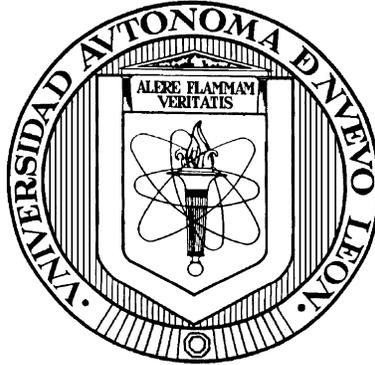


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**DESARROLLO DE MATERIALES CON ESTRUCTURA DE TIPO TÚNELES  
RECTANGULARES, PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES  
ALTERNOS.**

**Por**

**M.C. LUIS FELIPE GARAY RODRÍGUEZ**

**Como requisito parcial para obtener el grado de  
DOCTOR EN INGENIERÍA con orientación en  
Ingeniería Ambiental**

**Agosto de 2019**

DESARROLLO DE MATERIALES CON ESTRUCTURA DE TIPO TÚNELES  
RECTANGULARES, PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES ALTERNOS

Aprobación de la tesis:

---

Dra. Leticia Myriam Torres Guerra  
Asesora de tesis

---

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez  
Co-asesor de tesis

---

Dra. Lorena L. Garza Tovar  
Evaluador Externo

---

Dr. Isaías Juárez Ramírez  
Evaluador

---

Dr. Daniel Sánchez Martínez  
Evaluador

---

Dr. César Antonio Juárez Alvarado  
Subdirector de Estudios de Posgrado

DESARROLLO DE MATERIALES CON ESTRUCTURA DE TIPO TÚNELES  
RECTANGULARES, PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES ALTERNOS

Este trabajo (80 %) fue realizado en los laboratorios del departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil, en la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección de la Dra. Leticia Myriam Torres Guerra y la co-asesoría del Dr. Edgar Moctezuma Velázquez.

Parte de este trabajo (Reacciones en fase gaseosa, 10 %) se realizaron en el laboratorio de “Energy Storage and Energy Harvesting” del Instituto de Investigación en Energía de Cataluña, bajo la dirección del Dr. Joan Ramón Morante y del Dr. Sebastián Murcia López.

El 10 % restante (Síntesis de BLTO por “flux” y reacciones de CO<sub>2</sub> del Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, se realizaron en el laboratorio de Fotocatálisis de la “Graduate School of Human and Environmental Studies”, en la Universidad de Kyoto, bajo la dirección del Dr. Hisao Yoshida.

---

Dra. Leticia Myriam Torres Guerra

Asesora de tesis

---

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez

Co-asesor de tesis

## **Resumen**

Luis Felipe Garay Rodríguez

Fecha de graduación: 12 de agosto de 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del estudio: Desarrollo de materiales con estructura de tipo túneles rectangulares, para la producción de combustibles alternos.

Número de páginas: 261  
Candidato para obtener el grado de Doctor en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental

### **Resumen**

Como resultado de los diferentes problemas medioambientales debidos al incremento de gases tóxicos en la atmósfera por el uso de combustibles fósiles a lo largo de los años, diferentes alternativas se han desarrollado buscando mitigar las consecuencias de esto en el cambio climático, además de la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovables que permitan satisfacer las mismas necesidades sin provocar daños al ambiente. Dentro de las diferentes técnicas desarrolladas, una de las más prometedoras en la actualidad es la fotocatalisis heterogénea, la cual, dentro de las múltiples ventajas que presenta, es la posible utilización de la radiación solar para poder ser llevada a cabo minimizando con esto los costos energéticos.

Dentro de las diferentes aplicaciones para las que puede ser empleada esta tecnología, en este trabajo de investigación se hace énfasis en su uso para la conversión fotocatalítica de

H<sub>2</sub>O y la foto-reducción de CO<sub>2</sub>, buscando obtener combustibles de base solar con un bajo o nulo contenido de carbono, respectivamente. Esta ideología surge tomando en cuenta que el hidrógeno obtenido de la conversión del agua puede ser utilizado como un vector energético, gracias a su alto poder calórico, comparado con el resto de los combustibles; aunado a que su combustión no genera gases de efecto invernadero y, además, que los productos obtenidos de la foto-reducción de CO<sub>2</sub> se ha observado que pueden ser empleados en celdas de combustible (CH<sub>3</sub>OH) o de igual manera, usarse como precursores en la síntesis de otros compuestos empleados en procesos industriales (HCHO).

Para este propósito se sintetizaron fotocatalizadores con estructura de tipo túneles rectangulares de metales alcalinos, como Na y K y alcalinotérreos como Ba, por el método cerámico tradicional, sol gel y sales fundidas, reportados previamente como buenos candidatos para este tipo de reacciones; sobre todo por su morfología unidimensional.

También se realizaron modificaciones en el método sol gel, tales como el ajuste de pH, durante la formación del sol, así como su tratamiento con ultrasonido y microondas, buscando obtener diferencias entre las partículas obtenidas que favorezcan los procesos reductivos.

Los titanatos estudiados fueron también impregnados con óxidos metálicos MO (M = Cu, Ni, Fe, Co, Ag), con la intención de modificar sus propiedades ópticas y texturales, así como también de formar hetero-estructuras que favorezcan la movilidad electrónica en la superficie, incrementando así la actividad fotocatalítica de los materiales puros para la producción de hidrógeno y reducción de CO<sub>2</sub>; así como también provocar cambios en la selectividad hacia la formación de los diferentes productos.

Todos los materiales fueron adecuadamente caracterizados por técnicas como difracción de rayos X, microscopía, espectroscopia de reflectancia difusa y fotoluminiscencia, entre otros, y evaluados para las reacciones fotocatalíticas, empleando radiación UV y visible, dependiendo del caso estudiado.

Dentro de los resultados más sobresalientes obtenidos, se encontró que el uso de CuO como co-catalizador, depositado en la superficie de los titanatos con estructura tipo túnel favoreció la transferencia de las cargas foto-generadas, produciendo los máximos rendimientos en la producción de H<sub>2</sub> comparado cuando el titanato se evaluó sin presencia

de co-catalizador. Por ejemplo, en el caso del  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  la producción de hidrógeno se incrementó 3.5 veces ( $120$  vs  $416 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ), mientras que para el  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  9.6 ( $25$  vs  $240 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ).

También se observó que algunas modificaciones micro-estructurales generadas como resultado de asistir el método sol gel favorecieron los procesos de absorción de la radiación y de la adsorción de especies reaccionantes, incrementando la producción de hidrógeno. Por ejemplo, como resultado de la síntesis del  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  asistida con ultrasonido se lograron formar barras más largas, comparadas con las obtenidas por una síntesis sol-gel convencional, incrementando de 8 a 10 milimoles por gramo la producción de hidrógeno.

Para el caso del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , esta es la primera vez que este material se reporta para pruebas de producción de hidrógeno en fase gaseosa en un reactor de flujo continuo, obteniendo producciones competitivas cuando se depositan óxidos de Ni y Pt en la superficie. Además, se hizo un estudio de cómo afecta el orden en el depósito de ambos óxidos metálicos en la superficie del catalizador, determinando que el depósito de Pt antes que Ni propicia una superficie más reactiva, comparada con el orden inverso de depósito.

Como resultado del proceso de foto-reducción de  $\text{CO}_2$  se obtuvieron diferentes compuestos orgánicos, tales como CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , y HCHO, siendo sus rendimientos y selectividades dependientes del catalizador y co-catalizador empleados en el proceso. Catalizadores como el  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sólo lograron producir formaldehído ( $95$  y  $50 \mu\text{molg}^{-1}$ , respectivamente), detectado en fase acuosa; compuesto termodinámicamente más sencillo de obtener comparado con el metanol o metano, siendo su producción incrementada con la presencia de CuO como co-catalizador. Con el uso del  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sin la presencia de ningún co-catalizador sí resultaron compuestos como formaldehído, metanol y metano, siendo este comportamiento asociado de nueva cuenta a las propiedades micro-estructurales obtenidas como resultado de asistir el método sol-gel con ultrasonido y microondas. Además, el  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  fue dopado con metales de transición como Cu, Ni y Co; los cuales, debido a su naturaleza, disminuyeron el bandgap de este material, logrando ser activado por radiación visible, modificando su selectividad hacia la producción de formaldehído ( $\approx 90\%$  usando Co), metanol ( $\approx 35\%$  usando Cu) e hidrógeno ( $\approx 80\%$  usando

Ni) comparada con el titanato puro que presentó baja actividad para la foto-reducción de CO<sub>2</sub> usando este tipo de radiación.

Finalmente, el estudio del Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, mostró un incremento en la selectividad hacia la producción de metano ( $\approx 35\%$  usando CuO) y CO ( $\approx 35\%$  usando Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), comparado contra el titanato puro que presenta actividad casi nula para la producción de estos compuestos.

De todos los materiales estudiados, se determinó que el K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> es el más eficiente, debido a las distorsiones que presenta en su estructura cristalina, la longitud promedio de sus barras mucho mayor, comparada con el resto de los materiales, y su morfología unidimensional.

Los resultados obtenidos en este trabajo son competitivos con los reportes previos de la literatura, siendo en algunos casos mayores, y presentando, además, la ventaja de que se propone el uso de métodos de química suave para la síntesis de los catalizadores, así como también el uso de óxidos metálicos abundantes, estables y de bajo costo como co-catalizadores.

---

Dra. Leticia M. Torres Guerra  
Asesora de Tesis

---

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez  
Co-asesor de Tesis

***Dedico este trabajo:***

***A mis padres:***

*Cristina Rodríguez y Felipe Garay  
Por formarme como la persona que soy, y alentarme  
durante cada uno de los proyectos que han  
surgido a lo largo de mi vida.*

***A mi prometida:***

*Rosario López  
Por su gran apoyo incondicional y su paciencia  
durante todos estos años, y por motivarme  
a cumplir mis metas*

***A mis tíos:***

*Leonila Garay, Marciano Garay,  
Jesús Romero y Andrea Rodríguez  
Por su gran apoyo*

***Agradezco infinitamente:***

*A Dios por permitirme concluir satisfactoriamente esta etapa llena de momentos diversos que me hicieron crecer como profesionalista y como ser humano.*

*A mi familia, por alentarme a continuar haciendo lo que me gusta y apoyarme en cada una de las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida, y que hoy ven ésta llegar a su fin.*

*Al posgrado en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental de la FIC, UANL, junto con sus distinguidos profesores investigadores, en especial al Dr. Daniel Sánchez, Dr. Salvador Herrera, Dr. Isaías Juárez, Dra. Edith Luévano, Dra. Rocío Alfaro y la Dra. Leticia Torres por haber compartido conmigo sus conocimientos que me formaron académicamente en las diferentes materias que conforman el plan de estudios.*

*A mi asesora de tesis, la Dra. Leticia Torres por haberme aceptado hace tres años cuando nos conocimos en aquel congreso, y por guiarme a lo largo de todo este tiempo en la realización de este trabajo, y además transmitirme su pasión por la investigación.*

*Al Dr. Edgar Moctezuma por sus atinados comentarios en cada uno de los diferentes trabajos que fui presentando a lo largo de estos tres años, así como también por estar al pendiente de mis avances.*

*Al Dr. Isaías Juárez, al Dr. Daniel Sánchez Martínez y a la Dra. Lorena Garza por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por sus valiosas aportaciones para enriquecerlo.*

*Al departamento de Ecomateriales y Energía, junto con sus distinguido profesores investigadores: Dr. Isaías Juárez, Dr. Daniel Sánchez, Dra. Elvira Zarazúa, Dr. Manuel Mora, Dra. Rocío Alfaro y Dra. Edith Luévano, por su apoyo, consejos y valiosas aportaciones durante mi estancia en este departamento. Además, un agradecimiento especial para la Lic. Cristina Cisneros, QFB, Silvia López, QI. Williams Suárez, Ing. Mónica Sosa y LCC, Francisco Gámez por su valioso apoyo tanto administrativo como de soporte técnico en la realización de este proyecto.*

*Al Prof. Joan Ramón Morante, junto con su grupo de investigación "ESEH" (Almacenamiento y Aprovechamiento de la Energía) del Instituto de Investigación en Energía de Cataluña (IREC), por abrirme las puertas de sus laboratorios durante 3 meses para obtener valiosos conocimientos que enriquecieron este proyecto. Agradezco especialmente al Dr. Sebastián Murcia y a la Dra. Teresa Adreu por transmitirme sus conocimientos y estar al pendiente de cada uno de mis avances.*

*Al Prof. Hisao Yoshida y su grupo de Investigación "Energía" de la Universidad de Kioto, por abrirme las puertas de sus laboratorios durante 4 meses para continuar enriqueciendo este trabajo de investigación. Agradezco especialmente al Prof. Akira Yamamoto y a la Lic. Yuri Bonnitche por su apoyo académico y administrativo durante esta estancia.*

*Al Dr. Santos García y al Dr. Jorge Dávila de la Facultad de Ciencias Biológicas de la UANL por abrirme las puertas de su laboratorio y permitirme usar su equipo HPLC con el cuál se realizó la mayor parte de la cuantificación de formaldehído de este trabajo.*

*A todos mis compañeros del laboratorio y del posgrado, en especial a Luz Ibarra, Manuel Ávila, Anakaren Saldaña, Aurora Soto, Mitzy Gervacci y Williams Suárez por todas las experiencias compartidas durante nuestra convivencia durante este tiempo.*

*A mis compañeros Andreína Alarcón, Shi Quín, Hemesh, Sam, Domenica y Lizette Acosta que hicieron de mi estancia en Barcelona una excelente y cálida experiencia, compartir sus conocimientos y sobre todo compartiendo grandes momentos dentro y fuera del laboratorio.*

*A mis compañeros, Imamura Hitomi, Zhu Xing, Hamed Ahmad, Shimpei Naniwa, Akihiko Ansaí, Daichi Takami, Li, Roman Morozov, por hacer de mi estancia en Kioto una excelente experiencia, haciéndome sentir como en casa, compartir sus conocimientos y sobre todo la creación de grandes momentos dentro y fuera del laboratorio.*

*Finalmente, un agradecimiento a "las esferas" que, aunque se separaron hace algunos años siempre han estado ahí, aunque no presencialmente estos tres años, intercambiando experiencias y recordando el valor de la amistad.*

## **Agradecimientos institucionales:**

Agradezco también a las siguientes instituciones:

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el financiamiento otorgado a través de la beca no. 635249 para estudios de doctorado, “Becas mixtas 2017 Movilidad en el extranjero 291212” (Estancia de Investigación IREC, Barcelona) y “Becas de movilidad 2018 en el extranjero 291250” (Estancia de Investigación Kyoto University, Kyoto), así como el financiamiento a través de los siguientes proyectos:

Al **Instituto de Ingeniería Civil** de la **Universidad Autónoma de Nuevo León** por darme la oportunidad de cursar el Doctorado en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental en esta prestigiosa casa de estudios.

Al departamento de **Ecomateriales y Energía** del Instituto de Ingeniería Civil por abrirme sus puertas y facilitarme su infraestructura y sus recursos para desarrollar la parte experimental de este trabajo.

Al **Instituto de Investigación en Energía de Cataluña (IREC)** por abrirme las puertas y facilitarme su infraestructura para la realización de las pruebas fotocatalíticas de producción de hidrógeno en fase gaseosa.

A la **Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University** por abrirme las puertas y facilitarme su infraestructura para la realización de la síntesis por el método “Flux” y las pruebas fotocatalíticas de reducción de CO<sub>2</sub>.

A la **Facultad de Ciencias Biológicas** de la **Universidad Autónoma de Nuevo León** por abrirme sus puertas para la cuantificación de formaldehído por medio de cromatografía de líquidos (HPLC).

## ÍNDICE

Créditos institucionales	iii
Resumen	iv
Dedicatoria	viii
Agradecimientos	ix
Índice	xii
Lista de abreviaturas	xvi
Lista de tablas	xix
Lista de figuras	xxi
1 Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Fotocatálisis heterogénea	4
1.2.1 Requerimientos termodinámicos y estructurales necesarios para los procesos foto-reductivos de producción de H <sub>2</sub> y reducción de CO <sub>2</sub>	6
1.2.2 Estrategias para incrementar la eficiencia en las reacciones fotocatalíticas	13
1.3 Fotocatalizadores empleados en la producción de hidrógeno	17
1.4 Fotocatalizadores empleados en la reducción de CO <sub>2</sub>	24
1.5 Titanatos con estructura de tipo túneles rectangulares	30
1.6 Justificación	38
1.7 Hipótesis	39
1.8 Objetivos	39

1.8.1	Objetivo general	39
1.8.2	Objetivos específicos	40
2	Metodología	41
2.1	Síntesis de titanatos con estructura tipo túneles	41
2.1.1	Síntesis del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ por el método cerámico tradicional	41
2.1.2	Síntesis del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ por el método sol-gel	42
2.1.3	Síntesis del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ por el método de sales fundidas (Flux)	44
2.1.4	Síntesis del $A_2Ti_nO_{2n+1}$ ( $A = Na$ y $K$ ; $n = 3$ y $6$ ) por el método cerámico tradicional	44
2.1.5	Síntesis de $A_2Ti_nO_{2n+1}$ ( $A = Na$ y $K$ ) por sol gel	45
2.1.6	Impregnación de óxidos metálicos	46
2.2	Caracterización	47
2.2.1	Difracción de rayos X	47
2.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido	48
2.2.3	Análisis de área superficial por BET	48
2.2.4	Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa	49
2.2.5	Análisis de fotoluminiscencia	49
2.2.6	Caracterización foto-electroquímica	50
2.3	Pruebas fotocatalíticas	51
2.3.1	Producción de hidrógeno	51
2.3.2	Foto-reducción de $CO_2$	51
2.3.3	Determinación de los productos de reacción	53
3	Resultados y discusión	54

3.1	$\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	54
3.1.1	Caracterización estructural morfológica y textural del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	54
3.1.2	Caracterización óptica del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	57
3.1.3	Pruebas foto-inducidas del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	58
3.1.4	Modificación smicro-estructural del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	61
3.1.5	Depósito de óxidos simples MO (M = Cu, Ni, Fe y Co) sobre la superficie del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	70
3.1.6	Depósito de CuO sobre las muestras de BLTO sintetizado a diferentes condiciones de pH	86
3.2	Síntesis del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ por el método flux	96
3.2.1	Efecto del solvente	97
3.2.2	Efecto de la concentración del soluto	102
3.2.3	Efecto de la temperatura de reacción	107
3.2.4	Efecto de la velocidad de enfriamiento	110
3.2.5	Caracterización óptica	113
3.2.6	Foto-reducción de $\text{CO}_2$	115
3.3	Titanatos con estructura de tipo túneles rectangulares: $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	118
3.3.1	Modificación micro-estructural de los catalizadores $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (A = Na y K): Ajuste de pH	126
3.3.2	Depósito de CuO sobre los catalizadores $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	133
3.3.3	Modificación micro-estructural del $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ : sol gel asistido por ultrasonido y microondas	139

3.3.4	Dopaje de $K_2Ti_6O_{13}$	163
3.4	Titanatos con estructura laminar: $Na_2Ti_3O_7$	181
3.4.1	Depósito de óxidos metálicos sobre $Na_2Ti_3O_7$ (CuO, NiO y Pt) para producción de hidrógeno	181
3.4.2	Depósitos bi-metálicos sobre el $Na_2Ti_3O_7$ (Ni-Pt): efecto del orden de depósito en la producción de hidrógeno	187
3.4.3	Impregnación con óxidos metálicos MO (M = Co, Ni, Cu, Ag) para la reducción fotocatalítica de $CO_2$	200
4	Conclusiones y recomendaciones	213
4.1	Conclusiones generales	213
4.2	Conclusiones específicas	214
4.3	Recomendaciones	217
5	Referencias	219
6	Anexos	232
6.1	Producción científica	232

## Lista de abreviaturas

Å	Amstrong
A-SG	Sol gel sintetizado en medio ácido
BET	Método de Braumet-Elmr-Teller
BLTO	Titanato de bario y litio
B-SG	Sol gel sintetizado en medio básico
°C	Grados centígrados
c	Capacitancia
C	Concentración
°Ch <sup>-1</sup>	Grados centígrados por hora
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CH <sub>4</sub>	Metano
cm <sup>2</sup>	Centímetros cuadrados
cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Centímetros cúbicos por gramo
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
C-SG	Síntesis sol gel de manera convencional
DRX	Difracción de rayos X
E	Energía
e <sup>-</sup>	Electrones
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X
E <sub>fb</sub>	Potencial de banda plana
E <sub>g</sub>	Band gap (Energía de banda prohibida)
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
ES	Síntesis por estado sólido
eV	Electronvolts
F(R)	Función de Kubelka-Munk
g	Gramos
h	Horas

$h^+$	Huecos
$H^+$	Protones
$H_2$	Hidrógeno
HCHO	Formaldehído
HDL	Hidróxido doble laminar
$H_2O$	Agua
$I_{max}$	Intensidad máxima
ITO	Óxido de indio y estaño
JCPDS	Joint Committee on Power Diffraction Standards
k	Constante de velocidad de reacción
kV	Kilovolts
KTO	Hexatitanato de potasio
m	Metros
M	Concentración molar
mA	Miliamperes
mL	Mililitro
$mLmin^{-1}$	Mililitros por minuto
mm	Milímetro
$mWcm^{-2}$	Miliwat por centímetro cuadrado
MW-SG	Síntesis sol gel asistida con ultrasonido
$m^2g^{-1}$	Metros cuadrados por gramo
nm	Nanómetros
N-SG	Sol gel sintetizado en medio neutro
NTO	Hexatitanato de sodio
NT3	Trititanato de sodio
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
psi	Libreas fuerza por pulgada cuadrada
SEM	Microscopía electrónica de barrido
U-SG	Síntesis sol gel asistida por ultrasonido
UV	Radiación ultravioleta

UV-Vis	Epectrofotómetro de ultravioleta-visible
V	Volts
V <sub>O</sub>	Vacancias de oxígeno
v/v	Relación volumen-volumen
W	Watts
XPS	Espectroscopia de foto-electrones emitidos por rayos X
$\lambda$	Longitud de onda (nm)
$\lambda_{\max}$	Longitud de onda máxima
$\mu\text{mol}$	Micromoles
$\mu\text{molg}^{-1}$	Micromoles por gramo
$\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	Micromoles por gramo por hora
$\mu\text{L}$	Microlitros
0D	Arreglo micro-estructural en 0 dimensiones
1D	Arreglo micro-estructural en 1 dimensiones
2D	Arreglo micro-estructural en 2 dimensiones
3D	Arreglo micro-estructural en 3 dimensiones

## Lista de tablas

Número	Título de la tabla	Página
1.1	Revisión bibliográfica de los catalizadores más reportados para la producción fotocatalítica de hidrógeno alrededor del mundo.	19
1.2	Revisión bibliográfica de los catalizadores más reportados para la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> alrededor del mundo.	25
1.3	Uso de titanatos del sistema A <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> para la producción fotocatalítica de hidrógeno y reducción de CO <sub>2</sub> .	35
3.1	Análisis cuantitativo de los metales depositados sobre la superficie del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por estado sólido.	72
3.2	Valores de band gap calculados para el Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> impregnado con óxidos metálicos.	78
3.3	Resumen de las propiedades ópticas y texturales del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> puro y depositado con el 2 % en peso de CuO.	92
3.4	Efecto del solvente en el tamaño de cristalito y de partícula en las muestras de BLTO.	98
3.5	Efecto de la concentración de soluto (x = BLTO) en el tamaño de cristalito y de partícula de las muestras de BLTO.	106
3.6	Efecto del tratamiento térmico en el tamaño de cristalito y de partícula de las muestras de BLTO.	108
3.7	Efecto de la velocidad de enfriamiento en el tamaño de cristalito y de partícula de las muestras de BLTO.	113
3.8	Valores de bandgap calculados para las muestras de BLTO sintetizadas por el método Flux bajo diferentes condiciones.	115
3.9	Resumen de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores NTO y KTO sintetizados bajo diferentes condiciones de pH.	130
3.10	Resumen de las propiedades morfológicas, texturales y estructurales del K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> .	142
3.11	Efecto de la concentración del precursor metálico en la formación de la fase secundaria, cristalinidad y distancia entre los túneles.	165
3.12	Resultados del cálculo de los parámetros de celda de las muestras de KTO dopadas con Co, Ni, y Cu.	170

3.13	Resumen de las propiedades texturales y ópticas de las muestras de KTO dopadas con Co, Ni y Cu.	173
3.14	Áreas superficiales y bandgap del $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .	184
3.15	Análisis semi-cuantitativo realizado de los datos de XPS.	195
3.16	Resumen de la caracterización textural y óptica del NT3 depositado con NiO y Pt.	196

## Lista de figuras

Número	Título	Página
1.1	Fuentes de emisión de CO <sub>2</sub> .	2
1.2	Mecanismo general de los procesos de transferencia de carga en la superficie de un fotocatalizador.	5
1.3	Estructura de bandas de algunos de los fotocatalizadores más conocidos con respecto al ENH.	8
1.4	Diagrama esquemático de los fotocatalizadores con estructura jerárquica de acuerdo con sus aplicaciones.	11
1.5	Representación gráfica del posicionamiento de las bandas en los diferentes tipos de hetero-estructuras.	15
1.6	Puntos clave en el crecimiento, dopaje y formación de hetero-estructuras de fotocatalizadores.	16
1.7	Estructura de tipo túneles rectangulares.	30
1.8	Diagrama de fases del sistema BaO – Li <sub>2</sub> O – TiO <sub>2</sub> .	32
1.9	Estructura tipo laminar.	32
2.1	Método cerámico tradicional.	42
2.2	Metodología Sol-gel.	43
2.3	Sistema fotocatalítico de producción de hidrógeno,	51
2.4	Sistema fotocatalítico de reducción de CO <sub>2</sub> ,	52
3.1	Patrones de difracción de rayos X del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por estado sólido y sol gel.	55
3.2	Imágenes de SEM del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> .	55
3.3	Distribución de tamaño de partícula del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> .	56
3.4	Caracterización óptica del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> . (a) Espectros de reflectancia difusa. (b) Espectros de fotoluminiscencia.	58
3.5	Evolución de hidrógeno del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por estado sólido y sol gel.	59
3.6	Producción de formaldehído del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por estado sólido y sol gel.	60
3.7	Patrones de difracción de rayos X del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizados en diferentes condiciones de pH.	62

3.8	Imágenes de SEM del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sintetizado por las diferentes condiciones de pH.	63
3.9	Distribución de tamaño de partícula del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sintetizado en medio ácido y básico.	64
3.10	Espectros de reflectancia difusa (UV-Vis) de los titanatos sintetizados bajo diferentes condiciones de pH.	65
3.11	Gráficos de Mott-Schottky del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sintetizado por las diferentes condiciones de pH.	66
3.12	Diagrama de bandas del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sintetizado bajo diferentes condiciones de pH.	67
3.13	Producción de formaldehído del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sintetizado bajo diferentes condiciones de pH.	68
3.14	a) Potencial Z del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sintetizado bajo diferentes condiciones de pH, b) Diagrama de especiación del $CO_2$ .	69
3.15	Selección de patrones de difracción de rayos X del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ modificado con óxidos metálicos.	71
3.16	Mapeos elementales de Cu, Ni, Fe y Co depositados como óxidos metálicos sobre el $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ .	73
3.17	Imágenes SEM del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ puro y depositado con óxidos metálicos (Cu, Ni, Fe y Co).	74
3.18	Espectros del XPS de las muestras de $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ preparadas por estado sólido y depositadas con Cu y Ni.	76
3.19	Espectros de absorción UV-vis de las muestras de $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ preparadas por estado sólido y depositadas con los óxidos metálicos MO (M = Cu, Ni, Fe y Co).	78
3.20	Espectros de fotoluminiscencia del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ impregnado con óxidos metálicos MO (M = Cu, Ni, Fe y Co).	80
3.21	Efecto de la carga de óxido metálico sobre el BLTO en la producción fotocatalítica de hidrógeno.	81
3.22	Gráficos de Mott-Schottky del titanato puro y depositado con CuO en su composición más eficiente (2 % en peso).	82
3.23	Diagrama esquemático de la evolución fotocatalítica de hidrógeno sobre el titanato modificados con partículas de CuO.	83

3.24	Esquema de reacción empleado para las reacciones fotocatalíticas en fase gas.	84
3.25	Producción de hidrógeno obtenida por el $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ en presencia de diferentes co-catalizadores en fase gaseosa.	85
3.26	Diagrama de bandas del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ y sus respectivos co-catalizadores empleados, comparados contra los potenciales de oxidación del etanol y del agua.	85
3.27	Selección de patrones de difracción de rayos X del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado bajo diferentes condiciones y modificado con Cu bajo microondas.	88
3.28	Espectros del XPS de la muestra de $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ preparadas por sol gel y depositadas con Cu asistido por microondas. (a) Espectro general, (b) Cu 2p.	88
3.29	Imágenes SEM y mapeos elementales del titanato de bario y litio sintetizado por las diferentes condiciones de pH y depositados con CuO asistido por microondas.	90
3.30	Espectros de absorción UV-vis de las muestras de $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ preparadas por estado sólido y sol gel depositadas con los óxidos metálicos CuO asistido por microondas.	92
3.31	Gráficos de Mott-Schottky de los titanatos sintetizados bajo diferentes condiciones de pH y depositados con el 2 % de CuO.	93
3.32	Efecto de la concentración de CuO en la producción de formaldehído.	95
3.33	Diagrama esquemático del mecanismo de transferencia de cargas propuesta entre la unión n-p.	95
3.34	Producción fotocatalítica de formaldehído con los titanatos depositados al 2 % con CuO.	96
3.35	Patrones de difracción de rayos X de las muestras de BLTO sintetizadas usando diferentes solventes. (a) $\text{BaCl}_2$ , (b) $\text{KCl}$ , (c) $\text{LiCl}$ , (d) $\text{NaCl}$ . Concentración del soluto = 50 % mol, tratamiento térmico = 1373 K, velocidad de enfriamiento = $-100^\circ\text{Ch}^{-1}$ . * $\text{BaTiO}_3$ (00-003-0726), o $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ (00-033-0831), # $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ , $\phi$ $\text{Ba}_2\text{Li}_3\text{Ti}_{9.25}\text{O}_{22}$ .	99
3.36	Micrografías del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por el método de sales fundidas bajo el uso de diferentes solventes. Concentración de BLTO =	101

	50 % mol, temperatura = 1100 °C, velocidad de enfriamiento = - 100°CCh <sup>-1</sup> .	
3.37	Gráficos de distribución de tamaño de partícula promedio del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas bajo el uso de diferentes solventes. Concentración de BLTO = 50 % mol, temperatura = 1100 °C, velocidad de enfriamiento = - 100°CCh <sup>-1</sup> .	102
3.38	Patrones de difracción de rayos X del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas. Temperatura = 1100°C, enfriamiento = - 100°CCh <sup>-1</sup> , Sal = BaCl <sub>2</sub> /LiCl (80/20).	103
3.39	Micrografías del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes concentraciones de soluto. Temperatura = 1100°C, enfriamiento -100°CCh <sup>-1</sup> , Sal = BaCl <sub>2</sub> /LiCl (80/20).	105
3.40	Gráficos de distribución de tamaño de partícula promedio del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes concentraciones de soluto. Temperatura = 1100°C, enfriamiento - 100°CCh <sup>-1</sup> , Sal = BaCl <sub>2</sub> /LiCl (80/20).	106
3.41	Patrones de difracción de rayos X del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas. Concentración de BLTO = 50 % mol, enfriamiento -100°CCh <sup>-1</sup> , Sal = BaCl <sub>2</sub> /LiCl (80/20).	107
3.42	Micrografías del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes temperaturas de calcinación. Concentración de BLTO = 50 % mol, enfriamiento -100°CCh <sup>-1</sup> , Sal = BaCl <sub>2</sub> /LiCl (80/20).	109
3.43	Gráficos de distribución de tamaño de partícula promedio del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes temperaturas de calcinación. Concentración de BLTO = 50 % mol, enfriamiento -100°CCh <sup>-1</sup> , Sal = BaCl <sub>2</sub> /LiCl (80/20).	110
3.44	Patrones de difracción de rayos X del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas. Concentración de BLTO = 50 % mol, temperatura = 1100 °C, Sal = BaCl <sub>2</sub> /LiCl (80/20).	111
3.45	Micrografías del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes temperaturas de calcinación. Concentración de BLTO = 50 % mol, temperatura = 1100°C, Sal = BaCl <sub>2</sub> /LiCl (80/20).	112

3.46	Gráficos de distribución de tamaño de partícula promedio del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas. Concentración de BLTO = 50 % mol, temperatura = 1100°C, Sal = BaCl <sub>2</sub> /LiCl (80/20).	112
3.47	Espectros de reflectancia difusa del Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes condiciones de reacción.	114
3.48	Taza de producción de los diferentes gases obtenidos de la reducción de CO <sub>2</sub> bajo el Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas en diferentes condiciones de reacción.	117
3.49	Patrones de difracción de rayos X de las fases A <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> (A = Na y K) sintetizados por estado sólido y sol gel. *00-001-0562, TiO <sub>2</sub> anatasa, °00-002-0494 TiO <sub>2</sub> rutilo.	120
3.50	Imágenes SEM del sistema A <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> (A = Na y K) sintetizado por estado sólido y sol gel.	122
3.51	Espectros de reflectancia difusa de las fases A <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> (A = Na y K) sintetizados por estado sólido y sol gel.	123
3.52	Producción fotocatalítica de H <sub>2</sub> (a) y de compuestos orgánicos de valor agregado (b) como resultado de las pruebas fotocatalíticas de producción de hidrógeno y reducción de CO <sub>2</sub> .	124
3.53	Diagrama de bandas teórico del sistema A <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> (A = Na y K).	126
3.54	Patrones de difracción de rayos X del sistema A <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> (A = Na y K) sintetizado por sol gel ajustando el pH (Ácido, básico y neutro). *00-001-0562, TiO <sub>2</sub> anatasa, °00-002-0494 TiO <sub>2</sub> rutilo.	128
3.55	Efecto de la modificación del pH durante la síntesis de NTO y KTO por sol gel en la morfología de los catalizadores.	129
3.56	Espectros UV-Vis de los catalizadores del sistema A <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> (A = Na y K) sintetizado por sol gel bajo diferentes condiciones de pH (Ácido, básico y neutro).	131
3.57	Producción de compuestos de valor agregado como resultado de la foto-reducción de CO <sub>2</sub> empleando el sistema A <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> (A = Na y K) sintetizado por sol gel bajo diferentes condiciones de pH (Ácido, básico y neutro).	132
3.58	Micrografías de SEM de los catalizadores del sistema A <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> (A = Na y K) depositados con el 2% en peso de CuO.	135

3.59	Mapeos elementales de los catalizadores del sistema $A_2Ti_6O_{13}$ (A = Na y K) depositados con el 2 % en peso de CuO.	136
3.60	Espectros de absorbancia de los catalizadores del sistema $A_2Ti_6O_{13}$ (A = Na y K) depositados con CuO.	137
3.61	Producción de formaldehído y metanol como resultado de la foto-reducción de $CO_2$ empleando los catalizadores del sistema $A_2Ti_6O_{13}$ (A = Na y K) depositados con 2 % de CuO.	139
3.62	Patrones de difracción de rayos X del $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado por sol gel	141
3.63	Análisis termo-gravimétrico de la síntesis sol gel convencional y asistida por ultrasonido y microondas.	142
3.64	Micrografías del $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado por sol gel convencional y asistido por ultrasonido y microondas bajo los diferentes tratamientos térmicos.	144
3.65	Distribución de longitud de barra promedio obtenido del $K_2Ti_6O_{13}$ bajo las diferentes condiciones de síntesis.	145
3.66	Efecto del tratamiento térmico y la síntesis en el tamaño de cristalito, longitud de barra y área superficial.	146
3.67	(a) Espectros de absorbancia de los catalizadores KTO comparados contra el espectro de la lámpara de empleada (UVP pen-ray 90-0012-01 Modelo 11sc-1; ( $\lambda_{max} = 254 \text{ nm}$ , $I_{max} = 2.2 \text{ mW/cm}^2$ ), (b) Acercamiento a los espectros de absorbancia en la región del visible, (c) Gráfico de Tauc.	148
3.68	Espectros de fotoluminiscencia del $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado bajo diferentes condiciones. (a) 600 °C, (b) 800 °C, (c) 950 °C.	149
3.69	Gráficos de Mott-Schottky del $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado bajo diferentes condiciones.	150
3.70	Diagrama de bandas de las muestras de $K_2Ti_6O_{13}$ calculados experimentalmente.	151
3.71	Gráficos de Nyquist del $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado bajo diferentes condiciones	153
3.72	Respuesta a la radiación UV presentada por el $K_2Ti_6O_{13}$ tratado a 800 °C	154
3.73	Producción fotocatalítica de $H_2$ del $K_2Ti_6O_{13}$ bajo diferentes condiciones de síntesis.	155
3.74	Relación entre las propiedades micro-estructurales del $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado bajo diferentes condiciones y la actividad fotocatalítica para	156

	la producción de hidrógeno empleando agua (a) y una solución de etanol (50/50 v:v) (b).	
3.75	Espectro Infrarrojo de la muestra U-SG-800 antes y después de la reacción fotocatalítica.	157
3.76	Ciclos de estabilidad del material más eficiente.	158
3.77	Productos de valor agregado obtenidos de la foto-reducción de CO <sub>2</sub> .	160
3.78	Perfiles de concentración de la producción fotocatalítica de compuestos orgánicos como resultado de la foto-reducción de CO <sub>2</sub> empleando KTO sintetizado bajo diferentes condiciones.	162
3.79	Efecto de la concentración inicial del agente de sacrificio en la producción de los compuestos de valor agregado.	163
3.80	Patrones de difracción de rayos X de las muestras de KTO dopadas con Co, Ni y Cu en diferentes proporciones.	166
3.81	Imágenes de SEM de muestras representativas de KTO dopadas con Co, Ni y Cu.	172
3.82	Espectros de absorbancia de las muestras de KTO dopadas con Co, Ni y Cu.	174
3.83	Efecto de la concentración de los diferentes dopantes en la actividad fotocatalítica para la reducción de CO <sub>2</sub> bajo radiación visible. (a) Co-KTO, (b) Ni-KTO, (c) Cu-KTO.	177
3.84	Efecto del dopante (1 %) empleado durante la síntesis de KTO en la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> .	180
3.85	Mecanismo de transferencia de carga propuesto para las muestras dopadas con Co (antes de la formación de la fase secundaria).	180
3.86	Patrones de difracción de rayos X del Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> puro y depositado con 1 % de Cu, Ni y Pt.	182
3.87	Imágenes de SEM del Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> puro y depositado con 1 % de Cu, Ni y Pt.	183
3.88	Espectros de reflectancia difusa del Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> depositado con diferentes metales.	185
3.89	Efecto del metal en la actividad fotocatalítica para reformado de etanol.	187
3.90	Patrones de difracción de rayos X de las muestras bi-metálicas de Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .	189

3.91	Espectros generales XPS obtenidos de las muestras bi-metálicas. (a) NTO/Ni/Pt. (b) NTO/Pt/Ni.	190
3.92	De-convoluciones de los espectros XPS de la muestra NTO/Ni/Pt.	192
3.93	De-convoluciones de los espectros XPS de la muestra NTO/Pt/Ni.	193
3.94	Imágenes de SEM de las muestras bi-metálicas de NT3. (a) NTO/Ni/Pt, (b) NTO/Pt/Ni con sus respectivos análisis EDS (c y d).	196
3.95	Distribución del tamaño de poros de las muestras bi-metálicas. (a) NTO/Ni/Pt, (b) NTO/Pt/Ni.	197
3.96	Espectros de reflectancia difusa de las muestras de NT3 depositadas con NiO y Pt.	198
3.97	Producción fotocatalítica de hidrógeno.	199
3.98	Tasa de producción a través del tiempo de la muestra más eficiente en el proceso fotocatalítico.	200
3.99	Patrones de difracción de rayos X de las muestras de NT3 impregnadas con los diferentes óxidos metálicos. (a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (b) NiO, (c) CuO, (d) $\text{Ag}_2\text{O}$ .	202
3.100	Imágenes de SEM de las muestras de NT3 impregnadas con los diferentes óxidos metálicos. (a) NT3 puro (b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (c) NiO, (d) CuO, (e) $\text{Ag}_2\text{O}$ .	203
3.101	Mapeos elementales de las muestras de NT3 impregnadas con los diferentes óxidos metálicos.	203
3.102	Espectros de absorbancia de las muestras de NT3 impregnadas con los diferentes óxidos metálicos. (a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (b) NiO, (c) CuO, (d) $\text{Ag}_2\text{O}$ .	205
3.103	Efecto de la concentración de óxidos metálicos en la foto-reducción de $\text{CO}_2$ .	206
3.104	Comparación de las aportaciones de este trabajo con respecto a lo reportado en la literatura para producción de hidrógeno (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , (b) $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .	210
3.105	Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura para foto-reducción de $\text{CO}_2$ (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , (c) $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .	212

## **1. Introducción**

### **1.1. Generalidades**

Como es evidente, la creciente economía mundial ha sido en gran medida dependiente de los recursos obtenidos principalmente de los combustibles fósiles; los cuales fueron popularizados durante el siglo XVIII, como resultado de la revolución industrial. A raíz de este cambio, muchas de las grandes potencias conocidas en la actualidad surgieron y se desarrollaron con su explotación principalmente en forma de petróleo, carbón y gas natural.

Desafortunadamente, día con día grandes cantidades de gases son liberados a la atmósfera como resultado de la quema, tanto completa como incompleta, de fuentes no renovables para la obtención de energía, las cuales representan un peligro inminente debido a su agotamiento continuo; aunado a esto, se predice que para el año 2040 la demanda energética global se incrementará en un 28 % [1], lo cual es indicativo de una mayor explotación de recursos que permitan solventarla, reduciendo así las posibilidades de disminuir estas emisiones. Dentro de estos gases, el CO<sub>2</sub> ha sido uno de los más emitidos debido a las actividades antropogénicas e industriales [2], generando su acumulación en la atmósfera y siendo el mayor responsable del calentamiento global. Esto, debido a que éste es considerado como un gas de efecto invernadero, el cual retiene una proporción de la radiación solar para mantener una temperatura adecuada para la vida en el planeta.

En años recientes este gas ha tenido incrementos considerables en la atmósfera, llegando a índices críticos de aproximadamente 403 ppm en enero de 2016 [3], lo cual representa casi el doble de la concentración que se tenía en la época pre-revolución. Como se observa en la Figura 1.1, dentro de las actividades con más emisiones de CO<sub>2</sub>, la producción de energía eléctrica, la agricultura y la industria son consideradas como las fuentes de mayor generación de CO<sub>2</sub>. Tomando en cuenta, además, que el consumo energético actual se ha incrementado gradualmente, de acuerdo con el constante crecimiento de la población mundial. De continuar con los niveles de consumo y explotación de este tipo de fuentes de energía, se estima que para finales del este siglo la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera alcance las 600 ppm [4], lo cual propiciaría un incremento en la temperatura global de 2 a 6° [5,6] produciendo así problemas irreversibles en la salud de los seres vivientes.

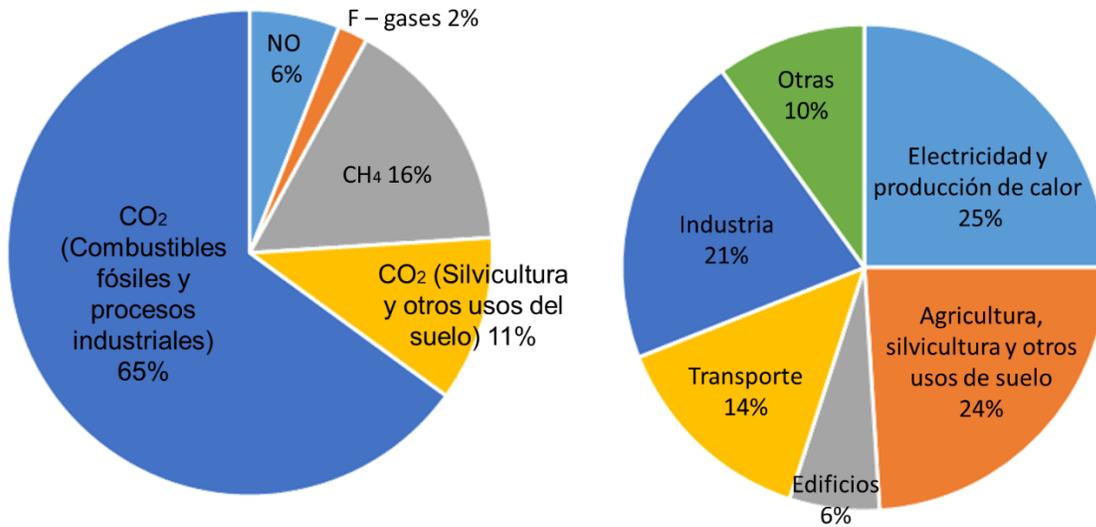


Figura 1.1. Fuentes de emisión de CO<sub>2</sub> [2]

Debido a esto, es necesaria la búsqueda de nuevas alternativas que permitan la disminución de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, así como también el uso de energías limpias, cuyos productos secundarios no resulten nocivos al momento de ser liberados.

En décadas recientes se ha visto un gran auge mayoritariamente en el uso de energía proveniente principalmente de fuentes renovables; las cuales, como su nombre lo indica, son fuentes inagotables, tales como la radiación solar, el viento, y otras no tanto como el agua, la biomasa, el biogás, entre otras; esto, buscando mitigar los efectos secundarios del cambio climático provocado por el uso de combustibles fósiles. Esta transición hacia el uso de energías limpias ha sido ratificada mediante diversas reuniones internacionales. Por ejemplo, durante la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático en 2015 (COP21), México se comprometió a incrementar un 43 % la meta de generación de energía eléctrica a partir de energías limpias para el 2030 [7]; además, de su participación en la “Misión innovación”, la cual es una iniciativa que busca incentivar la transición energética con inversión en tecnologías limpias en países en desarrollo. Además de esto, las 195 naciones participantes se comprometieron a reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero a través de la mitigación, adaptación y resiliencia, buscando limitar el incremento de la temperatura global en 1.5°C, reduciendo así los riesgos y el impacto del cambio climático.

Debido a su inagotabilidad a largo plazo, la energía emitida por el sol ha llamado grandemente la atención, principalmente porque la cantidad de energía absorbida por la Tierra proveniente de éste en un año es equivalente a 20 veces la almacenada en todas las reservas de combustibles fósiles en el mundo y diez veces superior al consumo actual [8]. Es por esto que recientemente se han desarrollado tecnologías para el aprovechamiento de esta energía y su transformación en energía eléctrica por medio de paneles solares, gracias al estudio de diversas familias de materiales de tipo semiconductor, buscando que se incrementen las eficiencias de conversión y que, además, sean reducidos los costos de operación [9].

Además del aprovechamiento de la energía solar, tecnologías de captura, almacenamiento y conversión de  $\text{CO}_2$  han sido desarrolladas [10]; esto, no sólo en la búsqueda de disminuir su concentración en la atmósfera, sino también buscando su aprovechamiento para la posterior conversión en diferentes compuestos de valor agregado, tales como metanol ( $\text{CH}_4$ ) y metano ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), entre otros [11], que sirvan como precursores en sistemas de celdas de combustible o en procesos industriales. Para estos fines, se ha tomado como referencia el proceso de la fotosíntesis natural, proceso por medio del cual las plantas verdes emplean la radiación solar para convertir el  $\text{CO}_2$  en los nutrientes que requieren para su crecimiento.

Dentro de los diferentes procesos de conversión de  $\text{CO}_2$ , uno de los más empleados ha sido la hidrogenación catalítica, logrando su transformación principalmente a metano; sin embargo, el hidrógeno empleado como precursor en este proceso proviene principalmente de reacciones de reformado de hidrocarburos cuyo producto secundario mayoritario es el  $\text{CO}_2$ . Además de esta gran desventaja, estos procesos requieren altas temperaturas, lo que se traduce en grandes costes de operación los cuales, a pesar de ser una buena solución a corto plazo, no resuelven el problema ambiental.

Otra alternativa que ha tenido un auge en décadas recientes es la conversión fotocatalítica, la que tiene como ventaja que puede hacer uso de la radiación solar como fuente principal de energía para activar un catalizador y por medio de reacciones de oxidación-reducción convertir compuestos nocivos en productos que sean útiles para la generación de fuentes de energías limpias o productos de valor agregado, disminuyendo así el grave problema del

agotamiento energético y de la contaminación ambiental. Además, empleando el agua como medio reductor, es posible, dentro del mismo sistema de reacción, obtener el hidrógeno necesario para reducir catalíticamente al CO<sub>2</sub> y obtener como producto secundario oxígeno que es el gas que ha mantenido la vida en el planeta a lo largo de los años.

## **1.2. Fotocatálisis heterogénea**

La búsqueda de procesos sustentables que permitan mitigar los problemas energéticos y reducir las emisiones de los gases de efecto invernadero ha llevado a la comunidad científica al estudio y desarrollo de tecnologías de aprovechamiento de fuentes renovables para su operación; además de buscar la eliminación de contaminantes o su transformación en productos de valor agregado para su reutilización, completando ciclos que permitan reducir el uso de fuentes no renovables de energía, las cuales lentamente comienzan a agotarse.

Uno de estos procesos en pleno auge desde finales del siglo XX es la fotocatálisis heterogénea, la cual se ha reportado para múltiples aplicaciones en diferentes áreas del conocimiento, atrayendo la atención recientemente debido a su movilidad hacia el uso de energía solar como fuerza impulsora. Este proceso consiste en la utilización de un material de tipo semiconductor, el cual funciona como un fotocatalizador. Este material recibe la radiación que le es incidida, siéndole útil para transformar moléculas complejas y/o estables en otras menos nocivas o más útiles. Un ejemplo de ellos es el CO<sub>2</sub>, un gas presente en altas concentraciones en la atmósfera, principalmente gracias a las actividades antropogénicas, el cual puede ser convertido en compuestos carbonados de bajo peso molecular, que son materias primas en la producción de otros compuestos de gran utilidad en la vida cotidiana, o bien como combustibles alternos que mitiguen los problemas energéticos presentes en la actualidad.

Los procesos de transferencia de carga llevados a cabo en la superficie de dicho fotocatalizador se presentan en la figura 1.2. Como puede observarse, el material de tipo semiconductor, al ser irradiado con una fuente radiación igual o mayor a su energía de banda prohibida promueve la transferencia de electrones de su banda de valencia a su banda de conducción, generando especies portadoras de carga (e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup>). Estas especies migran hacia la

superficie del catalizador, en la cual son capaces de llevar a cabo reacciones, ya sea de oxidación y de reducción, dependiendo de la naturaleza del mismo. Estas reacciones son las responsables del rompimiento de moléculas pequeñas como el  $H_2O$  o el  $CO_2$ , así como de otras más grandes, como fármacos, pesticidas y colorantes, entre otros. Durante el recorrido de estas especies hacia la superficie del catalizador es posible que se encuentren y se recombinen debido a sus cargas opuestas, inhibiendo así o haciendo menos eficiente el proceso fotocatalítico. Es por ello, que uno de los retos más grandes de la fotocatalisis en décadas recientes es la búsqueda de alternativas que eviten o retarden la recombinación de dichas cargas, para darle mayor tiempo de vida al proceso.

