nano Mater.* 6[19], pp. 18491–18507, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c03618>.
- Yan, B., Ding, W., Lin, X., Cai, Q., Zhang, S. Selective hydrogenolysis of lignin for phenolic monomers with a focus on  $\beta$ -O-4 cleavage and C=O hydrodeoxygenation, *Fuel*. 320, p. 123732, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.123732>.
- Yang, P., Zhang, J., Chen, C. Guo, X., Zhang, J., Zhang, X., Wu, Z. CdTe quantum dot/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanosheet photocatalysts with a giant built-in electric field for enhanced removal of persistent organic pollutants, *ACS Appl. Nano Mater.* 5, pp.5128–5139, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00155>.
- Yanilmaz, A., Tomak, A., Akbali, B., Bacaksiz, C. Ozceri, E., Ari, O., Senger, R.T. Selamet, Y., Zareie, H.M. Nitrogen doping for facile and effective modification of graphene surfaces, *RSC Adv.* 7, pp. 28383–28392, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7ra03046k>.