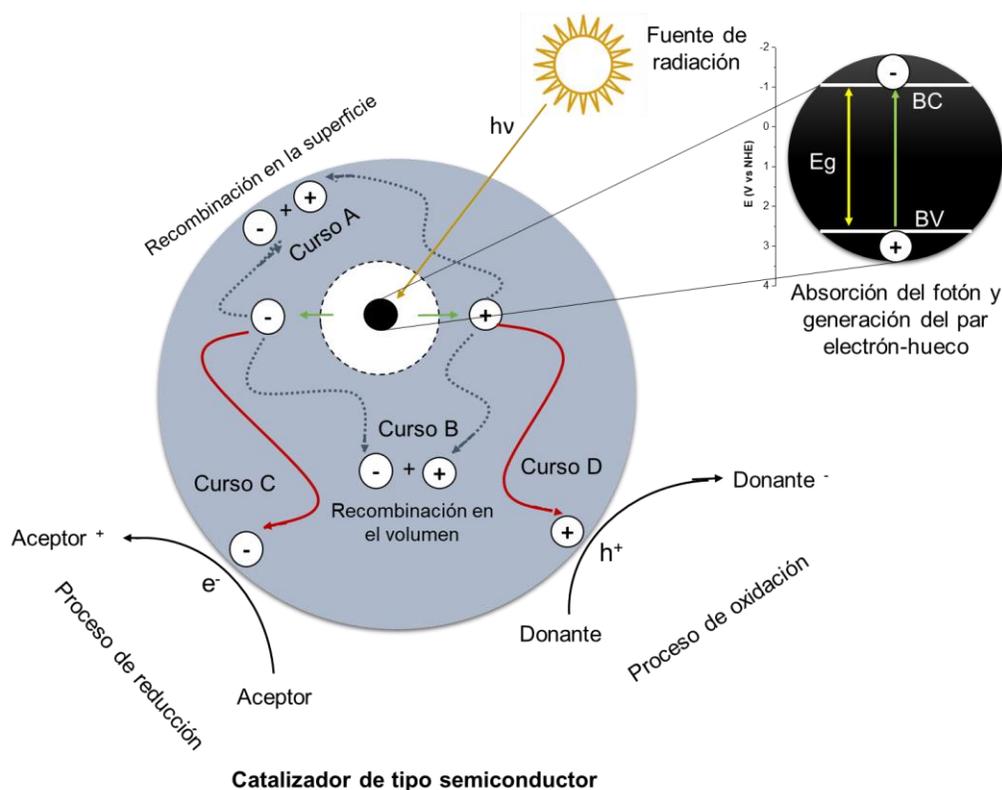


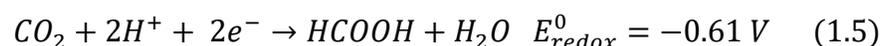
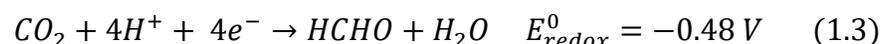
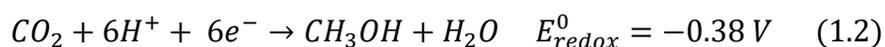
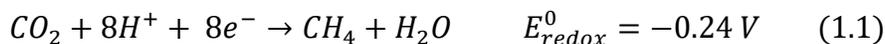
Figura 1.2. Mecanismo general de los procesos de transferencia de carga en la superficie de un fotocatalizador [12].

### 1.2.1. Requerimientos termodinámicos y estructurales necesarios para los procesos foto-reductivos de producción de hidrógeno y reducción de CO<sub>2</sub>

Ahora que se conocen los procesos de transferencia de carga llevados a cabo en la superficie del fotocatalizador, es necesario señalar que es necesario tomar en cuenta diversas propiedades, tanto físicas como químicas, a la hora de seleccionar un fotocatalizador adecuado para cierto proceso; esto debido a que, a pesar de experimentar procesos similares, no todos cuentan con las características necesarias para ser eficientes, lo cual trae como consecuencia bajos rendimientos, desactivación e inclusive descomposición del catalizador en el medio de reacción.

Para que el hidrógeno sea producido, se requieren 1.23 eV por electrón transferido; por ello es necesario que los electrones de la banda de conducción del catalizador a utilizar tengan un potencial químico de 0.5 a -1.5 V, con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), para que puedan actuar como reductores.

Un comportamiento similar ocurre con la reducción de CO<sub>2</sub>. Para que ésta sea llevada a cabo, los requerimientos termodinámicos son aún mayores y por ello, se requieren catalizadores cuyos electrones en la banda de conducción se encuentren en potenciales más negativos con respecto al ENH. Además de esto, es necesario tomar en cuenta que como resultado de la reducción de CO<sub>2</sub>, más de un producto puede ser obtenido, teniendo cada uno de ellos un potencial de reducción específico tal y como lo describen las siguientes ecuaciones [13].



De lo anterior se puede destacar que un material con un potencial de banda de conducción de -0.5 V vs ENH, por ejemplo, podrá producir solamente CH<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>OH.

Asimismo, estas reacciones involucran la transferencia de 6 y 8 electrones respectivamente, en el caso del metanol y del metano; por lo que es altamente deseable la acumulación de electrones en los sitios activos del material, para alcanzar esta transferencia multi-electrónica [14].

En figura 1.3 se presenta una serie de fotocatalizadores junto con sus respectivos potenciales de oxidación y reducción con respecto al ENH a un pH neutro. Como se puede observar, materiales como el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presentan potenciales de la banda de valencia lo suficientemente positivos para llevar a cabo reacciones de oxidación del agua; sin embargo, sus potenciales en la banda de conducción se encuentran muy por debajo de los requerimientos para llevar a cabo reacciones reductivas haciéndolos vulnerables a descomponerse en ambientes con exceso de electrones.

En contraparte, materiales como el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , cumplen con los requerimientos necesarios para las reacciones de reducción; sin embargo, la parte oxidativa no es suficiente. Otros catalizadores con bandgap ( $E_g$ ) más anchos como el  $\text{TiO}_2$  o el  $\text{ZnO}$  tienen potenciales en ambas bandas que pueden cubrir ambos procesos; sin embargo, su principal inconveniente viene dado por el ancho de su  $E_g$  el cual requiere una mayor cantidad de energía para poder ser activado (uso de radiación ultravioleta).

Varias estrategias han sido estudiadas en diversos reportes para eliminar estas limitantes, entre las cuales se pueden destacar el uso de co-catalizadores, la síntesis de sistemas híbridos, la formación de uniones heterogéneas y hetero-estructuras que permitan un mejor aprovechamiento de las cargas generadas en el proceso fotocatalítico y abarcando los potenciales requeridos, tanto de oxidación como de reducción, de las diversas moléculas para incrementar los rendimientos [15]. Algunos de estos puntos serán discutidos en secciones posteriores.

Además de los procesos de transferencia de cargas, existen algunos otros factores que pueden beneficiar o perjudicar el proceso fotocatalítico, los cuales dependen en gran medida de la naturaleza del material a utilizar. Estas propiedades pueden variar de catalizador a catalizador, ya que no todos cumplen dichos requisitos a la vez; sin embargo, en la mayoría de los casos combinaciones de estas han propiciado mejoras en la eficiencia del material, comparado contra materiales que solo cumplen alguna de estas características.

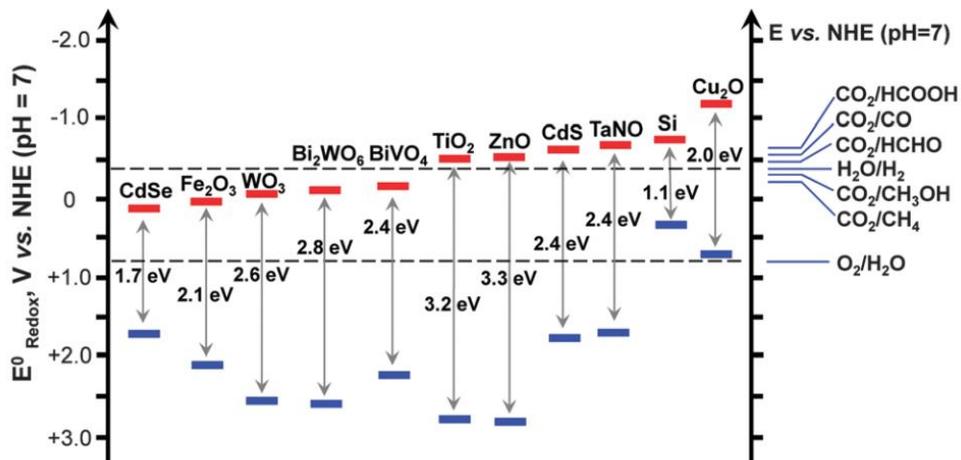


Figura 1.3. Estructura de bandas de algunos de los fotocatalizadores más conocidos con respecto al ENH.

#### a) Estructura cristalina y cristalinidad

Dentro de los factores termodinámicos que tienen un gran efecto en la actividad fotocatalítica de un material, la estructura cristalina juega un papel muy importante. Diversos catalizadores con diferentes arreglos estructurales, tales como perovskitas, pirocloros, esquelitas, túneles rectangulares, entre otros, han sido evaluados por varios grupos de investigación, demostrando relaciones entre la actividad fotocatalítica y los arreglos estructurales generados, producto de los intercambios catiónicos en la estructura cristalina, el efecto de agentes externos como dopantes que alteren el orden de la misma, o inclusive el uso de materiales isoestructurales y polimorfos, con diferencias en sus celdas unitarias que propicien hacer más eficientes los fenómenos de generación y transferencia de cargas hacia la superficie del catalizador.

El efecto de las variaciones en los polimorfos de un material ha sido estudiado mayoritariamente en el  $\text{TiO}_2$ , el cual puede presentarse en tres fases diferentes: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). En estos casos, las diferencias en su estructura cristalina y los defectos estructurales han mostrado tener una influencia directa en su capacidad para absorber la radiación, y por ende, en su actividad fotocatalítica, ya que, por ejemplo, la presencia de brookita (con estructura ortorrómbica) en mayor proporción en

algunas muestras de los catalizadores reportados por Allen y colaboradores [16] incrementaron considerablemente la actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo, comparado con las muestras con anatasa como fase mayoritaria.

Además del  $\text{TiO}_2$ , algunos otros materiales con esta propiedad han sido evaluados. Por ejemplo, la perovskita  $\text{NaNbO}_3$  puede presentarse en las fases cúbica y ortorrómbica, mostrando propiedades ópticas diferentes (3.29 eV de la cúbica vs 3.45 eV de la ortorrómbica) como resultado de la distorsión de los octaedros que forman la estructura tipo perovskita, con lo cual se logró una mayor eficiencia en la reacción de foto-reducción de  $\text{CO}_2$ , empleando la fase cúbica [17], ya que una simetría más alta en la estructura (en este caso, la obtenida por una fase cúbica) mejora los procesos de excitación y transferencia de los electrones foto-generados.

Además de la estructura cristalina, un factor de importancia en estos procesos es la cristalinidad. En algunos casos de materiales sintetizados por diferentes métodos, se ha determinado generalmente que existe mayor producción de hidrógeno sobre catalizadores con mayor cristalinidad, debido a que se mejora la separación de las cargas a través de la estructura [18,19].

#### **b) Planos cristalinos**

Existen reportes de diversos materiales (sobre todo óxidos simples), donde la eficiencia de la actividad fotocatalítica ha sido atribuida principalmente al crecimiento preferencial de un plano cristalino específico para ciertos materiales. Esto debido principalmente a que algunos de estos planos contienen diferentes densidades de cationes metálicos y aniones expuestos haciéndolos más reactivos [20]. Grandes esfuerzos han sido realizados para conseguir el crecimiento preferencial o la relación apropiada de los planos expuestos para permitir la eficiente reacción, dependiendo el proceso, ya sea producción de hidrógeno o reducción de  $\text{CO}_2$ , entre otros, tomando en cuenta que ciertos planos cristalinos pueden funcionar como sitios reductivos mientras que otros como sitios oxidativos [21]. Un ejemplo de este fenómeno fue explicado por Yu y colaboradores [22] con el crecimiento de cristales octaédricos de  $\text{TiO}_2$ , cuyas caras fueron crecidas en diferentes proporciones. De este estudio

se determinó que un crecimiento óptimo de las caras (0 0 1) y (1 0 1) propicia un incremento en la actividad fotocatalítica para la producción de metano, gracias a que los electrones y los huecos pueden migrar fácilmente entre ambas caras, convirtiéndolas en sitios oxidativos (0 0 1) y reductivos (1 0 1).

### **c) Presencia de defectos**

Se ha demostrado que los diferentes defectos, tanto cristalinos como superficiales han funcionado como sitios activos para llevar a cabo la reacción fotocatalítica [23]; sin embargo, esto no es aplicable en todos los casos. En su mayoría, los defectos cristalinos han sido logrados mediante el dopaje empleando diferentes metales o cationes que son introducidos en la estructura cristalina o variando las condiciones de síntesis (medios reductivos y/o oxidativos) y han permitido incrementar la absorción de radiación principalmente en el espectro visible [24]. En otros casos, procesos similares han generado vacancias catiónicas o aniónicas [25,26], las cuales cumplen propósitos similares, e incluso mejoran la eficiencia en los procesos de adsorción de moléculas reaccionantes. Los casos más comunes de estos fenómenos se dan con la formación de vacancias de oxígeno ( $V_O$ ) que, de acuerdo con la bibliografía, si son superficiales actúan como trampas foto-inducidas y sitios de adsorción, donde las cargas se transfieren a los compuestos adsorbidos previniendo su recombinación y haciendo más eficiente el proceso fotocatalítico; mientras que si son en el “bulk”, sólo sirven como centros “atrapa-cargas”, lo cual no es benéfico [26].

### **d) Morfología**

Además de la cristalinidad, la morfología del material a emplear como fotocatalizador puede jugar un papel de suma importancia en los procesos fotocatalíticos. Debido a esto, grandes esfuerzos han sido realizados recientemente en el desarrollo de fotocatalizadores con nano-estructuras diversas en 0, 1, 2 y 3 dimensiones, tales como hojas, barras, esferas, hilos y bastones, entre otras micro-estructuras jerárquicas que suelen imitar formas presentes en la naturaleza. En este contexto, el diseño de diferentes nano-estructuras hace posible la generación de materiales multifuncionales, con lo cual no sólo se incrementa su área

superficial, se mejoran los procesos de absorción y almacenamiento de la radiación, se hacen más eficientes los procesos de transferencia de carga, reduciéndose su recombinación y se producen más superficies reactivas que facilitan los fenómenos de transporte de las especies, tanto reaccionantes como de los productos obtenidos [27,28]. La figura 1.4 muestra de manera esquemática las principales aplicaciones de algunas de las más comunes estructuras jerárquicas sintetizadas en la literatura [28].

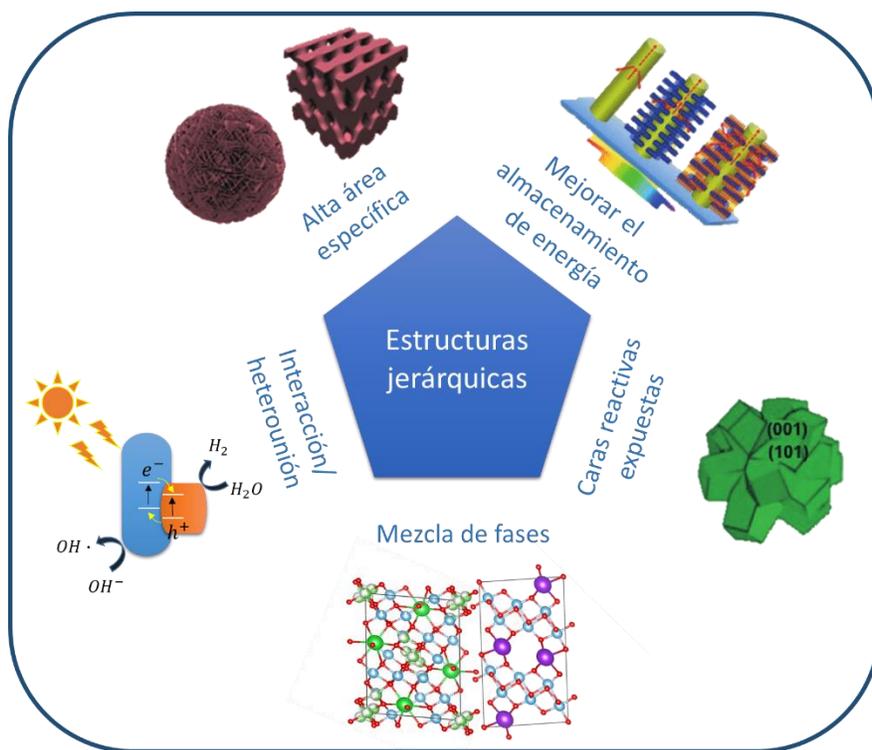


Figura 1.4. Diagrama esquemático de los fotocatalizadores con estructura jerárquica, de acuerdo con sus aplicaciones [28].

### e) Área superficial

Como es bien sabido, la mayoría de los procesos catalíticos son llevadas a cabo en la superficie; por lo cual, una de las principales limitantes de este proceso es el área específica con la que se cuenta para su desarrollo. En todo momento, procesos de adsorción de las especies reaccionantes son llevados a cabo, siendo estos en la mayoría de los casos uno de

los factores limitantes para obtener altas conversiones hacia los productos deseados y por tal motivo, altas áreas superficiales se requieren para que la adsorción en la superficie sea eficiente.

Diversas estrategias han sido empleadas para incrementar el área superficial de los catalizadores a evaluar; entre las más conocidas destacan el desarrollo de morfologías jerárquicas que tengan mayor área de contacto, la síntesis por métodos que no requieran condiciones extremas de tratamiento térmico y el uso de soportes no reactivos con altas áreas superficiales que permitan un mayor contacto entre el reactivo y el catalizador.

#### **f) Tamaño de partícula**

Además de la morfología, el tamaño de partícula es uno de los parámetros que más se ha buscado controlar en el momento de diseñar nuevos fotocatalizadores, ya que éste, en la mayoría de los casos, ha influenciado grandemente el comportamiento del material en estudio. Por ejemplo, tamaños de partícula más pequeños están relacionados con áreas superficiales mayores, lo cual hace más eficientes los procesos de transferencia de masa en la superficie del catalizador. Además, una modificación en el tamaño de partícula puede causar cambios en las propiedades electrónicas y ópticas, alterando la energía de banda prohibida y, por ende, la eficiencia en los procesos de absorción de radiación.

#### **g) Modificaciones superficiales**

Tomando como idea principal que la mayoría de las reacciones ocurren en la superficie del catalizador, las modificaciones superficiales o micro-estructurales cobran una gran importancia durante los procesos fotocatalíticos. Factores como la acidez o basicidad del medio de síntesis, el método empleado, y el uso de agentes surfactantes, entre otros, son comúnmente utilizados para llevar a cabo estos cambios, que afectan grandemente los procesos de adsorción-desorción, transferencia de cargas, y absorción de la radiación, entre otros.

### **1.2.2. Estrategias para incrementar la eficiencia en las reacciones fotocatalíticas**

El catalizador es el elemento más importante en la reacción fotocatalítica, ya que en él se realizan los procesos de transferencia de cargas adecuados para que ocurran las reacciones de oxidación y de reducción; sin embargo, a pesar de todos los esfuerzos realizados para hacerlos más eficientes, es posible que las cargas generadas durante el proceso, debido a su naturaleza, tiendan a recombinarse.

Además de evitar la recombinación, es necesario mejorar los procesos de absorción de la radiación, para que estos materiales puedan ser activados bajo condiciones menos energéticas, como con el uso de luz solar y hacer el proceso más económico y sustentable. Una gran cantidad de trabajos científicos han propuesto diferentes alternativas para solucionar estos problemas, entre los que destacan el uso de co-catalizadores y la formación de hetero-estructuras, además del uso de agentes de sacrificio que incrementen la dosis de especies reactivas presentes en el sistema.

#### **a) Uso de Co-catalizadores**

Un co-catalizador puede ser cualquier material, ya sea metal, óxido metálico o soporte adsorbente que se usa en conjunto con el catalizador para mejorar la actividad de éste. La selección del co-catalizador varía dependiendo del tipo de reacción en la que se quiere llevar a cabo. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, el empleo de co-catalizadores es útil principalmente para mejorar los procesos de absorción de la radiación y de separación y transferencia de cargas.

Dentro de los co-catalizadores metálicos más reportados gracias a su máxima contribución en el incremento de la eficiencia para la producción de hidrógeno por fotocatalisis se encuentran los metales Pt, Au, Ag, Pd, Rh [29–33], que han sido depositados en la mayoría de los casos en pequeñas proporciones bajo métodos de reducción química o foto-depósito. Muchas investigaciones han hecho uso de estos metales, principalmente por su facilidad para atrapar electrones y evitar la recombinación de las cargas foto-generadas durante el proceso fotocatalítico; sin embargo, la eficiencia en el depósito de éstos no suele ser muy alta, ya que en la mayoría de los casos no se logra la reducción completa del metal

debido al medio reaccionante o al catalizador a depositar, obteniendo como resultado mezclas de diferentes estados de oxidación del metal en la superficie, los cuales, dependiendo de la aplicación a evaluarse, pueden ser benéficos o perjudiciales.

Un inconveniente similar se presenta cuando se depositan óxidos metálicos. Dentro de los más estudiados para aplicaciones fotocatalíticas se han reportado óxidos de Cu, Ni, Co, Ru; entre otros [34–37]. Para estos depósitos o impregnaciones se requiere en la mayoría de los casos de tratamientos térmicos, lo cual, también posibilita la presencia de una diferente gama de estados de oxidación, gracias a que ciertas fases de óxidos son más estables que otras, promoviendo una mayor o menor eficiencia en las reacciones a evaluar.

Cuando la concentración del material secundario se incrementa en proporciones mayores que el 10 %, la hetero-unión u óxido mixto formado puede presentar una mayor contribución de ambos materiales, incrementando la eficiencia fotocatalítica por el mayor aprovechamiento de ambas fases. Sin embargo, este tipo de uniones no serán evaluadas en este trabajo.

Como resultado de la unión de dos materiales con diferente naturaleza, ya sea en baja o alta concentración (co-catalizador u óxido mixto), es posible obtener la formación de una hetero-estructura; estrategia muy común para mejorar los procesos de transferencia de carga entre los fotocatalizadores, tomando en cuenta la posición de las bandas de valencia y de conducción de los mismos. Como resultado de esta unión, dependiendo de la cercanía o lejanía entre las bandas, es posible que se permita una mejor transferencia de carga o que se evite su recombinen durante la reacción.

Las uniones más comunes estudiadas en la literatura, se dan entre semiconductores tipo n y tipo p; esto debido a que existe una transferencia electrónica más favorable entre ellos que cuando ambos son de la misma naturaleza.

Tomando en cuenta los diferentes diseños que se han planteado para el acoplamiento de las bandas para las diferentes hetero-estructuras, éstas se han dividido en tres tipos (I, II y III) como se observa en la Figura 1.5.

En una hetero-estructura de tipo I, la banda de valencia del semiconductor B se encuentra por debajo del semiconductor A, mientras que su banda de conducción se encuentra por

encima. Como los electrones ( $e^-$ ) y los huecos ( $h^+$ ) ganan energía moviéndose hacia abajo y hacia arriba, respectivamente, estos pueden transferirse de la banda de conducción de B a la de A y de la banda de valencia de B hacia la de A, respectivamente, cuando el contacto entre ambos materiales es suficiente. Debido a esto, todas las cargas generadas son acumuladas en el semiconductor A, lo cual no produce ninguna mejora en la separación de los portadores de carga y, por lo tanto, tampoco en la actividad fotocatalítica.

Una hetero-estructura de tipo II proporciona un óptimo equilibrio en la posición de bandas para una eficiente separación de cargas, mejorando la actividad fotocatalítica. Los electrones ( $e^-$ ) foto-excitados son transferidos de la banda de conducción de B hacia la de A, debido a la favorable diferencia de energía por su cercanía y posición relativa, o debido al doblamiento de las bandas en la interface inducida por un campo eléctrico. Simultáneamente, los huecos son transferidos de la banda de valencia de A hacia la de B, lo cual permite que las cargas se distribuyan eficientemente entre los dos semiconductores incrementando su tiempo de vida.

Una hetero-unión de tipo III tiene cierta similitud con una de tipo II. Sin embargo, sus posiciones de bandas son más diversas. Estos arreglos también se conocen como situaciones de brecha discontinua.

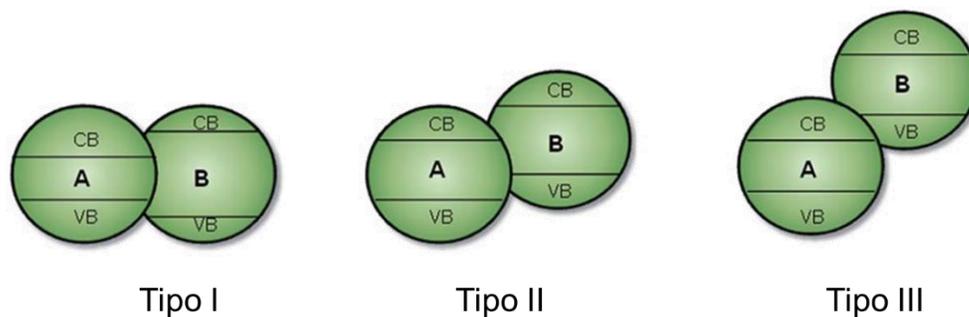


Figura 1.5. Representación gráfica del posicionamiento de las bandas en los diferentes tipos de hetero-estructuras [38].

## b) Uso de agentes de sacrificio

Un agente de sacrificio puede considerarse como aquella sustancia que se emplea durante la reacción fotocatalítica, el cual aprovecha los electrones o huecos producidos transformándose a sí mismo y permitiendo que más especies con carga opuesta se encuentren disponibles para ser utilizadas en el proceso. Una gran cantidad de trabajos han sido reportados evaluando diferentes agentes de sacrificio, tanto orgánicos como inorgánicos, en procesos reductivos tales como metanol, etanol, glicerol,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , entre otros; los cuales, en su caso, han permitido que se genere una mayor cantidad de electrones ( $e^-$ ) disponibles para llevar a cabo las reacciones de reducción, incrementando la actividad fotocatalítica hasta 10 veces comparado con la ausencia de estos.

La Figura 1.6, muestra de manera detallada algunos de los aspectos mencionados anteriormente, que deben ser tomados en cuenta para la síntesis de nuevos fotocatalizadores [20].

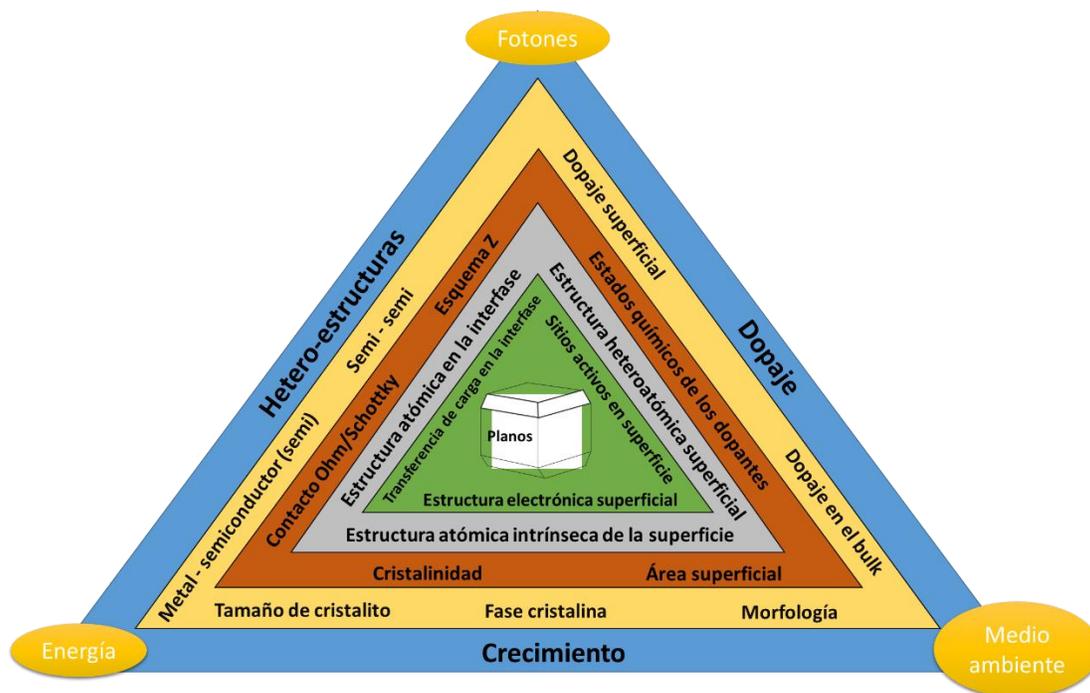


Figura 1.6. Puntos clave en el crecimiento, dopaje y formación de hetero-estructuras de fotocatalizadores.

### 1.3. Fotocatalizadores empleados en la producción de hidrógeno

Desde los trabajos publicados de Fujishima y Honda en 1972 [39], donde se discute el rompimiento de la molécula del agua por medio de un electrodo iluminado de  $\text{TiO}_2$ , una gran cantidad de materiales semiconductores han sido desarrollados y evaluados en procesos foto-inducidos en búsqueda de mejores eficiencias y de eliminar la limitante del  $\text{TiO}_2$ , cuya energía requerida para su activación debe estar en la zona del ultravioleta.

Buscando reducir esta limitación, diversos estudios sobre este material han sido realizados, siendo éste uno de los más reportados dentro de los óxidos simples por su eficiencia. Algunas de estas modificaciones incluyen el dopaje con metales [40–44] y no metales [45–48], o el depósito de los mismos [49–51] logrando ser activado bajo la influencia de la radiación solar e incrementando su actividad en la producción de hidrógeno. Además de incentivar la actividad en la región visible del espectro, otras estrategias han sido evaluadas, tales como el uso de agentes de sacrificio entre los cuales destacan los alcoholes y las sales. Éstos, que gracias a su degradación “in-situ” permiten la disponibilidad de mayor cantidad de electrones ( $e^-$ ) para llevar a cabo la reducción del agua; además, parte sus mayores eficiencias son atribuidas también a las moléculas de hidrógeno provenientes de la descomposición del compuesto orgánico.

Dentro de los compuestos más usados en solución para estos fines se encuentran el metanol, el etanol, el ácido láctico, y el glicerol [52–56], entre otros, gracias a los cuales las eficiencias de las producciones de hidrógeno han crecido considerablemente, comparadas con la reacción bajo el uso de agua pura.

Otros materiales pertenecientes a este tipo de compuestos: óxidos simples, han sido evaluados bajo condiciones similares obteniendo producciones competitivas con el  $\text{TiO}_2$ , destacando algunos como  $\text{ZnO}$  [57–63],  $\text{NiO}$ , [64–66],  $\text{Cu}_2\text{O}$  [67,68],  $\text{WO}_3$  [69,70],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [71,72],  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,[73,74] entre otros, algunos de los cuales sí cuentan con la capacidad de ser activados bajo radiación visible, motivo por el cual suelen ser usados como co-catalizadores para activar a otro material y lograr una mayor eficiencia, gracias al incremento de la transferencia de carga entre ellos.

Además de los óxidos simples, familias de óxidos binarios y ternarios han sido desarrolladas y estudiadas buscando obtener producciones más eficientes en este proceso. Materiales como Titanatos ( $M_2Ti_nO_{2n+1}$  y  $MTiO_3$ ;  $M = Na, Li, Ba, Sr, Rb, K$ ) [75–79], Vanadatos ( $MVO_4$ ;  $M = Ag, Bi$ ) [80,81], Tantalatos ( $MTaO_3$  y  $MTa_2O_6$ ;  $M = Li, Na, Ca, Sr, Ba$ ) [82–85], Niobatos ( $MNbO_3$  y  $M_2Nb_2O_7$ ,  $M = Li, Na, K, Sr, Ca$ ) [86–88], Tungstatos [89,90], Molibdatos [91], Zirconatos [19,92,93], entre otros con diferentes estructuras cristalinas, han sido reportados, tanto puros como en presencia de co-catalizadores preparados por diferentes tipos de síntesis y evaluados bajo diversos tipos de radiación, siendo competitivos con los óxidos simples. En estos novedosos materiales, la cristalinidad ha tenido un efecto muy importante en su eficiencia, caso contrario que en los óxidos simples, cuyas producciones se ven afectadas principalmente por sus propiedades superficiales.

Finalmente, además de los óxidos, existe otro tipo de materiales que han sido estudiados, algunos como nitruros, sulfuros, fosfuros, fosfatos, galuros, entre otros [94–100], gracias a su facilidad de síntesis; sin embargo, suelen ser usados en la mayoría de los casos sólo para formar compósitos, hetero-estructuras o usados como co-catalizadores debido a su baja estabilidad durante la reacción. Esta baja estabilidad que presentan se debe principalmente a la corrosión producida por efecto de la luz, siendo descompuestos durante la reacción y haciendo muy difícil su reutilización.

Dentro del estudio de los catalizadores para la producción de hidrógeno, además de la búsqueda de materiales más eficientes, en la mayoría de los casos es necesario realizar modificaciones en los mismos para que sean más competitivos; dichas modificaciones pueden ser estructurales, micro-estructurales y superficiales, las cuales, en cierta medida han demostrado tener un efecto positivo en la actividad fotocatalítica. Muestras con tamaños de partícula más pequeños han demostrado una mayor eficiencia en procesos de adsorción-desorción, lo cual ha permitido incrementar las eficiencias. La construcción de arquitecturas 1D, 2D, 3D o mezclas de ellas por medio de métodos novedosos de síntesis ha propiciado una mayor absorción de la radiación y separación eficiente de las cargas generadas en el proceso, siendo así mejores candidatos para su utilización en este tipo de reacciones. Por ejemplo, se ha demostrado que morfologías 1D (bastones, barras, rodillos, tubos, etc), en

ciertos materiales propician una eficiente transferencia de carga a través de dicha morfología, haciendo más eficiente el proceso fotocatalítico comparado con partículas 0D [101,102].

Los procesos de transferencia de carga juegan un papel muy importante en la eficiencia del proceso fotocatalítico; es por ello que, en la mayoría de los reportes recientes para este tipo de reacciones, los materiales evaluados siempre se presentan acompañados de co-catalizadores, dopantes o formando hetero-uniones, debido a las limitaciones que pudieran presentar por sí solos.

Finalmente, en la tabla 1.1 se muestra un resumen de las aportaciones más significativas de los diferentes fotocatalizadores reportados para la producción fotocatalítica de hidrógeno alrededor del mundo. Como se observa, una gran cantidad de catalizadores han sido estudiados, tanto puros como en presencia de co-catalizadores, formando mezclas y compósitos, entre otros, incrementando así sus rendimientos en sus propiedades fotocatalíticas.

Tabla 1.1. Revisión bibliográfica de los catalizadores más reportados para la producción fotocatalítica de hidrógeno alrededor del mundo

Material	Síntesis	Condiciones	Producción ( $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ )	Autor	Ref.
<b>Óxidos simples puros y dopados</b>					
ZrO <sub>2</sub>	Precipitación	Reactor batch; lámpara de Hg 450 W; Sol. de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	142	Reddy 2003	[103]
N-TiO <sub>2</sub>	Películas depositadas por RF sputtering	Lámpara de Xe, 300 W	6 000	Wang 2013	[47]
CoO	Hidrotermal	Lámpara de Xe, 300 W; Sol. 0.25/0.35 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> S	350	Zhan 2014	[104]

S-ZnO (mallas)	Hidrotermal	UV (254 nm) Sol. 0.1 y 0.04 M de Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10 000	Hsu 2014	[61]
S-TiO <sub>2</sub>	Estado sólido	Radiación solar simulada	160	Xing 2016	[45]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Hidrotermal	Lámpara de Xe, Sol. de metanol (20 %)	750	Yu 2017	[105]
Cu <sub>2</sub> O	Sono-química	Reactor tipo batch; lámpara UV-254 nm; agua; Sol. de glucosa	26	Luévano- Hipólito 2017	[67]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sol-gel	Lámpara de Tungsteno; Sol. 0.025 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0.015	Boumaza 2018	[106]
C-TiO <sub>2</sub>	Hidrotermal	Lámpara de Xe, 300 W; diferentes compuestos orgánicos como agentes de sacrificio	120	Li 2018	[46]
<b>No óxidos puros y dopados</b>					
ZnS	Comercial	Reactor batch; lámpara UV-254 nm; diferentes agentes de sacrificio	305 (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	Reber 1984	[107]
GaN	Nitración	Reactor batch; lámpara de Xe 300 W; Sol. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63	Maeda 2007	[108]
C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Calcinación	Reactor batch; lámpara de Hg 500 W; Sol. 10 % trietanolamina	1 500	Wang 2009	[109]
N-GaZn	Estado sólido	UV-254 nm; reactor batch; Sol. Methanol 10 %	15 000	Martha 2012	[110]
<b>Compositos, heteroestructuras, esquema Z entre óxidos y no óxidos</b>					
ZnO/CdS	Hidrotermal	Lámpara de Xe,	6 000	Wang	[111]

		300 W; Sol. 0.1 M Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>		2010	
CdSe-MoS <sub>2</sub>	Precipitación	Lámpara de Xe 300 W; Sol. 0.1 M Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	890	Andrew 2010	[112]
MO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (M = Au, Pt, Cu, Ni)	Sol-gel	Lámpara de halógeno 400W; Sol. Metanol- agua 1:5	4647 (Pt más eficiente)	Lin 2011	[113]
IrO <sub>2</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /RuO <sub>x</sub> / ZrO <sub>2</sub> /TaON	Nitración de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / impregnación/ fotodepósito	UV- 300nm; agua pura	30	Maeda 2013	[114]
Pt/Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Hidrotermal	Lámpara de Xe 300 W; Sol. metanol (20 %); reactor batch	13	Manikanda n 2014	[115]
M/N <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> M = Cr, Ni, Cu, Nb	Hidrotermal asistido con microondas	UV (254 nm)	28 000 M = Cu (Más eficiente)	Lin 2016	[42]
N-ZnO/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Hidrotermal	Lámpara de Xe, 300 W; Sol. 0.3 M Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	18 000	Kumar 2018	[57]
ZnS-ZnO	Precipitación	UV (254 nm) Sol. metanol-agua 1:1	240	Piña-Pérez 2018	[60]
Cu <sub>2</sub> O/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Precipitación	Radiación visible; Sol. 20 % trietanolamina	33	Ji 2018	[116]
g-WO <sub>3</sub>	Hidrotermal	Lámpara de halógeno	280	Tahir 2018	[117]
WO <sub>3</sub> /CdS	Hidrotermal	Lámpara de Xe, 300 W; Sol. 0.35/0.25 M Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	15 000	Hu 2018	[118]
Pd-Pt/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Hidrotermal	Lámpara de Xe, Sol. de metanol	21 529	Yu 2018	[119]

Óxidos binarios puros y dopados					
ATaO <sub>3</sub> (A = Li, Na y K)	Estado sólido	Lámpara de Xe, 300 W	Li = 6.2 Na = 11 K = 15	Kato 2001	[120]
AgMO <sub>3</sub> (M = Ta y Nb)	Estado sólido	Lámpara de Xe 300 W; Sol. metanol	250 (M = Ta)	Kato 2002	[121]
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Precursor polimérico	UV-254 nm; Reactor batch; agua pura	3 333	Kim 2003	[122]
LaFeO <sub>3</sub>	Sol-gel auto- combustión	Lámpara visible 125 W; Sol. metanol (10 %)	8 600	Parida 2010	[123]
BaZrO <sub>3</sub>	Precipitación	Lámpara de Xe 300 W; agua pura; reactor bach	900	Khan 2012	[124]
GaFeO <sub>3</sub>	Sol-gel	Lámpara de Xe 300 W; Agua pura	12	Dhanaseka ran 2012	[125]
BiVO <sub>4</sub>	Hidrotermal	Lámpara de Xe, 300 W; Agus pura y Sol. de metanol	16	Sun 2014	[126]
g-CaIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Solución- combustión	Lámpara de Xe 300 W; Sol. metanol 20 %	311	Ding 2014	[127]
SrZrO <sub>3</sub>	Estado sólido	UV-254 nm; agua pura; reactor batch	49	Huerta- Flores 2015	[19]
MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M = Cu y Ni)	Estado sólido	UV-254 nm; agua pura; reactor batch	336 (M = Cu)	Soto- Arreola 2018	[18]
ATiO <sub>3</sub>	Solvo- combustión	UV-254 nm; agua pura; reactor batch	130 (A = Zn)	Carrasco- Jaim 2019	[128]
Óxidos ternarios y cuaternarios					
N-In <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> ZnO <sub>7</sub>	Estado sólido	UV 254 nm; Sol. metanol 10%	2 800	Martha 2012	[129]
Cr-KSr <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Estado sólido	Lámpara de Xe 300 W; agua pura	50	Hu 2012	[130]

$\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ta}_{1.5}\text{O}_7$	Estado sólido	UV-254 nm; Sol metanol 5%; reactor continuo	300	Sun 2012	[131]
$\text{Sm}_2\text{GaTaO}_7$	Estado sólido	UV-254 nm; agua pura; reactor batch	137	Ruiz-Gómez 2013	[132]
<b>No óxidos binarios</b>					
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4$	Solvotermal	Lámpara de Xe 300 W; reactor batch, Sol.0.25/0.35 M $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{S}$	2 200	Shen 2012	[133]
$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$	Termólisis	Lámpara de Xe 350 W; Sol. 0.44/0.31 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	7500 ( $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ )	Li 2013	[134]
<b>Compositos, heteroestructuras, esquema Z entre óxidos y no óxidos</b>					
$\text{NiO}/\text{La-NaTaO}_3$	Estado sólido	Lámpara de Xe, 300 W	38 400	Kato 2003	[135]
$\text{NiO}_x/\text{RbTaWO}_6$	Estado sólido	UV 254 nm Sol. AOH (A= Rb y Cs)	680	Ikeda 2004	[136]
$\text{CdS}/\text{Ni-KNbO}_3$	Estado sólido	Lámpara de Xe, 500 W	203.5	Ryu 2007	[137]
$\text{NiO}/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	Estado sólido	Lámpara de halógeno, 500 W; Sol. de MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ 1:5	144	Lin 2008	[138]
$\text{MS}/\text{CuGaS}_2$ (M = Fe, Co, Cu, Ag, Ni, Pt, Rh, Ir)	Estado sólido	Lámpara de Xe, 300 W; Sol. 10/10 M $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	800 (Rh más eficiente)	Tabata 2010	[139]
$\text{Pt}/\text{CaTaO}_2\text{N}-\text{CaZrO}_3$	Precursor polimérico	Lámpara de Xe; reactor batch; Sol. ácido formico 10 %	26	Wu 2012	[140]
$\text{CdS}/\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	Estado sólido	Lámpara de Xe 500 W; Sol. 0.1/0.5/1 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KOH}$	500	Cui 2012	[141]

$\text{CdS/K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	Estado sólido	Lámpara de Xe 300 W; Sol. $\text{Na}_2\text{S}$ ; reactor batch	20	Cui 2013	[142]
$\text{Rh-Sb/SrTiO}_3$	Estado sólido	Radiación visible; Sol. metanol 10 %	25	Asai 2014	[143]
$\text{WS}_2\text{-Au-CuInS}_2$	CVD-Electrodeposición	Lámpara de Xe 300 W; Sol. $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	39	Cheng 2015	[144]
$\text{MO/CdS/SrTiO}_3$ (M = Cu, Pt)	Precipitación	Radiación solar simulada; Sol metanol (25 %)	700	Su 2017	[145]
$\text{Pt/SrTiO}_3$	Pechini/Estado sólido	Lámpara de Xe, 300 W; Sol. metanol-agua	3 700	Yu 2017	[78]
$\text{C}_3\text{N}_4\text{-KBiO}_3$	Sustitución química	UV-254 nm; agua pura; reactor batch	232	Montalvo-Herrera 2019	[146]

#### 1.4. Fotocatalizadores empleados para la reducción de $\text{CO}_2$

El desarrollo de materiales para la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  ha sido más lenta, en comparación con el estudio de los materiales para la producción de hidrógeno. Después de los trabajos de Inoue y colaboradores en 1979 [147], donde se determinó que el  $\text{CO}_2$  puede convertirse por esta técnica en productos carbonados de bajo peso molecular, se han evaluado catalizadores con propiedades similares a los usados en la producción de hidrógeno. Sin embargo, debido a las limitaciones termodinámicas que requiere cada uno de los compuestos posibles a formar (ecuaciones 1.1 a 1.5), en la mayoría de los reportes de la literatura solo algunos productos se obtienen en concentraciones muy pequeñas, entre los que se destacan el  $\text{CO}$ , que ha tenido mayor selectividad en la mayoría de los estudios, seguido por el  $\text{CH}_3\text{OH}$  y, en pocos casos  $\text{CH}_4$  y  $\text{HCOOH}$ . Además de estos productos, es importante destacar que, dependiendo del medio reductor empleado, otros productos secundarios pueden obtenerse; por ejemplo, cuando se emplea agua, es posible que exista competencia entre las reacciones de reducción de  $\text{CO}_2$  con la descomposición del agua (water splitting).

El estudio actual de los materiales para este proceso se ha enfocado en gran parte en la mejora de la selectividad de la reacción, lo cual ha sido en parte logrado con el uso de co-catalizadores; los cuales, debido a su potencial termodinámico, orientan la reacción hacia la mayor generación de un producto en específico, tal como es el caso de la plata (Ag) [148,149] empleada como co-catalizador para incrementar la selectividad hacia CO, y con el hidrógeno producido por la reacción en medio acuoso, obtener gas de síntesis.

En otros casos, se ha buscado la obtención principalmente de metanol, por su amplio uso en celdas de combustible, lo cual ha sido logrado de igual manera con algunos óxidos metálicos como el CuO usados como co-catalizadores. La Tabla 1.2 muestra algunas de las aportaciones más significativas alrededor del mundo, de catalizadores empleados para la foto-reducción de CO<sub>2</sub> hacia diferentes compuestos orgánicos, tales como monóxido de carbono, formaldehído, metanol, ácido fórmico y metano.

Tabla 1.2. Revisión bibliográfica de los catalizadores más reportados para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> alrededor del mundo.

Material	Síntesis	Condiciones	Producción ( $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ )	Autor	Ref.
<b>Óxidos simples puros y dopados</b>					
MgO	Comercial	Reactor batch; lámpara UV-254 nm; Mezcla de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> como medio de reacción	CO = 0.3	Kohno 2001	[150]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reverse-strike	Reactor tipo batch; lámpara de Hg-Xe 200 W; agua pura	CO = 0.76	Teramura 2008	[151]
TiO <sub>2</sub>	Hidrotermal	Reactor de flujo continuo; Lámpara de Xe 300 W; flujo de 30mLmin <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> = 11 CH <sub>3</sub> OH = 23	Xin 2016	[152]

M <sup>2+</sup> Al HDL	Co-precipitación	Reactor batch; UV-254 nm; agua pura	CO = 0.5 H <sub>2</sub> = 11	Iguchi 2016	[153]
ZnO	Hidrotermal	Reactor batch; Lámpara de Xe 300 W; Sol. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4 M y NaHCO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH = 3.8	Liu 2016	[154]
<b>No óxidos puros y dopados</b>					
CdS	Comercial	Reactor batch; lámpara Hg 500 W; Sol. de diferentes solventes orgánicos	HCOOH = 0.35 CO = 0.15 H <sub>2</sub> = 0.12 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O = 0.07	Liu 1997	[155]
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Solvotermal	Reactor batch; UV-254 nm; Sol. Methanol	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 7 000	Chen 2013	[156]
<b>Compositos, heteroestructuras, esquema Z entre óxidos y no óxidos</b>					
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /CdS	Hidrotermal	Lámpara de Xe 400 W; Sol. NaOH/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH = 130	Li 2011	[157]
Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Calcinación	Reactor batch; Sol. NaHCO <sub>3</sub> ; lámpara Xe 300 W;	CH <sub>4</sub> = 0.325 CH <sub>3</sub> OH = 0.25 HCHO = 0.1	Yu 2014	[158]
B-g-TiO <sub>2</sub>	Material comercial	Reactor batch; Sol. Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ; Lámpara de Xe 300 W	CH <sub>4</sub> = 1.25	Xing 2014	[159]
αFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu <sub>2</sub> O	Hidrotermal	Reactor fase gaseosa; lámpara de Xe 300 W	CO = 3.14 CH <sub>4</sub> = 0.64	Wang 2015	[160]
WSe <sub>2</sub> -grafeno	Hidrotermal	Reactor batch; Sol. NaHCO <sub>3</sub> 0.04 M; Lámpara de halógeno 500 W	CH <sub>3</sub> OH = 5.02	Ali 2017	[161]

Óxidos binarios, ternarios y cuaternarios puros y dopados					
$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	Estado sólido	Reactor batch; lámpara de Hg 500 W; Sol. NaOH 0.01 M	$\text{CH}_3\text{OH} = 1.5$ $\text{HCHO} = 2.5$	Matsumoto 1994	[162]
$\text{ZnGa}_2\text{O}_4$	Hidrotermal	Reactor batch; lámpara de Xe 300 W; agua pura	$\text{CH}_4 = 311$	Liu 2014	[163]
$\text{MnCo}_2\text{O}_4$	Hidrotermal	Reactor batch; Sol. $\text{H}_2\text{O}/$ acetronitrilo 2:3; lámpara Xe 200 W	$\text{CO} = 6.5$ $\text{H}_2 = 2$	Wang 2015	[164]
$\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$	Sales fundidas (Flux)	Reactor de flujo continuo ( $30 \text{ mLmin}^{-1}$ de $\text{CO}_2$ ); Sol. 0.1 M de $\text{NaHCO}_3$ ; Lámpara de Hg 400 W	$\text{CO} = 71.4$ $\text{O}_2 = 35.7$ $\text{H}_2 = 17.1$	Huang 2016	[165]
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	Hidrotermal	Reactor batch; lámpara de Xe 300 W; agua pura	$\text{CH}_3\text{OH} = 6.2$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4.7$	Dai 2016	[166]
$(\text{Zn}_{1-x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$	Estado sólido/ nitración	Reactor tipo batch; lámpara de Xe 300 W; agua pura	$\text{CH}_4 = 1.3$	Liu 2017	[167]
$\text{K}_2\text{RETa}_5\text{O}_{15}$ (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, etc.)	Sales fundidas (Flux)	Reactor de flujo continuo ( $30 \text{ mLmin}^{-1}$ de $\text{CO}_2$ ); lámpara de Hg 400 W; Sol 1M de $\text{NaHCO}_3$	$\text{CO} = 91.9$ $\text{O}_2 = 43.2$ $\text{H}_2 = 16.3$ (RE = Y)	Huang 2017	[168]
$\text{BiVO}_4$	Hidrotermal	Reactor de flujo continuo; ( $0.5$ $\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{CO}_2$ ); radiación solar simulada	$\text{CH}_3\text{OH} = 383$	Gao 2017	[169]

$\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$	Precursor polimérico	Reactor batch; lámpara Hg 400 W;	$\text{HCOOH} = 1.440$ $\text{H}_2 = 16$	Oshima 2018	[170]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FeWO}_4$	Hidrotermal	Reactor batch; Sol. $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 0.5 M; lámpara de Xe 300 W	$\text{CO} = 6$ $\text{H}_2 = 0.8$	Bhosale 2019	[171]
<b>Compositos, heteroestructuras, esquema Z entre óxidos y no óxidos</b>					
$\text{NiO}/\text{InTaO}_4$	Sol gel	Reactor batch; Sol. $\text{NaOH}$ 5 M; 10 kPa de $\text{CO}_2$ inicial	$\text{CH}_3\text{OH} = 2.8$	Wang 2010	[172]
$\text{Pt}/\text{RuO}_2/\text{Zn}_2\text{GeO}_4$	Hidrotermal	Reactor batch; lámpara de Xe 300 W; agua pura	$\text{CH}_4 = 7.1$	Liu 2010	[173]
$\text{Ag}/\text{ALa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	Precursor polimérico	Reactor de flujo continuo (15 $\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{CO}_2$ ); lámpara UV-254 nm; agua pura	$\text{CO} = 2.3$ $\text{HCOOH} = 1.3$ $\text{H}_2 = 5.6$ $\text{O}_2 = 2.1$ (A = Ca)	Iizuka 2011	[174]
$\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$	Estado sólido	Reactor batch; Lámpara de Xe 300 W; agua pura	$\text{CH}_4 = 1.14$ $\text{C}_2\text{H}_6 = 0.3$	Wang 2013	[175]
M- $\text{ATiO}_3$ /Hojas naturales (A = Sr, Ca y Pb); (M = Pt, Au, Ag, Cu, Ru, Ni)	Sol-gel/ Impregnación	Reactor batch; 80 kPa de $\text{CO}_2$ inicial; Lámpara de Xe 300 W; agua pura	$\text{CO} = 0.35$ $\text{CH}_4 = 0.25$ (A = Sr; M = Au)	Zhou 2013	[176]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$	Hidrotermal	Reactor batch; lámpara de Xe 300 W; agua pura	$\text{CH}_4 = 6$	Shi 2014	[177]

$Zn_2Fe_2O_4/TiO_2$	Precipitación/ hidrotermal	Reactor batch; lámpara UV-254nm; Sol. ciclohexanol	Ciclohexanona = 20 Ciclohexil formato = 22.5	Song 2015	[178]
Pt-BiWO <sub>6</sub>	Hidrotermal	Reactor de flujo continuo fase gaseosa; lámpara LED; alimentación 30 Lh <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> = 7	Murcia- López 2015	[179]
Cu <sub>x</sub> O/SrTiO <sub>3</sub>	Intercambio iónico/ hidrotermal	Reactor batch; Diferentes soluciones (KHCO <sub>3</sub> , NaOH, KCl)	CO = 0.056	Shoji 2016	[180]
TiO <sub>2</sub> /Cu <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Estado sólido	Reactor batch; 0.2 bar de CO <sub>2</sub> inicial; radiación solar simulada; agua pura	CH <sub>3</sub> OH = 0.6	Júnior 2016	[181]
Ag/A:NaTaO <sub>3</sub> (A = Mg, Ca, Sr, Ba y La)	Estado sólido	Lámpara de Hg 400 W; Reactor de flujo continuo; flujo de 100 mLmin <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub> ; diferentes agentes de sacrificio	CO = 176 H <sub>2</sub> = 28 O <sub>2</sub> = 102 A = Sr; NaHCO <sub>3</sub> 0.1 M; 2% Ag.	Nakanishi 2017	[182]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -LaTiO <sub>2</sub> N	Sales fundidas (Flux)	Reactor batch; lámpara de Xe 300 W; agua pura	CH <sub>4</sub> = 0.98	Lu 2017	[183]
MoS <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	Precipitación	Reactor de flujo continuo (50 mLmin <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> ); lámpara de Xe 300 W	CH <sub>3</sub> OH = 9 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 9.5	Dai 2017	[184]
TiO <sub>2</sub> /CuInS <sub>2</sub>	Electro-spin	Reactor batch; lámpara de Xe 350 W; Sol. de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> = 2.5 CH <sub>3</sub> OH = 0.8	Xu 2018	[185]

## 1.5. Titanatos con estructura de tipo túneles rectangulares

Estudios realizados por Inoue y colaboradores en 1990 [186] presentaron por primera vez el uso materiales con propiedades fotocatalíticas para la descomposición del agua, cuya característica principal era que su fase cristalina presentaba la formación de túneles rectangulares, cuya fórmula química era  $A_2Ti_nO_{2n+1}$ , siendo en ese momento  $A = Na$  y  $n = 6$ . Este acomodo atómico se da debido a la formación de 3 octaedros de  $TiO_6$  acomodados en forma de capas, en cuyo centro se encuentra el átomo metálico, permitiendo la formación de túneles rectangulares como es evidente en la Figura 1.7 [187]. La actividad fotocatalítica para la descomposición del agua en ese momento fue atribuida a la formación de esta estructura cristalina que permitió una mejor separación de las cargas foto-generadas y, además, permitía un mejor depósito de  $RuO_2$  (usado como co-catalizador) gracias a la distancia obtenida entre los túneles, teniendo una mejor área de contacto y generando más sitios activos para llevar a cabo la reacción.

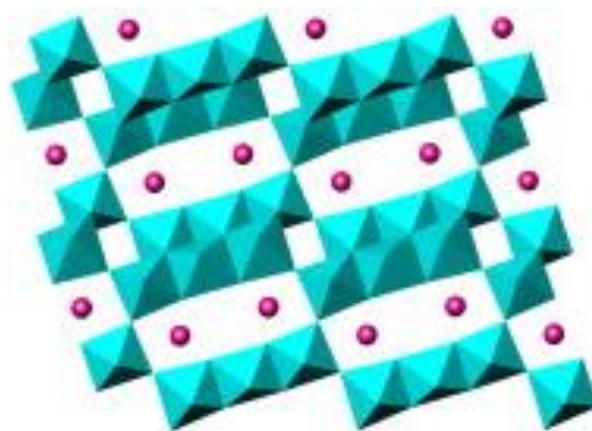


Figura 1.7. Estructura de tipo túneles rectangulares

De este estudio surgieron algunos otros donde se comienza a variar el catión metálico  $A$  por otros metales alcalinos, tales como  $Na$ ,  $K$  y  $Rb$  [188] y el valor de  $n$  siendo  $n = 3, 4$  y  $6$ , siendo conocidos como titanatos alcalinos. De estos estudios se determinó que el metal que provee la mejor eficiencia al proceso fotocatalítico es el sodio ( $Na$ ) con  $n = 6$ , tanto solo como en presencia de  $RuO_2$  como co-catalizador, el cual incrementaba considerablemente la producción de los gases obtenidos ( $H_2$  y  $O_2$ ).

Estudios posteriores de los mismos autores continuaron variando el valor de  $n$  [76] y la naturaleza de  $M$  por metales alcalinotérreos, como el Bario [189,190], además de la sustitución de los iones de  $Ti^{4+}$  por iones  $Li^+$ , obteniendo fases cristalinas tipo túnel, más complejas y con enlaces más distorsionados que en los obtenidos con metales alcalinos. Esta distorsión en los octaedros se debe a la inserción de elementos más grandes o más pequeños, o al incremento en la cantidad de átomos que conforman la estructura. Estos materiales también presentaron actividad fotocatalítica para la producción de  $H_2$ ; sin embargo, las eficiencias fueron mucho menores que con el hexatitanato de sodio presentado previamente.

Dentro de los titanatos que comparte este tipo de estructura con una alta distorsión entre sus enlaces es el proveniente de la solución sólida  $Ba_{2-x}(Li_{2/3+x-4y}Ti_{16/3+x/4+y})O_{13}$ , con  $0 \leq x \leq 0.42$ ;  $0 \leq y \leq 0.2$  (Figura 1.8) [191]. Uno de los compuestos de esta solución sólida con fórmula  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  ha sido estudiado para la degradación fotocatalítica de 2,4-dinitroanilina y la oxidación catalítica de metano [192,193]. En este material, los átomos de Ba se encuentran dentro de los túneles, mientras que átomos de Li han sustituido parcialmente átomos de Ti, generando una mayor distorsión en los octaedros de la estructura.

Además de los túneles rectangulares, dentro de la familia con fórmula general  $A_2Ti_nO_{2n+1}$ , valores más pequeños  $n$  (3 o 4, en lugar de 6) pueden formar otro tipo de estructura cristalina, la cual, como se observa en la Figura 1.9 [194] puede ser de tipo laminar o zig-zag. Estas fases también han sido evaluadas en procesos foto-inducidos; sin embargo, sus actividades han estado por debajo de los túneles rectangulares debido a su estructura, en la cual, al estar los túneles abiertos, el ión Na puede ser fácilmente intercambiado por cationes que estén presentes en el medio de reacción.

De los trabajos de Inoue y col. [188,195], además de presentar los materiales con estructura tipo túnel y laminar, como candidatos potenciales para la descomposición fotocatalítica del agua, estos autores demostraron que existe un incremento en la producción, tanto de hidrógeno como de oxígeno, como resultado del depósito de óxidos metálicos ( $MO_x$ ) sobre la superficie del catalizador estudiado, siendo el  $RuO_2$  el co-catalizador seleccionado, el cual fue depositado en diferentes concentraciones, y mejorando con esto la concentración de gases producidos. Además de su estructura tipo túnel, esta familia de materiales presenta como característica principal su microestructura unidimensional; la cual promueve un flujo unidireccional de electrones evitando su rápida recombinación con los huecos generados

[102,196].

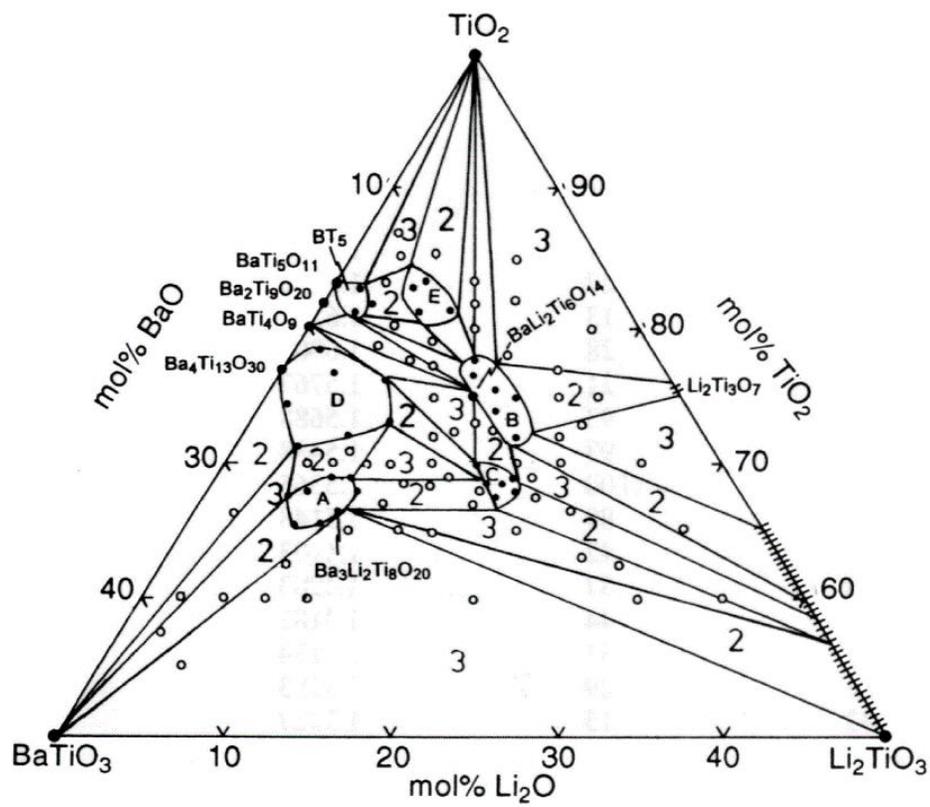


Figura 1.8. Diagrama de fases del sistema BaO – Li<sub>2</sub>O – TiO<sub>2</sub> [191].

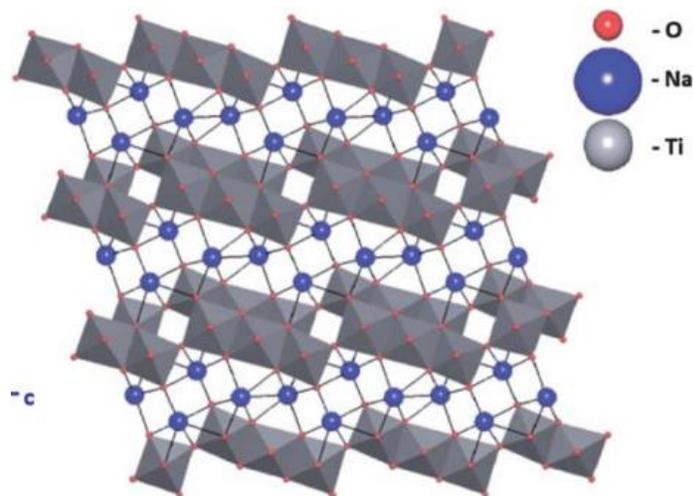


Figura 1.9. Estructura tipo laminar.

Dentro de los materiales con estructura de tipo túneles rectangulares más reportados se encuentran el  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y el  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Ambos materiales, en especial el  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , han sido ampliamente usados tanto en aplicaciones de foto-oxidación de contaminantes orgánicos en solución acuosa [197–200] como en producción de hidrógeno obteniendo eficiencias competitivas. Por ejemplo, recientemente estudios de Torres-Martínez y colaboradores, han demostrado la sustitución de cationes de Ti por Zr, en la estructura del  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ( $\text{NaZrTi}_5\text{O}_{13}$ ) incrementando de esta manera la actividad fotocatalítica de éste para la reducción del agua [77,201], comparado con el catalizador sin Zr; además de mostrar que el uso de co-catalizadores como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{NiO}$ , depositados sobre este material, mejora la eficiencia en la transferencia de carga, debido a la unión n-p formada entre catalizador y co-catalizador obteniendo producciones competitivas y estables a través del tiempo.

También es importante destacar que las propiedades micro-estructurales del material producto de la síntesis empleada juegan un papel muy importante en la actividad fotocatalítica. Por ejemplo Yoshida y colaboradores [75] mostraron que la morfología 1D del  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (rods) presenta mayor producción de hidrógeno, comparada con la morfología OD de este mismo material (partículas sin forma definida), producto de un diseño de experimentos hecho con base en las condiciones de síntesis por medio del método “flux”. Además, esta morfología (1D) permitió un depósito más homogéneo de Rh como co-catalizador, haciendo más eficiente el proceso.

Ese mismo grupo, evaluó al  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  para la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  en medio acuoso continuo [202], donde se determinó, de igual manera, que para el  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  el efecto condicionante de la morfología en la eficiencia, orientando la selectividad hacia la formación de CO con el uso de Ag como co-catalizador. Una comparación entre el  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y el  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  se realizó por este mismo grupo de investigación, en la cual se determinó que en el proceso de reducción de  $\text{CO}_2$  existe una mayor selectividad hacia la formación de CO, empleando la fase con estructura tipo túnel ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ), comparado contra la laminar ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), empleando nanopartículas de Ag como co-catalizador [203].

A pesar de existir pocos estudios de titanatos con estructura tipo túneles rectangulares en procesos foto-reductivos, grandes son los esfuerzos de buscar mezclas más eficientes que generen la mayor cantidad de productos hidrocarbonados o incluso emplearlos en procesos simultáneos. Ejemplo de ello, es el trabajo de Guan y colaboradores [204], en el cual se

sintetizó un compuesto de Pt-Cu/ZnO/K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, que se empleó en un proceso múltiple de water splitting y metanación de CO<sub>2</sub>, siendo el primer proceso atribuido a la reacción fotocatalítica del agua con el Pt-K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> y el segundo a la reacción catalítica del CO<sub>2</sub> con Cu/ZnO obteniendo eficiencias competitivas en ambos procesos.

En resumen, estos titanatos presentan dos grandes ventajas sobre el resto de los materiales para los procesos foto-inducidos: su estructura cristalina tipo túnel, y su morfología 1D, que es característica de materiales tipo “rods, whiskers, tubes, belts”, entre otras, siendo ésta eficiente para la separación de cargas foto-generadas al momento de recibir iluminación [205].

Estos materiales, debido a la similitud que presentan en su estructura cristalina, son denominados como “isoestructurales”, teniendo como diferencia principal el átomo metálico variado dentro de los túneles, el cual, como ya se mencionó, es el responsable de las distorsiones en la estructura cristalina, la que puede ser tanto benéfica como perjudicial, dependiendo del proceso al que se quiera aplicar.

La tabla 1.3 muestra un resumen de los trabajos más relevantes encontrados en la literatura donde se emplean estos titanatos con fórmula A<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (A = Na y K; n = 3 y 6) para diferentes procesos fotocatalíticos de producción de hidrógeno y reducción de CO<sub>2</sub>. Como se observa, existe una mayor cantidad de reportes de estos materiales para la producción de hidrógeno, comparados con la foto-reducción de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, comparados con otros materiales como los óxidos simples, los reportes son muy pocos para ambos procesos, abriendo esto un área de oportunidad importante para continuar el estudio de estas fases, buscando mejorar las eficiencias con respecto a las ya obtenidas gracias al estudio de la micro-estructura de los catalizadores, depositando otro tipo de co-catalizadores que sean más económicos y abundantes, buscar las condiciones óptimas para llevar a cabo las reacciones, etc. Todo esto, tomando en cuenta que, en la mayoría de los casos reportados, los co-catalizadores empleados (RuO<sub>2</sub>, Pt, Ag y Rh; tabla 1.3), a pesar de incrementar considerablemente el rendimiento del proceso, en comparación con la muestra pura, son más costosos y no son muy estables, lo que no los hace buenos candidatos para su uso a mayor escala.

Como se mencionó, la bibliografía para estos materiales en el proceso de foto-reducción de CO<sub>2</sub> es casi nula (solo 3 reportes). Sin embargo, estos estudios sientan las bases de esta

investigación, afirmando que es posible llevar a cabo dicho proceso, e inclusive obtener productos termodinámicamente más complejos, como el caso del metano. Por lo tanto, es necesario encontrar las condiciones adecuadas para incrementar esas producciones, obtener otros combustibles de base solar, incrementar sus selectividades y entender los mecanismos llevados a cabo para que cada producto sea obtenido.

Tabla 1.3. Uso de titanatos del sistema  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  ( $A = Na$  y  $K$ ;  $n = 3$  y  $6$ ) para la producción fotocatalítica de hidrógeno y reducción de  $CO_2$ .

Material	Síntesis	Condiciones	Producción ( $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ )	Autor	Ref.
<b>“Producción de H<sub>2</sub>”</b>					
$Na_2Ti_6O_{13}$	Estado sólido	Lámpara de Xe Flujo continuo	H <sub>2</sub> = 2	Inoue 1990	[186]
$RuO_2/Na_2Ti_6O_{13}$			H <sub>2</sub> = 20 O <sub>2</sub> = 12		
$RuO_2/Na_2Ti_6O_{13}$	Estado sólido	Flujo continuo de Ar Lámpara UV 254 nm	H <sub>2</sub> = 30 O <sub>2</sub> = 14	Inoue 1991	[188]
$RuO_2/K_2Ti_6O_{13}$			H <sub>2</sub> = 4.8 O <sub>2</sub> = 1.6		
$RuO_2/Rb_2Ti_6O_{13}$			H <sub>2</sub> = 3.6		
$RuO_2/Na_2Ti_3O_7$			H <sub>2</sub> = 3.2		
$RuO_2/Na_2Ti_6O_{13}$	Estado sólido	Reactor batch Lámpara UV 254 nm	H <sub>2</sub> = 15.2 O <sub>2</sub> = 7.2	Inoue 1994	[76]
$IrO_2/Na_2Ti_6O_{13}$			H <sub>2</sub> = 7.2 O <sub>2</sub> = 3.2		
$RuO_2/Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$	Sol gel	Reactor batch; lámpara de Hg 300 W; agua pura	H <sub>2</sub> = 0.3 O <sub>2</sub> = 0.04	Luna 2004	[206]
$RuO_2/Na_2Ti_6O_{13}$			H <sub>2</sub> = 9.5 O <sub>2</sub> = 3.63		
$RuO_2/Na_2ZrTi_5O_{13}$			H <sub>2</sub> = 12.81 O <sub>2</sub> = 5.41		
$K_2Ti_6O_{13}$	Estado sólido	Reformado al vapor de metano Reactor de flujo	H <sub>2</sub> = 4.5	Shimura 2011	[207]
$Rh/K_2Ti_6O_{13}$			H <sub>2</sub> = 75		
$Pt/K_2Ti_6O_{13}$			H <sub>2</sub> = 58		

		de lecho fijo UV-254 nm			
$K_2Ti_6O_{13}$	Estado sólido	Reformado al vapor de metano Reactor de flujo de lecho fijo UV-254 nm	$H_2 = 7.5$	Shimura 2012	[208]
Rh/ $K_2Ti_6O_{13}$			$H_2 = 105$		
Pt/ $K_2Ti_6O_{13}$			$H_2 = 60$		
Ru/ $K_2Ti_6O_{13}$			$H_2 = 15$		
Pd/ $K_2Ti_6O_{13}$			$H_2 = 12$		
Au/ $K_2Ti_6O_{13}$			$H_2 = 10$		
$Na_2Ti_6O_{13}$	Sol gel	Reactor batch UV-254 nm	$H_2 = 5$	Vázquez- Cuchillo 2013	[77]
Zr/ $Na_2Ti_6O_{13}$			$H_2 = 15$		
RuO <sub>2</sub> -Zr/ $Na_2Ti_6O_{13}$			$H_2 = 265$		
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> / $Na_2Ti_3O_7$	Hidrotermal	Solución de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> como medio de reacción UV-254 nm	$H_2 = 5000$	Liu 2013	[209]
Pt/ $In_2S_3/Na_2Ti_3O_7$			$H_2 = 13000$		
Rh/ $K_2Ti_6O_{13}$	Sales fundidas “Flux”	UV-254 nm Flujo continuo de Ar	$H_2 = 24$	Yoshida 2014	[75]
$Na_2Ti_6O_{13}$	Solvo- combustión	Reactor tipo batch UV-254 nm	$H_2 = 213$ $O_2 = 107$	Huerta- Flores 2017	[201]
CuO/ $Na_2Ti_6O_{13}$			$H_2 = 919$ $O_2 = 459$		
NiO/ $Na_2Ti_6O_{13}$			$H_2 = 389$ $O_2 = 194$		
NaZrTi <sub>5</sub> O <sub>13</sub>			$H_2 = 1896$ $O_2 = 948$		
CuO/ NaZrTi <sub>5</sub> O <sub>13</sub>			$H_2 = 2909$ $O_2 = 1455$		
NiO/ NaZrTi <sub>5</sub> O <sub>13</sub>			$H_2 = 2482$ $O_2 = 1241$		
$Na_2Ti_3O_7$	Hidrotermal	Solución acuosa de glicerol al 5%	$H_2 = 2000$	Prabhakar 2017	[210]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / $Na_2Ti_3O_7$		Radiación solar	$H_2 = 2200$	Prabhakar 2018	[211]
$K_2Ti_6O_{13}$	Sales fundidas “Flux”	Solución de metanol al 2%	$H_2 = 299$	Escobedo 2018	[212]

		v/v UV-254 nm Reactor tipo batch			
Rh/Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	Sales fundidas “Flux”	Reformado al vapor de metano Reactor de flujo de lecho fijo UV-254 nm	H <sub>2</sub> = 60	Yoshida 2019	[213]
<b>Foto-reducción de CO<sub>2</sub></b>					
Pt/K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	Estado sólido	Lámpara de 254 nm Flujo continuo de CO <sub>2</sub>	HCHO = 0.5 HCOOH = 0.23 CH <sub>4</sub> = 0.2 H <sub>2</sub> = 68	Guan 2003	[204]
Cu/ZnO/K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>			HCHO = 0.3 HCOOH = 0.15 CH <sub>4</sub> = 0.18 H <sub>2</sub> = 13		
Pt/Cu/ZnO/K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>			HCHO = 0.6 HCOOH = 3 CH <sub>4</sub> = 0.3 H <sub>2</sub> = 17		
Ag/Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	Sales fundidas “Flux”	Efecto de las condiciones de síntesis en la actividad fotocatalítica Lámpara UV 254 nm Flujo continuo de CO <sub>2</sub>	CO 0.31 H <sub>2</sub> 0.16	Yoshida 2018	[214]
Ag/Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Estado sólido	Efecto de las condiciones de síntesis en la actividad	CO = 1 O <sub>2</sub> = 2.5 H <sub>2</sub> = 5.5	Zhu 2019	[31]
Ag/Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>			CO = 14		

		fotocatalítica	O <sub>2</sub> = 4		
		Flujo continuo	H <sub>2</sub> = 1		
		de CO <sub>2</sub>	CO = 24		
Ag/Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	Sales fundidas "Flux"	Lámpara UV 254 nm	O <sub>2</sub> = 4 H <sub>2</sub> = 16		

## 1.6. Justificación

Los problemas de contaminación ambiental como resultado del uso excesivo de los combustibles fósiles han causado un impacto relevante en la sociedad actual. Por tal motivo, es necesario encaminar el trabajo científico hacia la búsqueda de nuevas alternativas para la generación de combustibles renovables de base solar, logrando con esto la disminución de gases de efecto invernadero en la atmósfera, tales como el CO<sub>2</sub>.

Bajo este principio, y evaluando las alternativas existentes, se ha propuesto emplear el proceso de fotocatalisis heterogénea para la producción de combustibles de nulo contenido de carbono, como el hidrógeno (H<sub>2</sub>) o de hidrocarburos de bajo peso molecular como el metanol (CH<sub>3</sub>OH), el metano (CH<sub>4</sub>) y el monóxido de carbono (CO) o de compuestos que sirven como materia prima en la síntesis de productos de uso comercial, como el formaldehído, el etanol, entre otros. Esto a partir de la ruptura del agua, la foto-reducción de CO<sub>2</sub> o ambos procesos en paralelo. Para lograrlo, se estudiaron catalizadores con estructura de tipo túneles rectangulares de la familia A<sub>2</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub> (A = Na y K, n = 3 y 6) y su fase isoestructural Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub>, los cuales han presentado buenos rendimientos en procesos fotocatalíticos, gracias a su estructura cristalina de tipo túneles rectangulares. Se evaluó el efecto del metal alcalino A en las propiedades fisicoquímicas y en la eficiencia para la producción de los diferentes combustibles. Además, buscando mejorar la eficiencia en la transferencia de carga durante las reacciones, estos materiales se combinaron con óxidos metálicos abundantes MO (M = Cu, Ni, Fe, Co y Ag), los cuales funcionan como co-catalizadores, tomando en cuenta la mayor absorción de la radiación que presentan éstos en la región visible del espectro, esperando así, poder usarlos bajo este tipo de radiación. Además, se determinará cómo afecta el óxido depositado sobre la selectividad hacia la formación de los diferentes productos obtenidos de la reducción de CO<sub>2</sub>.

## 1.7. Hipótesis

La modificación controlada de la síntesis de titanatos de la familia  $A_2Ti_6O_{13}$  ( $A = Na$  y  $K$ ) y su fase isoestructural  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  por medio del ajuste de pH durante la hidrólisis de la síntesis por sol gel, asistir este método con ultrasonido y microondas, además del uso de otros métodos de síntesis, tales como estado sólido y “flux” provocarán modificaciones microestructurales tales como cambios en el área superficial, el tamaño de partícula, la cristalinidad, la morfología, etc., con lo cual se mejorarán los procesos de transferencia de carga y de absorción de la radiación, para incrementar la actividad fotocatalítica para la reducción de  $CO_2$ .

El depósito de partículas de óxidos metálicos abundantes ( $MO$ ;  $M = Cu, Ni, Fe, Co$  y  $Ag$ ), con ancho de banda adecuado mejorarán la absorción de radiación, tanto en el espectro UV como en el visible. Además, debido a la naturaleza de semiconductor tipo p de todos éstos, se espera la formación de una unión tipo n-p, entre el titanato y el óxido, la cual favorecerá la transferencia de las cargas foto-generadas en el proceso fotocatalítico, reduciendo la recombinación de las mismas, haciendo más eficiente el proceso de producción de  $H_2$ , y en el caso de la reducción de  $CO_2$ , variar la selectividad hacia la formación de ciertos productos de reacción.

## 1.8. Objetivos

### 1.8.1. Objetivo general

Sintetizar una serie de materiales semiconductores de la familia de los titanatos con estructura de tipo túneles rectangulares, con fórmula general  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  con  $A = Na$  y  $K$  y  $n = 3$  y  $6$ , además de su compuesto isoestructural  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ . Realizar su adecuada caracterización que permita encontrar diferencias fisico-químicas que puedan ser relacionadas con su actividad fotocatalítica para la producción de  $H_2$  y la reducción de  $CO_2$ . Además, depositar sobre estos materiales base, óxidos simples de gran abundancia del tipo  $MO$  con  $M = Cu, Ni, Fe$  y  $Co$  para que funjan como co-catalizadores y permitan hacer más eficientes los procesos de producción de combustibles alternos.

### 1.8.2. Objetivos específicos

- Sintetizar titanatos con estructura de tipo túneles rectangulares de fórmula general  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  con  $A = Na$  y  $K$  y  $n = 3$  y  $6$  por medio de métodos de síntesis como sol gel y estado sólido.
- Sintetizar la fase isosestructural  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  (túneles rectangulares) por medio del método cerámico tradicional, sol gel y “flux”.
- Modificar los métodos de síntesis (sol gel) para propiciar cambios micro-estructurales que hagan más eficientes los catalizadores para los procesos fotocatalíticos.
- Depositar óxidos metálicos de tipo MO ( $M = Cu, Ni, Fe$  y  $Co$ ) sobre los titanatos sintetizados, con el fin de incrementar la transferencia de carga en los procesos foto-reductivos.
- Realizar caracterizaciones estructurales, morfológicas, texturales, ópticas y electroquímicas a los materiales sintetizados, con el objetivo de identificar las propiedades fisicoquímicas que puedan modificar la actividad fotocatalítica.
- Determinar la actividad fotocatalítica de los titanatos puros e impregnados con óxidos simples, para los procesos foto-reductivos de producción de hidrógeno y reducción de  $CO_2$ .
- Desarrollar métodos cromatográficos para la medición de los productos de reacción generados como resultado de la reducción de  $CO_2$ .

## **2. Metodología**

### **2.1. Síntesis de titanatos con estructura tipo túneles**

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de fotocatalizadores de estructura cristalina donde los átomos forman túneles (rectangulares) o láminas. Dicha síntesis se llevó a cabo principalmente por el método cerámico tradicional (reacción del estado sólido) y métodos de química suave (sol gel). La metodología experimental de cada caso se describe a continuación.

#### **2.1.1. Síntesis del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ por el método cerámico tradicional**

El método cerámico tradicional o reacción del estado sólido, es el método más antiguo, simple y más ampliamente usado en la síntesis de materiales cerámicos. A comparación con otros métodos este no requiere del uso de solventes; sin embargo, altas temperaturas y largos tiempo de reacción son necesarias para poder obtener el material deseado. El método consiste en mezclar homogéneamente los reactivos precursores, para después ser llevados a tratamiento térmico prolongado donde ocurrirá la nucleación de pequeñas partículas del producto deseado y su crecimiento gracias a la difusión de los precursores en el sistema.

El titanato de bario y litio ( $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ ), composición que forma parte de la solución sólida con fórmula general  $(\text{Ba}_{2-x}(\text{Li}_{2/3+x-4y}\text{Ti}_{16/3+x/4+y})\text{O}_{13})$ , con  $0 \leq x \leq 0.42$ ;  $0 \leq y \leq 0.2$ ), cuenta con una estructura de tipo túneles rectangulares. Para su síntesis por el método cerámico tradicional, cantidades estequiométricas, de acuerdo con el diagrama de fases de Suckut y colaboradores [191] de  $\text{BaCO}_3$  (< 99 % Sigma Aldrich),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99 % Fermont) y  $\text{TiO}_2$  (Anatasa 99 % Sigma Aldrich) fueron mezcladas en un mortero de ágata empleando acetona como agente dispersante. Una vez que la acetona se evaporó, la mezcla homogénea fue tratada térmicamente, a  $800^\circ\text{C}$  durante 12 horas para inducir la descarbonatación que da lugar a la formación de los óxidos metálicos que, a su vez, reaccionan rápidamente permitiendo la formación del titanato a estudiar. Una vez transcurrido ese tiempo la muestra fue retirada del horno y homogeneizada de nueva cuenta, esto para permitir que exista una mayor área de contacto entre los reactivos que aún no han reaccionado. Acto seguido se hicieron pastillas del material en una prensa hidráulica a 6 toneladas métricas durante 10

minutos, para evitar la pérdida de litio por volatilización a mayores temperaturas. Las pastillas fueron cubiertas con exceso de material y devueltas al horno eléctrico para continuar su tratamiento térmico en un crisol de Pt, subiendo la temperatura  $100^{\circ}\text{Ch}^{-1}$  hasta alcanzar los  $1150^{\circ}\text{C}$ , manteniendo esta temperatura durante 72 horas. El método seguido para este tipo de síntesis de manera generalizada se muestra en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Método cerámico tradicional

### 2.1.2. Síntesis de $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ por el método sol gel

El titanato de bario y litio de estequiometría definida también fue sintetizado por el método de sol gel, considerado como un método de química suave que se basa en la hidrólisis y condensación de precursores principalmente orgánicos; de la cual, a comparación con otros métodos no existe ninguna precipitación, culminando en la formación de un gel que será térmicamente tratado para remover los compuestos volátiles presentes en el mismo. A comparación con el método cerámico tradicional, el método sol gel permite obtener los materiales a temperaturas y tiempos menores de tratamiento térmico. Además, es posible realizar modificaciones en las propiedades finales del producto, derivadas de usar catalizadores ácidos o básicos durante la hidrólisis.

Para llevar a cabo la síntesis del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , acetato de litio (99 % Sigma Aldrich) y butóxido de titanio (> 97 % Sigma Aldrich) fueron disueltos en etanol anhidro (99 %) en una

relación molar de butóxido/etanol de 1:20 mol/mol. Posteriormente, se llevó a cabo la hidrólisis con una solución acuosa de acetato de bario (99.8%, Fermont) preparada con el equivalente a una proporción de butóxido/agua 1:10, condiciones establecidas previamente. [215]. Después de que la hidrólisis fue realizada, la reacción se mantuvo bajo reflujo y agitación constante a 70°C durante 72 horas. Posteriormente, el gel resultante fue secado y recibió un tratamiento térmico de 900° C durante 12 horas para permitir la completa formación de la fase. El método sol gel se resume gráficamente en la figura 2.2.

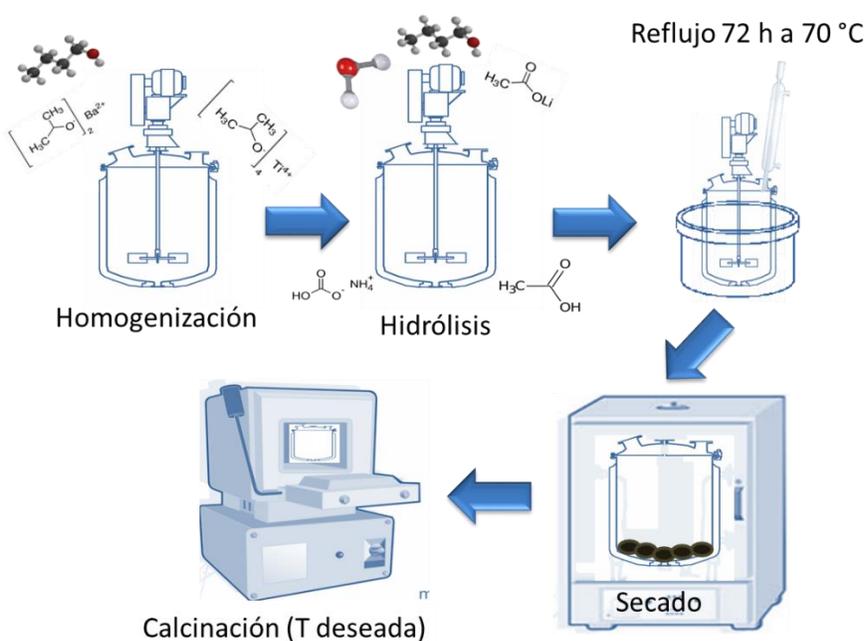


Figura 2.2. Método Sol gel.

### a) Modificación del método sol gel (Ajuste de pH).

En vista de que algunas de las propiedades fisicoquímicas del material sintetizado son fuertemente afectadas por el medio en el que son sintetizadas, se decidió modificar el método de sol gel una vez que la hidrólisis fuera realizada, esperando obtener cambios fisicoquímicos que aumenten la actividad fotocatalítica del titanato de bario y litio. Es por ello, que tres medios de reacción fueron evaluados: ácido (pH = 3), básico (pH = 9) y neutro (pH = 7); para esto, el pH del sol formado fue ajustado con ácido acético glacial (Fermont) o hidróxido de

amonio (Fermont) según fuese el caso hasta lograr el pH deseado. A continuación, se prosiguió con la misma metodología sol gel descrita anteriormente.

### **2.1.3. Síntesis del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ por el método de sales fundidas (Flux)**

Para llevar a cabo la síntesis del  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  por el método de sales fundidas (flux), se mezclaron en cantidades estequiométricas  $BaCO_3$ ,  $Li_2CO_3$  y  $TiO_2$ , de acuerdo con la metodología propuesta anteriormente para la síntesis por estado sólido. Adicionalmente, diferentes sales ( $BaCl_2$ ,  $LiCl$ ,  $KCl$  o  $NaCl$ ) fueron agregadas como solventes en una proporción de 50/50 % mol (referencia) con respecto al  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ . En todos los casos de solventes usados, el  $LiCl$  fue agregado en la mezcla en un 20 % de proporción, con respecto al 100 % de solvente, con la finalidad de compensar la pérdida de  $Li$  por volatilización durante el tratamiento térmico.

Para esta serie de experimentos, el efecto de la concentración del soluto x (% mol de BLTO), fue variada de 10 a 90 % en la mezcla. Tanto las sales como los precursores del BLTO fueron mezclados en un mortero de ágata durante 10 minutos y, acto seguido, llevados a tratamiento térmico en crisoles de alúmina a diferentes temperaturas (1000, 1100 y 1200 °C) durante 10 horas. El efecto de la velocidad de enfriamiento posterior al tratamiento térmico también fue evaluado empleando rampas de 100, 50 y 25 °Ch<sup>-1</sup>, así como también un enfriamiento natural.

El catalizador resultante fue lavado 3 veces con agua caliente (80°C) buscando eliminar los cloruros remanentes en el material. El polvo resultante fue secado a 100°C durante 12 horas y envasado para su posterior caracterización.

### **2.1.4. Síntesis de $A_2Ti_nO_{2n+1}$ (A = Na y K; n = 3 y 6) por el método cerámico tradicional**

Para la síntesis de los catalizadores  $Na_2Ti_6O_{13}$ ,  $Na_2Ti_3O_7$  y  $K_2Ti_6O_{13}$  por el método cerámico tradicional, cantidades estequiométricas de  $Na_2CO_3$  (99.9 % DEQ) y  $TiO_2$  (Anatasa 99 % Sigma Aldrich),  $K_2CO_3$  (99 % Sigma Aldrich) y  $TiO_2$ , respectivamente, fueron

mezcladas separadamente en morteros de ágata usando acetona como agente dispersante. Posteriormente, se prepararon pastillas en una prensa hidráulica a 6 toneladas durante 10 minutos, las cuales fueron transferidas a crisoles de platino. Las muestras fueron calcinadas a 900°C durante 12 horas.

### **2.1.5. Síntesis de $A_2Ti_6O_{13}$ (A = Na y K) por sol gel**

Para la síntesis sol gel, cantidades estequiométricas de acetato de sodio anhidro (99,9 % Fermont) o acetato de potasio (99 % Sigma Aldrich) y butóxido de titanio (> 97 % Sigma Aldrich) fueron disueltos en etanol anhidro (99 %) en una relación molar de butóxido/etanol de 1:20 mol/mol. Posteriormente, se llevó a cabo la hidrólisis con el equivalente a una proporción de butóxido/agua 1:10, condiciones establecidas previamente. Acto seguido, la reacción se mantuvo bajo reflujo y agitación constante a 70°C durante 2 horas. El gel resultante fue secado y recibió un tratamiento térmico de 800°C durante 12 horas para permitir la completa formación de la fase.

El pH del sol se ajustó con ácido acético glacial o hidróxido de amonio, siguiendo la metodología descrita para mejorar las propiedades micro-estructurales del  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ .

#### **a) Modificación del Método sol gel (Sol gel asistido con ultrasonido y con microondas)**

El titanato de potasio también se preparó por el método sol gel asistido por ultrasonido y/o microondas, tratando de igual manera, de modificar sus propiedades micro-estructurales con el fin de incrementar su actividad fotocatalítica.

La síntesis asistida con ultrasonido consiste en la cavitación acústica del sol formado, lo que se traduce en la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas en un líquido. El colapso por cavitación produce calentamiento local intenso ( $\approx 5\ 000\ K$ ) y altas presiones ( $\approx 1\ 000\ atm$ ) incrementando la velocidad de polimerización comparada con la agitación convencional. Para este propósito, el sistema de reacción fue llevado a una sonda de ultrasonido (UP200Ht hielscher) en la cual fue cavitado durante 2 horas con una potencia de

15 W (U-SG). En este sistema a comparación del sol gel convencional, fue difícil controlar y monitorear la temperatura debido al sistema.

En el caso de la síntesis asistida con ultrasonido, el material es directamente calentado por la radiación en lugar de un calentamiento indirecto realizado por métodos convencionales; por lo tanto, provee de una mayor homogeneidad de temperatura en la mezcla reaccionante. Para la síntesis con este sistema (MW-SG), el sol fue llevado a un sistema cerrado de microondas (Mars 6) donde se trató durante 2 horas a 70°C con una potencia de 300 W.

Después de ambos tratamientos (ultrasonido y microondas), se procedió a secar el gel fresco y llevarlo a tratamiento térmico a diferentes temperaturas (600, 800 y 950°C) hasta lograr la formación de la fase.

#### **2.1.6. Impregnación de óxidos metálicos**

Como alternativa a mejorar los procesos de transferencia electrónica en la superficie de los catalizadores sintetizados, varios óxidos metálicos fueron depositados sobre los titanatos, principalmente empleando el método de impregnación húmeda.

Para esto, acetatos metálicos en diferentes proporciones (0.5, 1, 2 y 5 % en peso) fueron disueltos en etanol. Los acetatos seleccionados fueron de Cu, Ni, Fe y Co; esto buscando formar una unión n-p entre el titanato y los óxidos metálicos. Una vez que la sal organometálica fue disuelta en su totalidad, la cantidad requerida del titanato para completar la proporción antes mencionada fue suspendida en dicha solución. La muestra se mantuvo en agitación durante dos horas para obtener una mejor dispersión del acetato metálico sobre el catalizador. Una vez transcurrido ese tiempo, el solvente fue evaporado y el catalizador fue llevado a tratamiento térmico de 400°C durante 2 horas para lograr la completa formación del óxido.

Se realizó una modificación en el método de impregnación húmeda para obtener una mejor unión y dispersión entre el material y el co-catalizador; además buscando incrementar el área superficial de los mismos. Para esto; las sales orgánicas fueron disueltas en etanol y se mezclaron con el titanato sólido formado. Esta suspensión se colocó dentro de un sistema

de microondas (Mars 6), donde fue tratado durante dos horas a una temperatura de 70°C y una potencia de 200 W. El polvo resultante fue lavado, secado a 80°C y tratado térmicamente a 400°C durante 2h.

Finalmente, además de realizar depósitos metálicos sobre la superficie de los titanatos con estructura tipo túnel, se optó por realizar dopajes buscando que los cationes metálicos seleccionados entrasen dentro de la red cristalina. Para esto, los acetatos metálicos en diferentes proporciones (0.5, 1, 3, 5 y 7 % en peso) fueron agregados en concentraciones similares a las anteriores durante la formación del sol, siguiendo la metodología descrita anteriormente para la síntesis por el método sol gel.

## **2.2.Caracterización**

### **2.2.1. Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X como técnica de caracterización estructural de materiales es muy importante en este tipo de investigaciones; ya que, en primera instancia, permite determinar si la muestra obtenida por los diferentes métodos de síntesis presenta la fase pura que se quiere obtener. Además de identificar la muestra, se permite conocer cómo están ordenados los átomos dentro de la estructura cristalina que conforma el material de estudio y si se tienen mezclas de fases (impurezas) que se hayan formado durante el proceso.

Para el análisis de las muestras se utilizó un equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance, con radiación de Cu K $\alpha$  (40kV, 40 mA), con una longitud de onda  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ , realizando corridas en ángulos de  $2\theta$  de 10 a 70°, con un tamaño de paso de 0.2° y una velocidad de escaneo de 0.3°/paso. Una vez concluido el análisis, los resultados fueron comparados con las tarjetas de la base de datos del JCPDS, utilizando la base de datos Power Diffraction File.

Con los datos de difracción, empleando el pico más intenso (definido por la tarjeta de JCPDS del material sintetizado), se calculó el tamaño de cristalito de las muestras analizadas con ayuda de la ecuación de Scherrer (ecuación 2.1). Con esta ecuación se comparó la cristalinidad de las diferentes muestras, buscando correlacionar este valor con sus propiedades físicas.

$$C = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

Donde:

- C Tamaño de cristalito (nm).
- k Constante de proporcionalidad. Su valor depende del método usado y varía entre 0.5 y 1. Normalmente se toma 0.9 como su valor.
- $\lambda$  Longitud de onda de  $\text{Cu}\alpha$  (1.5405).
- $\theta$  Ángulo del pico más intenso.
- $\beta$  Ancho medio del pico de máxima intensidad.

### **2.2.2. Microscopia electrónica de barrido**

El estudio de la morfología de los titanatos se observó en un microscopio electrónico de barrido JEOL 6490 LV. Para este propósito, las muestras de los catalizadores se recubrieron previamente con una capa metálica de Au/Pd en un equipo de deposición física al vacío Denton Vacuum Desk IV durante 5 minutos a 32 torr. Una vez recubierta, la muestra se lleva al microscopio, donde las diversas señales que se generan al bombardear las muestras con electrones de alto vacío permiten obtener imágenes a derivadas magnificaciones para identificar la forma y las dimensiones aproximadas de las partículas. Este análisis se realiza bajo un voltaje de 20 kV.

Dado que el microscopio está equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X, también fue posible obtener información de la composición elemental de los catalizadores, de igual manera bajo un voltaje de 20 kV.

### **2.2.3. Análisis de área superficial por BET**

La determinación del área superficial de los catalizadores se llevó a cabo mediante la técnica Brunauer – Emmett – Teller (BET), empleando un equipo Minisorp II Bel – Japan. Para los análisis, las muestras fueron desgasificadas mediante un tratamiento térmico de

300°C a vacío durante 2 horas. Posteriormente, se obtuvieron las isothermas de adsorción – desorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C).

#### **2.2.4. Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa**

El ancho de banda prohibida es un dato indispensable en la caracterización de materiales semiconductores que se utilizan en los procesos foto-iducidos. Este valor fue obtenido por medio de un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, equipado con una esfera de integración para reflectancia difusa, donde se obtiene un espectro de absorción en el rango de longitudes de onda desde los 190 a los 2000 nm. Como patrón se utilizó una muestra de sulfato de bario para realizar la corrección de la línea base. El intervalo de longitud de onda para la realización de la medición se escogió entre los 200 y 1200 nm, tomando en consideración reportes previos de los materiales a estudiar.

Una vez obtenido el espectro de absorción, se aplicó la transformación de Kubelka-Munk para obtener un gráfico del cual se traza una recta tangente al cambio brusco de pendiente donde la absorción va de su máximo a su mínimo. La intersección de esta recta con el eje “x” da como resultado la longitud de onda que corresponde al valor del “band gap” del material analizado. Este valor se calcula mediante la ecuación 2.2.

$$Eg = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (2.2)$$

Donde:

Eg Energía de banda prohibida (eV)

h Constante de Planck

c Velocidad de la luz (m/s)

λ Longitud de onda (nm)

#### **2.2.5. Análisis de fotoluminiscencia**

La espectroscopia de fotoluminiscencia permite predecir el posible comportamiento que tendrá un catalizador al ser irradiado durante las pruebas fotocatalíticas. Esta prueba consiste

en excitar los catalizadores con radiación de energía similar o mayor a la de su banda prohibida. Tiempo después, los electrones regresan a su estado basal emitiendo energía en forma de luz. Esta energía emitida se traduce en espectros, los cuales, mientras mayor sea su intensidad de emisión se ha referido como una mayor recombinación de los pares electrón ( $e^-$ ) hueco ( $h^+$ ).

Estas mediciones fueron llevadas a cabo en un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse tomando espectros de emisión en diferentes grados de longitud de onda, excitando principalmente a las longitudes de mayor intensidad de las lámparas de los reactores fotocatalíticos (254, 360 y 400 nm). Los espectros de emisión fueron recogidos en intervalos de entre los 400 a los 600 nm.

#### **2.2.6. Caracterización foto-electroquímica**

Para llevar a cabo la caracterización foto-electroquímica, un sistema de tres electrodos (electrodo de referencia, contra-electrodo y electrodo de trabajo) fue inmerso en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0.5 M (50 mL) dentro de una celda de cuarzo.

El electrodo de trabajo consistía en una suspensión del material a analizar (0.15 g), nafion® (100  $\mu\text{L}$ ) y agua desionizada (600  $\mu\text{L}$ ) que fue preparada y depositada sobre un electrodo de grafito, con un área de trabajo de 0.5  $\text{cm}^2$ . Mientras tanto, para el electrodo de referencia se escogió Ag/AgCl y para el contra-electrodo una pluma de Pt. Este sistema de tres electrodos se conectó a un potenciostato AUTOLABPGSTAT 302 N enlazado a una PC con el software NOVA para la adquisición de datos. Dentro de las pruebas realizadas, se destacan las de potencial de circuito abierto (OCP), espectroscopia de impedancia electroquímica, Mott-Schottky y cronoamperometría, las cuales se realizaron aplicando un potencial equivalente al OCP (calculado previamente gracias a la prueba de potencial de circuito abierto). Los datos obtenidos de las pruebas de Mott-Schottky, fueron recolectados a una frecuencia de 1000 Hz.

## 2.3. Pruebas fotocatalíticas

### 2.3.1. Producción de hidrógeno

Las pruebas de producción fotocatalítica de hidrógeno se llevaron a cabo en un reactor de vidrio Pyrex de 250 mL; en el cual, se suspendieron 0.1 g de catalizador en 200 mL de agua desionizada. El sistema se purgó con nitrógeno durante 15 minutos para eliminar el oxígeno disuelto en el agua y el hidrógeno residual presente en las tuberías que conducen los gases de reacción al cromatógrafo. Una vez hecho esto, se encendió una lámpara de pluma ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{max}} = 2.2 \text{ mW/cm}^2$ ), que fue inmersa dentro de la solución, protegida con un tubo de cuarzo. La cuantificación del hidrógeno fue realizada en periodos de 30 minutos, hasta completar 3 horas de reacción, inyectando muestras del gas de reacción por medio de un sistema de bombeo a un cromatógrafo de gases GC Ultra Thermo Scientific, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna capilar de sílica de 30 m x 0.53 mm, empleando nitrógeno como gas acarreador. El sistema de reacción se describe gráficamente en la figura 2.3.

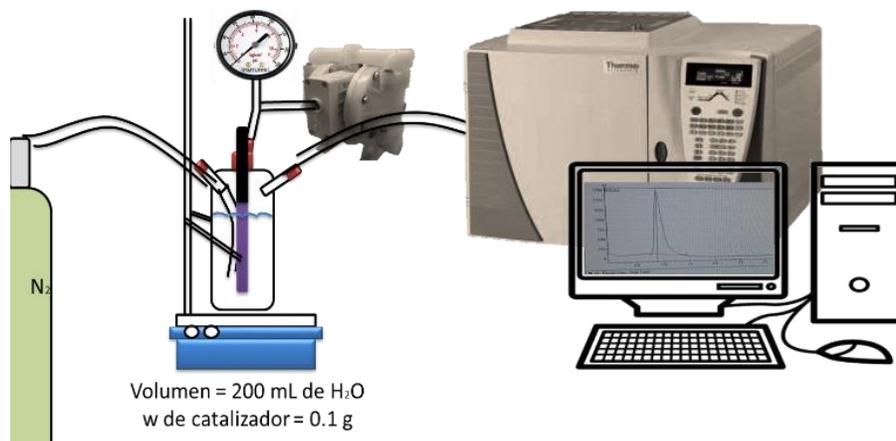


Figura 2.3. Sistema fotocatalítico de producción de hidrógeno

### 2.3.2. Foto-reducción de CO<sub>2</sub>

Las pruebas fotocatalíticas de reducción de CO<sub>2</sub> se llevaron a cabo en un reactor de vidrio pyrex de 250 mL; donde 0.1 g de catalizador fueron dispersos en 200 mL de agua

desionizada. El sistema fue previamente purgado durante 10 minutos con CO<sub>2</sub> para eliminar el oxígeno disuelto en el agua y, posteriormente, fue saturado a una presión de 2 psi como concentración inicial. Una vez que el sistema está presurizado, éste fue iluminado desde afuera con dos lámparas de halógeno de 20 W cada una, las cuales emiten entre 290 y 900 nm, durante 3 horas o desde adentro con una lámpara UV (características mencionadas anteriormente). Al término de la reacción, el residuo fue centrifugado para recuperar el catalizador en polvo y almacenar el líquido para su posterior análisis. El sistema esquematizado de reacción de CO<sub>2</sub> se observa en la Figura 2.4.

De los resultados de foto-reducción de CO<sub>2</sub>, se calcularon las respectivas selectividades hacia la obtención del producto mayoritario, de acuerdo con la ecuación 2.3.

$$S_A = 100 * \frac{R_A}{(R_A + R_B + \dots + R_Z)} \quad (2.3)$$

Donde:

- S<sub>A</sub> Selectividad hacia el compuesto A
- R<sub>A</sub> Tasa de producción del compuesto A
- R<sub>B</sub> Tasa de producción del compuesto B
- R<sub>Z</sub> Tasa de producción del compuesto Z

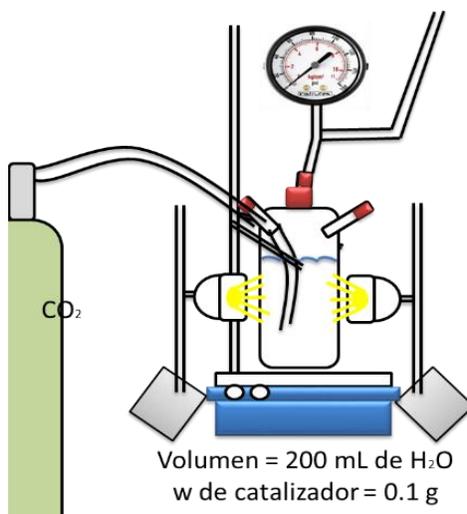


Figura 2.4. Sistema fotocatalítico de reducción de CO<sub>2</sub>

### **2.3.3. Determinación de los productos de reacción.**

Los productos de reacción del proceso de reducción de CO<sub>2</sub> fueron cuantificados mediante diversos métodos de análisis dependiendo de los compuestos químicos que se desea determinar.

En el caso de metanol (producto líquido), éste fue analizado por medio de cromatografía de gases. Para esto, 1 µL de muestra líquida fue inyectado a un cromatógrafo de gases GC Ultra Thermo Scientific, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna de sílica capilar de 30 m x 0.53 mm, empleando nitrógeno, aire e hidrógeno como gases acarreadores y para el encendido de la flama. Estas mismas condiciones cromatográficas se emplearon para la cuantificación de metano en fase gas, el cual fue identificado tomando muestras gaseosas directas del reactor (1 mL) a diferentes tiempos de reacción, las cuales fueron inyectadas al cromatógrafo.

Finalmente, la medición de formaldehído fue llevada a cabo por medio de un cromatógrafo de líquidos de alta resolución, inyectando 100 µL de muestra del líquido de reacción al sistema, con una columna Fenomenex C-18, empleando una mezcla de acetonitrilo-agua 45:55 v/v como fase móvil. Previamente, la muestra fue derivatizada formando un complejo producto de la reacción con 2-4, dinitrofenil hidracina (Sigma Aldrich) y ácido fosfórico (Fermont), de acuerdo con el método reportado por Soman y colaboradores [216].

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub>

##### 3.1.1. Caracterización estructural, morfológica y textural del Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub>

En la Figura 3.1, aparecen los patrones de difracción de rayos X del Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub>, sintetizado por la reacción del estado sólido y sol gel. En estos difractogramas se pueden observar reflexiones muy definidas y de alta intensidad, lo que sugiere que los materiales sintetizados tienen alta cristalinidad. Ambos materiales cristalizaron en una estructura monoclinica con un grupo espacial C2/m, lo cual fue corroborado con la tarjeta 00-049-0189 del JCPDS. Sin embargo, comparando con la tarjeta de referencia, el titanato sintetizado presentó una orientación preferencial aparente hacia el plano (112) localizado a los 31.6°. Tomando este plano como el más intenso, se calculó el tamaño de cristalito con ayuda de la ecuación de Scherrer (2.1) obteniendo valores de 70 y 74 nm, para los materiales preparados mediante síntesis por estado sólido y por sol gel, respectivamente. Como es evidente, no hay diferencia significativa en estos valores, lo cual indica una cristalinidad similar obtenida por los diferentes métodos de síntesis. Esta similitud entre ambos catalizadores sugiere que es posible preparar materiales con alta cristalinidad por el método sol gel, con un paso de calcinación a menor temperatura de la requerida por los materiales preparados por el método cerámico tradicional.

En la Figura 3.2 se muestran las imágenes de SEM de los titanatos de bario-litio sintetizados. Como puede observarse, ambos materiales crecieron en forma de partículas irregulares sin una forma definida aparente, sugiriendo que la morfología en ambos casos, no depende del método de síntesis.

Una diferencia notable en las imágenes es el tamaño de partícula observado, ya que como es notorio, la síntesis por estado sólido generó partículas más grandes comparadas con las obtenidas por el método sol gel. Este comportamiento puede ser atribuido al tratamiento térmico al que las muestras fueron sometidas; ya que mientras la síntesis por estado sólido se realizó a 1100°C, el paso de calcinación de la síntesis por sol gel se llevó a cabo a 800°C.

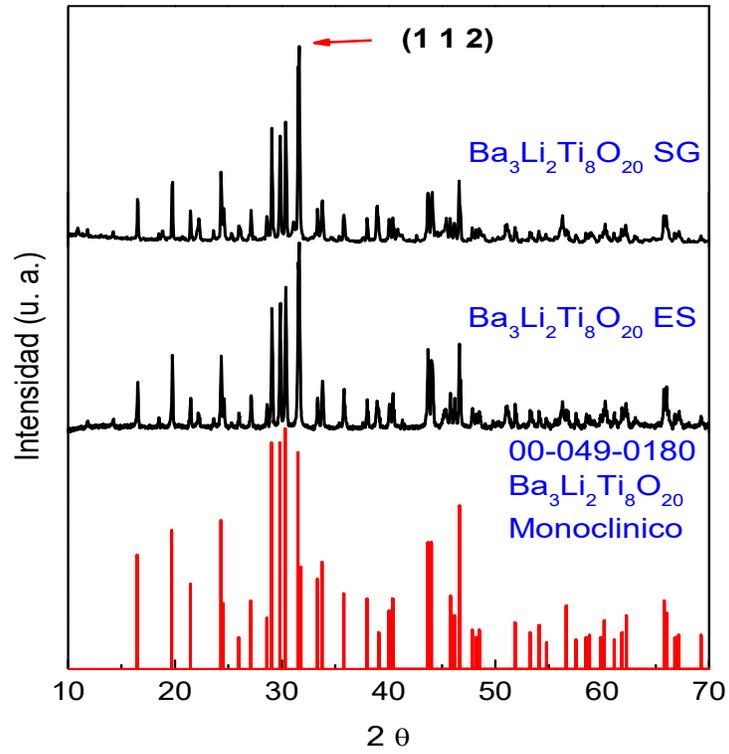


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por estado sólido y sol gel.

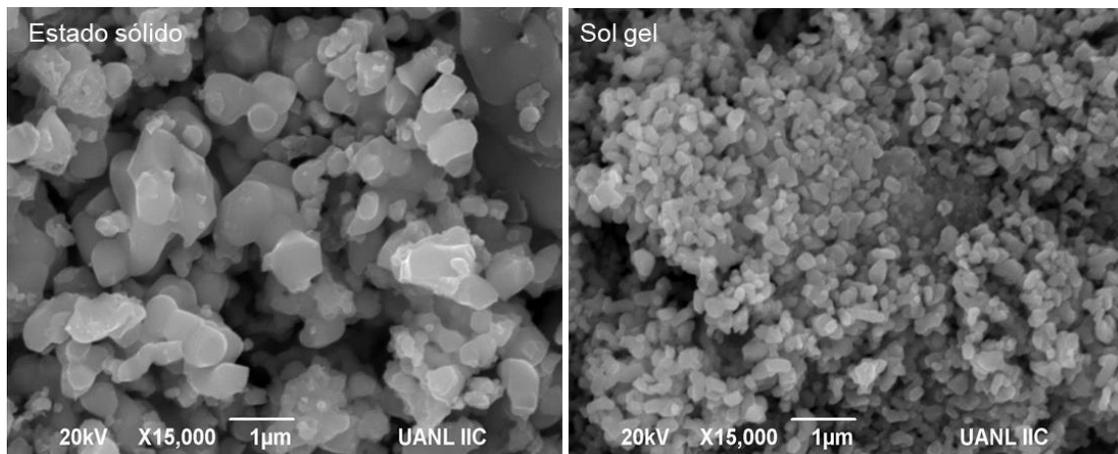


Figura 3.2. Imágenes de SEM del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .

Para corroborar esta información, se realizaron a las muestras análisis de tamaño de partícula por dispersión de luz. Los histogramas correspondientes a este análisis aparecen en la Figura 3.3. Estos gráficos indican que, efectivamente, las partículas más grandes heterogéneas fueron obtenidas por el método cerámico tradicional teniendo valores de tamaño promedio cercanos a 400 nm, mientras que por sol gel se obtuvieron magnitudes cercanas a los 200 nm y más homogéneas, corroborando la información observada previamente por SEM.

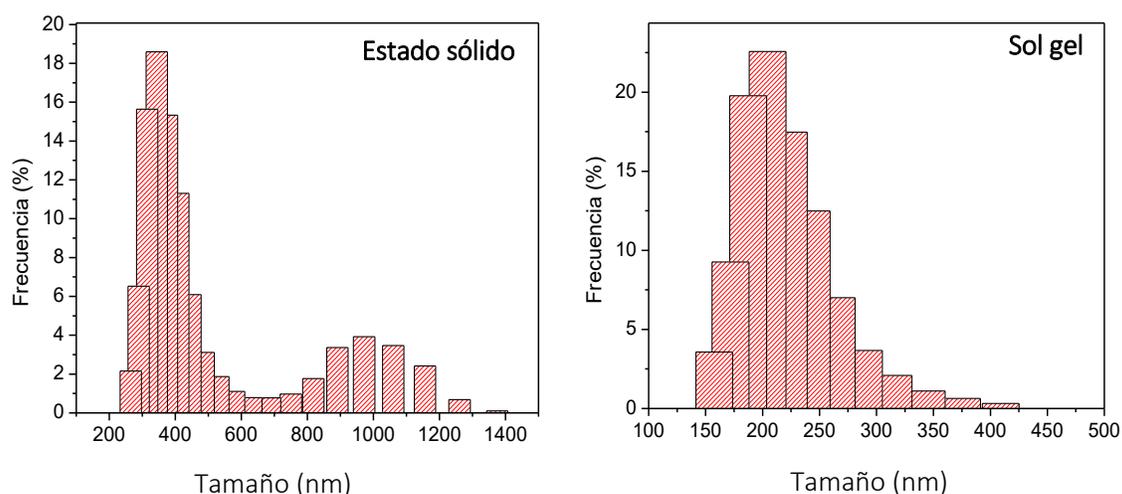


Figura 3.3. Distribución de tamaño de partícula del  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$

Para conocer el área superficial de las muestras sintetizadas se realizaron análisis de fisorción de nitrógeno. Previamente, las muestras fueron desgasificadas a 300 °C y vacío. Los resultados indican que las partículas tienen áreas superficiales muy pequeñas, cuyos valores se encuentran por debajo de los 10 m<sup>2</sup>/g para el titanato sintetizado por estado sólido y de 12 m<sup>2</sup>/g para el preparado por sol gel, respectivamente. Estos bajos valores de área superficial, se atribuyen a los bruscos tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las muestras, recordando que se emplearon altas temperaturas para prepararlos. Los datos obtenidos son congruentes con los resultados arrojados por SEM y DRX, donde no se observaron de igual manera cambios significativos entre las diferentes propiedades, sugiriendo de nueva cuenta que por el método sol gel fue posible sintetizar el material en condiciones menos extremas de temperatura que en el caso de la reacción del estado sólido.

### 3.1.2. Caracterización óptica del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$

Los espectros de absorción del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizados tanto por estado sólido como por sol gel se presentan en la Figura 3.4. Como se observa, los materiales preparados por ambos métodos de síntesis presentan una alta absorción en la región ultravioleta del espectro (por debajo de los 400 nm), teniendo una caída muy pronunciada hacia muy bajas intensidades en la región de los 380 y 400 nm. Como es evidente, hacia longitudes de onda pertenecientes al espectro visible, estos materiales no absorben radiación o su absorción es casi nula, lo cual era de esperarse, ya que a simple vista los polvos obtenidos son de color blanco y sus componentes no presentan transiciones que les den foto-actividad en el espectro visible.

Haciendo uso de la transformación de Kubelka-Munk, se realizó el gráfico de Tauc para ambos materiales. Éste aparece dentro de la Figura 3.4a y permite calcular de manera directa el ancho de banda prohibida de los titanatos de manera gráfica, dibujando una recta tangente a la curva  $F(R)$  vs energía, justo donde ocurre el cambio brusco de pendiente hacia regiones de menor absorción. De esta gráfica se obtuvieron valores de “bandgap” de 3.2 y 3.5 eV, para los titanatos sintetizados por estado sólido y por sol gel, respectivamente; con lo cual, se confirma que estos materiales sólo pueden ser activados al ser irradiados con luz ultravioleta (< 400 nm) en procesos foto-inducidos. A pesar de observar diferencias en el valor del “bandgap” de los materiales, estos valores no presentan una diferencia significativa entre ellos, por lo cual, se les puede atribuir que ambos presentan propiedades ópticas similares.

La Figura 3.4b presenta los espectros de fotoluminiscencia de ambos materiales; este análisis fue realizado excitando a una longitud de onda de 254 nm, longitud de onda perteneciente a la región del ultravioleta y corriendo el espectro de emisión en un intervalo de 400 a 420 nm. Como es posible observar en el espectro, ambos materiales presentan una banda muy intensa alrededor de los 410 nm, la cual varía en intensidad dependiendo del método de síntesis. Esta diferencia en intensidad está relacionada con la recombinación de las cargas generadas en los procesos foto-inducidos; ya que, de acuerdo con diversos trabajos de investigación reportados [217,218], a mayor emisión de las muestras, existe mayor recombinación de las cargas, siendo esto indicio de que la actividad fotocatalítica podría disminuir en un tiempo muy corto. En este caso, se podría inferir que la muestra sintetizada

por estado sólido presentará menor recombinación de cargas; sin embargo, la diferencia de intensidades no es lo suficientemente significativa para dar una conclusión correcta de esta prueba.

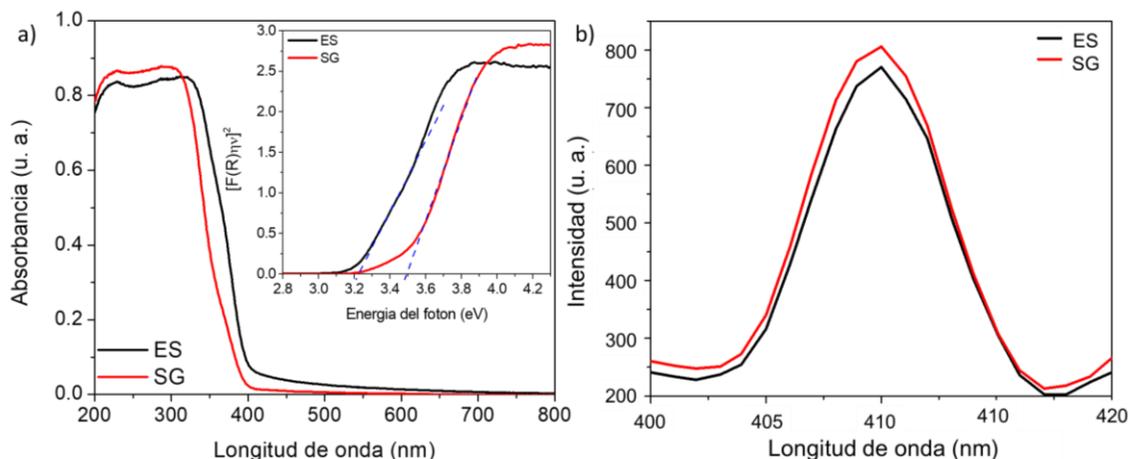


Figura 3.4. Caracterización óptica del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ . (a) Espectros de reflectancia difusa. (b) Espectros de fotoluminiscencia.

### 3.1.3. Pruebas para determinar la actividad del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ en procesos foto-inducidos

#### a) Producción de Hidrógeno

La actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno de los titanatos sintetizados por estado sólido y por sol gel fue evaluada bajo radiación UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ), debido a los altos valores de “bandgap” calculados para los mismos. En este contexto se determinó el efecto del método de síntesis en la actividad fotocatalítica, tomando en cuenta los cambios fisicoquímicos de los materiales. Los perfiles de concentración del hidrógeno producido durante 3 horas de reacción aparecen en la figura 3.5. Como se observa, ambos materiales presentan baja actividad fotocatalítica en estas condiciones; además, después de los primeros 30 minutos de reacción, la producción de hidrógeno aparentemente se estanca debido a una aparente desactivación posiblemente causada por la foto-corrosión del catalizador o a la posible presencia de diferentes especies en la superficie del mismo, que no favorecen que la producción de hidrógeno continúe. No se realizaron análisis posteriores para corroborar estas

suposiciones en las muestras, debido a los bajos rendimientos obtenidos. Como se observa en la figura, no existe una diferencia significativa entre las producciones obtenidas por ambos materiales, lo cual es congruente con las propiedades fisicoquímicas de los materiales, donde tampoco presentaron diferencias entre ellos, sugiriendo que ambos métodos de síntesis permiten la obtención de materiales con características y comportamiento similar.

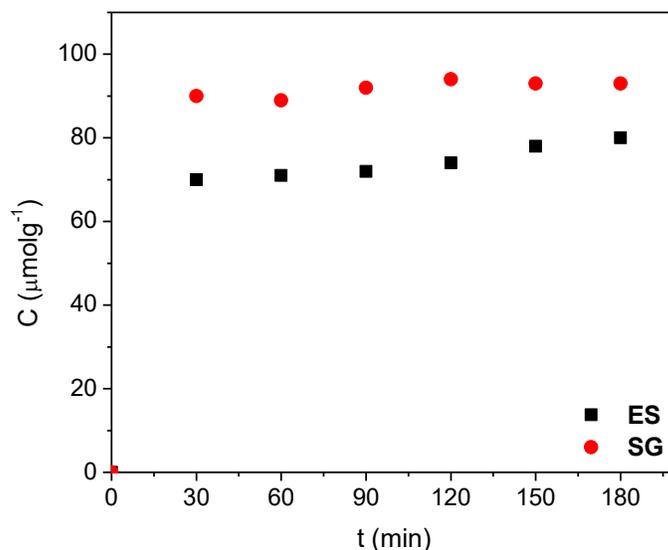


Figura 3.5. Evolución de hidrógeno del  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  sintetizado por estado sólido y por sol gel.

### b) Foto-reducción de $CO_2$

Los titanatos de bario-litio también se usaron en experimentos de reducción de  $CO_2$ . Para ello, antes de comenzar la reacción, el reactor se llenó con agua y se saturó con 2 psi de  $CO_2$ . Debido a las condiciones de reacción sólo se tomaron muestras líquidas al final de cada experimento, las cuales fueron analizadas por cromatografía de líquidos, para la determinación de formaldehído y por cromatografía de gases para cuantificar metanol. Los resultados de producción de formaldehído para los diferentes titanatos expresadas en términos de velocidad aparecen en la Figura 3.6. En el caso de metanol, no se muestran resultados debido a que el cromatógrafo no detectó ninguna señal que indique la producción de este compuesto.

Los resultados de la figura 3.6, indican que el catalizador ( $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ ) sintetizado por el método sol gel produce 7 veces más formaldehído que el preparado por estado sólido ( $34.8$  vs  $4.8 \mu\text{molg}^{-1}$ ). Este incremento en la producción puede ser atribuido a la mayor área superficial que presentó este material con respecto al preparado por la reacción de estado sólido ( $12$  vs  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ), la cual permite una mayor adsorción de  $\text{CO}_2$  en la superficie del catalizador posibilitando que haya una mayor conversión a través del tiempo. Además, es importante tomar en cuenta que de acuerdo con la figura 3.3, las partículas obtenidas de la síntesis por sol gel son menores comparadas con las obtenidas por estado sólido ( $200$  vs  $400 \text{ nm}$ ), lo cual, en la mayoría de los casos reportados en la literatura, es favorecedor para incrementar sus rendimientos.

Hasta este momento no ha sido posible analizar los productos gaseosos de la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, los resultados de este apartado sólo están limitados a la detección y medición de productos condensables (formaldehído y metanol).

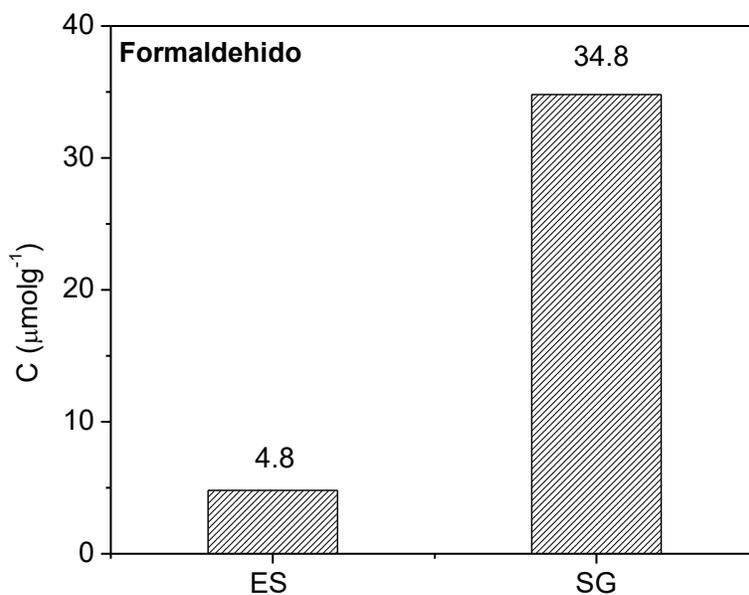


Figura 3.6. Producción de formaldehído del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por estado sólido y por sol gel.

### **3.1.4. Modificación micro-estructural del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$**

Como fue señalado en la sección anterior, las diferencias texturales no fueron relevantes en la producción de hidrógeno bajo las condiciones de reacción a las cuales fue sometido el titanato de Bario y Litio. Sin embargo, existió un incremento considerable en la producción de formaldehído por la reducción de  $\text{CO}_2$ , siendo esta aparentemente dependiente de estos factores. Es por ello que se decidió realizar modificaciones en el método de síntesis en busca de controlar el tamaño de partícula y el área superficial para evaluar su efecto en la producción de formaldehído. Para ello, se realizó una síntesis del material en medio ácido y en medio básico y los resultados se muestran a continuación, comparados con los previamente descritos. Para fines prácticos se empleará la siguiente nomenclatura para referirse a los catalizadores: ES para la síntesis por estado sólido, N-SG para la preparación por sol gel en medio neutro, A-SG para medio ácido y B-SG para el medio básico.

#### **a) Caracterización estructural, morfológica y textural.**

La Figura 3.7 muestra los patrones de difracción de rayos X del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por estado sólido y por sol gel variando el pH de la síntesis. Como es posible observar, al modificar el pH de la mezcla de reactivos durante la síntesis no se altera la pureza y/o composición del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , conservando además su orientación preferencial aparente hacia el plano (1 1 2) localizado a los  $31.6^\circ$ . Con esta reflexión fue posible calcular el tamaño de cristalito los cuales varían entre 70 y 75 nm para todas las muestras. Este resultado entra dentro del intervalo de valores de tamaño de cristalito del catalizador preparado por estado sólido y por sol gel, lo que indica que la modificación en el pH de síntesis no genera cambios representativos en el tamaño de cristalito. Además, es necesario precisar que el tratamiento térmico dado en las muestras sintetizadas por sol gel en los 3 diferentes pH's fue similar. Por tal motivo, no se esperan cambios considerables en este factor.

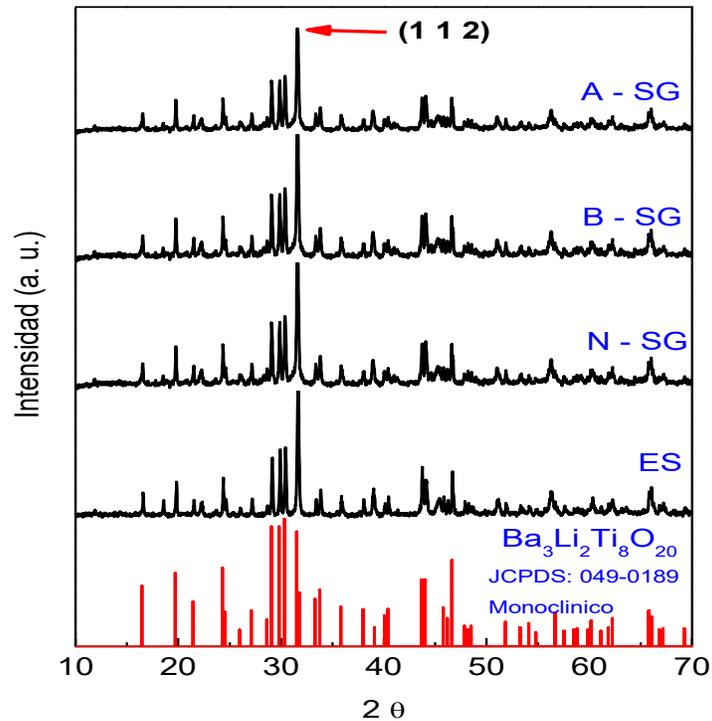


Figura 3.7. Patrones de difracción de rayos X del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizados en diferentes condiciones de pH.

En la Figura 3.8 se pueden observar las micrografías del titanato sintetizado a diferentes condiciones de pH. Como es evidente en la figura, existe una diferencia significativa en el tamaño de las partículas obtenidas bajo las diferentes condiciones, manteniéndose la morfología irregular y heterogénea en todos los casos. Además, la muestra sintetizada en un medio básico presentó la formación de conglomerados de partículas pequeñas agrupándose y formando otras más grandes, mientras que las sintetizadas en un medio ácido se presentan de tamaño similar al de las sintetizadas por estado sólido.

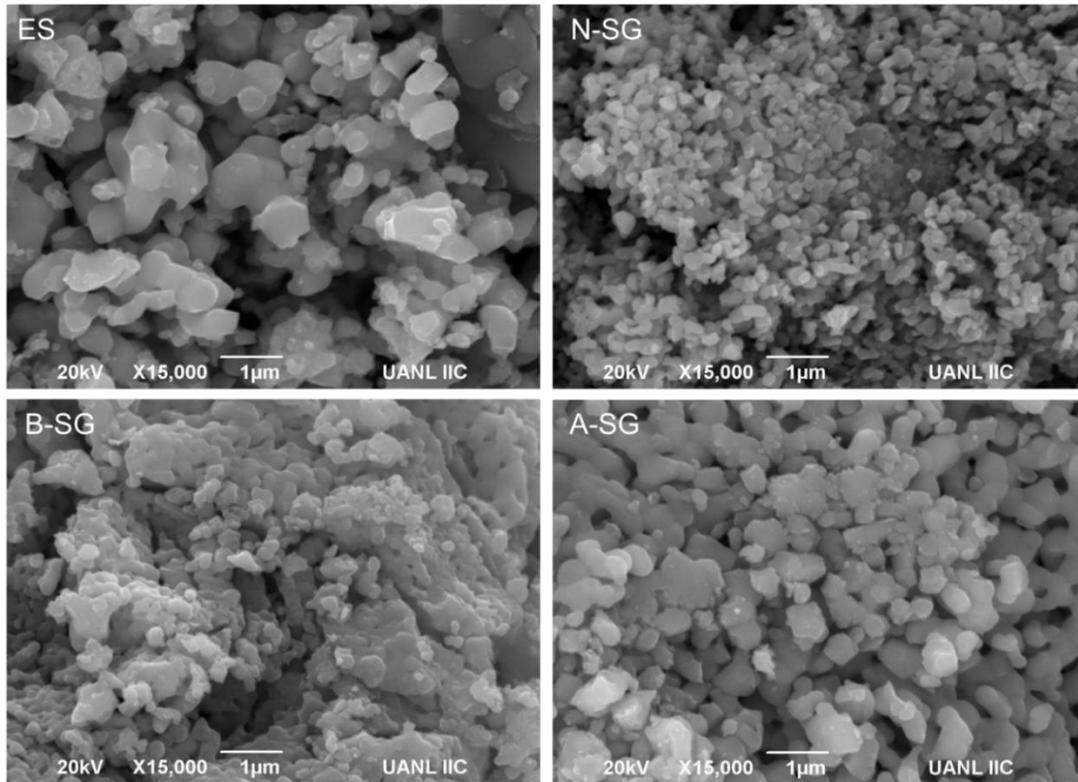


Figura 3.8. Imágenes de SEM del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por las diferentes condiciones de pH.

La distribución de tamaño de partícula de ambos materiales se presenta en la Figura 3.9. En dicha figura se corrobora la información observada en las micrografías, donde un tamaño promedio de 265 nm fue observado en la muestra sintetizada en medio básico, mientras que el tamaño promedio de la síntesis en medio ácido fue de 292 nm. En este contexto, y tomando en cuenta los resultados obtenidos en la sección anterior, partículas más pequeñas fueron obtenidas de la síntesis neutra (200 nm) y más grandes de la síntesis por estado sólido (400 nm). El tamaño de las partículas de los catalizadores A-SG y B-SG se encuentra entre los valores promedio de los catalizadores sintetizados por estado sólido y por sol gel. Por lo tanto, la tendencia en tamaños obtenida fue: A-SG > B-SG > N-SG. Finalmente, es importante mencionar que la síntesis en medio básico generó tamaños de partícula promedio más homogéneos que el resto de las condiciones de síntesis utilizadas; probablemente debido principalmente a la formación de aglomerados entre todas las partículas, manteniendo tamaños promedio homogéneos.

Los resultados de la medición del área superficial mediante el método BET indican que los catalizadores tienen un área superficial inferior a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual es representativo de muestras sometidas a tratamientos térmicos similares ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

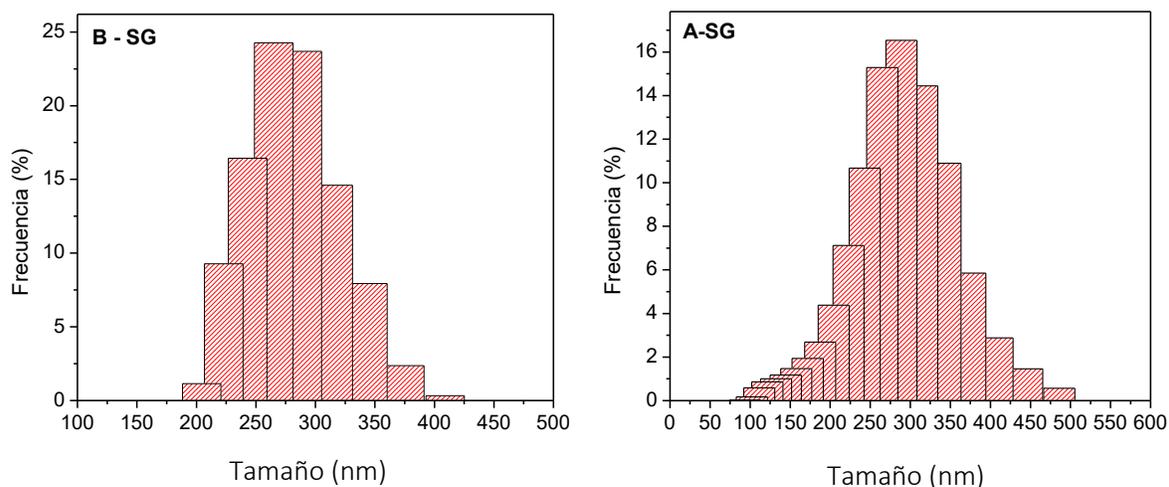


Figura 3.9. Distribución de tamaño de partícula del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado en medio ácido y medio básico.

### b) Caracterización óptica y electroquímica

Los espectros de UV-vis del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizados por estado sólido y por sol gel bajo las diversas condiciones de pH se presentan en la Figura 3.10. Como se observa, la modificación en el pH de síntesis no produce cambios significativos en el espectro de absorción de radiación UV-vis, presentando el mismo comportamiento que en el caso de la síntesis por estado sólido y por sol gel en medio neutro. Como es notorio, todos los materiales presentan mayor absorción en la región UV del espectro, disminuyendo la intensidad de la misma en la región visible. Con esta caída pronunciada y con la transformación de Kubelka-Munk fue posible calcular los valores del  $E_g$  de las muestras, los cuales se mantienen en un intervalo de 3.2 a 3.5. Esto es indicativo de que las propiedades ópticas de los materiales sintetizados no fueron alteradas por el medio de síntesis.

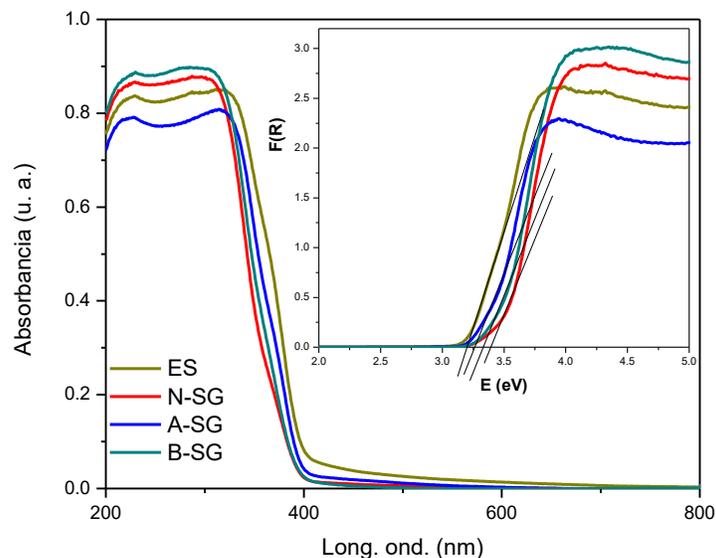


Figura 3.10. Espectros de reflectancia difusa (UV-Vis) de los titanatos sintetizados bajo diferentes condiciones de pH.

La caracterización electroquímica de los materiales sintetizados en este apartado fue requerida para determinar el potencial de banda plana de los mismos ( $E_{FB}$ ). Este valor está asociado con el nivel de Fermi de los semiconductores, el cual, dependiendo de su naturaleza (tipo n o p) se encuentra muy cercano de la banda de conducción o de valencia. Para el cálculo de este valor, se realizaron análisis de Mott-Schottky, tomando en cuenta la metodología previamente mencionada (sección 2.2.6).

Los gráficos de este análisis aparecen en la figura 3.11. Como se observa, la curva presenta una pendiente positiva, lo cual es característico de semiconductores tipo n. Con ayuda de estos gráficos, trazando una recta tangente a la curva donde ocurre el cambio brusco de pendiente e intersectando ésta al eje de las X ( $E <V$  vs  $ENH >$ ) se obtuvo el valor de los potenciales de banda plana para cada uno de los titanatos preparados por las diferentes condiciones de síntesis.

Según los datos obtenidos en la figura 3.11 es notorio que existen diferencias entre los valores del potencial de banda plana calculados para cada uno de los catalizadores, los cuales pasan de valores positivos en el catalizador preparado en condiciones ácidas (0.08 eV) a valores más negativos para el resto de los catalizadores. Los potenciales de banda plana

obtenidos pueden ordenarse de la siguiente manera: A-SG < B-SG < ES < N-SG. Teniendo esto en consideración, se espera que las muestras con valores más negativos del potencial de banda plana sean las que presenten mayor actividad fotocatalítica, debido a que su banda de conducción se encuentra hacia valores con el potencial termodinámico requerido para llevar a cabo la reducción de CO<sub>2</sub>, además de que existe más densidad de donadores de carga que permitan un mejor desempeño de los catalizadores.

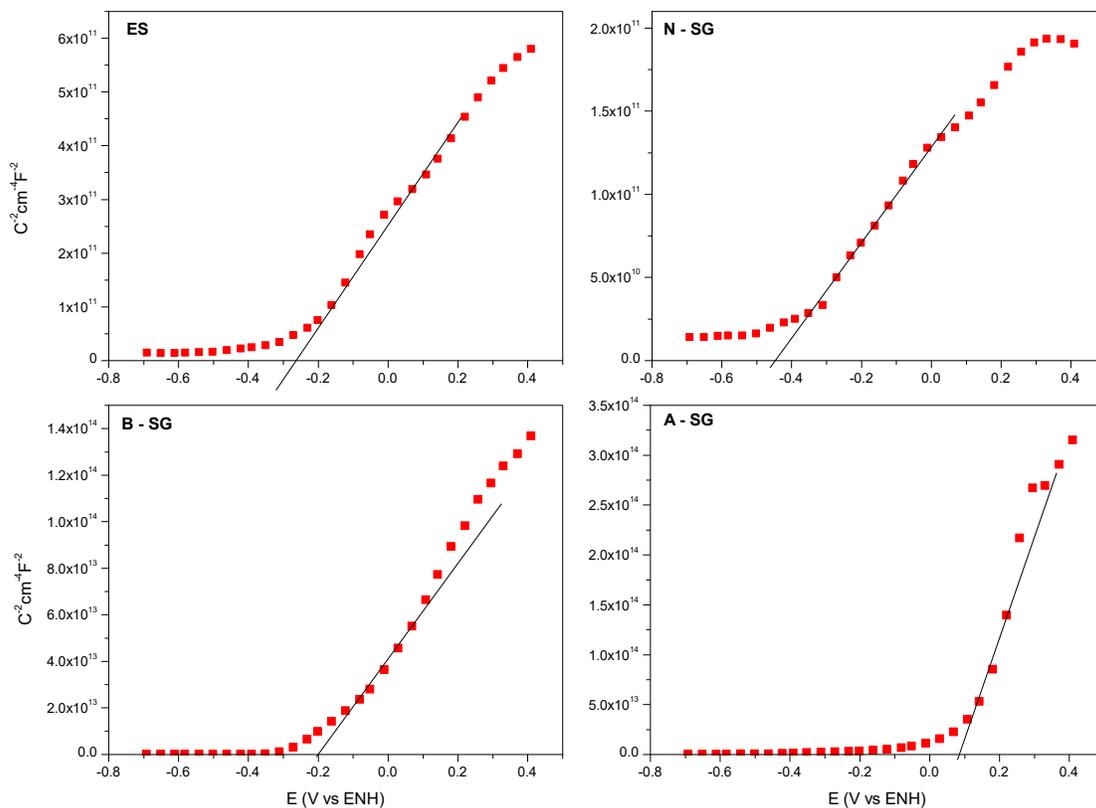


Figura 3.11. Gráficos de Mott-Schottky del Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> sintetizado por las diferentes condiciones de pH (ácido, básico y neutro) así como por estado sólido.

Con los valores del E<sub>FB</sub> calculados, los datos del E<sub>g</sub> obtenidos de la caracterización óptica y tomando en cuenta la naturaleza del semiconductor sintetizado (tipo n), se esquematizó en forma gráfica el diagrama de bandas de los materiales sintetizados. La Figura 3.12, indica que la mayoría de los materiales preparados bajo las diferentes condiciones de síntesis tienen el potencial termodinámico requerido para llevar a cabo la reacción de foto-

reducción de CO<sub>2</sub> hacia la producción de formaldehído, así como de otros productos de reducción.

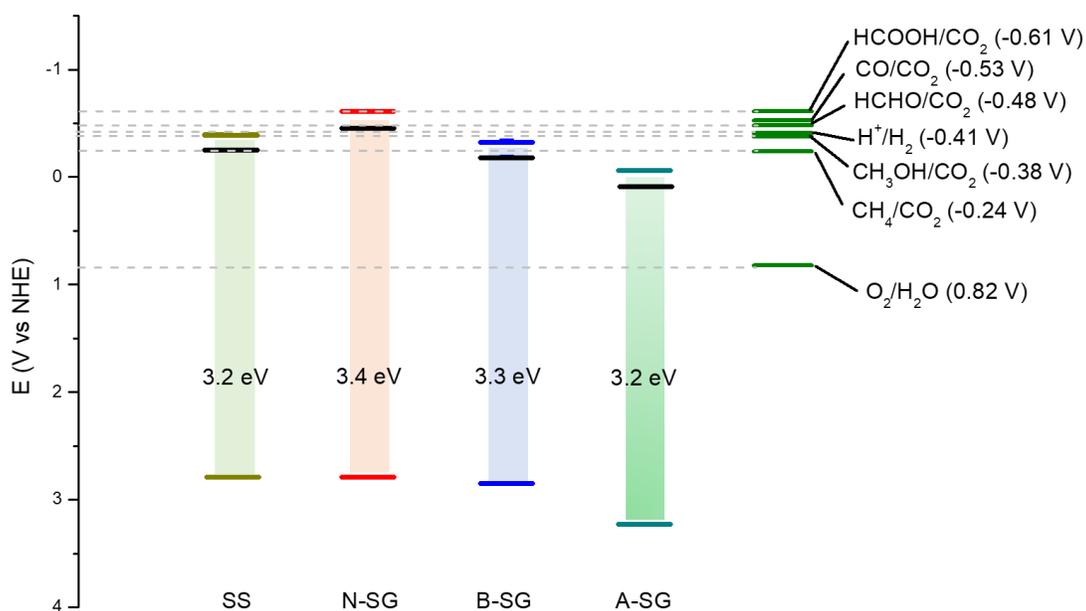


Figura 3.12. Diagrama de bandas del Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> sintetizado bajo diferentes condiciones de pH.

### c) Foto-reducción de CO<sub>2</sub>

La Figura 3.13 muestra la producción acumulada de formaldehído después de 3 horas de reacción con el Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> sintetizado bajo diferentes condiciones de pH, comparado con los resultados mostrados anteriormente de los catalizadores preparados por estado sólido y por sol gel (con pH neutro). Como se observa, el pH de la síntesis sí tuvo una gran influencia en la actividad fotocatalítica, obteniendo mayor concentración de formaldehído con el catalizador preparado por sol gel bajo condiciones neutras.

Comparado con la síntesis por estado sólido, el catalizador preparado por sol gel en medio ácido presentó producciones similares de formaldehído (las menores de todas). Este comportamiento puede ser atribuido a que ambos materiales mostraron tamaños de partícula promedio similares, teniendo éstos las partículas más grandes (≈ 400 y 300 nm,

respectivamente) de todas. Este gran tamaño no favoreció la buena interacción catalizador- $\text{CO}_2$ , resultando en bajas eficiencias.

Las muestras más eficientes en esta serie de experimentos fueron las sintetizadas en medio básico y neutro. Su mayor actividad, de igual manera fue atribuida al tamaño de partícula promedio; ya que bajo estas condiciones de síntesis se formaron las partículas más pequeñas ( $\approx 200$  y  $250$  nm). Esta disminución en el tamaño promedio de las partículas también provocó un incremento en el área superficial. Como se recordará, la muestra sintetizada en medio neutro presentó un área de  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que los otros catalizadores tienen áreas menores que los  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esta mayor área superficial favorece la adsorción del  $\text{CO}_2$  en la superficie del material, incrementando así su eficiencia en el proceso. Como se puede observar, la actividad fotocatalítica puede ser ordenada de la siguiente manera en orden decreciente:  $\text{N-SG} > \text{B-SG} > \text{ES} > \text{A-SG}$ , siendo este mismo orden observado en la distribución de tamaños de partícula promedio. Por tal motivo, la actividad fue atribuida a este parámetro.

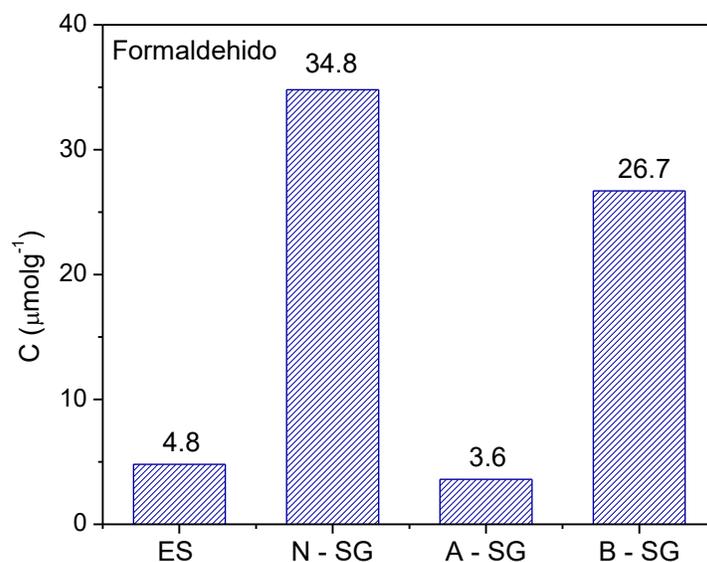


Figura 3.13. Producción de formaldehído del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado bajo diferentes condiciones de pH.

Como se mencionó anteriormente, para que este proceso sea llevado a cabo se requiere que exista una buena adsorción de las moléculas de  $\text{CO}_2$  en la superficie del catalizador, además de determinar si las condiciones empleadas favorecen que esto ocurra. Por tal motivo, se estudió con más detalle la superficie de los materiales sintetizados mediante el análisis de potencial Z de estos catalizadores. Las gráficas obtenidas de estos análisis se presentan en la Figura 3.14a.

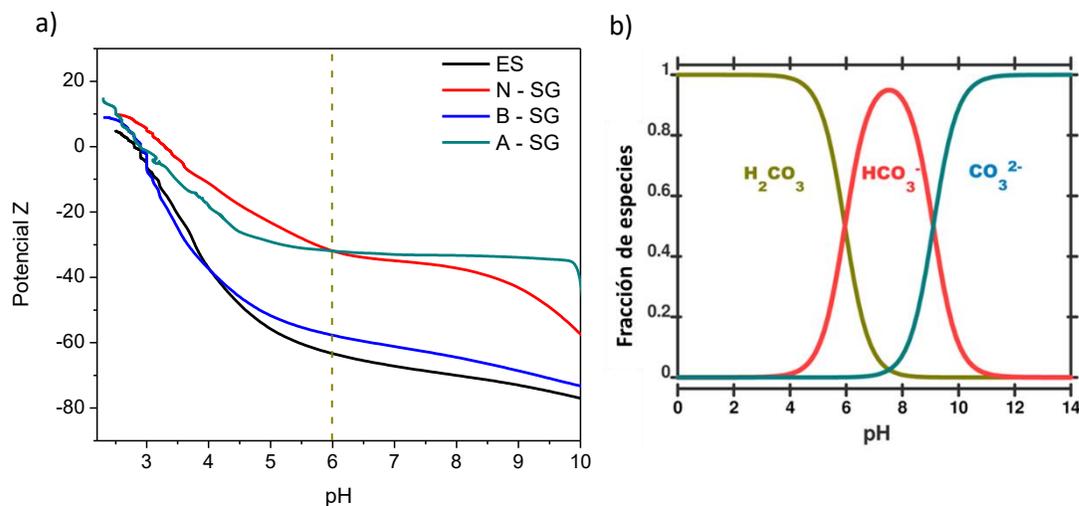


Figura 3.14. a) Potencial Z del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado bajo diferentes condiciones de pH, b) Diagrama de especiación del  $\text{CO}_2$  [219].

La figura 3.14a muestra que al pH natural en el cual la reacción se lleva a cabo (pH 6, producto del burbujeo de  $\text{CO}_2$ ), la superficie de todas las muestras está cargada negativamente. A pesar de esto, los catalizadores preparados en medio ácido y neutro tienen menor cantidad de cargas negativas en su superficie. A este mismo pH, según el diagrama de especiación del  $\text{CO}_2$  (figura 3.14b), existe una mayor cantidad de aniones en solución. Por lo tanto, gracias a la similitud de las cargas entre el catalizador y las especies reaccionantes, es muy difícil que exista una atracción y adsorción entre las especies en el catalizador. Como resultado de este fenómeno no favorecido, la reducción de  $\text{CO}_2$  no se lleva a cabo eficientemente.

La muestra sintetizada en medio neutro, como se observa en la figura, presenta menor cantidad de cargas negativas que el resto de los catalizadores. Además, debido a su mayor área superficial, es posible que exista mayor facilidad para que ocurra la adsorción de especies en esta muestra. Por este motivo, se obtiene una mayor producción de formaldehído con el catalizador N-SG. Además, es importante resaltar que especies sin carga también se encuentran en solución y es posible su adsorción incrementando así las especies reaccionantes.

Finalmente, también es importante resaltar que la muestra con mayor actividad fotocatalítica fue la que presentó un potencial de banda plana más negativo, lo cual permitió que hubiera mayor densidad de cargas en la misma evitando su rápida recombinación, además de tener el requerimiento termodinámico más adecuado para la producción de formaldehído.

### **3.1.5. Depósito de óxidos simples $MO_x$ ( $M = Cu, Ni, Fe$ y $Co$ ) sobre la superficie del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$**

Tratando mejorar la actividad catalítica de los titanatos de bario y litio preparado bajo diferentes condiciones para la producción de hidrógeno y reducción de  $CO_2$ , se depositaron óxidos metálicos en la superficie, mediante la técnica de impregnación en vía húmeda empleando precursores organo-metálicos, seguido de un paso de calcinación. Los óxidos metálicos escogidos para este trabajo se seleccionaron con base en su abundancia y a su actividad fotocatalítica reportada en la literatura. Además, se espera que su incorporación en el titanato base permita una mejor transferencia de carga entre ambos materiales y evite la recombinación de los pares electrón – hueco generados en el proceso.

#### **a) Caracterización estructural, morfológica y textural.**

La impregnación del  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  sintetizado por estado sólido con óxidos metálicos se realizó con diversas proporciones de precursor (0.5, 1, 2 y 5 % en peso), con el objetivo de que participaran en la reacción como co-catalizadores, buscando que la contribución mayoritaria en el proceso fotocatalítico fuera del material base (titanato).

En la Figura 3.15 aparece una selección de algunos difractogramas del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  impregnado con diferentes óxidos metálicos  $\text{MO}_x$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ ). Como puede observarse en dicha figura, la fase principal ( $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ ) permanece sin cambios en sus reflexiones cuando la superficie está cubierta parcialmente con los óxidos metálicos; además, no es posible observar reflexiones extras que sean características de alguno de los óxidos impregnados. La ausencia de estas reflexiones puede ser atribuida a las bajas concentraciones en las que fueron depositados los óxidos ( $\%_{\text{max}} = 5\%$  en peso), los cuales pudieran estar por debajo del límite de detección del difractómetro, en tamaños nanométricos, o ser en gran medida menos cristalinas que la fase principal y ésta se encuentre apantallando las fases secundarias de manera que sean imperceptibles.

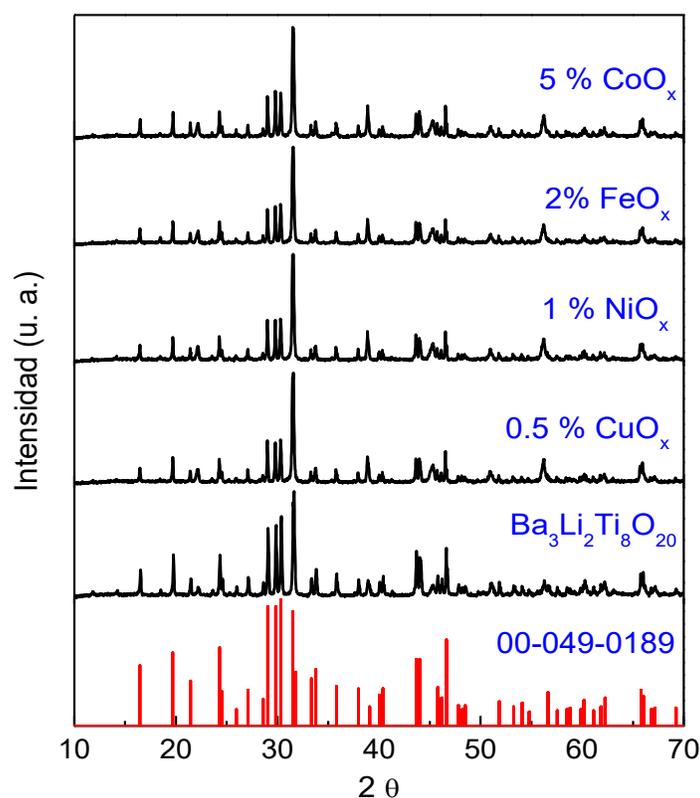


Figura 3.15. Selección de patrones de difracción de rayos X del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  modificado con óxidos metálicos.

Los tamaños de cristalito también fueron calculados para cada una de las muestras; sin embargo, no sufrieron cambios significativos debido a que la fase mayoritaria existente es la

perteneciente al titanato de bario y litio, el cual fue usado como material base para el depósito de estos co-catalizadores; además, esto es indicio de que la fase del soporte no sufrió cambios en su estructura cristalina.

Para corroborar la presencia de los metales impregnados en la superficie del catalizador, se empleó la técnica de Espectroscopia Dispersiva de Rayos X (EDAS), por medio de la cual se realizaron mapeos en diferentes zonas del mismo, haciendo un análisis elemental que permita identificar trazas de los metales depositados (Cu, Ni, Fe y Co).

La Figura 3.16 muestra los mapeos de cada uno de los elementos depositados sobre el titanato de bario y litio en forma de óxidos metálicos  $MO_x$  ( $M = Cu, Ni, Fe$  y  $Co$ ) en una concentración del 2% en peso; donde, como es posible observar, existe una buena dispersión de los metales sobre la superficie del catalizador, lo que indica que el método de depósito por impregnación húmeda es efectivo para realizar esta tarea.

Con esta técnica (EDAX) también fue posible realizar un análisis cuantitativo de los elementos metálicos, el cual se presenta en la Tabla 3.1, comparando contra los porcentajes teóricos en peso que fueron planteados para ser depositados sobre el titanato. Aquí es posible observar, que en algunos casos los resultados del análisis no coinciden con los porcentajes teóricos del óxido metálico depositado en la superficie del soporte, lo cual podría sugerir que existe una ligera pérdida durante el proceso de impregnación (pesado o recuperación).

Tabla 3.1. Análisis cuantitativo de los metales depositados sobre la superficie del  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  sintetizado por estado sólido.

<b>Metal</b>	<b>% en peso teórico</b>	<b>% en peso experimental</b>	<b>Metal</b>	<b>% en peso teórico</b>	<b>% en peso experimental</b>
<b>Cu</b>	0.5	0.4	<b>Fe</b>	0.5	0.6
	1	0.9		1	1.1
	2	2.0		2	1.6
	5	6.1		5	4
<b>Ni</b>	0.5	0.4	<b>Co</b>	0.5	0.9
	1	0.8		1	0.9
	2	1.7		2	1.4
	5	6.4		5	2.5

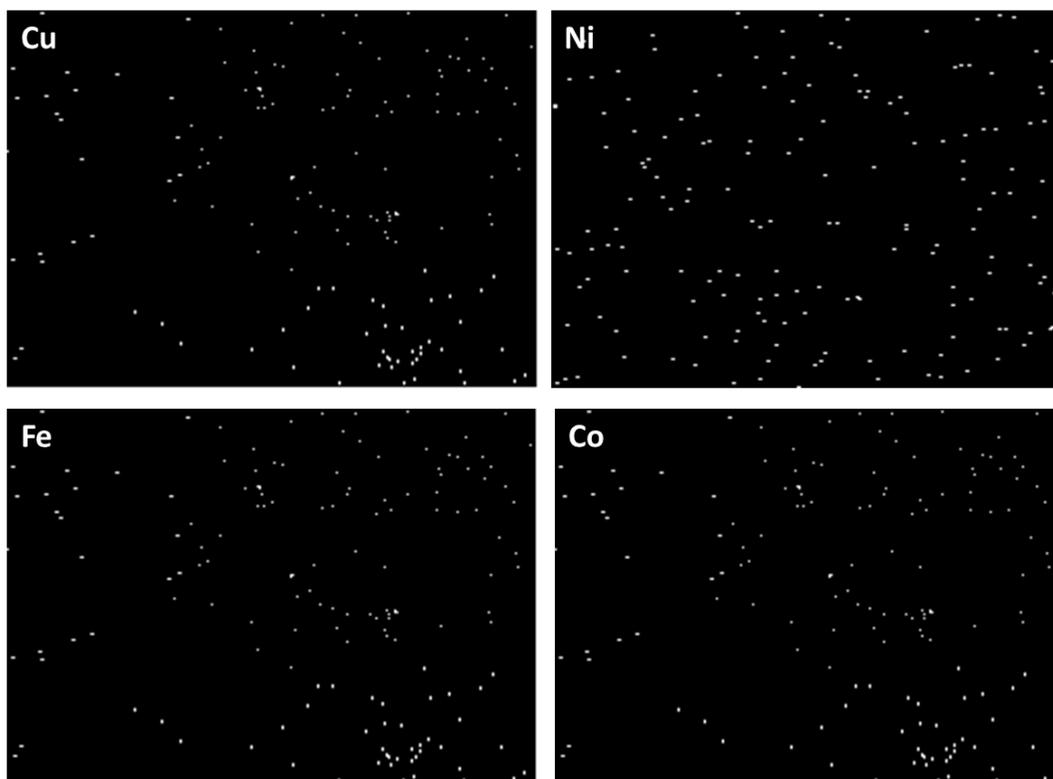


Figura 3.16. Mapeos elementales de Cu, Ni, Fe y Co depositados como óxidos metálicos sobre el  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .

El depósito de los óxidos metálicos sobre la superficie del catalizador fue más evidente al observar a detalle una comparación entre la morfología del soporte puro e impregnado; para esto, imágenes SEM fueron tomadas de los mismos y aparecen en la figura 3.17.

Como se mencionó anteriormente, la morfología del titanato de bario y litio consiste en partículas irregulares de forma y tamaño heterogéneo promedio de 400 nm. Sin embargo, cambios notorios son evidentes cuando se observan las imágenes tomadas a los materiales cubiertos con óxidos metálicos. Dentro de los cambios más importantes, se encuentra la aparición de partículas de menor tamaño que se encuentran depositadas sobre partículas más grandes (como en el caso del material depositado con óxido de cobre y cobalto), o en otros, siendo muy pequeñas que podría sugerirse que están recubriendo la partícula principal (óxido de níquel y hierro). Por comparación con la imagen del titanato puro, es posible asumir que las partículas grandes pertenecen al mismo material, mientras que las partículas más

pequeñas pertenecen a los óxidos metálicos depositados. Además, esta suposición se confirma con los mapeos elementales analizados en la Figura 3.16, los cuales fueron realizados sobre las mismas zonas a menores magnificaciones. Con esta información es posible asumir un buen depósito y dispersión de las partículas de óxidos metálicos sobre la superficie del catalizador.

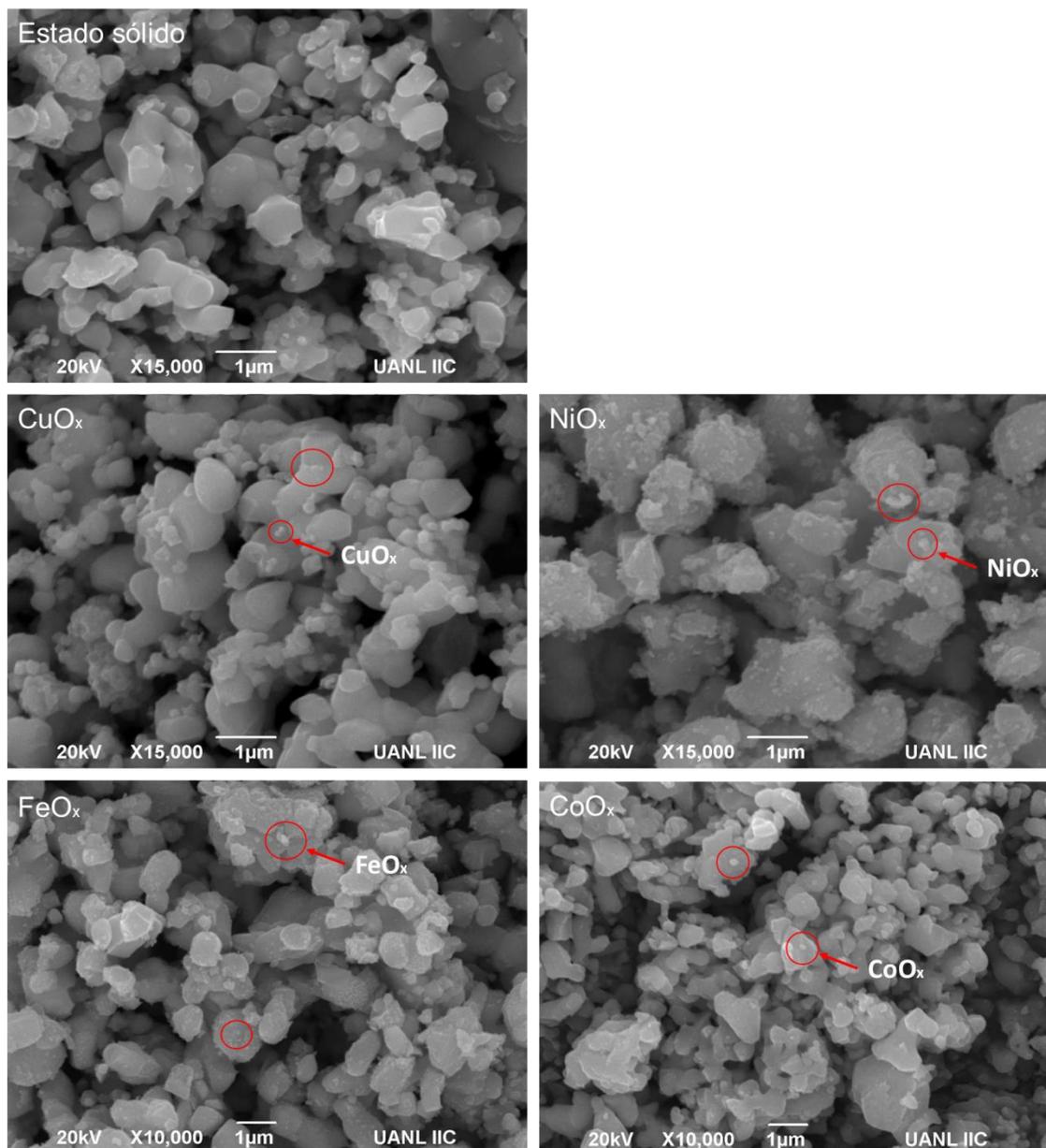


Figura 3.17. Imágenes SEM del  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  puro y cubierto parcialmente con óxidos metálicos (Cu, Ni, Fe y Co).

Como técnica adicional para corroborar el estado de oxidación de las partículas de óxidos metálicos depositadas en la superficie del catalizador, análisis de XPS (Espectroscopia de foto-electrones Emitidos por Rayos X) fueron realizados sobre muestras representativas de los titanatos cubiertos con óxido de cobre y óxido de níquel. La Figura 3.18, muestra el espectro general del titanato impregnado con Cu; donde, como se observa, se corrobora la presencia de los diferentes elementos pertenecientes al titanato de bario y litio con las bandas localizadas para Ba 3d, Ti 2p, Li 1s y O 1s, además de picos correspondientes al Cu 2p depositado en la superficie. El espectro de Cu 2p es presentado en la misma figura, donde, como se observa, que este fue de-convolucionado en 4 picos de diferente intensidad los cuales fueron identificados de acuerdo con datos obtenidos de la literatura. Para comenzar, aparece un pico a los 933 eV, el cual es representativo de especies Cu 2p<sub>3/2</sub>, además de otro a los 953 eV de especies Cu 2p<sub>1/2</sub>. También fue posible identificar dos satélites a 943 y 963 eV, siendo todas estas señales representativas de especies Cu<sup>2+</sup>, lo que corrobora la presencia de partículas de óxido de cobre (CuO) depositadas sobre la superficie del titanato.

Del espectro de Ni 2p obtenido de la muestra de titanato cubierta con Ni también fue posible identificar algunos picos. Entre ellos, se encontraron dos bandas principales a 855 y 856 eV, así como también a 874 y 872 eV, ambos representativos de especies Ni 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub>, junto con sus respectivos satélites a 861 y 880 eV. Todas estas señales son atribuidas a especies Ni<sup>2+</sup>, con lo cual, como en el caso de los depósitos con Cu, se concluye que las partículas depositadas sobre la superficie del titanato son de NiO. Estos resultados eran de esperarse debido al método de depósito, el cual finalizaba con una calcinación, por medio de la cual se logra oxidar en su totalidad el metal, obteniendo como resultado su estado más estable en el caso de estos metales (Cu<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>).

Análisis BET también fueron evaluados en estas muestras; sin embargo, los depósitos realizados sobre el titanato no ocasionaron cambios en el área superficial del mismo, siendo todos los valores obtenidos por debajo de 10 m<sup>2</sup>/g. Este resultado se atribuye a la mayor contribución del titanato, debido a las bajas concentraciones de óxidos metálicos depositados < 5% en peso.

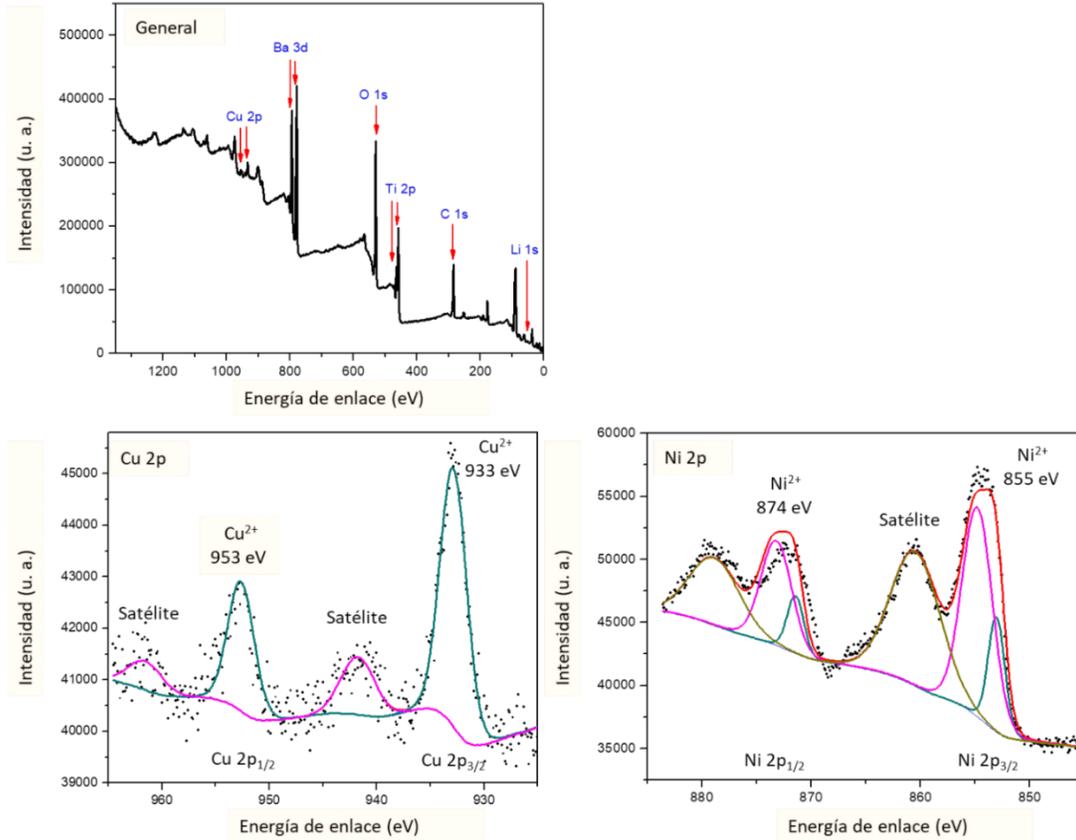


Figura 3.18. Espectros del XPS de las muestras de  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  preparadas por estado sólido e impregnadas con Cu y Ni.

### b) Caracterización óptica del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ impregnado con óxidos metálicos

Los espectros de UV-vis del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  puro y modificado con óxidos metálicos fueron evaluados para determinar si existen cambios en el espectro de absorción (UV-vis) del material con respecto al óxido depositado y a la concentración del mismo; además, para calcular posibles cambios en el “bandgap” del material compuesto.

Como se puede observar en la Figura 3.19, el depósito de todos los óxidos metálicos resultó en un incremento de la absorción del titanato en el espectro visible, la cual aparentemente era proporcional con el incremento de la concentración del óxido depositado. Este resultado era de esperarse, debido a la coloración obtenida de los materiales después de ser depositados, siendo el material base blanco en un inicio.

En el caso de los materiales impregnados con CuO, NiO y CoO<sub>x</sub>, es muy evidente el borde de absorción del titanato que termina alrededor de los 380 nm; sin embargo, a comparación del material puro, estos materiales presentan la aparición de algunas otras bandas extras no muy evidentes, las cuales son representativas de las especies depositadas en superficie. En el caso del BLTO cubierto con CuO, se puede apreciar la aparición de una transición alrededor de los 470 nm, la cual está asociada con especies de Cu<sup>2+</sup> en la matriz del CuO [220]. Esta transición de nueva cuenta corrobora la presencia del CuO depositado sobre la superficie del titanato. Un comportamiento similar fue observado en los espectros del BLTO depositado con NiO. En este caso, dos transiciones casi imperceptibles fueron observadas alrededor de los 420 y 720 nm, las cuales están relacionadas con la presencia de especies Ni<sup>2+</sup> octaédricamente coordinadas [221].

A diferencia de los espectros del BLTO impregnado con CuO y NiO, el depósito de los óxidos de hierro y cobalto propicia la aparición de bandas más anchas e intensas, las cuales hacen menos visible la transición característica del titanato. Por ejemplo, como resultado del depósito de óxido de hierro, las muestras presentan 3 bandas principales alrededor de los 380, 480 y 580 nm, las cuales son transiciones características de especies de Fe<sup>3+</sup> [222,223]. Este comportamiento confirma que la fase depositada sobre el BLTO es Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en lugar de FeO, pues bajo las condiciones de calcinación (atmósfera de aire) es factible que ocurra la oxidación del precursor metálico. De igual manera, las muestras depositadas con óxido de cobalto presentaron dos bandas centradas a los 435 y 750 nm, estando éstas relacionadas con transiciones  $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$  y  $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ , respectivamente [224]. La presencia de estas transiciones, sugiere que la fase formada de óxido de cobalto es Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la cual es una mezcla entre especies Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>.

En todos los casos, como se mencionó anteriormente, la presencia de los óxidos metálicos produjo un incremento en la absorción de la radiación en la región del espectro visible, con lo cual, es posible activar los catalizadores bajo este tipo de radiación.

Los valores del ancho de banda prohibida calculados para estos materiales se presentan en la tabla 3.2.

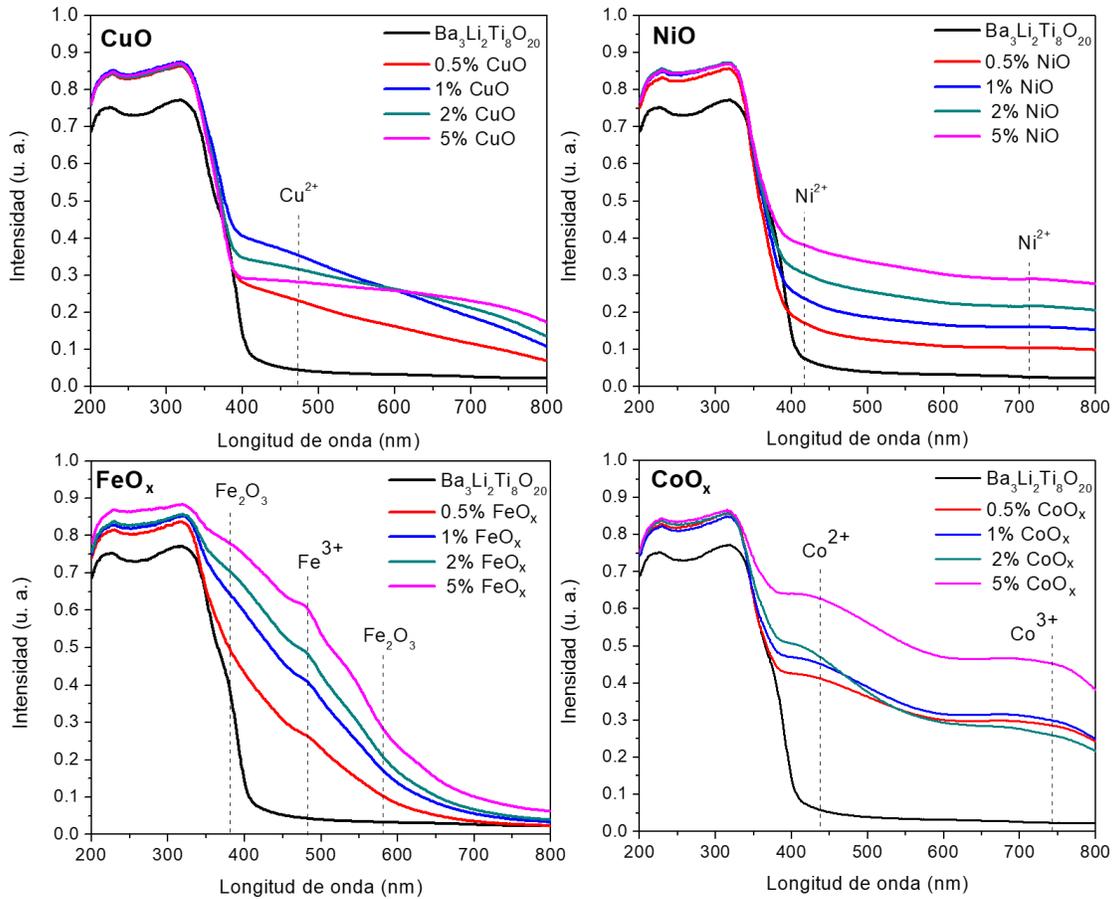


Figura 3.19. Espectros de absorción UV-vis de las muestras de  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  preparadas por estado sólido y depositadas con los óxidos metálicos  $\text{MO}_x$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ ).

Tabla 3.2. Valores de “bandgap” calculados para el  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  impregnado con óxidos metálicos

Óxido	% en peso	Eg	Óxido	% en peso	Eg
<b>CuO</b>	0.5	2.9	<b>FeO</b>	0.5	2
	1	2.9		1	1.8
	2	2.9		2	1.8
	5	2.9		5	1.7
<b>NiO<sub>x</sub></b>	0.5	2.9	<b>CoO<sub>x</sub></b>	0.5	2.9
	1	2.9		1	2.8
	2	2.9		2	2.4
	5	2.9		5	2.4

Para evaluar el efecto del depósito de los óxidos metálicos en la superficie del titanato en la velocidad de recombinación de cargas generadas en el proceso de fotocatalítico, análisis de fotoluminiscencia fueron llevados a cabo. Estos resultados se presentan en la Figura 3.20 y como se puede observar, todas las muestras presentan un pico a los 420 nm, el cual va disminuyendo de intensidad como resultado de la adición de los óxidos metálicos. Como se recordará, la disminución en la intensidad en el espectro de emisión, está relacionada con la velocidad de recombinación de las cargas foto-generadas. Por tal motivo, como es evidente, la adición de  $MO_x$  sobre el titanato reduce considerablemente la recombinación de los pares electrón ( $e^-$ ) – hueco ( $h^+$ ). Esto podría ser atribuido a una transferencia de cargas en la interface entre el  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  y los  $MO$  depositados, los cuales podrían formar una unión del tipo n-p entre ambos, haciendo más eficiente dicha transferencia.

Los resultados experimentales indican que la muestra cargada con el 2% de  $MO_x$  presenta la emisión más baja, indicando así que ésta es la proporción que presenta una velocidad de recombinación de cargas más baja, los que podrían indicar que estos óxidos mejoran la eficiencia en los procesos fotocatalíticos.

### **c) Pruebas fotocatalíticas de producción de Hidrógeno en fase líquida**

Para estudiar el efecto de la impregnación de óxidos metálicos  $MO_x$  en la actividad fotocatalítica del titanato de bario y litio, pruebas de producción de hidrógeno fueron realizadas en condiciones similares de reacción a las usadas con los materiales puros (200 mL de agua bajo radiación UV de 254 nm y 0.1 g de catalizador).

Los resultados obtenidos después de 3 horas de reacción se presentan en la Figura 3.21.

Como es evidente, existe un incremento en la producción de hidrógeno debida al depósito de los óxidos metálicos. Estos resultados concuerdan con los estudios de fotoluminiscencia de los catalizadores  $MO_x-Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  que indicaron que estos materiales presentan una velocidad más baja de recombinación de cargas, lo que hace más eficiente el proceso de transferencia de las mismas entre el titanato y los diferentes óxidos, debido a la formación de una unión n-p entre ambos semiconductores.

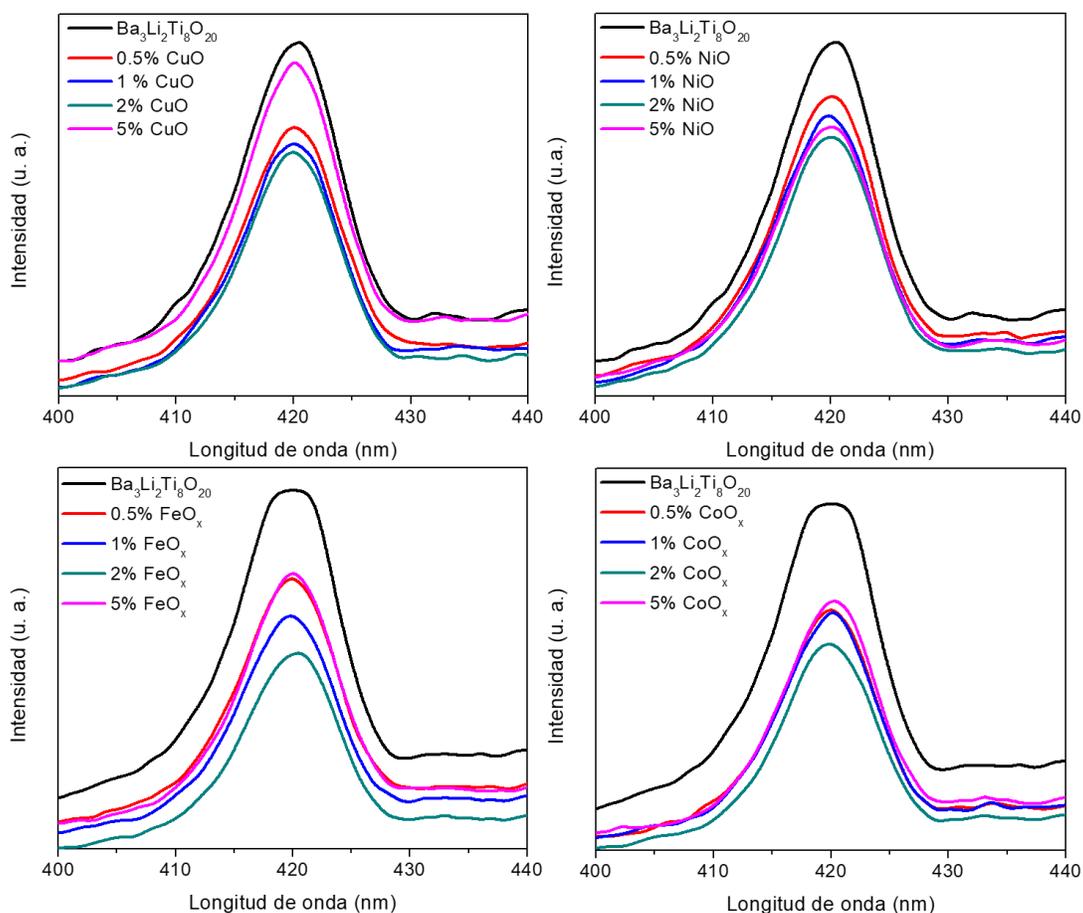


Figura 3.20. Espectros de fotoluminiscencia del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  impregnado con óxidos metálicos  $\text{MO}_x$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ ).

La figura 5.31 indica que todos los óxidos metálicos impregnados mejoran la actividad fotocatalítica del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ . Las muestras impregnadas con CuO mostraron las más altas eficiencias, siendo la muestra depositada con un 2% de este óxido la que presentó un mayor rendimiento ( $241 \mu\text{mol/gh}$ ) comparada con el resto.

En todos los casos de óxidos depositados ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ ), las muestras más eficientes en el proceso reductivo fueron las que contenían una carga del 2% en peso del mismo. Siendo esta información congruente de nueva cuenta con los resultados de fotoluminiscencia, donde los espectros de todos los titanatos cargados al 2% con los óxidos metálicos presentaron la más baja intensidad del espectro de emisión.

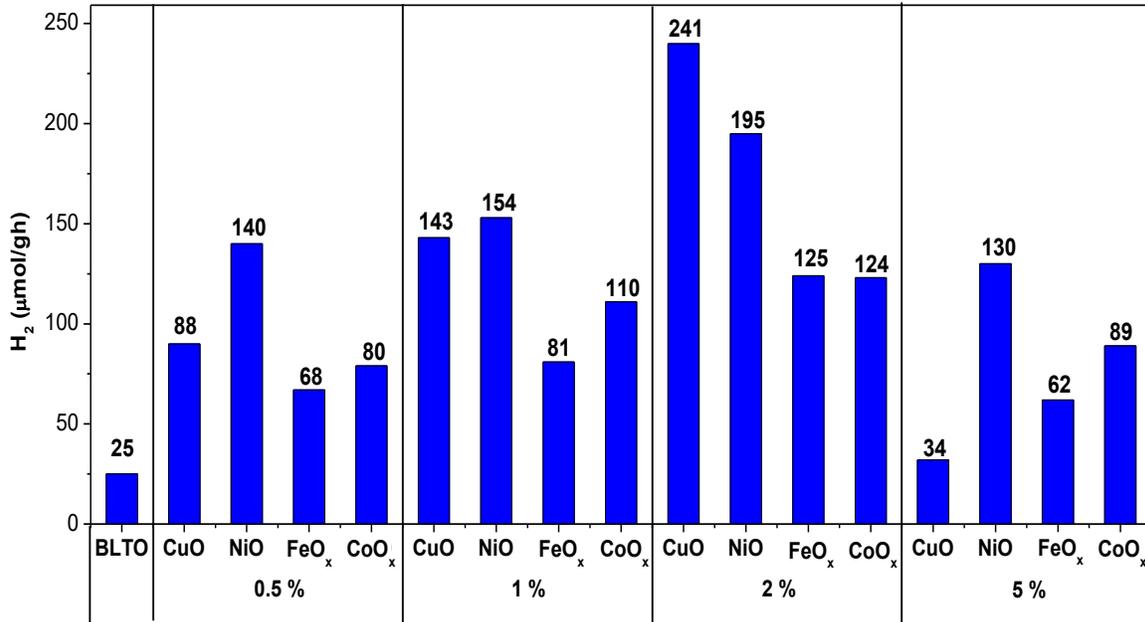


Figura 3.21. Efecto de la carga de óxido metálico sobre el BLTO en la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Para corroborar el efecto de la transferencia de carga debida a la formación de la unión n-p, se realizó una prueba de Mott-Schottky a la muestra más eficiente (BLTO 2% CuO), la cual es comparada contra la realizada al titanato puro. Como se mencionó anteriormente, con la intersección de la recta tangente a la curva trazada justo donde ocurre el cambio brusco de pendiente con el eje X (Figura 3.22) se calcula el valor del potencial de banda plana de la muestra ( $E_{FB}$ ), el cual se encuentra cercano a la banda de conducción de los semiconductores de tipo n. En el titanato puro se determinó un valor de  $E_{FB}$  de -0.25 eV, mientras que en el titanato depositado con el 2% de CuO se calculó un valor de -0.3 eV. Este desplazamiento hacia valores de energía más negativos es indicativo de una más eficiente transferencia de cargas entre ambos materiales, debido a un buen acoplamiento de bandas al formar una unión n-p. Además de esto, la muestra tiene un mayor requerimiento termodinámico al necesario para llevar a cabo la producción de hidrógeno.

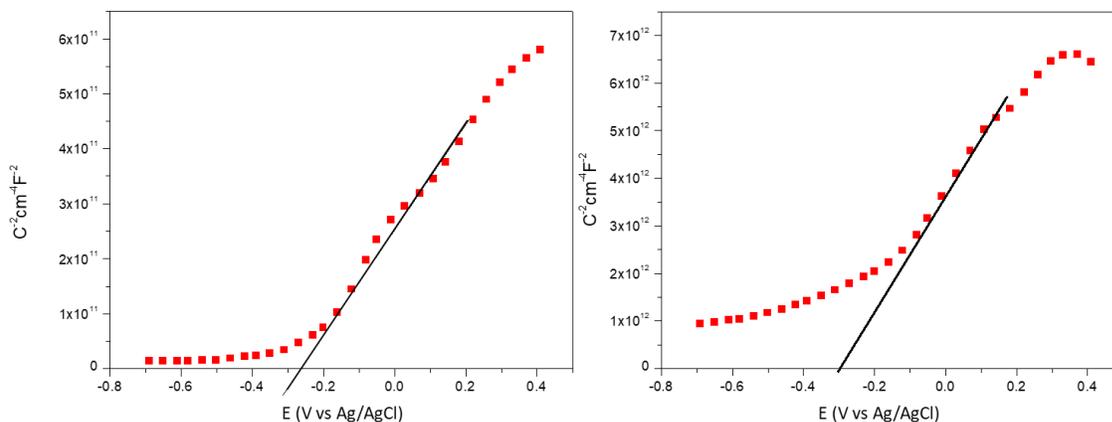


Figura 3.22. Gráficos de Mott-Schottky del titanato puro y depositado con CuO en su composición más eficiente (2 % en peso).

En la Figura 3.23 se propone el mecanismo de producción de hidrógeno en los semiconductores que formaron una unión n-p. Basados en esta propuesta gráfica, podemos asumir que la irradiación UV al incidir sobre el material promueve una separación de cargas en el titanato (debido a su alto “bandgap”). Los huecos generados en la banda de valencia de éste son transferidos a la banda de valencia del CuO, donde la oxidación del agua se lleva a cabo. Mientras tanto, en la banda de conducción del titanato, los electrones reducen a los protones formados para completar el proceso de evolución de hidrógeno. Sin esta eficiente transferencia de cargas, el titanato se desactivaría rápidamente, como se observó al realizar reacciones utilizándolo sin los depósitos metálicos, motivo por el cual se obtuvieron bajas eficiencias.

#### d) Pruebas de producción de hidrógeno en fase gaseosa

El comportamiento de algunas muestras, sobre todo las más eficientes para el proceso fotocatalítico de producción de hidrógeno en fase líquida (depositadas con CuO y NiO) fueron evaluadas de nueva cuenta en fase gaseosa; esto para encontrar diferencias de los materiales, tomando en consideración las variaciones de los sistemas y los procesos que conllevan.

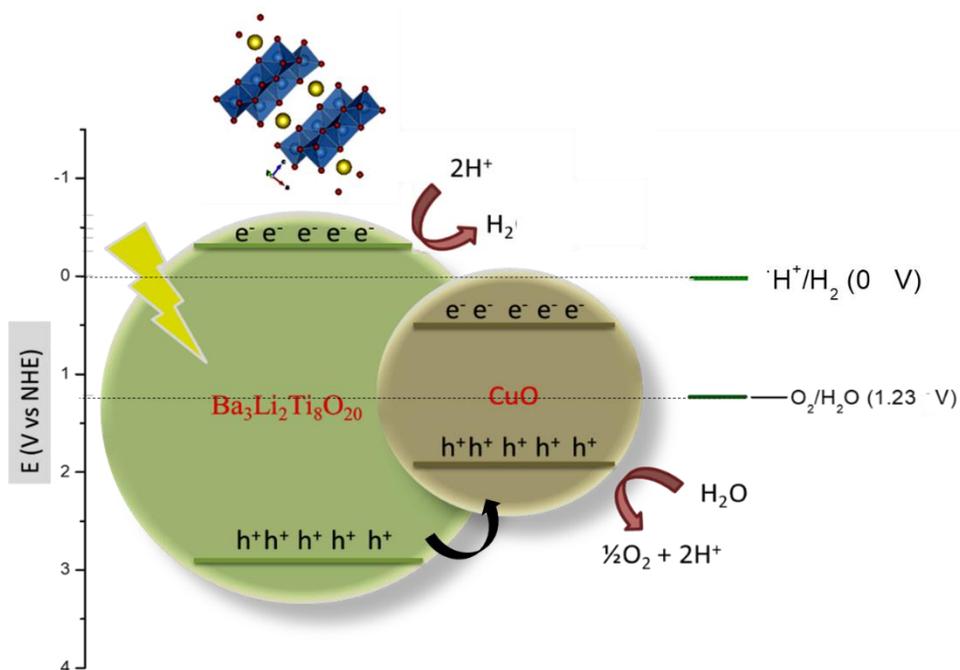


Figura 3.23. Diagrama esquemático de la evolución fotocatalítica de hidrógeno sobre el titanato modificados con partículas de CuO.

Para estos análisis, un gas inerte (Ar) fue suministrado de manera continua a una celda de acero inoxidable, previamente saturada con una mezcla de etanol/agua 50/50 v:v. Dicha celda fue iluminada desde el exterior con una lámpara UV ( $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ) tomando muestras cada 15 minutos durante 2 horas, por medio de un cromatógrafo de gases. La figura 3.24 muestra un esquema del sistema de reacción empleado para llevar a cabo estos experimentos.

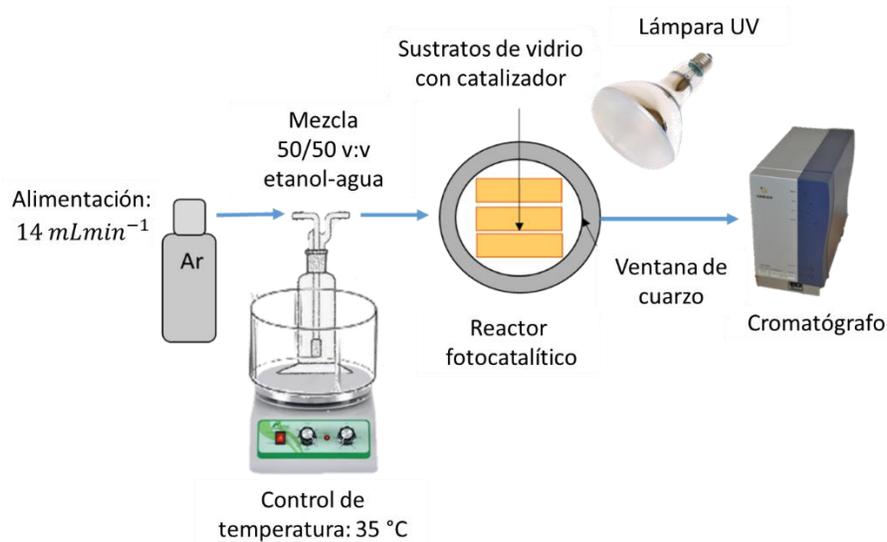
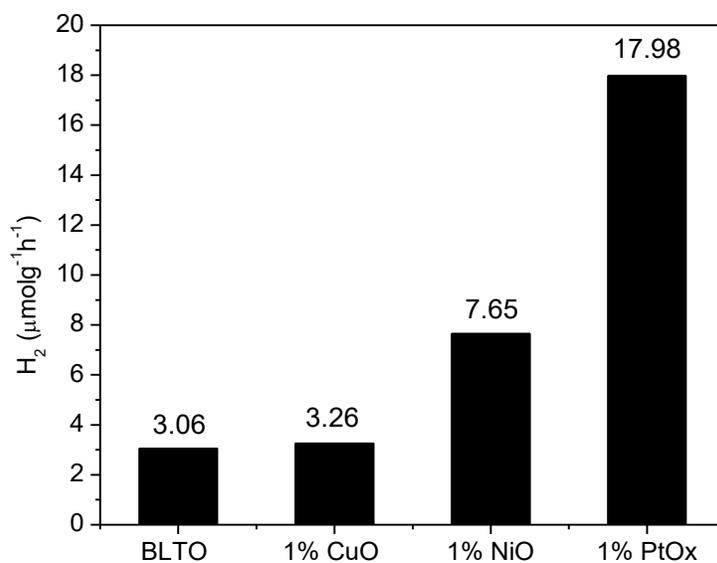


Figura 3.24. Esquema de reacción empleado para las reacciones fotocatalíticas en fase gas.

La Figura 3.25 muestra la tasa de producción de hidrógeno obtenida bajo las condiciones evaluadas después de dos horas de reacción. Como es posible observar, de nueva cuenta la generación más baja de  $\text{H}_2$  se logró empleando el titanato puro, lo cual era de esperarse debido al comportamiento presentado en las reacciones en medio acuoso. Esta eficiencia incrementó con el depósito de  $\text{CuO}$  y  $\text{NiO}$ ; esto, como ya se explicó anteriormente, gracias a la formación de una unión n-p que permite una mejor transferencia de carga entre ambos semiconductores. Sin embargo, caso contrario a lo observado en medio acuoso, la muestra depositada con  $\text{NiO}$  es más eficiente que la depositada con  $\text{CuO}$ . Este comportamiento puede ser debido principalmente al uso de etanol como agente de sacrificio para estas reacciones, el cual tiende a ser degradado para aprovechar eficientemente los huecos y tener más electrones disponibles para la evolución de hidrógeno, reduciendo de esta manera la recombinación de las cargas generadas en el proceso. Como se puede observar en el diagrama de la Figura 3.26, el potencial de oxidación del etanol se encuentra muy cercano al del agua ( $1.1 \text{ V}$ ), por lo tanto, se requieren potenciales de la banda de conducción lo suficientemente positivos para que sea más favorable su oxidación. Esta característica la presenta el compuesto formado por el BLTO- $\text{NiO}$ , teniendo ambos el potencial de la banda de valencia muy por debajo del potencial termodinámico requerido para la oxidación del etanol, es por

eso que se obtiene mayor eficiencia en la degradación de éste usando este material, dando así como resultado mayor producción de hidrógeno.



3.25. Producción de hidrógeno obtenida por el Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> en presencia de diferentes co-catalizadores en fase gaseosa.

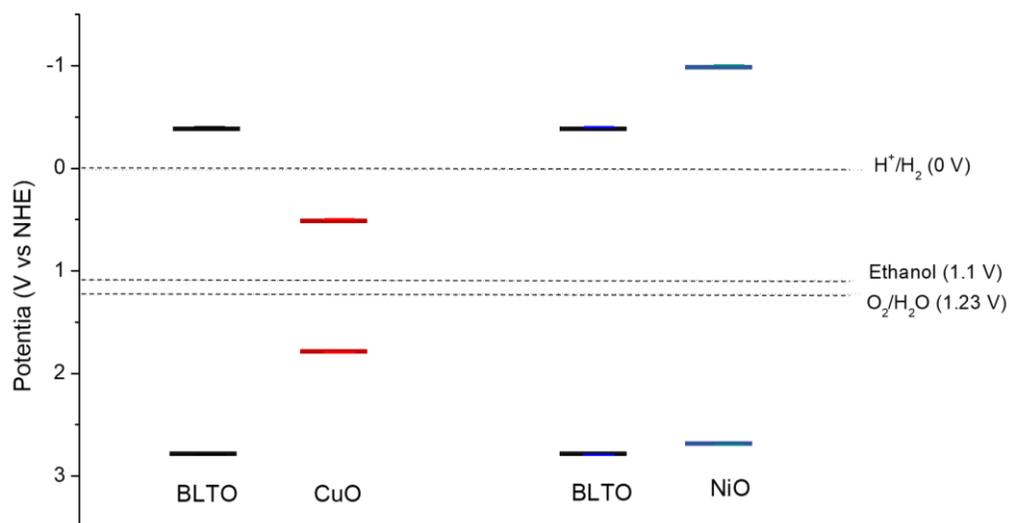


Figura 3.26. Diagrama de bandas del Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> y sus respectivos co-catalizadores empleados, comparados contra los potenciales de oxidación del etanol y del agua.

A pesar de verse incrementada la actividad fotocatalítica con el uso de los óxidos metálicos (CuO y NiO), el resultado obtenido en esta serie de experimentos no es para nada comparable con los obtenidos en medio acuoso, ya que las tasas de producción son mucho menores en estas condiciones (3.26 vs 143  $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$  en medio gaseoso y en medio acuoso, respectivamente, usando CuO y 7.65 vs 154  $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$  usando NiO). Esta diferencia en la actividad fotocatalítica en fase gaseosa, con respecto a la fase acuosa se debe principalmente al área superficial de los materiales. Como se recordará, las áreas superficiales tanto de los materiales puros como de los depositados con óxidos metálicos se encuentran por debajo de  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , debido a las altas temperaturas empleadas en la síntesis. Este parámetro no es favorable para las reacciones en fase gaseosa, esto principalmente porque en este tipo de sistemas, uno de los pasos dominantes durante la reacción es la adsorción de las moléculas reaccionantes en la superficie del catalizador. Este fenómeno, aparentemente no se ve favorecido con áreas superficiales muy pequeñas como las presentadas por los catalizadores. Un caso contrario ocurre en las reacciones en fase acuosa, ya que en éstas, además del área superficial, se ha demostrado con estos experimentos que otros factores han tenido un papel clave para obtener mejores rendimientos.

Buscando hacer más eficiente al titanato de bario y litio bajo estas condiciones, se realizó un depósito de platino en su superficie, y como se observa en la Figura 3.25, la actividad fotocatalítica de esta muestra es superior a cuando se usó CuO o NiO. Este incremento se debe principalmente a que el Pt metálico atrae una mayor cantidad de electrones ( $e^-$ ), llevando a cabo la reacción de reducción y permitiendo una separación más eficiente de las cargas, teniendo como resultado una mayor eficiencia que usando óxidos metálicos.

### **3.1.6. Depósito de CuO sobre las muestras BLTO sintetizado a diferentes condiciones de pH.**

Tomando en cuenta los resultados obtenidos de las pruebas de producción de hidrógeno, se prepararon catalizadores impregnados con CuO utilizando las muestras de titanato de bario y litio sintetizadas por estado sólido y por sol gel bajo las condiciones de pH (ácido y básico). Lo cual tenía como objetivo observar si existía el mismo efecto de la unión n-p en el proceso de foto-reducción de  $\text{CO}_2$ . Además, se realizó una variación en el método para el depósito

del óxido metálico, siendo éste realizado por impregnación asistida por microondas, buscando obtener variaciones micro-estructurales en las partículas de CuO y para lograr una mejor dispersión del mismo en superficie. Todos estos cambios se hicieron recordando que pequeñas variaciones en la micro-estructura del material marcaron la diferencia en el proceso de producción de formaldehído cuando se evaluó el BLTO puro (sección 3.1.4, c).

**a) Caracterización estructural, morfológica y textural.**

La Figura 3.27 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas por estado sólido y por sol gel bajo las diferentes condiciones de pH depositadas con óxido de cobre bajo la asistencia del microondas. Como se puede observar, no existe diferencia significativa entre las reflexiones del patrón principal del  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ , lo que es significativo de que la fase no sufrió cambios en su estructura cristalina durante el proceso de depósito. En estos patrones no fue posible detectar reflexiones extras representativas del CuO. Lo cual, de nueva cuenta se atribuye a una dispersión homogénea del óxido sobre la superficie del catalizador, a las bajas concentraciones del mismo depositadas, encontrándose por debajo del límite de detección del equipo o a la mayor cristalinidad del BLTO con respecto a los óxidos metálicos que no permitió que los patrones de éstos fueran percibidos.

Para corroborar el estado de oxidación de las especies de cobre depositadas sobre el titanato por medio de microondas, se realizaron análisis de XPS a la muestra cargada con 2%. El espectro general de la muestra depositada con 2% de Cu se muestra en la Figura 3.28 (a) donde es posible observar la presencia de picos representativos de especies Ba 3d, Ba 4d, Ba 4p, Li 1s, Ti 2p, O 1s y Cu 2p.

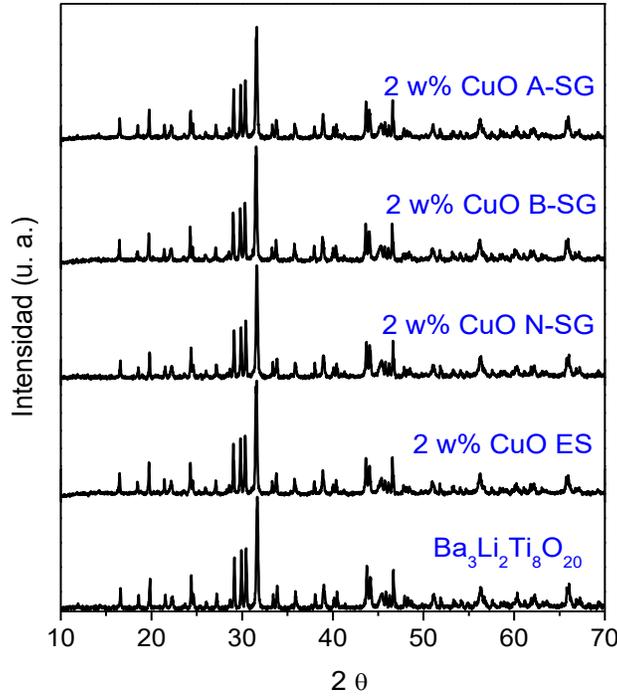


Figura 3.27. Selección de patrones de difracción de rayos X del Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> sintetizado bajo diferentes condiciones y modificado con Cu bajo microondas.

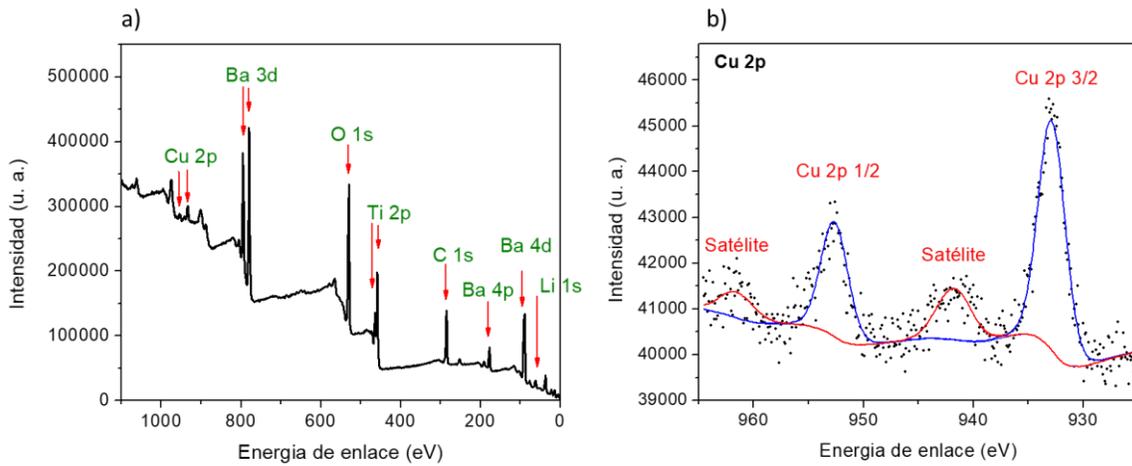


Figura 3.28. Espectros del XPS de la muestra de Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> preparadas por sol gel y depositadas con Cu asistido por microondas. (a) Espectro general, (b) Cu 2p.

El espectro de Cu 2p (Figura 3.28 b) fue resuelto en dos señales de baja intensidad comparado con el resto de los picos representativos del titanato. Las señales más intensas se encuentran a los 933 y 953 eV, los cuales fueron asignadas a especies de Cu 2p<sub>3/2</sub> y Cu 2p<sub>1/2</sub>. Esas señales estaban acompañadas de sus respectivos satélites, localizados a los 943 y 963 eV, los cuales se encontraban en menor intensidad. Todas estas señales se atribuyen de acuerdo con la literatura a especies de Cu<sup>2+</sup>[225,226], lo cual confirma que las especies de Cu depositadas en la superficie del titanato pertenecen al CuO.

Las imágenes SEM del Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> depositadas con CuO asistido por microondas se muestran en la Figura 3.29. Como se puede observar en la imagen, aparecen partículas con tamaño relativamente más pequeño que las partículas del titanato de bario y litio observadas previamente (Figura 3.8), las cuales se encuentran depositadas sobre otras de mayor tamaño. Tomando en cuenta los resultados observados previamente en el depósito por medio de impregnación húmeda, es posible asumir que las partículas pequeñas corresponden a partículas formadas de CuO. Esto, de igual manera, es corroborado con los mapeos elementales realizados por medio de EDS, en los que se confirma la presencia de Cu dispersado homogéneamente en la superficie del catalizador (Figura 3.29).

También se realizó un estudio de fisorción de nitrógeno en estas muestras, esto buscando observar cambios en el área superficial debida al método de depósito (asistido con microondas). Sin embargo, este método no generó cambios en este parámetro siendo la mayoría de los valores menores que 10 m<sup>2</sup>/g. Este comportamiento puede ser atribuido a que las partículas de CuO son lo suficientemente pequeñas para cubrir homogéneamente al catalizador, disminuyendo el área activa para realizar la adsorción de moléculas. El único cambio visible en estos análisis fue el incremento del diámetro de poro de las muestras, el cual pudo ser causado principalmente por la contribución de las partículas de CuO depositadas.

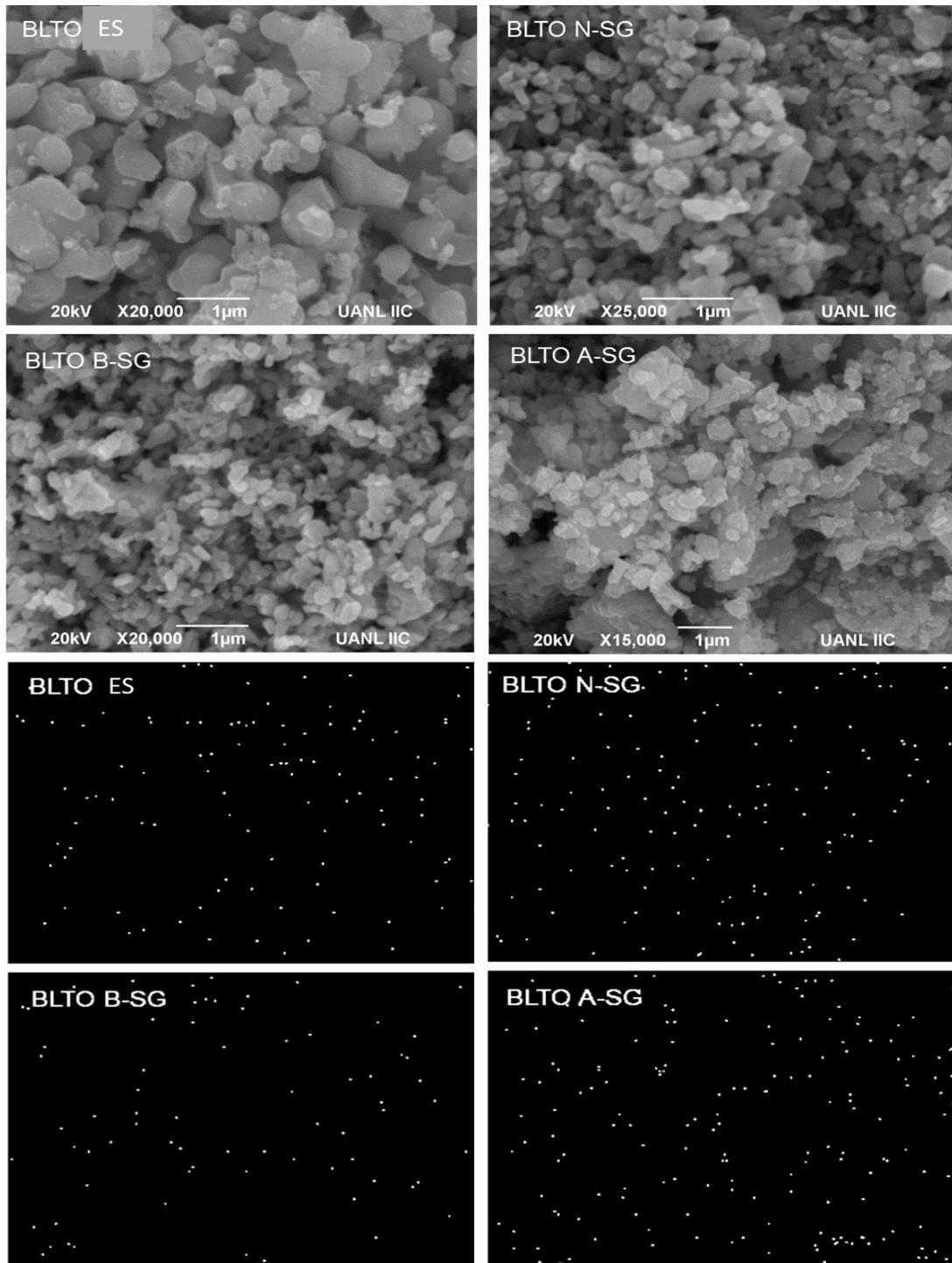


Figura 3.29. Imágenes SEM y mapeos elementales del titanato de bario y litio sintetizado por las diferentes condiciones de pH y depositados con CuO asistido por microondas.

El área superficial de las muestras sintetizadas por estado sólido tampoco sufrió cambio significativo ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Sin embargo, la muestra cargada con el 2% de CuO presentó un incremento en orden de magnitud con respecto al resto de las muestras, teniendo un valor de área de  $24 \text{ m}^2/\text{g}$  con diámetro de poro de 23 nm. Este comportamiento puede ser atribuido a una distribución más homogénea de partículas de menor tamaño, cuya contribución sea mayor que las partículas del titanato puro.

Los valores del área superficial de todos los materiales son resumidos en la Tabla 3.3.

#### **b) Caracterización óptica y electroquímica.**

La Figura 3.30 muestra los espectros de reflectancia difusa del titanato de bario y litio sintetizado por estado sólido y por sol gel, bajo las diferentes condiciones de pH, tanto puros, como los correspondientes a los impregnados con el 2% en peso de CuO. Como es notorio, tal como ocurrió con los depósitos por medio de impregnación húmeda, el depósito de CuO sobre la superficie del titanato generó un incremento en la absorción en la región visible del espectro, siendo ésta más notoria en la muestra preparada por sol gel en medio ácido y sin haber diferencia significativa en el resto de las muestras. Este comportamiento puede atribuirse a una mejor dispersión del óxido en la superficie del material y a una mayor contribución del mismo en el espectro de absorción. Sin embargo, como es posible observar también, a pesar de existir una mayor absorción en la región del visible, se conserva el cambio brusco de pendiente alrededor de los 380 nm producto del espectro de absorción del titanato puro. Este comportamiento es indicativo de que no existe un cambio en el “bandgap”, producto de que ambos materiales se encuentran de manera separada uno sobre la superficie del otro, siendo el componente mayoritario de esta unión el titanato.

Las bandas observadas en la región del visible son debidas principalmente al espectro del CuO, teniendo de igual manera transiciones alrededor de 470 y 700 nm, las cuales provienen de la matriz del CuO y de las transiciones d-d por las especies  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente [220,227].

Los valores del “bandgap” calculado para estas muestras son resumidos en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Resumen de las propiedades texturales y ópticas del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  puro y depositado con el 2 w% de CuO.

Síntesis	% Teórico de CuO	% Experimental de CuO	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro de poro (nm)	Bandgap (eV)	Efb (eV)
ES	0	0	< 10	7.5	3.2	-0.25
	2	2.2	24	22.6		-0.3
N - SG	0	0	12	7.9	3.4	-0.42
	2	1.8	< 10	13.9		-0.42
A - SG	0	0	<10	13.0	3.2	0.08
	2	2.3		11.9		-0.21
B - SG	0	0	< 10	10.3	3.3	-0.2
	2	2.2		16.4		-0.24

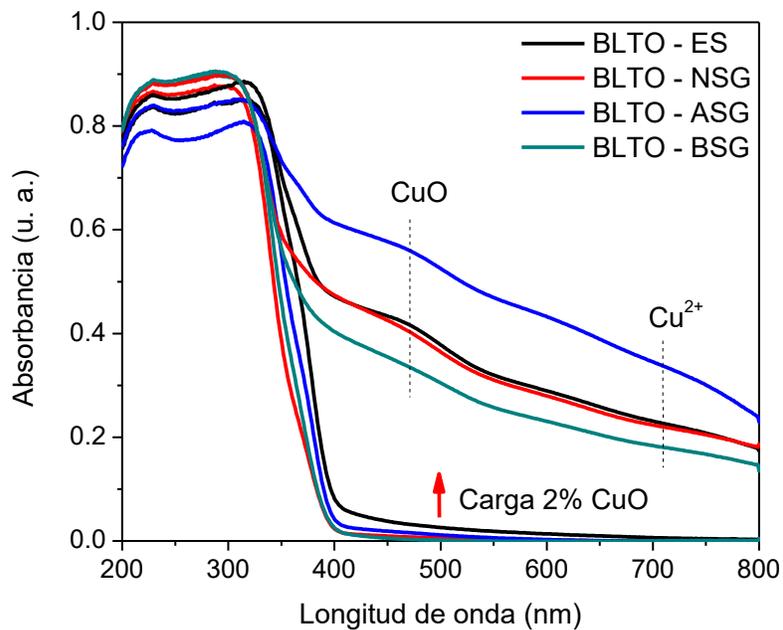


Figura 3.30. Espectros de absorción UV-vis de las muestras de  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  preparadas por estado sólido y sol gel depositadas con los óxidos metálicos CuO asistido por microondas.

Por otro lado, como producto de la caracterización electroquímica, gráficos de Mott-Schottky de las muestras depositadas con el 2% en peso de CuO se presentan en la Figura 3.31. Debido al comportamiento de estas curvas (pendiente positiva) se corrobora la mayor contribución del titanato cuya naturaleza es de un semiconductor tipo n; además, con estos gráficos fue posible calcular el potencial de banda plana de las muestras. Los valores de este potencial de los titanatos impregnados con CuO y de los puros también se presentan en la tabla 3.3.

En la tabla se lee que las muestras depositadas con CuO presentan valores de  $E_{FB}$  más negativos, corroborando de nueva cuenta la formación de una unión n-p entre el titanato y el óxido metálico, debido a la alineación de bandas a través del composito formado. De acuerdo con estos valores de  $E_{FB}$ , es posible obtener mejores resultados en la reducción de  $CO_2$  con respecto a los titanatos puros, tomando en cuenta que tienen una mayor energía que la necesaria para llevar a cabo el proceso.

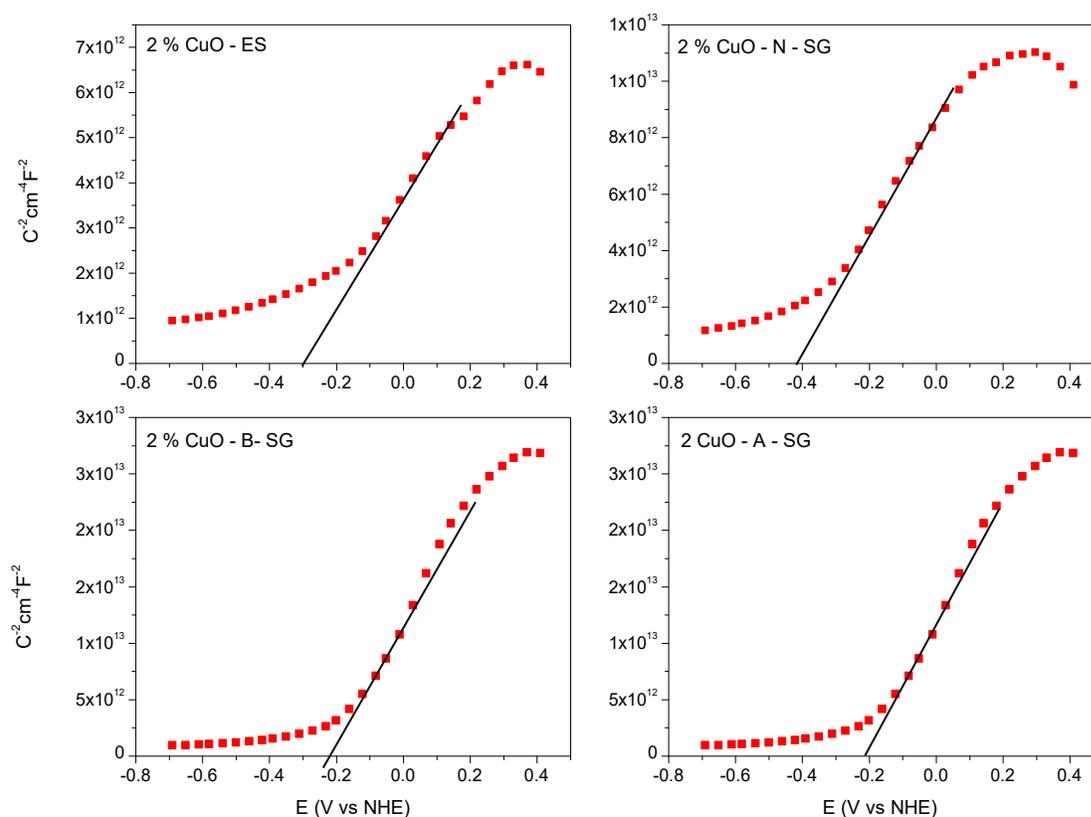


Figura 3.31. Gráficos de Mott-Schottky de los titanatos sintetizados bajo diferentes condiciones de pH e impregnados con el 2% de CuO.

### c) Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>.

Tomando en cuenta los espectros de absorción que presentan estas muestras, cuya máxima absorción ya no es sólo en la región del ultravioleta, las pruebas de producción de formaldehído fueron realizadas usando una fuente de radiación cuyo espectro de emisión se encuentra mayoritariamente en el visible; esto, para observar el efecto de la carga de CuO depositado sobre el titanato en la eficiencia para la reducción de CO<sub>2</sub> bajo estas condiciones.

La impregnación del Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> con partículas de CuO resultó en un incremento de la actividad fotocatalítica para la producción de formaldehído. Como se observa en la Figura 3.32, el catalizador sintetizado por estado sólido y cubierto con CuO presentó un incremento significativo en la producción de formaldehído, siendo la muestra cargada con el 2% de CuO la más eficiente en este proceso.

El incremento en la eficiencia fotocatalítica puede atribuirse a la formación de una unión n-p entre el titanato (semiconductor tipo n) y el CuO (semiconductor tipo p) en la superficie de ambos materiales, formando una hetero-estructura tipo I. Esta suposición se corroboró tomando en cuenta los valores más negativos del potencial de banda plana y de las áreas superficiales más altas presentadas por los catalizadores CuO-BLTO, comparados con los valores del titanato puro, lo cual favorece la adsorción de especies de CO<sub>2</sub> en la superficie y el aprovechamiento de las cargas electrónicas en los procesos de reducción.

El mecanismo propuesto para la producción de formaldehído en la superficie del compuesto se explica con mayor detalle en la Figura 3.33. En este contexto, la radiación visible incide sobre el compuesto y de acuerdo con los resultados obtenidos previamente, el Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub>, aunque no presenta absorción en esta región del espectro, tiene la capacidad de producir formaldehído en pequeñas concentraciones. Tomando en cuenta estos resultados y el corto “bandgap” del CuO (1.5 eV [228]), ambos materiales son activados. Como el CuO presenta una mayor activación con este tipo de radiación, los huecos generados en la banda de valencia de este material son responsables de la oxidación de agua creando cationes (H<sup>+</sup>). Estos protones se acumulan en el medio y tomando en consideración el exceso de cargas negativas en la superficie del titanato (Figura 3.14), éstos son atraídos hacia él. Cuando suficientes cationes son adsorbidos (4H<sup>+</sup>), los electrones acumulados en la banda de conducción del titanato (4e<sup>-</sup>) son responsables de la producción de formaldehído, haciendo

el proceso más eficiente que cuando los titanatos impregnados son evaluados. Este comportamiento se observa en todas las condiciones de síntesis, siendo las muestras cargadas con un 2% en peso con CuO las más activas.

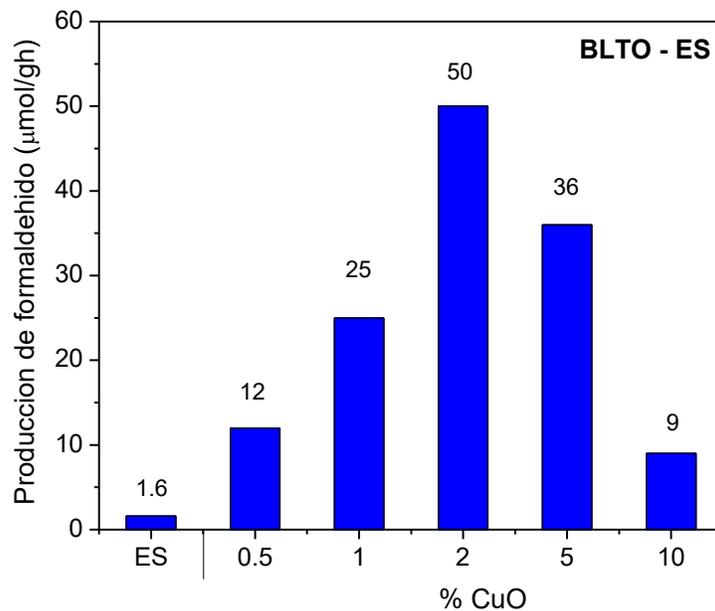


Figura 3.32. Efecto de la concentración de CuO en la producción de formaldehído.

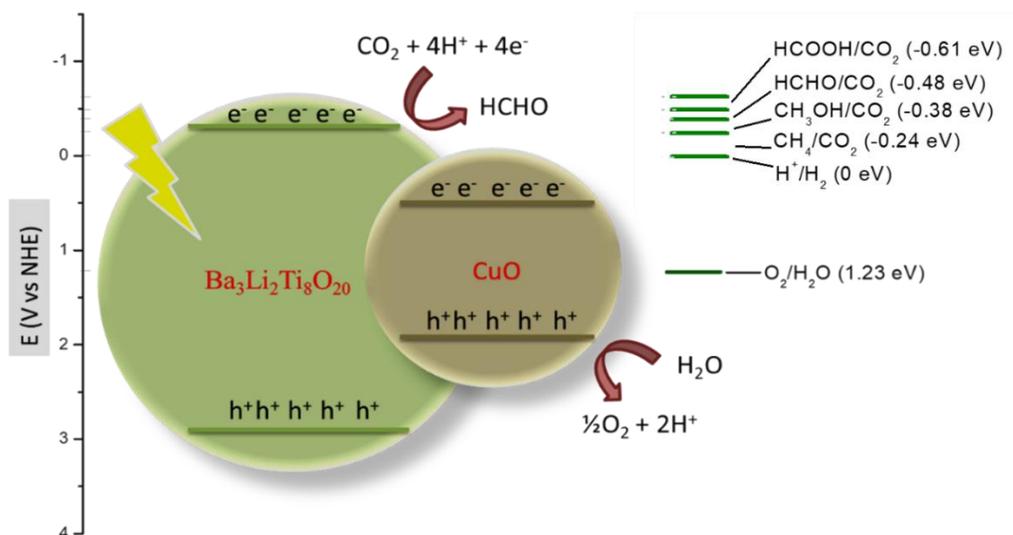


Figura 3.33. Diagrama esquemático del mecanismo de transferencia de cargas propuesta entre la unión n-p formada entre el titanato y el CuO.

La Figura 3.34 muestra los rendimientos de formaldehído con los catalizadores de BLTO preparados bajo diferentes métodos de síntesis e impregnados con un 2% de CuO. Como es evidente, la muestra sintetizada por estado sólido presenta la más alta eficiencia en este proceso, comparada con las sintetizadas por sol gel. Este comportamiento está relacionado con el área superficial de los materiales. Como se recordará, este compuesto presentó el valor de área más grande ( $24 \text{ m}^2/\text{g}$ ), comparado con el resto ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ), permitiendo una mayor adsorción de  $\text{CO}_2$  y de cationes generados en la superficie del CuO, resultando en un incremento en la producción de formaldehído. Además, estos compósitos tienen valores más negativos de potencial de banda plana, comparados con los titanatos puros, lo que se traduce en una mayor eficiencia en la transferencia electrónica.

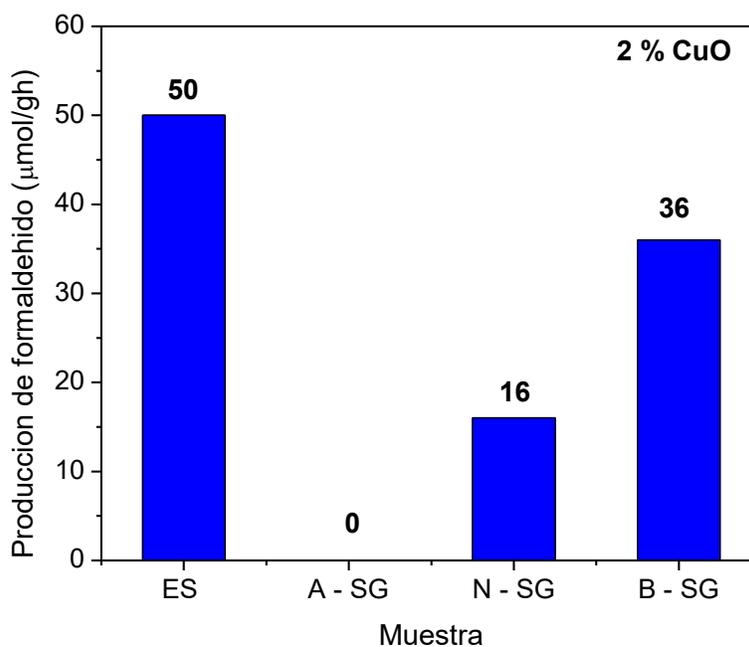


Figura 3.34. Producción fotocatalítica de formaldehído con los titanatos depositados al 2% con CuO

### 3.2. Síntesis del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ por el método de sales fundidas (flux)

Como parte de las modificaciones micro-estructurales del titanato de bario y litio, se llevó a cabo la síntesis de este catalizador por el método “flux” o de sales fundidas; esto buscando obtener una morfología de barras (1D), como en el caso de sus materiales isoestructurales ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ), de tal manera que se vean favorecidos los procesos de absorción de

la radiación y la transferencia de cargas durante el proceso fotocatalítico. La síntesis de estos catalizadores se llevó a cabo variando el tipo de solvente empleado, la concentración del soluto (BLTO), la temperatura de calcinación y la velocidad de enfriamiento, con el fin de determinar las condiciones óptimas para sintetizar un catalizador eficiente en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>. Las condiciones estándar seleccionadas para esta serie de experimentos fueron las siguientes: una mezcla en proporciones 80/20 de BaCl<sub>2</sub> y LiCl, temperatura de calcinación de 1100 °C, una velocidad de 100 °C h<sup>-1</sup> para el enfriamiento y 50 % mol como concentración del soluto.

### 3.2.1. Efecto del solvente

Como paso inicial, se evaluó el efecto de la sal empleada como solvente (BaCl<sub>2</sub>); éste es un factor de gran importancia; ya que, de acuerdo con algunos trabajos de la literatura, la selección del solvente adecuado permite el crecimiento de morfologías únicas [148]; además, ciertas sales funden a temperaturas más bajas, comparadas con la temperatura de crecimiento del material por métodos convencionales (estado sólido), con lo cual se podrían reducir considerablemente los requerimientos energéticos para su síntesis. Dentro de las sales escogidas como solventes fueron; NaCl, LiCl, KCl y BaCl<sub>2</sub>, teniendo éstas puntos de fusión entre los 600 y 900 °C. Para la síntesis en cada caso, se empleó una proporción de 80/20, donde el 80% en peso se usó de la sal XCl (X = Na, Li, K, Ba) y 20% restante se adicionó de LiCl. Con el uso de LiCl en todos los casos, se busca compensar la pérdida de Li por volatilización a altas temperaturas. El resto de las condiciones de síntesis se mantuvieron constantes: tratamiento térmico 1100 °C, velocidad de enfriamiento -100 °C h<sup>-1</sup> y una concentración de soluto de 50% mol.

La Figura 3.35 muestra los patrones de difracción del BLTO sintetizado con diferentes solventes. Como se observa, en comparación con secciones previas, las reflexiones principales de esta serie de materiales corresponden a la fase Ba<sub>2</sub>Li<sub>2/3</sub>Ti<sub>16/3</sub>O<sub>13</sub>. De acuerdo con el diagrama de fases del sistema BaO-Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>, esta fase es la composición ideal de la solución sólida a la cual el Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> pertenece (Fase A; Figura 1.8). La obtención de la composición Ba<sub>2</sub>Li<sub>2/3</sub>Ti<sub>16/3</sub>O<sub>13</sub> en esta serie de experimentos está relacionada principalmente con el exceso de cationes de Ba y Li, como resultado de su uso no solo como precursores,

sino también como solventes; sin embargo, como se mencionó anteriormente, ambas composiciones pertenecen a la misma solución sólida (Fase A), teniendo las dos una estructura tipo túnel.

Todas las muestras obtenidas como resultado del uso de diferentes solventes presentaron una reflexión principal alrededor de los  $31.6^\circ$ , correspondiente al plano (1 1 2). Utilizando este pico se calcularon los tamaños de cristalito de las diferentes muestras; dichos resultados se resumen en la tabla 3.4, en la que se observa que el uso de KCl propició el crecimiento de muestras más cristalinas, comparadas con el resto de los solventes.

La figura 3.35 muestra, además, la formación de impurezas de fases secundarias en bajas proporciones, asociado principalmente a la interacción entre el soluto y el solvente durante la síntesis. El crecimiento de estas impurezas viene dado como resultado de los diferentes solventes empleados; por ejemplo, un exceso de  $\text{BaCl}_2$  (a) resultó en el crecimiento de una fase rica en bario ( $\text{BaTiO}_3$ ; \* 00-003-0726), encontrándose una de sus principales reflexiones en la muestra alrededor de los  $22.3^\circ$ . Esto puede ser indicativo de una pérdida de  $\text{Li}_2\text{O}$  por volatilización o una pérdida de estequiometría debido al exceso de bario en la sal al estar presente en la composición química del solvente usado. De acuerdo con la figura 1.8, con el exceso de concentración de iones de Ba en la muestra, el catalizador obtenido se encuentra en una región donde co-existen la Fase A del sistema con el  $\text{BaTiO}_3$ .

Tabla 3.4. Efecto del solvente en el tamaño de cristalito y de partícula de las muestras de BLTO.

Solvente	Tamaño de cristalito (nm)*	Tamaño promedio de partícula ( $\mu\text{m}$ )**
$\text{BaCl}_2 + \text{LiCl}$	78	11.7
$\text{NaCl} + \text{LiCl}$	81	4.8
$\text{LiCl}$	86	7.5
$\text{KCl} + \text{LiCl}$	92	4.1
*Calculado con la ecuación de Scherrer		
**Calculado Con SEM		

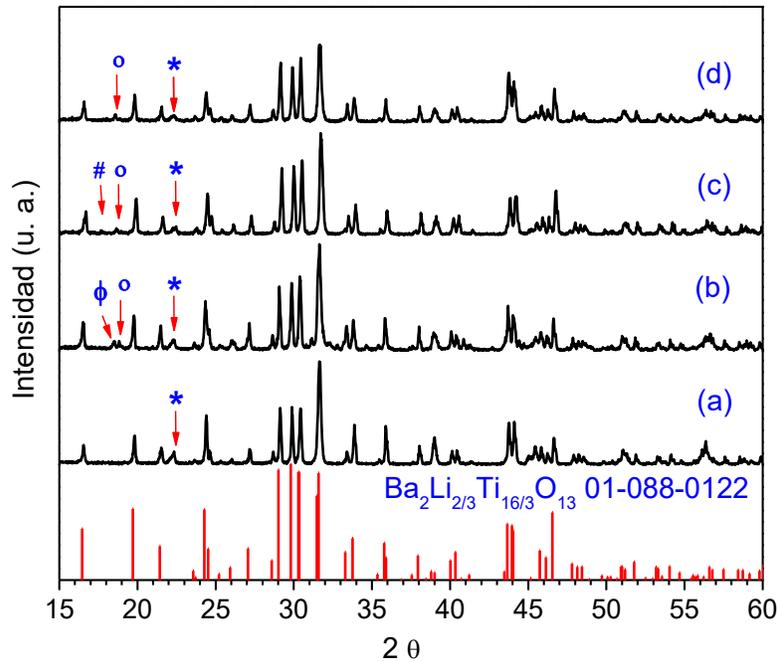


Figura 3.35. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de BLTO sintetizadas por el método “flux” usando diferentes solventes. (a) BaCl<sub>2</sub>, (b) KCl, (c) LiCl, (d) NaCl. Concentración del soluto = 50 mol%, tratamiento térmico = 1100°C, velocidad de enfriamiento = 100°C h<sup>-1</sup>. \*BaTiO<sub>3</sub>, °



Un comportamiento similar fue detectado cuando sólo LiCl se empleó como solvente. Bajo estas condiciones, de acuerdo con su patrón de difracción de rayos X (b), se observa que crecieron algunas impurezas de fases ricas en Li, como Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (° 00-033-0831) y Ba<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>Ti<sub>9.25</sub>O<sub>22</sub> (φ 01-073-2461; fase C, figura 1.8), las cuales se encuentran en baja proporción en co-existencia con el BLTO, como resultado del exceso de Li en la solución.

A pesar del uso de KCl y NaCl como solventes en esta serie de experimentos, no se observó la aparición de compuestos ricos en estos cationes. Sin embargo, su presencia también causó cambios significativos en los patrones observados, principalmente formando fases secundarias con exceso o ausencia de bario o litio. Por ejemplo, el exceso de KCl como solvente (c) propició la formación adicional de impurezas de fases pobres en bario como Ba<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>Ti<sub>9.25</sub>O<sub>22</sub> y Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> (# 00-035-0750) (fases C y D, figura 1.8); lo cual podría sugerir

una parcial sustitución de Ba por K en la estructura cristalina, formando dichas fases deficientes del primero. Mientras tanto, el uso de NaCl (d) resultó en el crecimiento de las impurezas  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , como posible resultado del intercambio de Na por Li en la estructura cristalina y la evidente pérdida de  $\text{Li}_2\text{O}$  por volatilización; con lo cual, la composición de la muestra obtenida cae en una zona donde se presenta la co-existencia entre estas fases con la fase A.

La presencia de estos metales alcalinos (Na y K) en los catalizadores fue evidenciada con análisis de EDAX. En este contexto, los porcentajes atómicos cuantificados fueron menores que el 0.3% para los materiales en los que se usaron dichas sales como solvente (NaCl y LiCl). Las proporciones observadas de estos elementos son muy pequeñas, lo que podría confirmar su presencia sustituyendo parcialmente algunos cationes (principalmente de bario) en la estructura cristalina. Esta sustitución es viable debido a que el Ba es un catión de gran tamaño, comparado con el resto (Na o K), por lo tanto, dicho “dopaje” podría tener repercusiones en la eficiencia fotocatalítica del titanato como ha ocurrido con otros materiales similares reportados en la literatura [229]. Los análisis EDAX mostraron además la presencia de Cl en las muestras (< 0.6 %), lo que sugiere su difícil remoción a pesar de los lavados realizados después de la síntesis.

Las micrografías de las muestras obtenidas de la síntesis empleando diferentes solventes se presentan en la Figura 3.36. Como es evidente, el uso de cada sal tiene un efecto considerable en el crecimiento de morfologías únicas para cada muestra. Por ejemplo, como resultado del uso de  $\text{BaCl}_2$  como solvente, se logró el crecimiento de barras (morfología 1D) por primera vez para este catalizador, presentando una longitud promedio de alrededor de los 12  $\mu\text{m}$ . Un comportamiento distinto resultó del uso de NaCl, LiCl y KCl como solventes, de los cuales se formaron partículas sin forma definida y con tamaños de partícula entre 4, 8 y 5  $\mu\text{m}$  respectivamente. Estos tamaños promedio fueron similares a los obtenidos previamente para el  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por estado sólido; mas no así la morfología que, a pesar de no ser definida tampoco en este caso, se diferencia de las obtenidas de la síntesis por estado sólido y por sol gel previamente mostradas. Con esta información, se demuestra que solamente el uso de  $\text{BaCl}_2$  permite el crecimiento de cristales con una morfología única

(barras), siendo éste el más adecuado para su crecimiento si lo que se busca es la obtención de partículas unidimensionales.

Debido a la morfología irregular de los titanatos obtenidos con los diferentes solventes, los tamaños de partícula promedio de los catalizadores preparados con sales de Na, Li y K son menores, comparados con los preparados utilizando  $\text{BaCl}_2$ . Esto se debe principalmente a que el resto de las muestras sintetizadas no presentan la morfología tipo “whisker” o barra haciendo evidente la falta de crecimiento de estas barras durante la reacción. Los gráficos de distribución de tamaño de partícula se presentan en la Figura 3.37, mientras que el resumen de los datos obtenidos en esta sección aparece en la Tabla 3.4.

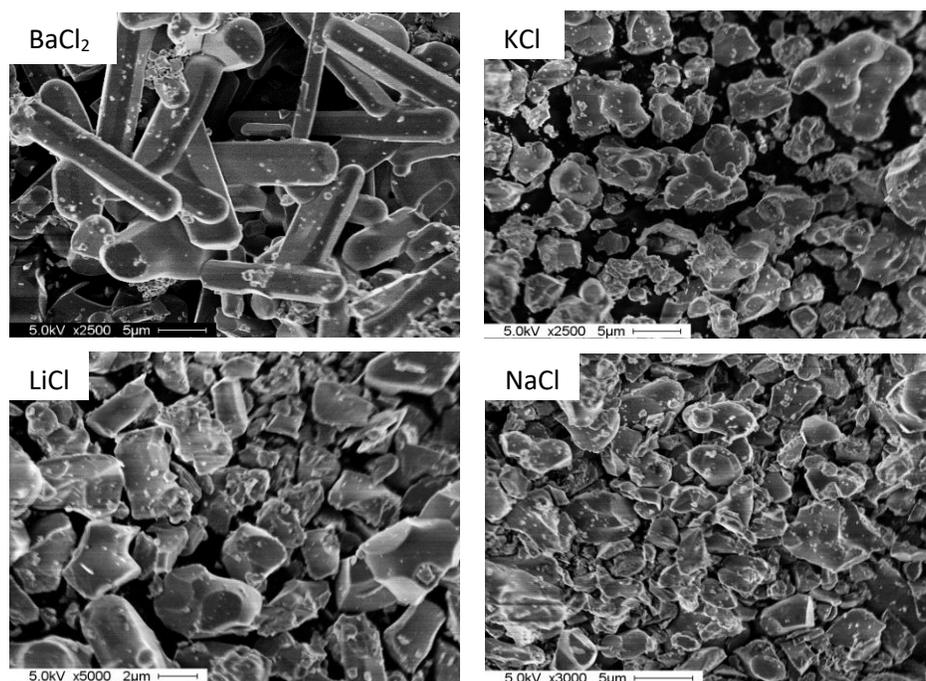


Figura 3.36. Micrografías del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas bajo el uso de diferentes solventes. Concentración de BLTO = 50 % mol, temperatura =  $1100^\circ\text{C}$ , velocidad de enfriamiento =  $100^\circ\text{C h}^{-1}$ .

### 3.2.2. Efecto de la concentración del soluto

La Figura 3.38 muestra los patrones de DRX de las muestras de BLTO, sintetizadas con una variación en la concentración del soluto ( $x = \text{BLTO}$ ). Para esta síntesis, las condiciones estándar empleadas fueron las siguientes: un tratamiento térmico de  $1100^\circ\text{C}$ , una velocidad de enfriamiento de  $100^\circ\text{C h}^{-1}$ , y una mezcla de 80/20  $\text{BaCl}_2$  y  $\text{LiCl}$  (el  $\text{LiCl}$ , como en el caso anterior se empleó para compensar la pérdida de  $\text{Li}$  por volatilización) como solventes. Como se observa, la concentración del soluto es un parámetro de suma importancia para el crecimiento de cristales de BLTO, así como para la formación de fases más puras. Por ejemplo, con el uso de bajas concentraciones de solvente ( $x = 90\% \text{mol}$ ), no aparecen reflexiones extras correspondientes a impurezas (fases secundarias), siendo esto indicativo de la síntesis de una fase pura.

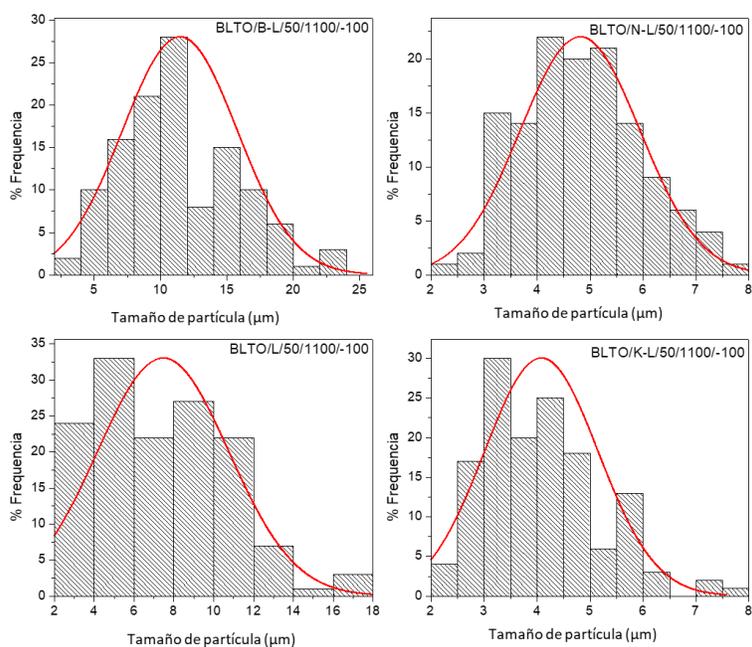


Figura 3.37. Gráficos de distribución de tamaño de partícula promedio del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas bajo el uso de diferentes solventes. Concentración de BLTO = 50 % mol, temperatura =  $1100^\circ\text{C}$ , velocidad de enfriamiento =  $100^\circ\text{C h}^{-1}$ .

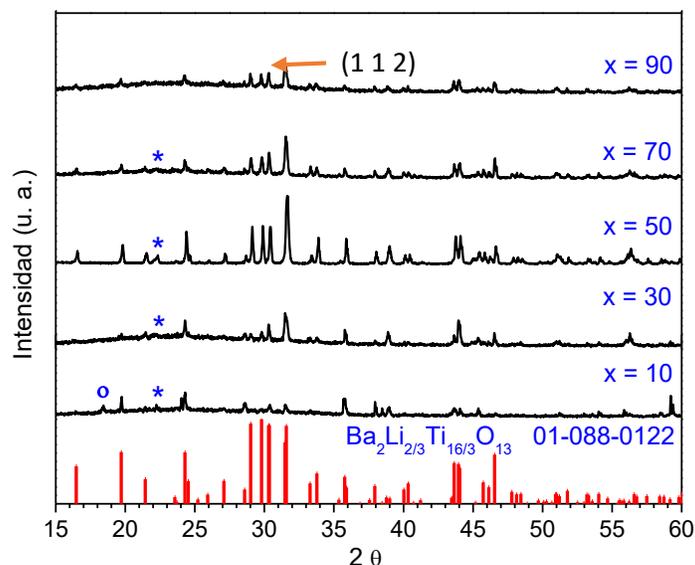


Figura 3.38. Patrones de difracción de rayos X del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas. Temperatura =  $1100^\circ\text{C}$ , enfriamiento =  $100^\circ\text{C h}^{-1}$ , Sal =  $\text{BaCl}_2/\text{LiCl}$  (80/20). \* $\text{BaTiO}_3$ ,  $^\circ$   $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

Con un incremento en la concentración del solvente, ( $x = 70, 50$  y  $30$  % mol) se comienza a observar la aparición de reflexiones extras, las cuales son características de la fase  $\text{BaTiO}_3$  (\*). La presencia de esta fase secundaria sugiere que el exceso de Ba en solución dirige la reacción hacia la formación de una composición donde la fase A y el  $\text{BaTiO}_3$  se encuentran en co-existencia. Finalmente, en la muestra con una mayor cantidad de solvente ( $x = 10\%$  mol) se identificó la presencia de reflexiones características de las fases  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (\* y  $^\circ$ , respectivamente). La aparición de todas estas impurezas está fuertemente relacionada con la interacción y reacción que existe entre el soluto (precursores) y los solventes ( $\text{BaCl}_2$  y  $\text{LiCl}$ ) mientras el crecimiento de los cristales está siendo llevado a cabo durante el tratamiento térmico y el enfriamiento. Además, de acuerdo con el diagrama de fases del sistema  $\text{BaO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$  (Figura 1.8) [230], la solución sólida ( $\text{Ba}_{2-x}(\text{Li}_{2/3+x-4y}\text{Ti}_{16/3+x/4+y})\text{O}_{13}$ ) a la cual pertenece el BLTO sintetizado [231] está localizada en un intervalo muy corto de concentraciones; por esta razón, cualquier exceso de precursores propicia pequeñas variaciones en la estequiometría y la formación de fases secundarias en co-existencia con el BLTO.

Además de la co-existencia del BLTO con fases secundarias, también es importante tomar en cuenta la diferencia en la cristalinidad que existe entre las muestras, a pesar de ser sintetizadas bajo las mismas condiciones de temperatura y de enfriamiento. Como se observa en la figura 3.38, una proporción equimolar entre el soluto y el solvente ( $x = 50$  % mol) resultó en la difracción de picos más intensos en el patrón de rayos X, comparado con el resto de las muestras, lo cual se traduce en una mayor cristalinidad de este catalizador. Con esta información es posible asumir que ésta es la concentración adecuada para una mejor interacción entre el soluto y el solvente para lograr el crecimiento de cristales de BLTO.

El efecto de la concentración de soluto (BLTO) en la morfología obtenida se presenta en la Figura 3.39. Esta figura muestra que, a altas concentraciones de BLTO ( $x = 90$ ), las partículas obtenidas presentan una morfología (no definida, sin presencia de barras) similar a la obtenida previamente por la síntesis por estado sólido y por sol gel. Esto, producto de la baja concentración de sales (solvente) en la mezcla, que al fundir no alcanzan a disolver completamente los reactivos y orientan el crecimiento más hacia una reacción por estado sólido. Con un incremento en la concentración del solvente ( $x = 70$ ), se observa que comienza a presentarse una mezcla entre pequeñas partículas en forma de barra (whiskers) con otras sin forma definida (como las obtenidas a alta concentración de BLTO), indicando que aún no se cuenta con la suficiente cantidad de solvente para fundir y disolver homogéneamente el BLTO hacia el crecimiento en una morfología en particular.

Cuando la concentración de BLTO es equivalente a la de sales ( $x = 50$ ), se observa claramente la formación de partículas en forma de barras uniformemente alargadas. Esta morfología es característica de algunos titanatos de metales alcalinos [198]. Cabe mencionar que hasta el momento no había sido posible obtener este tipo de morfología por otros métodos estudiados para la síntesis del BLTO. El crecimiento homogéneo de cristales con morfología tipo barra (whisker) se atribuye a que ya se encuentra presente la cantidad necesaria de solvente para disolver los reactivos añadidos y orientar un crecimiento más homogéneo de los cristales durante el enfriamiento.

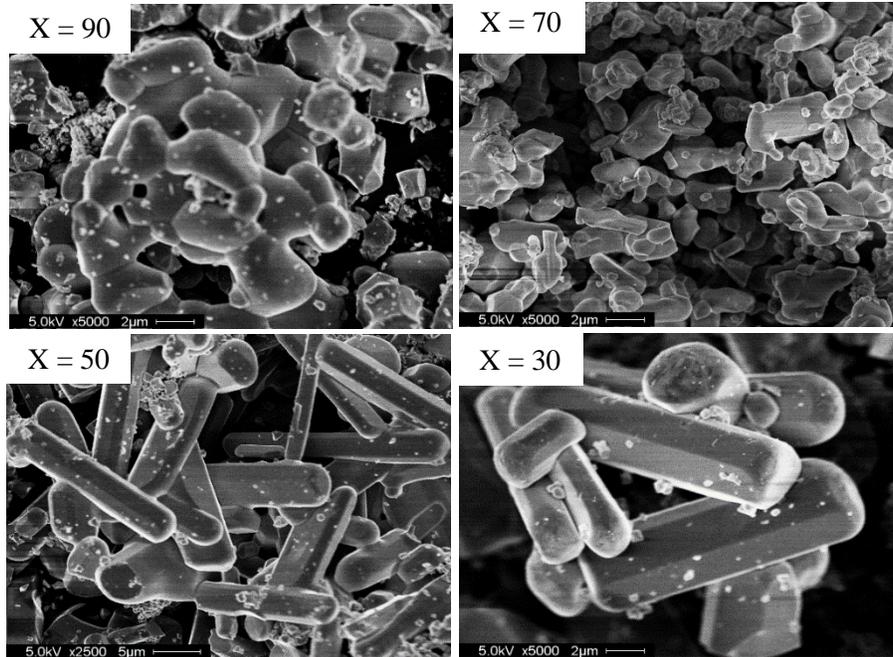


Figura 3.39. Micrografías del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes concentraciones de soluto. Temperatura =  $1100^\circ\text{C}$ , velocidad de enfriamiento =  $100^\circ\text{C h}^{-1}$ , Sal =  $\text{BaCl}_2/\text{LiCl}$  (80/20).

Además de las barras, es posible observar algunas partículas de menor tamaño y sin forma definida, lo cual puede atribuirse a la necesidad de tiempos más largos de reacción o a la coexistencia del BLTO con las impurezas ( $\text{BaTiO}_3$ ) cuya morfología es diferente.

Finalmente se presenta la muestra con una concentración de BLTO = 30 % mol, mostrando también una morfología de barras (whiskers). Sin embargo, las longitudes promedio de barra no son aparentemente uniformes si se comparan con la muestra sintetizada con una proporción equimolar de soluto-solvente.

Además de la morfología, es claro en las imágenes de SEM que el efecto de la concentración del soluto afectó considerablemente en la distribución del tamaño de las partículas formadas. Este parámetro está relacionado con la cristalinidad y la morfología obtenida. La Figura 3.40 presenta los histogramas de dicha distribución y, como se observa, las muestras que crecieron formando barras presentaron mayor tamaño de partícula, comparadas con las que no presentaron forma definida. Los catalizadores con moderada

relación soluto/solvente (50 y 30 %mol de BLTO) fueron aquellos que mostraron mayor tamaño promedio de partícula, forma más definida y tamaños relativamente homogéneos. Un resumen de los tamaños promedio de partícula calculados para estas muestras aparece en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Efecto de la concentración de soluto (x = BLTO) en el tamaño de cristalito y de partícula de las muestras de BLTO.

Concentración de BLTO (%mol)	Tamaño de cristalito (nm)*	Tamaño promedio de partícula (μm)**
10	39	8
30	46	12
50	78	12
70	82	6
90	68	4

\*Calculado con la ecuación de Scherrer  
 \*\*Calculado Con SEM

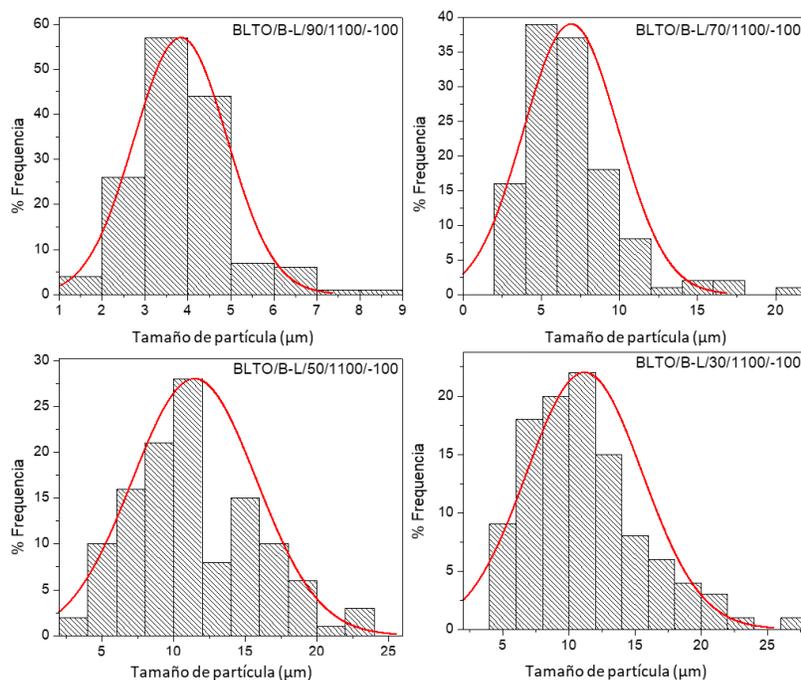


Figura 3.40. Gráficos de distribución de tamaño de partícula promedio del  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes concentraciones de soluto. Temperatura = 1100°C, velocidad de enfriamiento = 100°C h<sup>-1</sup>, Sal = BaCl<sub>2</sub>/LiCl (80/20).

### 3.2.3. Efecto de la temperatura de reacción.

A pesar de haberse elegido como referencia una temperatura de 1100°C (cercana a la temperatura de formación del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  por estado sólido [230]), se hizo un estudio del efecto de la temperatura de síntesis en la formación del titanato por este método. Para llevar a cabo la síntesis se tomó en consideración el intervalo de temperaturas de fusión y ebullición de las diferentes sales usadas como solvente ( $\text{BaCl}_2$  y  $\text{LiCl}$ ).

Las temperaturas seleccionadas fueron 1000, 1100 y 1200°C, debido a que el  $\text{BaCl}_2$  y el BLTO funden a los 962 y 1240°C, respectivamente, mientras que el  $\text{LiCl}$  ebulle a los 1382°C. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas bajo estas condiciones se muestran en la Figura 3.41.

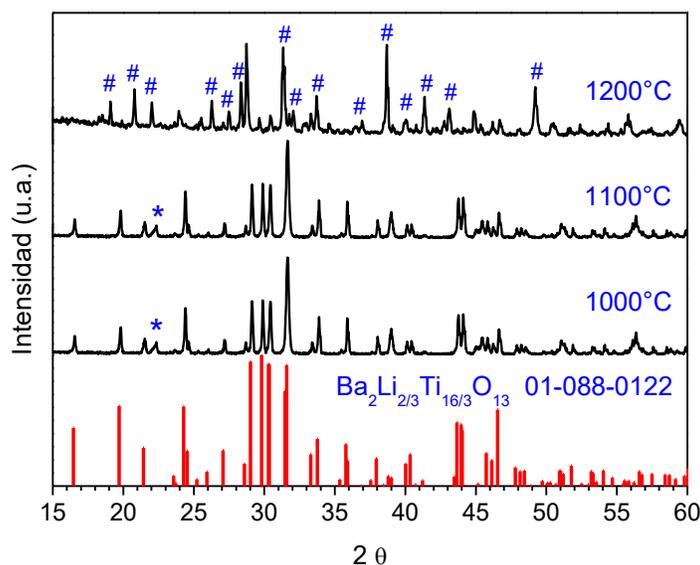


Figura 3.41. Patrones de difracción de rayos X del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas. Concentración de BLTO = 50 % mol, velocidad de enfriamiento =  $100^\circ\text{C h}^{-1}$ , Sal =  $\text{BaCl}_2/\text{LiCl}$  (80/20). \* $\text{BaTiO}_3$ , #  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$

Como se observa en la figura 3.41, con el uso de una concentración equimolar (50/50 soluto-solvente) en la síntesis, además del crecimiento del BLTO se obtuvo la formación del  $\text{BaTiO}_3$  como impureza, lo cual era de esperarse, de acuerdo con los resultados mostrados previamente. Este comportamiento fue presentado por las muestras sintetizadas a 1000 y

1100°C, sin mostrar cambios significativos entre ellas en cuanto a cristalinidad. Un incremento en la temperatura de tratamiento térmico (1200°C) resultó en la formación de una fase completamente libre de litio ( $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ , #) o con cualquier composición de la solución sólida de la fase D del diagrama de fases ( $\text{Ba}_{4+3x}\text{Ti}_{13-2x-y}\text{Li}_{2x+4y}\text{O}_{30}$ ). La formación de esta fase está relacionada con la fusión incongruente del BLTO, la cual ocurre a una temperatura mayor que los 1240°C, formando mayoritariamente esta fase ( $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ ), como resultado de su re-cristalización [230].

Los tamaños de cristalito calculados para estas muestras se resumen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Efecto del tratamiento térmico en el tamaño de cristalito y de partícula de las muestras de BLTO.

Temperatura de tratamiento (°C)	Tamaño de cristalito (nm)*	Tamaño promedio de partícula (µm)**
1000	82	3
1100	78	12
1200	28.4	13
*Calculado con la ecuación de Scherrer		
**Calculado Con SEM		

En la figura 3.42 se muestran las micrografías de las muestras sintetizadas bajo diferentes condiciones de temperatura. Como se puede observar, la muestra tratada a 1200°C, debido a que presentó como fase mayoritaria el  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  no creció con morfología de barras, siendo las partículas obtenidas con morfología irregular y sin tamaño definido.

Un comportamiento diferente ocurrió con la muestra tratada a 1000°C, la que también creció formado barras como en casos anteriores. Sin embargo, a pesar de este crecimiento, es posible observar algunas partículas de menor tamaño con morfologías irregulares. La formación de éstas sugiere que es necesario un mayor tiempo de reacción para que más barras homogéneas puedan crecer (como en el caso de la muestra tratada a 1100°C), o en su defecto, incrementar la temperatura del tratamiento térmico. Además, se asume que las partículas sin forma definida podrían ser representativas de las fases en co-existencia crecidas bajo estas condiciones ( $\text{BaTiO}_3$ ).

Como era de esperarse, el tamaño promedio de las partículas preparadas bajo esta variación de temperatura se fue incrementando como resultado del aumento de la temperatura del tratamiento térmico. Partículas con mayor tamaño fueron obtenidas a temperaturas de 1200°C, mientras que las más pequeñas a temperaturas de 1000°C. Este parámetro estuvo directamente relacionado con la cristalinidad de las muestras, como puede observarse en la Tabla 3.6. Los gráficos de distribución de tamaño de partícula obtenidos para esta serie de materiales se presentan en la Figura 3.43.

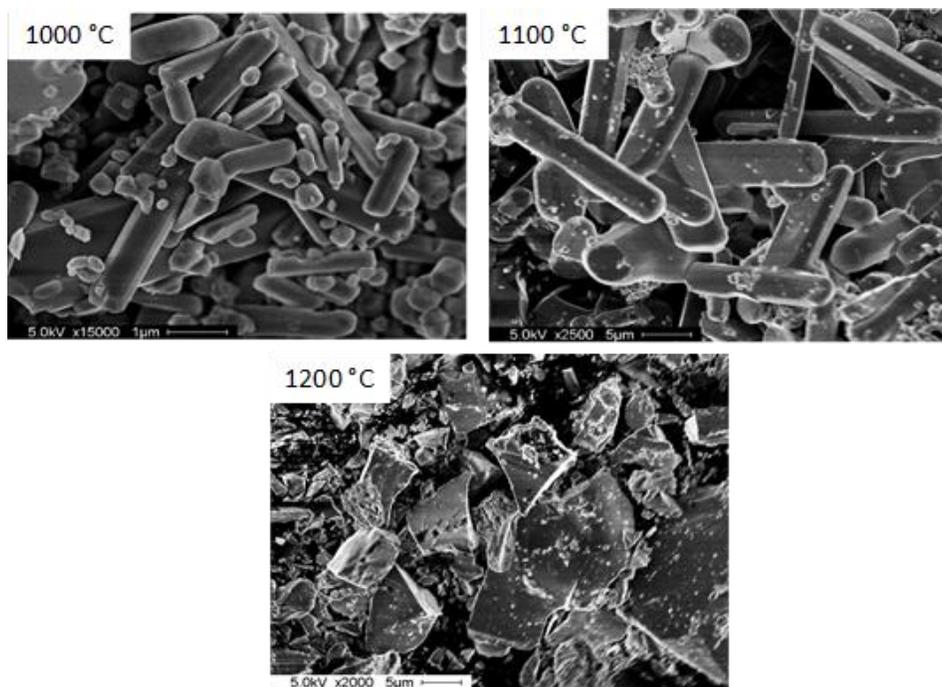


Figura 3.42. Micrografías del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes temperaturas de calcinación. Concentración de BLTO = 50 % mol, velocidad de enfriamiento =  $100^\circ\text{C h}^{-1}$ , Sal =  $\text{BaCl}_2/\text{LiCl}$  (80/20).

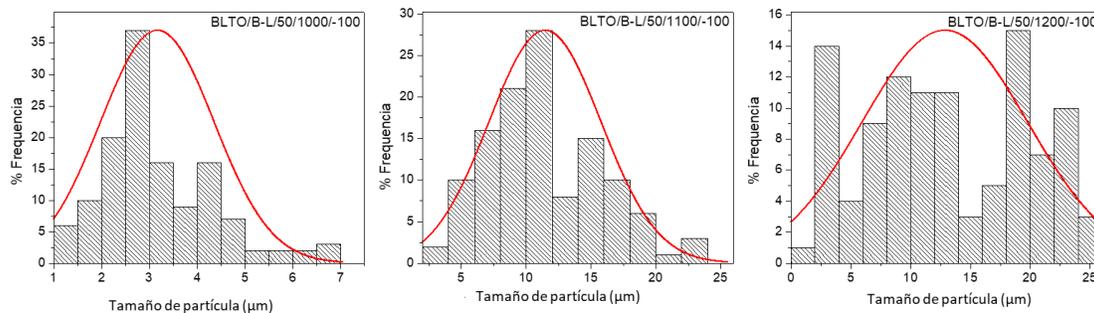


Figura 3.43. Gráficos de distribución de tamaño de partícula promedio del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes temperaturas de calcinación. Concentración de BLTO = 50 % mol, velocidad de enfriamiento =  $100^\circ\text{C h}^{-1}$ , Sal =  $\text{BaCl}_2/\text{LiCl}$  (80/20).

### 3.2.4. Efecto de la velocidad de enfriamiento

Otro de los parámetros analizados en esta síntesis fue la velocidad de enfriamiento, ya que como es bien sabido, ésta tiene una gran influencia en el crecimiento de los cristales. Para la serie de experimentos realizados se emplearon diferentes velocidades programadas ( $100$ ,  $50$  y  $25^\circ\text{C h}^{-1}$ ) buscando tener un control y permitir que la muestra sintetizada se enfriara de manera lenta una vez terminado el tiempo de reacción.

La Figura 3.44 muestra los patrones de DRX de las fases obtenidas. En estos patrones se observa que, al igual que bajo las condiciones anteriores, la reflexión principal de las muestras se encuentra en el plano (1 1 2). Tomando en cuenta esta reflexión como la más intensa, se calculó el tamaño de cristalito del BLTO sintetizado; estos resultados aparecen en la tabla 3.7; donde como era de esperarse, las muestras más cristalinas son aquellas que fueron obtenidas con velocidades más lentas de enfriamiento ( $25^\circ\text{C h}^{-1}$ ). Este incremento considerable en la cristalinidad, se espera que repercuta favorablemente en la distribución del tamaño de partícula, lo que a su vez incrementará la eficiencia fotocatalítica.

Debido a las condiciones de referencia empleadas para la síntesis (50 % mol de BLTO,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $\text{BaCl}_2$  y  $\text{LiCl}$  como solventes) se obtuvo de nueva cuenta el  $\text{BaTiO}_3$  como fase secundaria en muy bajas proporciones, sugiriendo este comportamiento que el crecimiento de ambas fases de vio limitado por los tratamientos empleados.

En la Figura 3.45 se presentan las micrografías del BLTO sintetizado bajo las diferentes condiciones de enfriamiento. Como es evidente, debido a la concentración de soluto empleada, todas las muestras presentaron una morfología tipo barra, siendo éstas homogéneas en la mayoría de los casos.

Los gráficos de distribución de tamaño de partícula de los diferentes materiales se presentan en la Figura 3.46 y resumidos también en la Tabla 3.7.

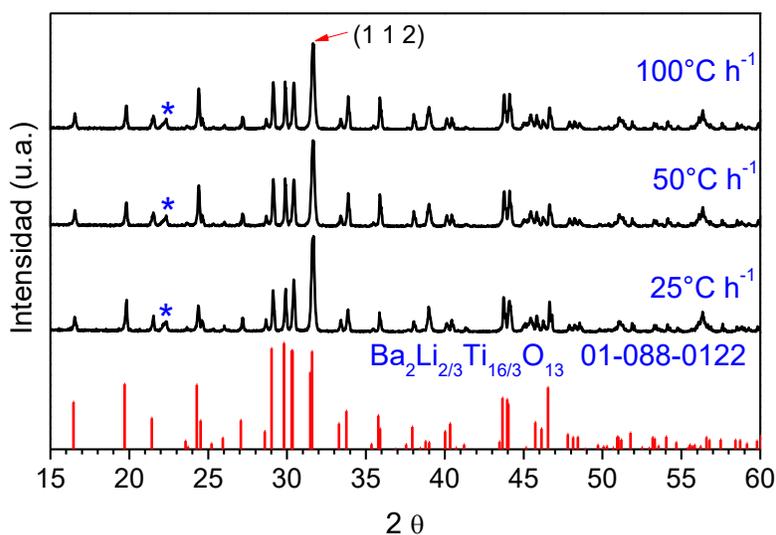


Figura 3.44. Patrones de difracción de rayos X del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas. Concentración de BLTO = 50 % mol, temperatura =  $1100^\circ\text{C}$ , Sal =  $\text{BaCl}_2/\text{LiCl}$  (80/20).

\* $\text{BaTiO}_3$ .

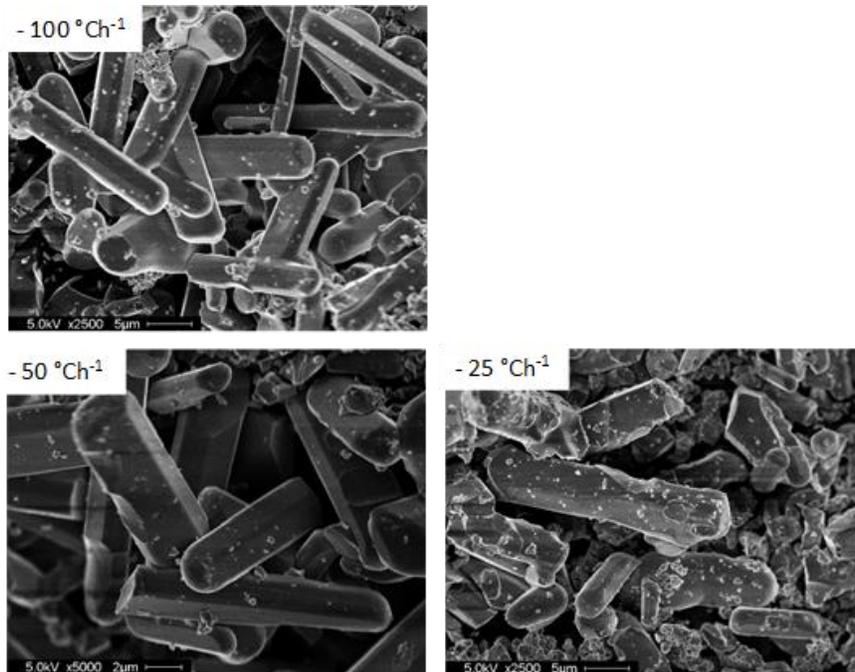


Figura 3.45. Micrografías del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes temperaturas de calcinación. Concentración de BLTO = 50 % mol, temperatura =  $1100^\circ\text{C}$ , Sal =  $\text{BaCl}_2/\text{LiCl}$  (80/20).

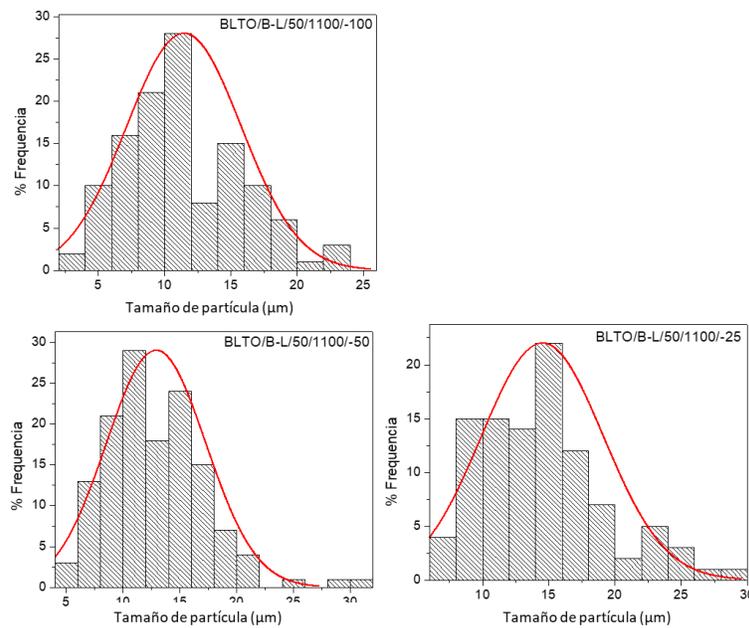


Figura 3.46. Gráficos de distribución de tamaño de partícula promedio del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas. Concentración de BLTO = 50 % mol, temperatura =  $1100^\circ\text{C}$ , Sal =  $\text{BaCl}_2/\text{LiCl}$  (80/20).

Tabla 3.7. Efecto de la velocidad de enfriamiento en el tamaño de cristalito y de partícula de las muestras de BLTO.

Velocidad de enfriamiento ( $^{\circ}\text{C h}^{-1}$ )	Tamaño de cristalito (nm)*	Tamaño promedio de partícula ( $\mu\text{m}$ )**
-100	78	12
-50	67.3	14
-25	102.4	15
*Calculado con la ecuación de Scherrer		
**Calculado Con SEM		

### 3.2.5. Caracterización óptica

Análisis de reflectancia difusa fueron llevados a cabo sobre las diferentes muestras sintetizadas, buscando evaluar el efecto de las condiciones de síntesis empleadas en la absorción del material. Dichos espectros aparecen en la Figura 3.47; donde es claro que las muestras alcanzan un máximo de absorción alrededor de los 350 nm (resultado muy similar a lo obtenido por la síntesis por estado sólido y por sol gel). De igual manera, existe un cambio brusco en la absorción hasta llegar a una zona alrededor de los 400 nm, donde ya no hay absorción, lo cual es indicativo de que estas muestras sólo absorben en la región ultravioleta del espectro.

Con ayuda de estos gráficos fue posible calcular el “bandgap” de las muestras, teniendo en todos los casos valores entre 3.3 y 3.5 eV. Esta similitud entre los valores calculados era de esperarse, debido a que las variaciones en la síntesis no incluyeron agentes extras que causaran cambios en las transiciones de la muestra. También es posible observar, que las muestras que presentaron mezclas de fases debido a la pérdida de la estequiometría (alta concentración de sales y alto tratamiento térmico), presentaron un espectro significativamente diferente; sin embargo, el valor calculado del “bandgap” para estas muestras es muy similar al calculado para el BLTO.

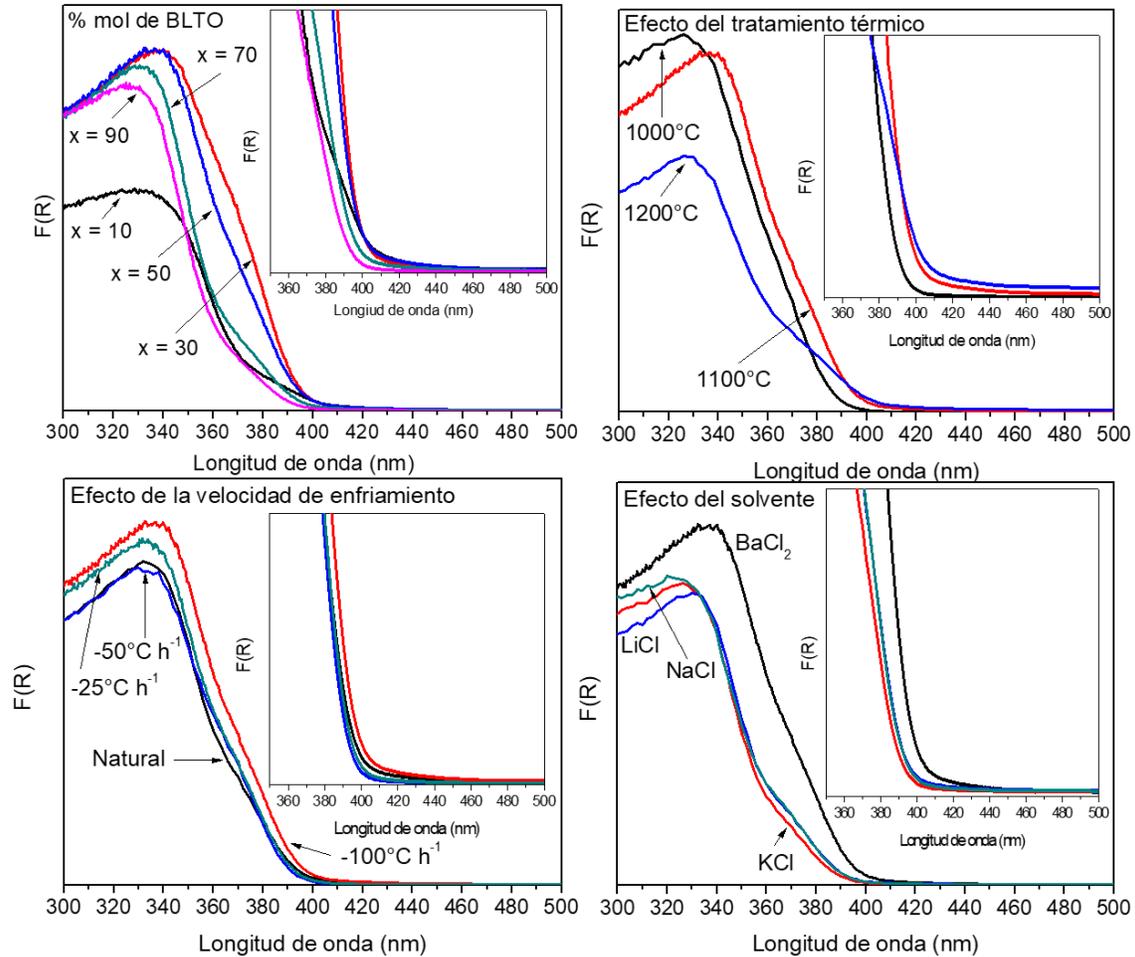


Figura 3.47. Espectros de reflectancia difusa del  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  sintetizado por el método de sales fundidas bajo diferentes condiciones de reacción.

Como se observa, tanto en los espectros como en los acercamientos a la zona del “bandgap” de los mismos no existen diferencias significativas entre cada uno de ellos, incluso cuando se varió la sal. Este resultado indica que las transiciones generadas por la sustitución de los diferentes cationes (K, Na y Li) por Ba propicia la formación de compuestos con propiedades ópticas muy similares al BLTO. Los valores calculados de “bandgap” para las diferentes muestras aparecen en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Valores de bandgap calculados para las muestras de BLTO sintetizado por el método Flux bajo diferentes condiciones.

<b>Concentración de BLTO (% mol)</b>	<b>Bandgap (eV)</b>
10	3.40
30	3.29
50	3.35
70	3.47
90	3.48
<b>Temperatura de tratamiento (°C)</b>	
1000	3.40
1100	3.35
1200	3.44
<b>Velocidad de enfriamiento (°Ch<sup>-1</sup>)</b>	
-100	3.35
-50	3.42
-25	3.40
<b>Solvente</b>	
BaCl <sub>2</sub> + LiCl	3.35
NaCl + LiCl	3.40
LiCl	3.42
KCl	3.40

### 3.2.6. Foto-reducción de CO<sub>2</sub>

Las muestras de Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> sintetizadas por el método de sales fundidas (flux) bajo diferentes condiciones fueron evaluadas para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>. A diferencia de las pruebas anteriores, éstas se realizaron inyectando continuamente al reactor un flujo de CO<sub>2</sub> de 60 mLmin<sup>-1</sup>, manteniendo el tipo de radiación (UV 254 nm) durante 6 horas, tiempo adecuado para lograr el estado estable en la producción de los diferentes gases.

La Figura 3.48 muestra un resumen de la velocidad de generación de los diferentes productos obtenidos de la reacción fotocatalítica sobre el BLTO después de 6 horas de irradiación. Como se muestra, en esta sección solo se realizó el monitoreo de productos gaseosos. De la figura, es notable que existe una mayor selectividad hacia el proceso de producción de hidrógeno que al de reducción de CO<sub>2</sub>; por lo cual, se obtiene una baja producción de CO (como producto principal de reducción de CO<sub>2</sub>) con este material.

Además, aparentemente no existen cambios significativos entre las tasas de producción obtenidas para este gas (CO) con los diferentes materiales evaluados. Este comportamiento puede deberse principalmente a las limitaciones termodinámicas que existen entre ambos procesos. Primeramente, tomando en cuenta la ecuación 1.4 (sección 1.2.1, página 7) una mayor cantidad de energía se requiere para la transformación de CO<sub>2</sub> a CO, comparada con la transformación de H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub> (-0.53 V vs -0.41 V), a pesar de que sólo 2 electrones (e<sup>-</sup>) y protones (H<sup>+</sup>) son necesarios para ambos procesos. Por lo tanto, existe una competencia durante la reacción para tomar estas especies y lograr la formación de los productos. Además, tomando en consideración la Figura 3.12 (página 57), el potencial de la banda de conducción del BLTO se encuentra muy cercano al potencial de reducción de ambos productos, entrando de igual manera en competencia por los protones y electrones generados dando, prioridad al hidrógeno por requerir menor energía.

A pesar de no presentar diferencias significativas en la producción de CO, la evolución de hidrógeno sí es aparentemente dependiente de las diferentes condiciones de síntesis empleadas en esta serie de experimentos. Por ejemplo, cuando se evalúa el efecto de la concentración del soluto (x) usada en la síntesis, las muestras que presentaron morfologías homogéneas presentaron altas eficiencias. Este es el caso de la muestra con 50 % mol de BLTO, la cual, debido a tener una concentración adecuada de solvente permitió el crecimiento de barras y una mayor actividad fotocatalítica. Caso contrario ocurre con el resto de las muestras, donde debido a deficiencias en el crecimiento de las partículas se obtuvo una mezcla de partículas con morfologías diferentes (barras y no definidas) reduciendo la eficiencia en la producción de hidrógeno. La producción de hidrógeno más baja obtenida en esta sección fue la presentada por la muestra con la más alta concentración de sales (10 % mol de BLTO), siendo esta atribuida principalmente a la mayor cantidad de impurezas presentes (BaTiO<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>).

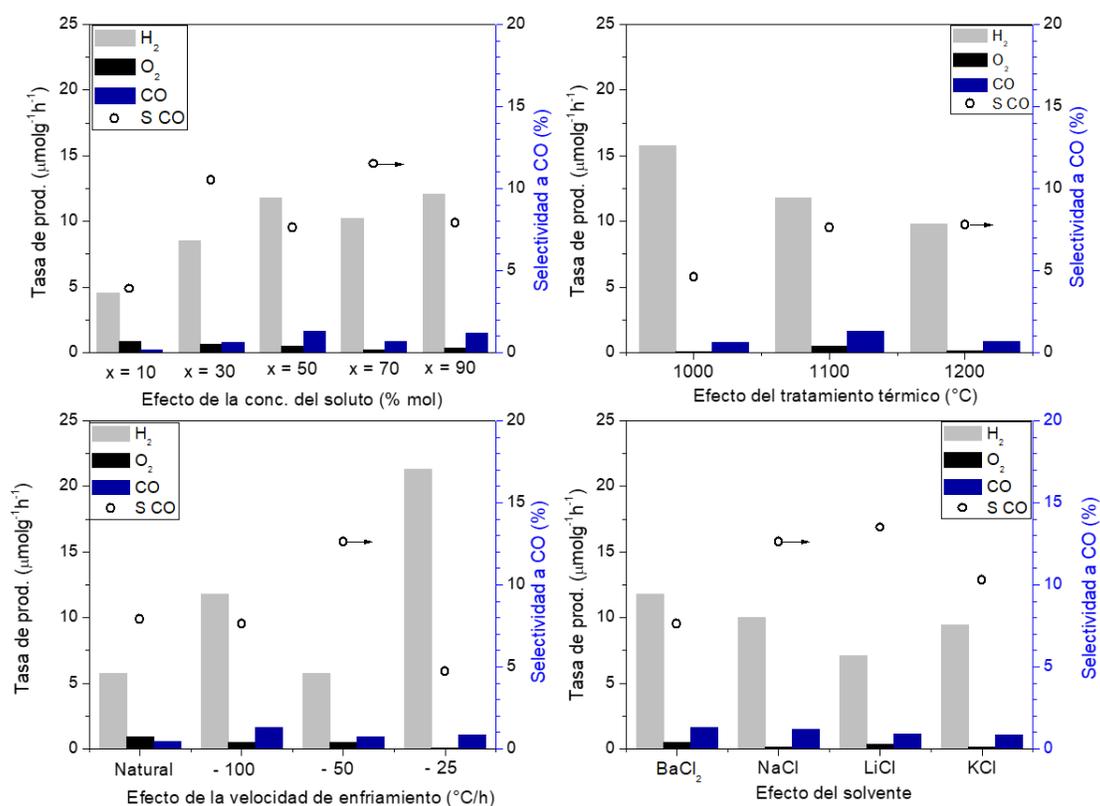


Figura 3.48. Taza de producción de los diferentes gases obtenidos de la reducción de CO<sub>2</sub> bajo el Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> sintetizado por el método de sales fundidas en diferentes condiciones de reacción.

La variación en el tratamiento térmico también tuvo un efecto considerable en la evolución de hidrógeno, como se observa en la Figura 3.48, mostrando que la producción se ve favorecida con el incremento de la temperatura. En el caso de la muestra sintetizada a 1200°C la baja actividad presentada puede deberse a la formación de una nueva fase (Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>), la cual aparentemente es menos foto-activa; mientras tanto, la máxima actividad fotocatalítica se obtuvo por la muestra sintetizada a 1000°C. Este comportamiento en la actividad fotocatalítica podría estar relacionado principalmente con la cristalinidad de las muestras; ya que, como se observa en la Tabla 3.4, la cristalinidad calculada con la reflexión del plano (1 1 2) decrece conforme se va incrementando la temperatura de síntesis.

Un comportamiento similar se obtuvo bajo las diferentes velocidades de enfriamiento. Como se observa en la Figura 3.48, la muestra enfriada a la velocidad más lenta (25°C/h<sup>-1</sup>)

presentó más alta eficiencia en la producción de hidrógeno, comparada con las muestras tratadas a otras velocidades. Además, en comparación con todas las muestras obtenidas como resultado de todas las variaciones en el método de síntesis (concentración del soluto, tratamiento térmico, velocidad de enfriamiento y solvente), esta muestra fue la que presentó una mayor evolución de hidrógeno ( $21 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ). De igual manera, este comportamiento se atribuye a la alta cristalinidad que presenta esta muestra, la que debido a la baja velocidad de enfriamiento permitió, el crecimiento de cristales de mayor tamaño, permitiendo una más eficiente separación de las cargas foto-generadas bajo irradiación.

Finalmente se evaluó el efecto de la sal empleada como solvente. En este caso, como es posible observar en la Figura 3.48, el uso de  $\text{BaCl}_2$  incrementó la producción de hidrógeno comparada con el resto. Este comportamiento se debe principalmente a la morfología obtenida, ya que como se recordará, el  $\text{BaCl}_2$  permitió el crecimiento de la fase en forma de barras “whiskers”, caso contrario al resto de las sales (partículas irregulares), siendo esta morfología la responsable del incremento en la actividad fotocatalítica.

### **3.3. Titanatos con estructura de tipo túneles rectangulares: $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$**

Además del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , también se preparó hexatitanato de potasio ( $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) hexatitanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) para este trabajo. Ambos materiales también presentan una estructura de tipo túnel rectangular, siendo isoestructurales entre ellos. Las diferencias cristal químicas entre estos dos materiales están asociadas con la naturaleza del catión y las longitudes de enlace dentro de la estructura cristalina. Por otro lado, la diferencia con el óxido ternario que contiene Ba, radica en el mismo principio y en que existe la sustitución parcial de cationes de Li por Ti en los sitios octaédricos de la estructura; motivo por el cual, este compuesto ternario presenta una mayor distorsión en sus octaedros.

Los compuestos binarios que contienen Na y K han sido sintetizados por estado sólido y por sol gel, buscando obtener modificaciones micro-estructurales y propiedades físico-químicas que favorezcan las reacciones fotocatalíticas. Además, se impregnaron con diferentes óxidos metálicos MO ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}$  y  $\text{Co}$ ) buscando hacer más eficientes los procesos de transferencia de cargas en el catalizador como ocurrió con el BLTO.

### a) Caracterización estructural, morfológica y textural.

La Figura 3.49 muestra los patrones de difracción de rayos X del  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y del  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizados por estado sólido y por sol gel. Como se observa, ambas muestras presentan los mismos patrones de difracción, lo cual es indicativo de que son fases isoestructurales. Ambas muestras comparten una estructura tipo monoclinica, que se corroboró gracias a las tarjetas 01-073-1398 y 01-074-0275 del JCPDS para el NTO y KTO, respectivamente. La reflexión de máxima intensidad corresponde al plano (2 0 0), el cual está relacionado con la distancia interplanar entre los túneles en los sistemas  $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [232].

Haciendo una comparación entre las reflexiones principales de ambas fases (2 0 0), es posible observar un ligero desplazamiento hacia valores menores que  $2\theta$  en el  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , con respecto al  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Este desplazamiento está relacionado principalmente con la sustitución de un catión de menor tamaño por uno mayor (Na por K), incrementando la distancia entre los túneles formados y generando distancias interatómicas más grandes. Como es evidente, el  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por sol gel es la única muestra que aparentemente presenta un crecimiento preferencial en el plano (0 0 3), el cual también fue indexado en la Figura 3.49. Este crecimiento pudo haber sido posible debido al método de síntesis, sin embargo, el  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado de la misma forma no presentó este comportamiento. Tomando como base la reflexión principal, de acuerdo con la tarjeta JCPDS (2 0 0), se calculó el tamaño de cristalito de estos materiales con ayuda de la ecuación de Scherrer, obteniendo valores de 194, 162, 210 y 151 nm para los titanatos de sodio y de potasio, sintetizados por estado sólido y por sol gel, respectivamente. Como se observa, no existe un comportamiento preferencial en estos valores con respecto al tipo de catión empleado; sin embargo, como en todos los casos presentados anteriormente para el  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , la síntesis por estado sólido propició el crecimiento de fases con mayor cristalinidad.

La figura 3.49 también muestra la presencia de impurezas en los catalizadores de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizadas por ambos métodos. En este contexto, dos reflexiones localizadas alrededor de  $25.4$  (\*) y  $27.5^\circ$  (°) se detectaron, las cuales se ajustan con los patrones del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (00-001-0562) y rutilo (00-002-0494), respectivamente. La presencia de estas fases sólo en el hexatitanato de sodio puede atribuirse a la facilidad de volatilización que

tiene el Na a altas temperaturas, comparado con el K, siendo éste perdido durante el tratamiento térmico dado.

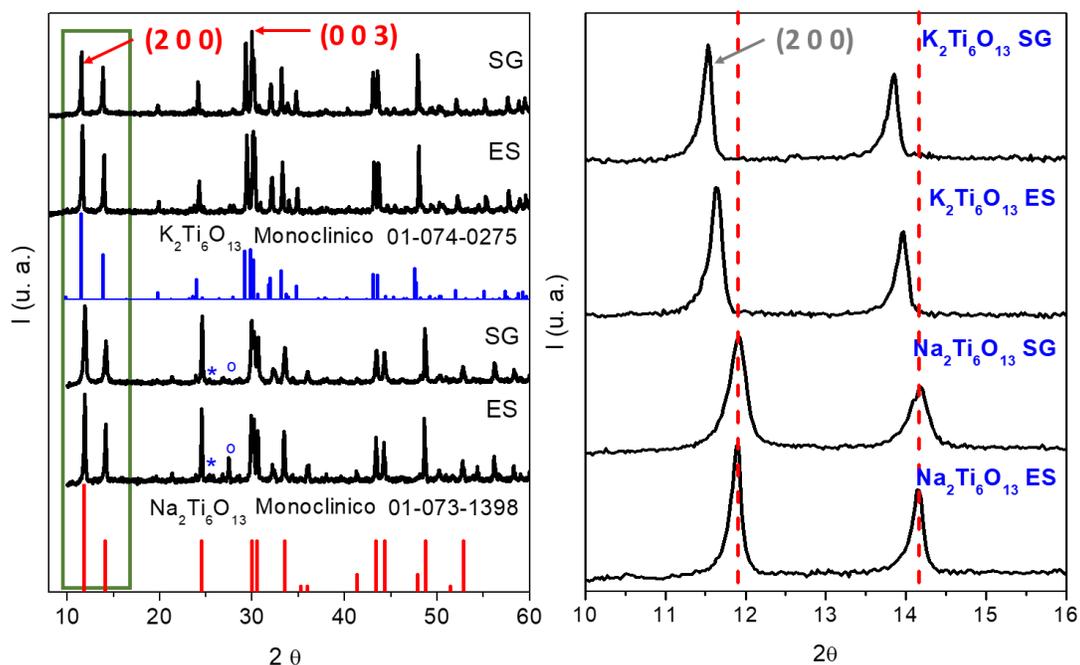


Figura 3.49. Patrones de difracción de rayos X de las fases  $A_2Ti_6O_{13}$  ( $A = Na$  y  $K$ ) sintetizados por estado sólido y sol gel. \* 00-001-0562,  $TiO_2$  anatasa, ° 00-002-0494  $TiO_2$  rutilo.

Haciendo una comparación entre la Figura 3.1 (página 45) y la 3.49, es posible observar que, a pesar de que los tres materiales presentados son isoestructurales, no existe similitud entre los patrones de difracción presentados (al menos entre el  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  y los  $A_2Ti_6O_{13}$ ). Esta diferencia entre patrones puede estar relacionada con las diferencias en las posiciones atómicas cristalográficas Wyckoff. Por ejemplo, en estudios previos, Torres-Martínez y colaboradores [215,233] mostraron las diferencias en la estructura cristalina de ambos materiales, localizando uno de los átomos de oxígeno en un sitio 2a en el  $Na_2Ti_6O_{13}$ , mientras que en el  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  se refinó en un sitio 1b. Otra diferencia considerable entre estos sistemas que ya se ha venido mencionando a lo largo de este trabajo es la gran distorsión que existe en la estructura cristalina del BLTO, debido a la introducción del Ba, un catión de mucho mayor tamaño que el Na o K, aunado a la sustitución parcial de átomos de Ti por Li.

La morfología de las diferentes muestras de  $A_2Ti_6O_{13}$  ( $A = Na$  y  $K$ ) también fue estudiada por microscopía. La figura 3.50 muestra las imágenes de ambos hexatitanatos sintetizados por estado sólido y por sol gel, respectivamente. De la figura se observa que, en todos los casos, las muestras presentaron una morfología tipo whisker o barra (1D), mostrando como principal diferencia entre ellas su tamaño de partícula promedio ( $\approx 0.8, 0.6, 1.8$  y  $0.5 \mu m$  para el  $Na_2Ti_6O_{13}$  y  $K_2Ti_6O_{13}$  sintetizados por estado sólido y por sol gel, respectivamente). En ambos casos se observan conglomerados de partículas; sin embargo, en comparación con los “whiskers” obtenidos de la síntesis del titanato de bario y litio por el método flux, éstos presentan una mayor uniformidad y no se distingue la presencia de partículas con otra forma. Para estos materiales, las partículas sintetizadas por estado sólido presentan tamaños aparentemente más grandes que las preparadas por sol gel, lo cual está relacionado con su cristalinidad. De igual manera que en los análisis de rayos X, haciendo una comparación entre estos catalizadores y los de la figura 3.2 (BLTO sintetizado por estado sólido y por sol gel; página 45) se observa claramente la diferencia en morfología obtenida para estos materiales con baja distorsión en la estructura cristalina, comparados con la obtenida para el BLTO.

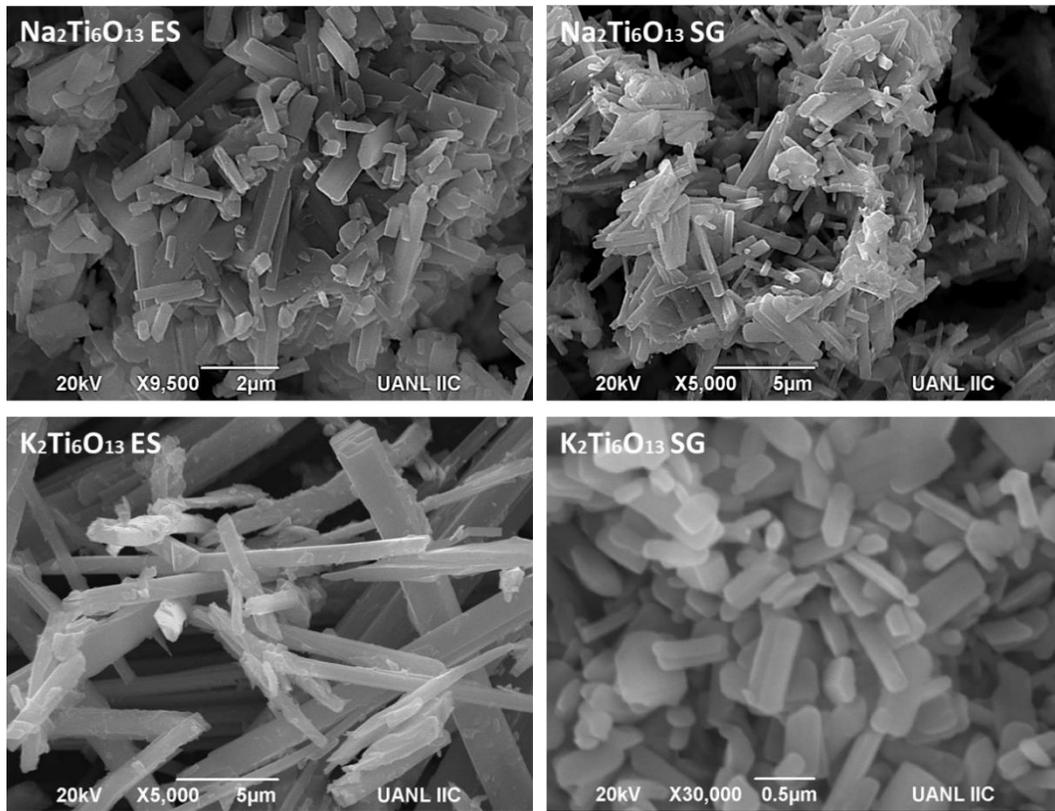


Figura 3.50. Imágenes SEM del sistema  $A_2Ti_6O_{13}$  ( $A = Na$  y  $K$ ) sintetizado por estado sólido y por sol gel.

### b) Caracterización óptica

La Figura 3.51 muestra los espectros de reflectancia difusa del sistema  $A_2Ti_6O_{13}$  ( $A = Na$  y  $K$ ) sintetizados por estado sólido y por sol gel. Como se muestra, ambas fases presentan absorción dentro de la región del espectro ultravioleta, teniendo un cambio brusco de pendiente hacia la región del visible, donde la absorción es casi nula. Este comportamiento es de esperarse, ya que físicamente ambas muestras son blancas. A pesar de su similitud estructural y morfológica, la máxima absorción del hexatitanato de potasio se encuentra por debajo de la del de sodio (291 vs 321 nm), lo cual está relacionado con el catión dentro de los túneles. A comparación del  $K_2Ti_6O_{13}$ , el titanato de sodio presenta una banda adicional centrada alrededor de los 375 nm, la cual está relacionada con la presencia de  $TiO_2$  residual [234] observado en los patrones de DRX.

Con esta información fue posible calcular el valor del “bandgap” de las muestras, encontrándose éste alrededor de 3.2 eV para todas las muestras, ya que, como se observó, no existe diferencia significativa en la región del cambio de pendiente ni en los espectros si se comparan con respecto a los métodos de síntesis.

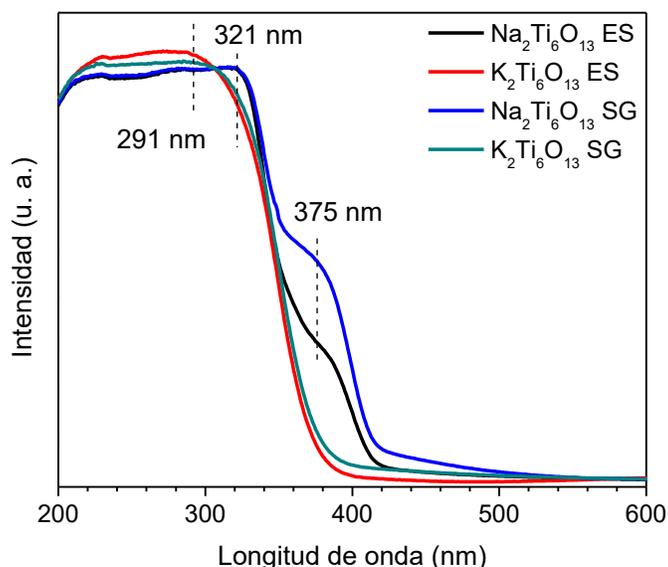


Figura 3.51. Espectros de reflectancia difusa de las fases  $A_2Ti_6O_{13}$  (A = Na y K) sintetizados por estado sólido y por sol gel.

### c) Producción de hidrógeno y reducción de $CO_2$ mediante procesos foto-reductivos.

La Figura 3.52 muestra la producción acumulada de hidrógeno y de compuestos orgánicos de valor agregado (combustibles de bajo contenido de carbono) durante 3 horas de reacción, como resultado de los procesos foto-reductivos evaluados con el sistema  $A_2Ti_6O_{13}$  (A = Na y K). Para mayor facilidad en la lectura, las muestras serán denominadas con la siguiente nomenclatura en el texto: NTO ES, NTO SG, KTO ES, KTO SG para el  $Na_2Ti_6O_{13}$  y  $K_2Ti_6O_{13}$  sintetizados por estado sólido y por sol gel, respectivamente.

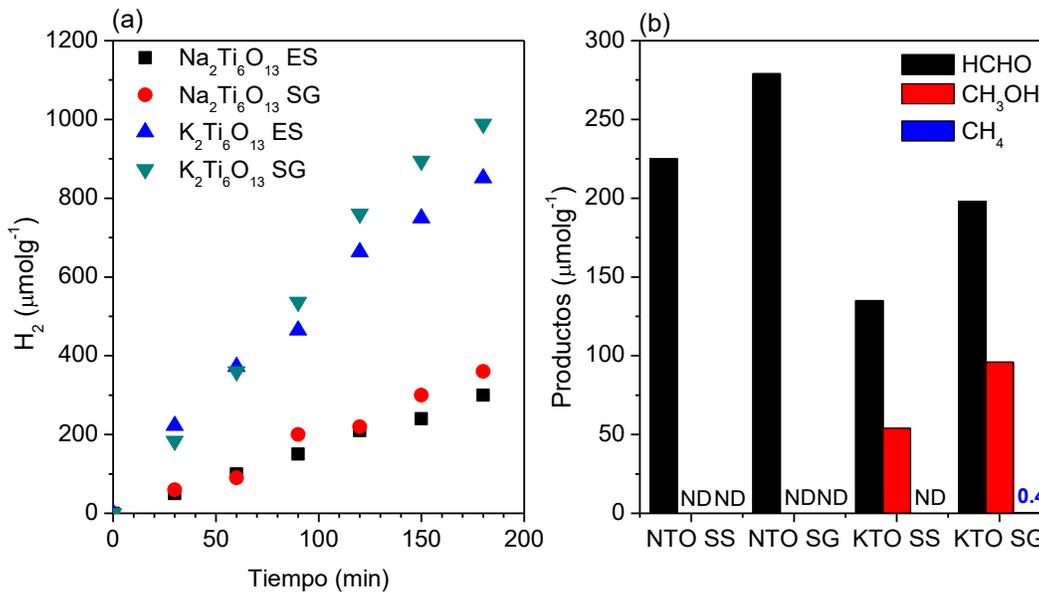


Figura 3.52. Producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> (a) y de compuestos orgánicos de valor agregado (b) como resultado de las pruebas fotocatalíticas de producción de hidrógeno y reducción de CO<sub>2</sub>.

Como se observa en la figura 3.52 (a), en ambos casos (NTO y KTO), las muestras sintetizadas por sol gel presentan ligeramente mayor actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno (360 y 1000 μmolg<sup>-1</sup>) comparadas con las de estado sólido (270 y 850 μmolg<sup>-1</sup>), siendo esto un cambio considerable, tomando en cuenta que las muestras no presentan cambios significativos en sus propiedades fisicoquímicas. Haciendo una comparación entre el NTO y el KTO, es posible observar que el KTO presenta una mayor producción de hidrógeno que el NTO. Este comportamiento podría estar relacionado con varios aspectos: 1) La introducción del K<sup>+</sup> como catión dentro de los túneles (un catión más grande que el Na<sup>+</sup>) genera distorsiones y tensión en la estructura cristalina, lo cual se comprueba con ligeros incrementos en los parámetros de celda ( $a = 15.58$  vs  $15.13 \text{ \AA}$ ;  $b = 3.82$  vs  $3.74 \text{ \AA}$ ;  $c = 9.15$  vs  $9.11 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99.76$  vs  $99.3^\circ$ ) así como también con un incremento en la distancia entre los túneles ( $0.77$  vs  $0.74 \text{ nm}$ ). Esta distorsión ha sido reportada como la responsable de la actividad fotocatalítica en otros sistemas como resultado de la facilidad para la movilidad electrónica, minimizando la recombinación rápida de las cargas foto-generadas [120]. 2) La mayor cristalinidad que existe en las muestras de KTO compradas

con las de NTO, parámetro relacionado con la mayor longitud de las barras y/o tamaño promedio de partícula obtenidos; los cuales, de igual manera, permiten una mayor movilidad electrónica dentro de la morfología 1D. 3) La mayor pureza que existe en la muestra de KTO con respecto a la de NTO. En este contexto, de acuerdo con los espectros de UV-vis, existe una transición correspondiente a impurezas en el NTO, la cual podría estar inhibiendo la eficiencia fotocatalítica del NTO.

Para el caso de la foto-reducción de  $\text{CO}_2$ , un comportamiento similar se observó en la figura 3.52 (b). Por ejemplo, con el NTO sintetizado por ambos métodos (ES y SG) sólo logra la producción de formaldehído, mientras que el KTO logra una mayor reducción hasta la formación de metanol (ES) y metano (SG). En este caso, la producción de una mayor cantidad de compuestos orgánicos está relacionada con la capacidad del catalizador para foto-activarse y producir electrones ( $e^-$ ), huecos ( $h^+$ ) y especies reaccionantes de una manera más eficiente, como lo indican las ecuaciones 1.1 a 1.5 (sección 1,2,1, página 6). De estas ecuaciones es posible destacar los requerimientos termodinámicos para obtener cada uno de los productos; ( $4 e^-$  y  $H^+$  para formaldehído,  $6 e^-$  y  $H^+$  para metanol y  $8 e^-$  y  $H^+$  para metano). Además, tomando en cuenta los resultados obtenidos, es posible mencionar que la reducción de  $\text{CO}_2$  podría estar siguiendo el mecanismo del formaldehído propuesto por algunos autores [13], donde las especies reaccionantes se van reduciendo progresivamente desde la formación de radicales carboxilo (no detectado), ácido fórmico (no detectado), formaldehído, metanol y metano.

En este contexto, como se observó en las reacciones de producción de hidrógeno, la baja eficiencia del NTO para producir especies reaccionantes ( $H^+$ ) se traduce en una baja producción de combustibles de base solar, motivo por el cual sólo se logra la producción de formaldehído, compuesto que ya no pudo ser reducido para producir el resto de los productos, como resultado de las propiedades físico-químicas menos favorables discutidas anteriormente. Caso contrario ocurrió con el KTO; el cual, debido a sus propiedades adecuadas, tuvo la capacidad necesaria no sólo para producir formaldehído, sino para continuar reduciéndolo hacia la formación de los demás productos ( $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_4$ ). Esta diferencia entre ambos materiales también está relacionada con los potenciales de la banda de conducción entre ellos, que se muestra en la figura 3.53. De la figura es posible observar

que el potencial del KTO es ligeramente más negativo que el del NTO, teniendo así una mayor energía que la requerida para el proceso de foto-reducción de  $\text{CO}_2$ . Los potenciales de banda de valencia y de conducción mostrados en la figura, fueron calculados de manera teórica, de acuerdo con ecuaciones propuestas en la bibliografía [235].

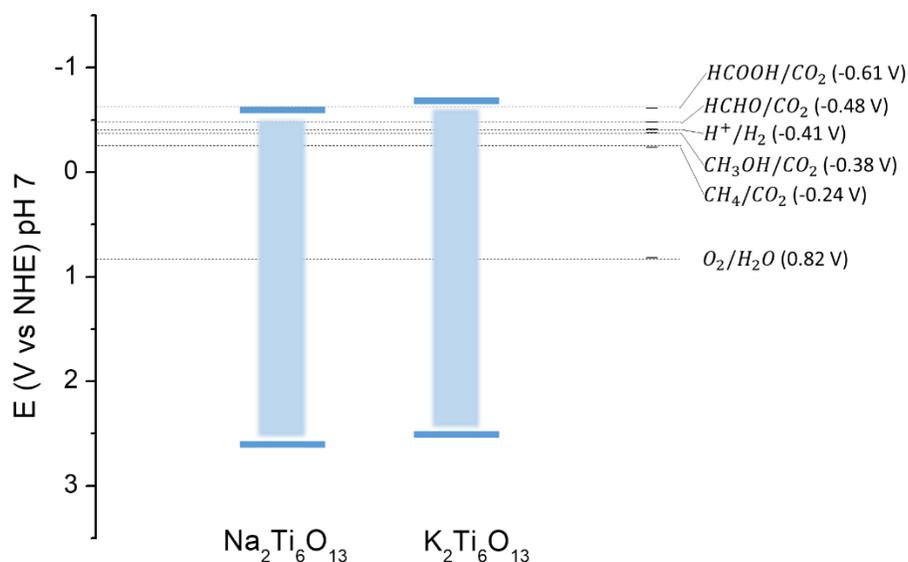


Figura 3.53. Diagrama de bandas teórico del sistema  $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ( $\text{A} = \text{Na}$  y  $\text{K}$ ).

### 3.3.1. Modificación micro-estructural de los catalizadores $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ( $\text{A} = \text{Na}$ y $\text{K}$ ): Ajuste de pH en la síntesis sol gel

De igual manera que con el BLTO, buscando obtener modificaciones micro-estructurales en los catalizadores sintetizados y hacerlos más eficientes en las reacciones de reducción de  $\text{CO}_2$ , se realizó la modificación del método sol-gel ajustando el pH, tanto a medio ácido como básico. Para mayor facilidad en la lectura, los catalizadores serán denominados con la siguiente nomenclatura: NTO A-SG, NTO B-SG, NTO N-SG, KTO A-SG, KTO B-SG, KTO N-SG para diferenciar entre un pH ácido, básico o neutro empleado durante la síntesis.

### a) Caracterización estructural, morfológica y textural.

La Figura 3.54 presenta los patrones de difracción de rayos X de las muestras NTO y KTO, sintetizadas bajo diferentes condiciones de pH. Como es posible observar, en todos los casos de síntesis se obtuvieron los respectivos compuestos  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , como fases mayoritarias, de acuerdo con su adecuado ajuste con los patrones 01-073-1398 y 01-074-0275 del JCPDS, respectivamente. Además de la fase principal, la presencia de fases secundarias fue detectada en las muestras de NTO, como resultado de la síntesis bajo todas las condiciones usadas, teniendo la aparición de reflexiones características de  $\text{TiO}_2$ , tanto en fase anatasa (\*; 00-001-0562) como rutilo rutilo (°; 00-002-0494). Como se observa, la mezcla de ambas fases se vio favorecida bajo una síntesis ácida, mientras que la presencia de la fase rutilo como mayoritaria se derivó de la síntesis básica y neutra. Este comportamiento, evidentemente, está ligado con el medio en el que se lleva a cabo la reacción; por ejemplo, estudios de Jaramillo y colaboradores [236] para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  por sol gel demostraron la orientación hacia la formación de mezcla de fases de  $\text{TiO}_2$  (anatasa y rutilo), cuando la síntesis de este compuesto se realizaba en medio ácido; mientras que la obtención de sólo una fase pura (anatasa) fue lograda cuando la síntesis se realizaba en medio básico. Además, la aparición de  $\text{TiO}_2$ , está relacionada con la posible pérdida de Na sin reaccionar durante la hidrólisis y condensación o por volatilización durante el tratamiento térmico posterior.

Como en el caso de las muestras de NTO y KTO sintetizadas en la sección anterior (3.3 a) por estado sólido, todas estas nuevas muestras presentaron una reflexión principal correspondiente al plano (2 0 0), la cual sufre una ligera traslación hacia valores menores de  $2\theta$ , como resultado de la presencia de K en lugar de Na dentro de los túneles. Con esta reflexión, y apoyados con la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño de cristalito de las muestras, los cuales se resumen en la tabla 3.9. De acuerdo con estos resultados se determinó que las muestras sintetizadas con un pH básico (en ambos casos NTO y KTO) presentaron una mayor cristalinidad, siendo esto evidenciado de igual manera por la mayor intensidad que presentan estas reflexiones en los patrones de difracción de la figura 3.54.

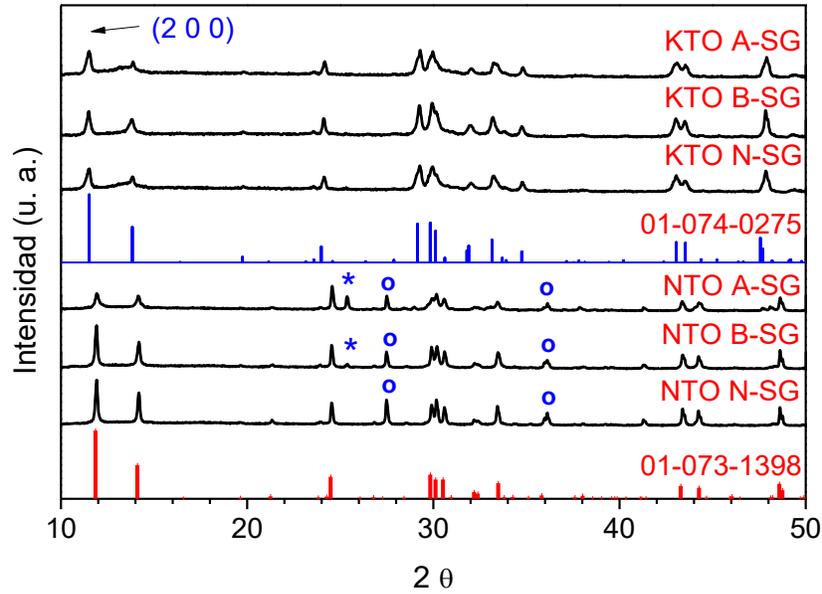


Figura 3.54. Patrones de difracción de rayos X del sistema  $A_2Ti_6O_{13}$  ( $A = Na$  y  $K$ ) sintetizado por sol gel ajustando el pH (Ácido, básico y neutro). \* 00-001-0562,  $TiO_2$  anatasa, ° 00-002-0494  $TiO_2$  rutilo.

El efecto del pH de síntesis en la morfología de los catalizadores sintetizados se presenta en la Figura 3.55. Como se observa, en ambos casos (NTO y KTO) se obtuvo la formación de barras; sin embargo, como resultado del pH empleado es posible encontrar diferencias relacionadas con su tamaño promedio y la formación de aglomerados de partículas.

Bajo las diferentes condiciones de pH, la longitud de las barras obtenidas de KTO fueron mayores a las barras de NTO; este mismo comportamiento se observó en los catalizadores preparados por la reacción en estado sólido y por sol gel sin ajuste de pH. También es posible observar que la síntesis en medio básico propició la formación de barras más largas, comparadas con la síntesis en medio neutro o ácido. Este comportamiento está relacionado con los procesos de hidrólisis y condensación de los precursores utilizados, siendo el primero de éstos más rápido en medio básico, propiciando la formación de cadenas poliméricas más ramificadas y entrecruzadas [237]. Caso contrario ocurrió con la síntesis en medio ácido, donde como es notorio, las barras son aparentemente más pequeñas, encontrándose además formando aglomerados de partículas de mayor tamaño, como se observa en la esquina superior derecha de cada figura. Este comportamiento es similar a lo observado previamente

en la síntesis del BLTO bajo estas condiciones, siendo las muestras preparadas en medio ácido las que promovieron, de igual manera, la formación de conglomerados de partículas.

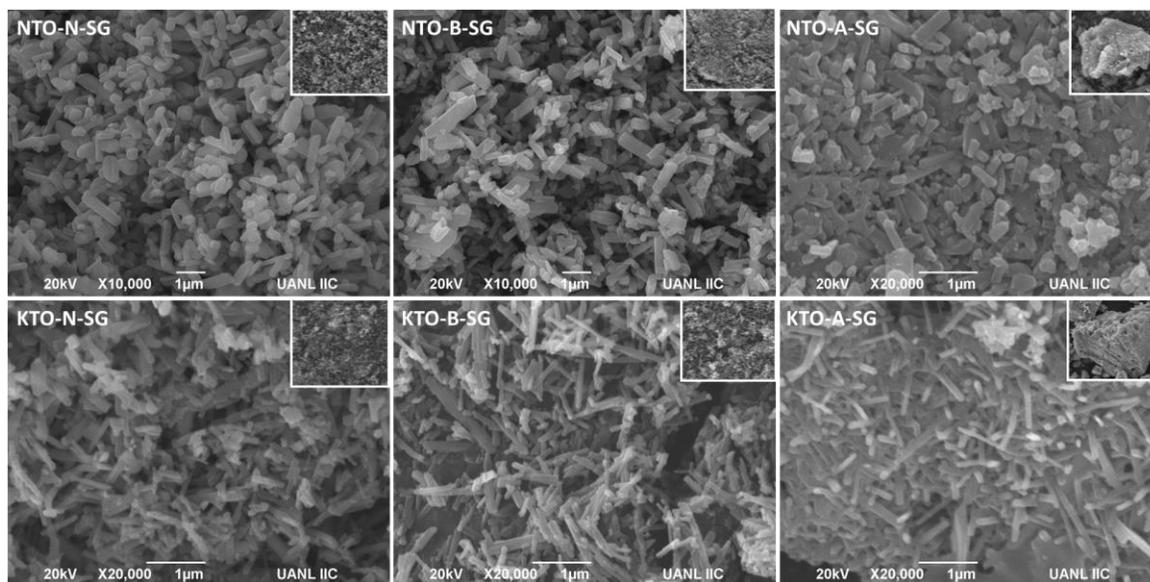


Figura 3.55. Efecto de la modificación del pH durante la síntesis de NTO y KTO por sol gel en la morfología de los catalizadores.

También se realizaron análisis de área superficial a estas muestras para determinar el efecto de las condiciones de pH en este parámetro. Los resultados se resumen de igual manera en la tabla 3.9, mostrando que los polvos de KTO tienen áreas relativamente más altas comparadas con las de NTO ( $>10$  vs  $<10$   $\text{m}^2/\text{g}$ ). A pesar de esto, la diferencia es poco significativa, debido al tratamiento térmico similar al que fueron sintetizadas ( $800$   $^{\circ}\text{C}$ ) todas las muestras.

Tabla 3.9. Resumen de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores NTO y KTO sintetizados bajo diferentes condiciones de pH.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
NTO-N-SG	49.9	6	12.2
NTO-B-SG	117.5	8	11.2
NTO-A-SG	41.8		
KTO-N-SG	43.8	12	19.3
KTO-B-SG	174.1	18	13.4
KTO-A-SG	43.2	12	29.8

#### b) Caracterización óptica

La Figura 3.56 muestra los espectros de absorbancia de las muestras de NTO y KTO. Como se observa en todos los casos, no existe diferencia significativa entre los espectros como resultado del ajuste de pH durante la síntesis, con lo cual se corrobora que estas variaciones no causan efectos significativos en las propiedades ópticas de ambos catalizadores.

Como en la síntesis por estado sólido, se observan transiciones a 291 y 321 nm, correspondiendo éstas al respectivo titanato sintetizado (KTO y NTO); además, como es posible observar, en todas las muestras de NTO, la transición adicional a 375 nm continúa apareciendo como resultado del TiO<sub>2</sub> residual. Haciendo uso de la transformación de Kubelka-Munk, fue posible calcular los valores de “bandgap” de las muestras, los cuales, en todos los casos presentan valores alrededor de 3.3 eV. Una ligera disminución en este valor (3.1 eV) fue presentada solamente por la muestra NTO-A-SG, estando esto relacionado con la presencia de TiO<sub>2</sub>, el cual tiene un E<sub>g</sub> ligeramente menor que ambos titanatos.

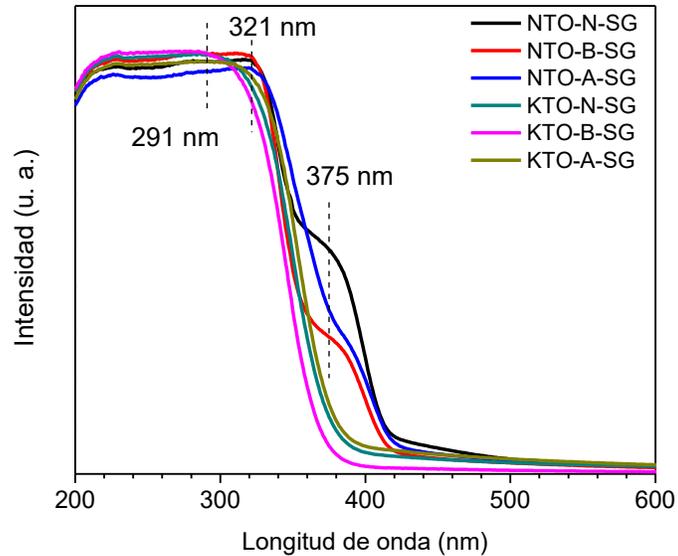


Figura 3.56. Espectros UV-Vis de los catalizadores del sistema  $A_2Ti_6O_{13}$  ( $A = Na$  y  $K$ ) sintetizado por sol gel bajo diferentes condiciones de pH (Ácido, básico y neutro).

### c) Pruebas de foto-reducción de $CO_2$

La Figura 3.57 muestra la producción acumulada de formaldehído y metanol como compuestos de valor agregado después de 3 horas de reacción, empleando los catalizadores NTO y KTO sintetizados bajo las diferentes condiciones de pH. Un comportamiento similar al de las muestras sintetizadas por estado sólido fue presentado por estos catalizadores, ya que el NTO sólo tuvo la capacidad adecuada para la producción de formaldehído, mientras que el KTO logró generar formaldehído y reducirlo hasta la obtención de metanol. Este comportamiento está asociado de nueva cuenta con el valor de los potenciales de la banda de conducción de ambos materiales; el cual, para el caso del KTO, se encuentra lo suficientemente negativo para proveer la cantidad de electrones necesaria para la producción de ambos productos, mientras que la del NTO no.

Haciendo una comparación entre los diferentes pH's empleados en la síntesis de ambas fases, se observó que, como en el caso del BLTO, un pH neutro fue el más apropiado para la producción del compuesto orgánico principal obtenido en cada caso, siendo este

comportamiento asociado con los menores tamaños de partícula obtenidos. Por ejemplo, en el sistema NTO, la mayor producción de formaldehído ( $93 \mu\text{molg}^{-1}$ ) se logró con la muestra sintetizada en un pH neutro; mientras que a pH ácido y básico no hubo diferencia significativa entre las concentraciones obtenidas ( $76$  vs  $77 \mu\text{molg}^{-1}$ ).

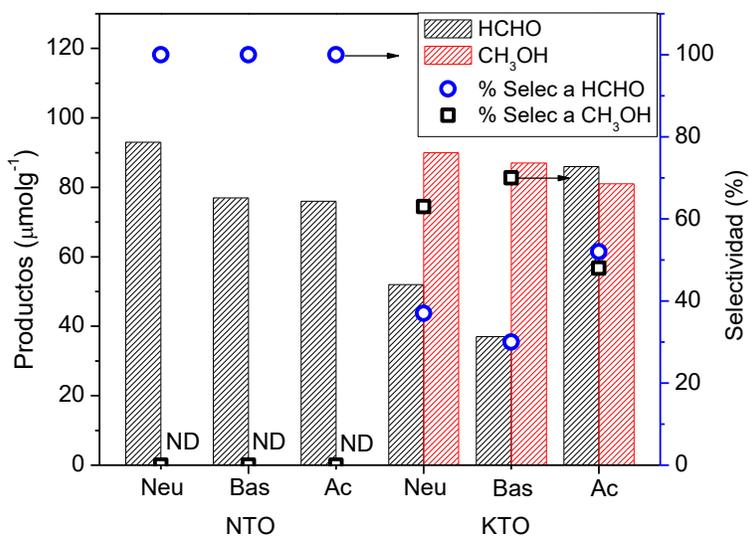


Figura 3.57. Producción de compuestos de valor agregado como resultado de la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  empleando el sistema  $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ( $\text{A} = \text{Na}$  y  $\text{K}$ ) sintetizado por sol gel bajo diferentes condiciones de pH (Ácido, básico y neutro).

Un comportamiento similar se observó para las muestras de KTO. Como se mencionó anteriormente, el producto principal de esta reducción fue el metanol, del cual se obtuvo una mayor producción en la muestra sintetizada con pH neutro ( $90 \mu\text{molg}^{-1}$ ) y un 63% de selectividad. Este resultado podría estar relacionado con las menores longitudes de barra presentadas por esta muestra, dando una mayor eficiencia en la reducción del formaldehído hacia metanol. El uso de un pH básico durante la síntesis incrementa ligeramente la selectividad hacia la producción de metanol (70%); sin embargo, comparada con la síntesis neutra, la producción es menor ( $86$  vs  $90 \mu\text{molg}^{-1}$ ). Este comportamiento podría ser benéfico a mayor escala, ya que con una mayor selectividad hacia metanol se reducirían los costos de separación de la mezcla. Finalmente, el uso de un pH ácido (comparado con pH neutro y

básico) durante la síntesis de KTO, a pesar de dar una mayor sumatoria en la producción total de compuestos orgánicos (167 vs 143 vs 124  $\mu\text{molg}^{-1}$ ), la selectividad es casi equivalente para ambos productos (formaldehído y metanol), dificultando así su separación y su utilización en procesos donde sólo se requiera de un solo producto; además de que esto se traduce en una baja eficiencia hacia la reducción de formaldehído o una cinética mucho más lenta.

Esta mayor producción acumulada de ambos compuestos orgánicos en la muestra KTO-A-SG podría relacionarse con el mayor diámetro de poro que existe en estas muestras (Tabla 3.9); el cual se traduce en una mayor cantidad de sitios de reacción para que el  $\text{CO}_2$  sea reducido.

### **3.3.2. Depósito de CuO sobre los catalizadores $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$**

En la búsqueda de hacer más eficientes los procesos de separación y transferencia de cargas en la superficie del catalizador, así como de mejorar sus propiedades ópticas, óxido de cobre (CuO) fue depositado por impregnación en vía húmeda sobre la superficie de los catalizadores del sistema  $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (A = Na y K) sintetizados bajo diferentes condiciones de pH. Este óxido metálico se escogió tomando en cuenta los resultados prometedores obtenidos para los catalizadores de CuO-BLTO evaluados previamente para la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  (sección 3.1.6, c).

#### **a) Caracterización estructural, morfológica y textural**

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para estos catalizadores se omitieron en esta sección; ya que, como se observó con las muestras de CuO-BLTO, debido a las bajas concentraciones impregnadas de óxido de cobre (0.5 – 5 %) y a la posible formación de nanopartículas en superficie homogéneamente dispersas, no existen diferencias entre los difractogramas obtenidos, ya que bajo estas condiciones no es posible observar patrones característicos de especies de cobre.

Las imágenes de SEM de las muestras de NTO y KTO impregnadas con el 2% en peso de óxido de cobre aparecen en la figura 3.58. Como se observa, durante el proceso de impregnación no ocurren cambios en la morfología del material, debido a las condiciones poco agresivas en las que se lleva a cabo este proceso. Al igual que en el caso de las muestras de CuO-BLTO, en estos catalizadores también es posible observar partículas de menor tamaño depositadas uniformemente sobre las barras representativas de los titanatos, confirmando la presencia del óxido de cobre en la superficie. Para corroborar la buena dispersión de dichas partículas, mapeos elementales fueron realizados sobre las barras de titanatos, los cuales se presentan en la figura 3.59. Esta figura sugiere que existe una aparentemente mayor eficiencia en la impregnación de óxido de cobre sobre los catalizadores sintetizados en medio ácido, lo cual está relacionado con la morfología obtenida por el material puro. Por ejemplo, la síntesis a pH ácido de KTO y NTO propició la formación de conglomerados de las barras obtenidas, sobre las cuales fue posible observar que una mayor cantidad de nanopartículas de óxido de cobre fueran depositadas en la superficie (figura 3.59). Caso contrario a la síntesis en medio neutro o básico, donde las barras no formaron aglomerados, haciendo más difícil que las nanopartículas de CuO se distribuyan sobre partículas más pequeñas.

A pesar del depósito de óxido de cobre en la superficie, no hubo cambios significativos en el área superficial de los catalizadores estudiados, lo cual es similar a lo mostrado por el sistema CuO-BLTO.

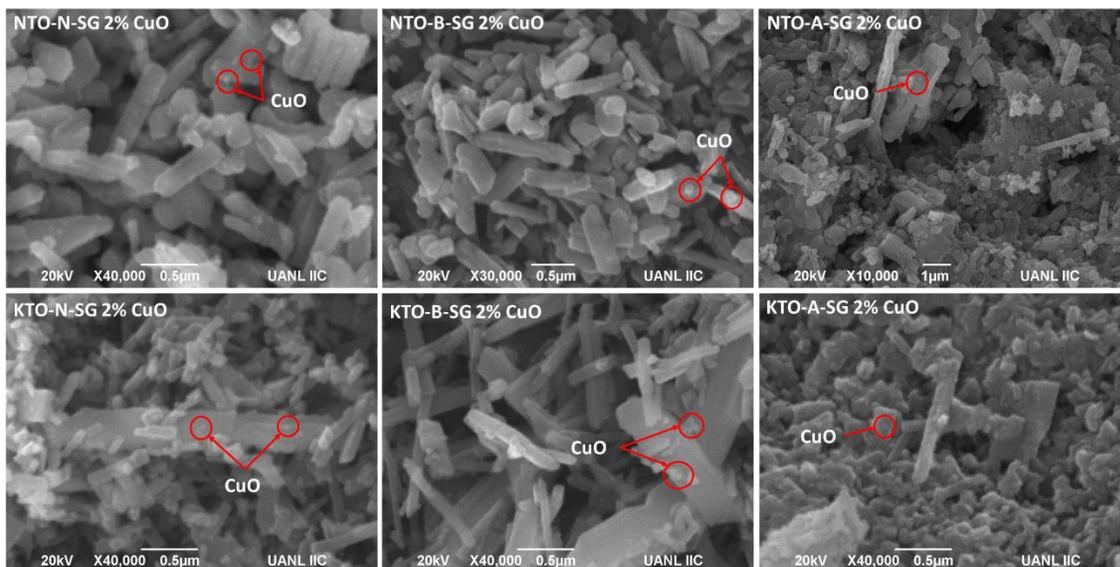


Figura 3.58. Micrografías de SEM de los catalizadores del sistema  $A_2Ti_6O_{13}$  (A = Na y K) depositados con el 2% en peso de CuO

### b) Caracterización óptica

La figura 3.60 muestra los espectros de absorción de los catalizadores de NTO y KTO sintetizados bajo diferentes condiciones de pH y depositadas con concentraciones variantes de óxido de cobre. En los espectros se identifica una mayor absorción de la radiación en el espectro visible para ambas muestras (NTO y KTO), sintetizadas en medio ácido. Esta información corrobora los resultados obtenidos de los mapeos elementales, donde se determinó que estos catalizadores presentaban una mayor eficiencia en la impregnación de las partículas de CuO, gracias a los aglomerados formados por las barras, los que son más sencillos de recubrir. Por lo tanto, una mayor cantidad de puntos representativos de las especies de Cu se observan en los mapeos presentados para estas muestras (CuO-NTO y CuO-KTO, ambas sintetizadas en medio ácido).

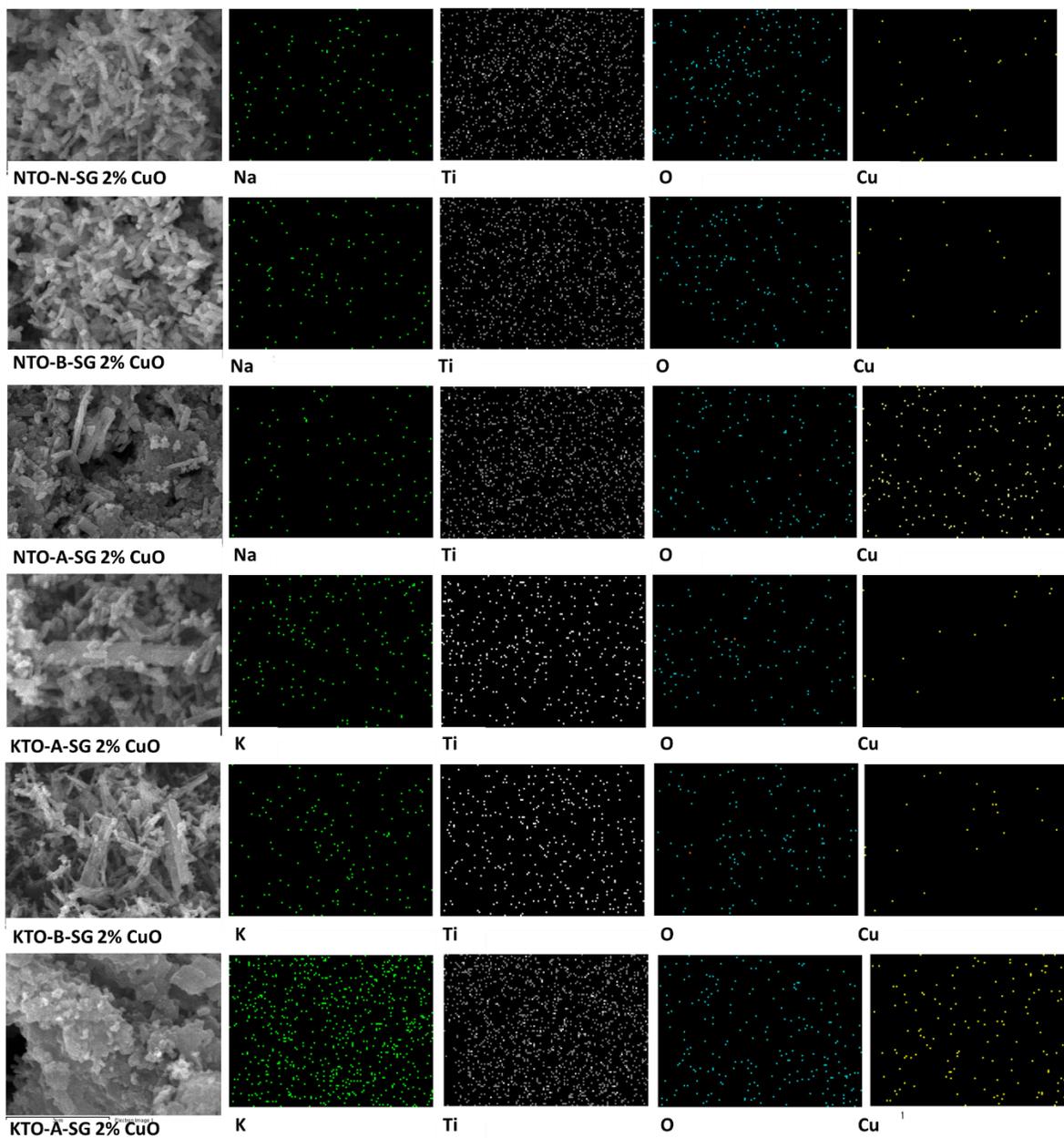


Figura 3.59. Mapeos elementales de los catalizadores del sistema  $A_2Ti_6O_{13}$  ( $A = Na$  y  $K$ ) depositados con el 2% en peso de  $CuO$ .

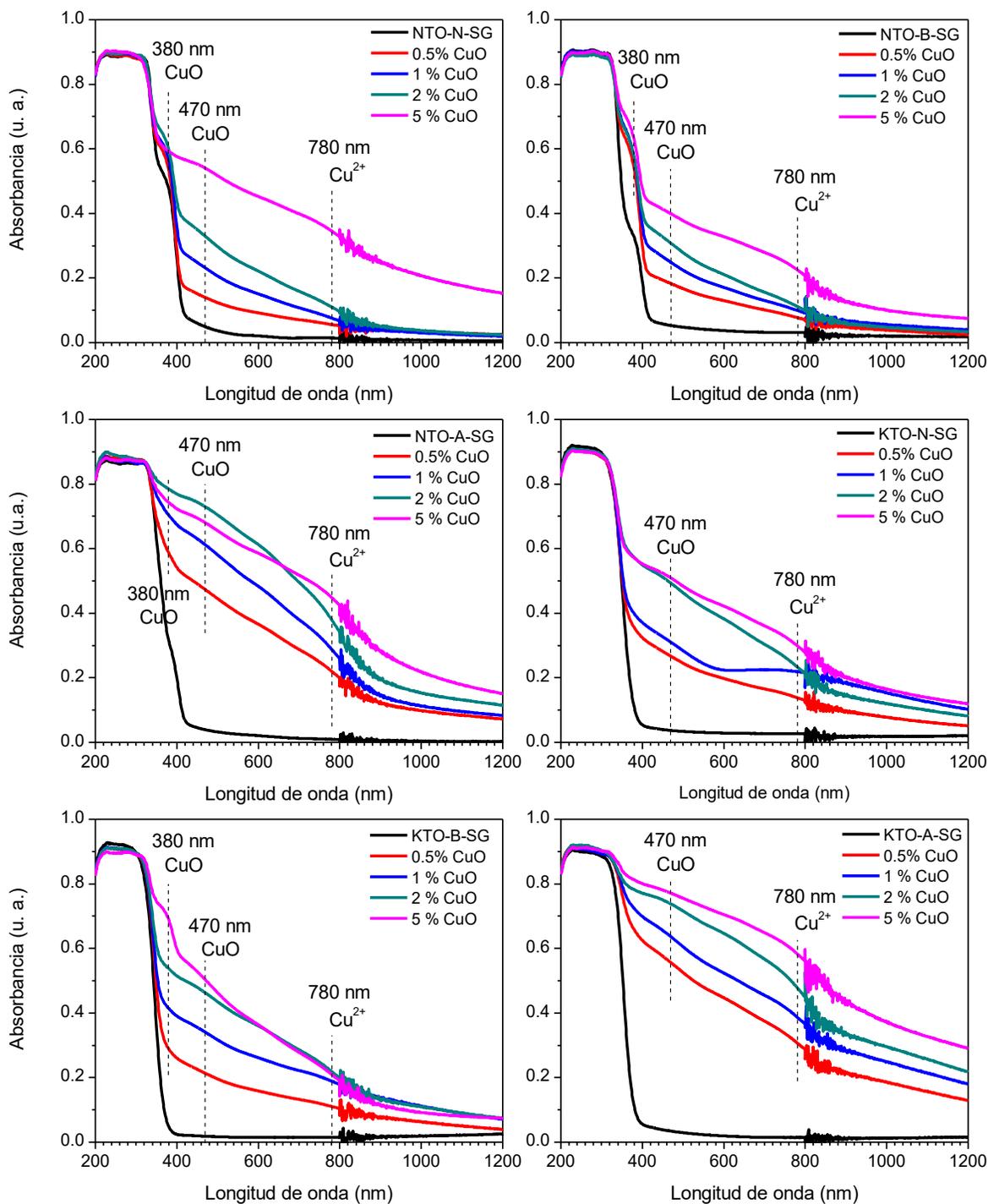


Figura 3.60. Espectros de absorción de los catalizadores del sistema  $A_2Ti_6O_{13}$  ( $A = Na$  y  $K$ ) impregnados con  $CuO$ .

A pesar de este comportamiento, en todos los casos, el depósito de óxido de cobre propició un incremento en la absorción de la radiación en la región del espectro visible, lo cual permitirá que las muestras sean activadas con este tipo de radiación. De los espectros presentados, gracias al depósito del CuO en la superficie del titanato, es posible distinguir bandas anchas centradas alrededor de los 380, 470 y 780 nm, estando éstas relacionadas con la presencia de transiciones de  $\text{Cu}^{2+}$  en la matriz del CuO; corroborando la presencia solamente de este óxido depositado en la superficie. Los valores de “bandgap” de los catalizadores no sufrieron modificación; ya que, como se observa, el cambio brusco de pendiente hacia valores de baja absorción sigue iniciando cerca de las longitudes de onda correspondientes al respectivo titanato (NTO o KTO), sugiriendo que cada óxido se encuentra por separado formando una hetero-unión, como en el caso de las muestras de CuO-BLTO.

### **c) Pruebas de foto-reducción de $\text{CO}_2$**

La figura 3.61 muestra el efecto de la impregnación de CuO sobre la superficie de NTO y KTO en su actividad fotocatalítica para la producción de formaldehído y metanol. Como es evidente, ocurre un incremento considerable en la concentración de éstos cuando se impregnó un 2% de CuO sobre ambos materiales, sugiriendo que existe una sinergia entre el óxido metálico y el titanato, promoviendo una más eficiente absorción de la radiación, separación y transferencia de las cargas generadas como resultado de su iluminación. En la mayoría de los casos, el producto principal obtenido de estas reacciones es el formaldehído, que presenta un incremento en su producción con respecto al material puro, siendo en el caso del NTO, la síntesis en medio básico la que permitió obtener una mayor concentración de este compuesto. Además del formaldehído, este grupo de catalizadores (CuO/NTO) propició la formación de bajas concentraciones de metanol, producto que no había sido obtenido cuando fueron evaluados los materiales puros. Este comportamiento sugiere de nueva cuenta la sinergia entre el CuO y el NTO, promoviendo una mayor eficiencia no sólo en la reducción de  $\text{CO}_2$ , sino también en la reducción posterior del formaldehído generado para obtener metanol. Caso contrario ocurrió con el KTO; donde, como se observa, con la impregnación de CuO se incrementó considerablemente la producción de formaldehído; sin embargo, la

producción de metanol no se vio favorecida en ninguno de los casos. Este comportamiento podría sugerir una mejora en la selectividad de las muestras hacia la formación de un solo producto, en lugar de una mezcla de ambos. En el caso del KTO, el material más eficiente fue el sintetizado en medio ácido, estando este comportamiento relacionado con la mejor distribución y mayor cantidad de óxido de cobre depositado en su superficie, mejorando el contacto entre ambos catalizadores y haciendo más eficientes los procesos de transferencia de las cargas foto-generadas.

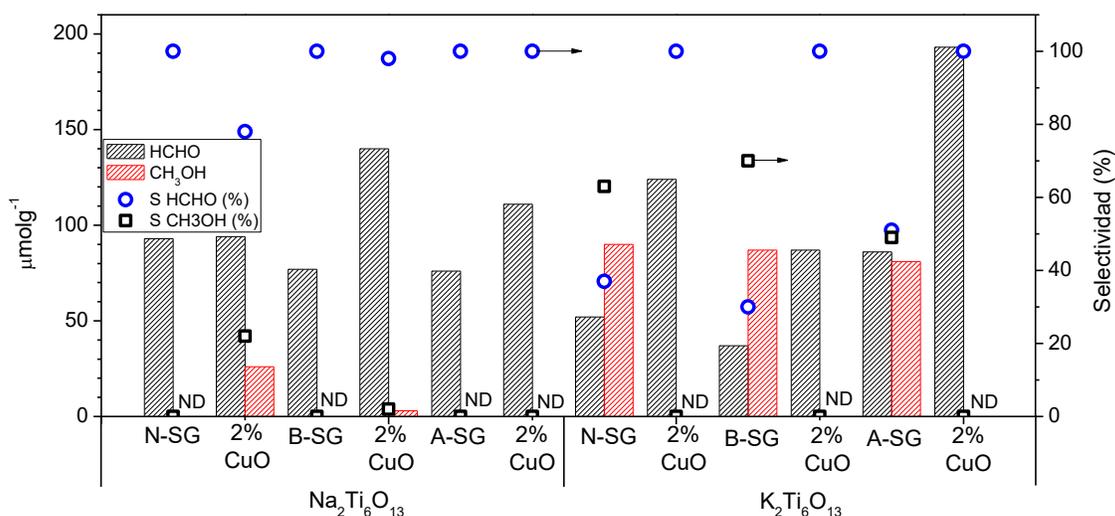


Figura 3.61. Producción de formaldehído y metanol como resultado de la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  empleando los catalizadores del sistema  $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (A = Na y K) depositados con 2% de CuO.

### 3.3.3. Modificación micro-estructural del $\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_{13}$ : Sol gel asistido por ultrasonido y microondas

Tomando en cuenta los resultados obtenidos hasta este momento entre el  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  y  $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (A = Na y K), donde el hexatitanato de potasio ha sido el más eficiente para los procesos foto-reductivos estudiados, tanto solo como en presencia de co-catalizadores, se ha decidido continuar los estudios tomando este material como referencia. Como ya se observó previamente, una de las ventajas de las modificaciones micro-estructurales es provocar cambios en la superficie de los catalizadores, incrementando los sitios activos para la absorción de la radiación y la reacción fotocatalítica. Es por ello que en el presente apartado

se continuó buscando mejorar la micro-estructura del  $K_2Ti_6O_{13}$  para incrementar su eficiencia en los procesos de producción de  $H_2$  y reducción de  $CO_2$ , haciendo variaciones en la síntesis por sol gel, entre las que se destacan el uso de ultrasonido y microondas para tratar el gel formado. Para mayor entendimiento, se usará la siguiente nomenclatura C-SG, U-SG y MW-SG para describir las muestras sintetizadas por sol gel convencional, asistido con ultrasonido y asistido con microondas, respectivamente.

#### **a) Caracterización estructural, morfológica y textural.**

Los patrones de difracción de rayos X del  $K_2Ti_6O_{13}$  sintetizados por sol gel y evaluados a diferentes tratamientos térmicos se presentan en la Figura 3.62. Como es posible observar, todas las muestras obtenidas empleando los diferentes medios para asistir este método cristalizaron en una estructura monoclinica formando la fase requerida. Esta información fue corroborada con la tarjeta 01-074-0275 del JCPDS, la cual corresponde a la fase al  $K_2Ti_6O_{13}$ .

De los patrones de DRX, se observa que la cristalización de esta fase se comenzó a los  $600^\circ C$ , motivo por el cual, las reflexiones son más anchas y con intensidades más bajas comparadas con las muestras tratadas a más altas temperaturas.

Esta temperatura de cristalización de la fase requerida fue corroborada por medio de un análisis termo gravimétrico diferencial, el cual se muestra en la Figura 3.63. Con este análisis se compara la síntesis por sol gel convencional, asistido por ultrasonido y por microondas. Como es evidente, en el análisis diferencial existe un pico exotérmico a los  $600^\circ C$  en todas las muestras, indicativo de la cristalización del material a esta temperatura. Además de este pico, otros más aparecieron alrededor de los  $200$  y  $350^\circ C$ , los cuales pueden atribuirse a la pérdida de peso debida a la desorción de grupos alcóxido residuales producto de butóxido de titanio sin reaccionar, así como de agua en la muestra [215]. Con estos resultados se corrobora lo obtenido previamente de los patrones de difracción de rayos X, donde se demuestra que la formación de la fase se da a los  $600^\circ C$ .

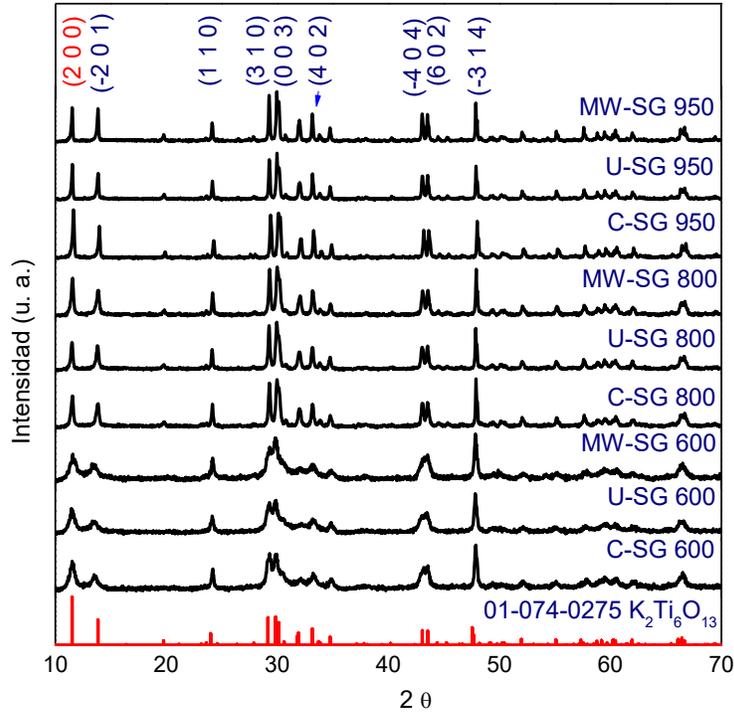


Figura 3.62. Patrones de difracción de rayos X del  $K_2Ti_6O_{13}$  sintetizado por sol gel.

Como se observa en los difractogramas, las muestras más cristalinas son aquellas que se trataron a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , suposición hecha por la intensidad relativa entre las reflexiones obtenidas. Para corroborar esto, se hizo uso de la ecuación de Scherrer (2.1) para calcular el tamaño de cristalito, empleando como reflexión principal el plano (200) que es el más intenso de acuerdo con la tarjeta del JCPDS (marcado en rojo).

La Tabla 3.10 resume los valores de este parámetro para todas las muestras, corroborando que las partículas más cristalinas del hexatitanato fueron las tratadas a más altas temperaturas ( $950\text{ }^\circ\text{C}$ ), decreciendo en orden de magnitud a valores más bajos.

Al realizar una comparación entre los diferentes métodos, es notorio que la síntesis por ultrasonido produjo muestras con tamaño de cristalito mayor que el resto de las síntesis en todos los casos de tratamiento térmico. Este comportamiento se debe a las cavitaciones generadas durante la síntesis por ultrasonido, además de la falta de control en la temperatura, comparada con el uso de microondas o con el reflujo, donde el gel siempre se mantuvo a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

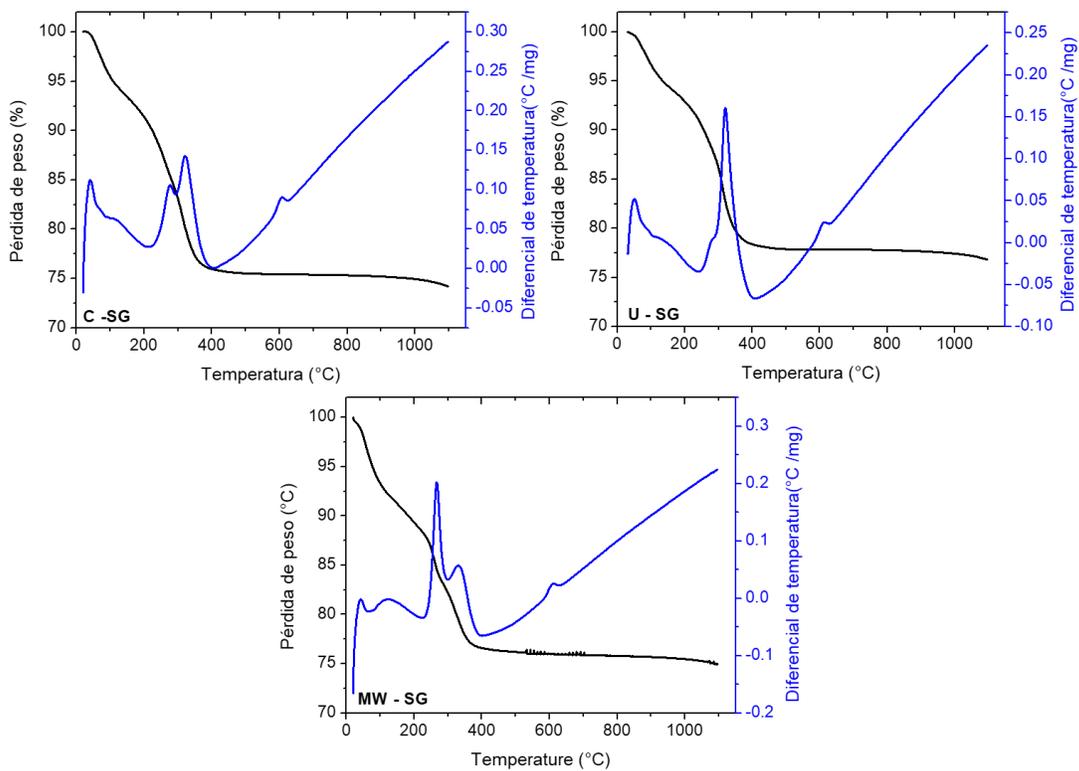


Figura 3.63. Análisis termo-gravimétrico de la síntesis sol gel convencional y asistida por ultrasonido y microondas.

Tabla 3.10. Resumen de las propiedades morfológicas, texturales y estructurales del  $K_2Ti_6O_{13}$ .

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Longitud promedio ( $\mu\text{m}$ )	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
C-SG 600	28	0.14	39
C-SG 800	68	0.28	17
C-SG 950	151	0.50	7
U-SG 600	33	0.18	44
U-SG 800	94	0.34	13
U-SG 950	164	1.28	4
MW-SG 600	21	0.16	50
MW-SG 800	78	0.27	18
MW-SG 950	163	0.54	5

De los patrones de DRX se observa que no hay reflexiones extras que sugirieran la presencia de alguna impureza formada durante la síntesis. Esto es indicativo de la pureza del  $K_2Ti_6O_{13}$  generado por todos los métodos empleados.

A pesar de que, de acuerdo con la tarjeta del JCPDS, el plano principal de esta fase es el (2 0 0), al observar los patrones reportados en este trabajo, existen otras reflexiones con mayor intensidad indexadas a los planos (0 0 3) y (-3 1 4), lo cual es indicativo de un crecimiento preferencial hacia éstos en todos los casos de síntesis.

La morfología de las muestras se analizó por medio de microscopía SEM; esto en busca de diferencias micro-estructurales entre los catalizadores. Todas las imágenes obtenidas se presentan en la Figura 3.64, donde se observa que en todos los casos de síntesis se obtuvo una morfología de barras (Wiskers), la cual es similar a la presentada previamente para el sistema  $A_2Ti_6O_{13}$ . Como es evidente, el tratamiento térmico tiene una influencia importante en la longitud de las barras, comportamiento relacionado con el tamaño de cristalito analizado previamente. En las muestras tratadas a 600 °C, siendo ésta la temperatura de formación de la fase, las barras no están bien definidas aún; por esta razón es posible observar aglomerados de partículas sin tamaño definido. En este contexto las partículas obtenidas utilizando este tratamiento térmico presentaron tamaños muy pequeños que en algunos casos no fue posible observarlas con la resolución del equipo.

Con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico se hace más notoria la formación de las barras. Como se observa en la Figura 3.64, las partículas obtenidas a 800 °C son barras más uniformes y no tan aglomeradas como con las partículas obtenidas a 600 °C. Sin embargo, de pesar de que a todas las muestras se les ha dado un tratamiento similar, es posible identificar cambios en la longitud promedio de las barras con respecto a las condiciones de síntesis. De estas diferencias se determina que las muestras sintetizadas por sol gel convencional tienen barras muy cortas (longitud promedio de 0.282  $\mu\text{m}$ ) comparadas con las obtenidas por ultrasonido (0.34  $\mu\text{m}$  en promedio). Las muestras sintetizadas por sol gel asistido por microondas presentaron una longitud promedio similar a las sintetizadas de manera convencional (279  $\mu\text{m}$  en promedio), lo cual indica que no hay diferencia significativa entre ambos métodos. Además de esto, es importante mencionar que la síntesis por medio de microondas generó barras más definidas que el resto de los métodos.

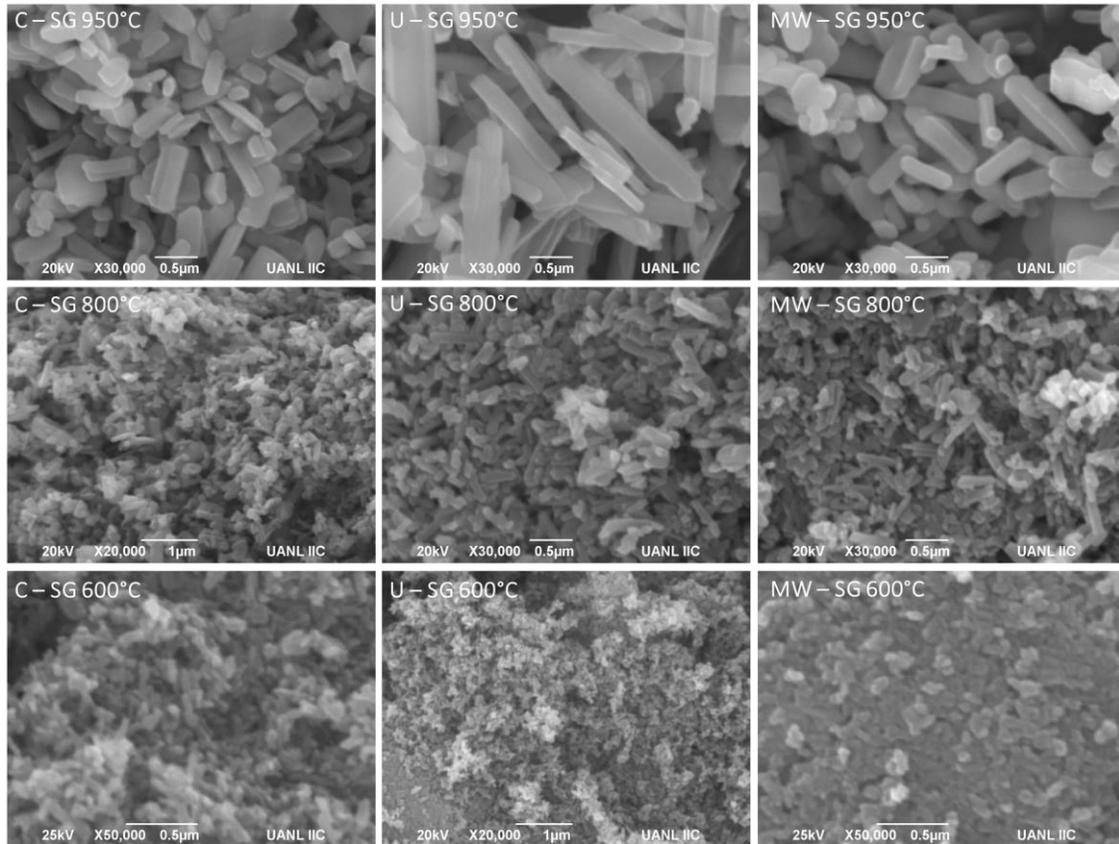


Figura 3.64. Micrografías del  $K_2Ti_6O_{13}$  sintetizado por sol gel convencional y asistido por ultrasonido y microondas bajo los diferentes tratamientos térmicos.

Finalmente, del tratamiento térmico dado a 950 °C se obtuvieron barras de gran tamaño y mucho mejor definidas que con los tratamientos térmicos más bajos, siendo esto más evidente en las micrografías. Este comportamiento es similar con el tamaño de cristalito obtenido entre estas muestras, siendo éstas las más cristalinas de todas las obtenidas por los diferentes métodos. Además, es importante resaltar que, comparando entre los diferentes métodos de síntesis a esta misma temperatura, las muestras asistidas por ultrasonido presentaron las longitudes de barras más largas (1.283 µm en promedio), mientras que las sintetizadas de manera convencional las más cortas (0.502 µm en promedio). De igual manera, con este tratamiento térmico fue posible obtener las barras más definidas producto de la síntesis asistida por microondas.

Los resultados de longitud promedio de barras obtenidos de los diferentes materiales son mostrados en la Figura 3.65 y resumidos en la Tabla 3.10.

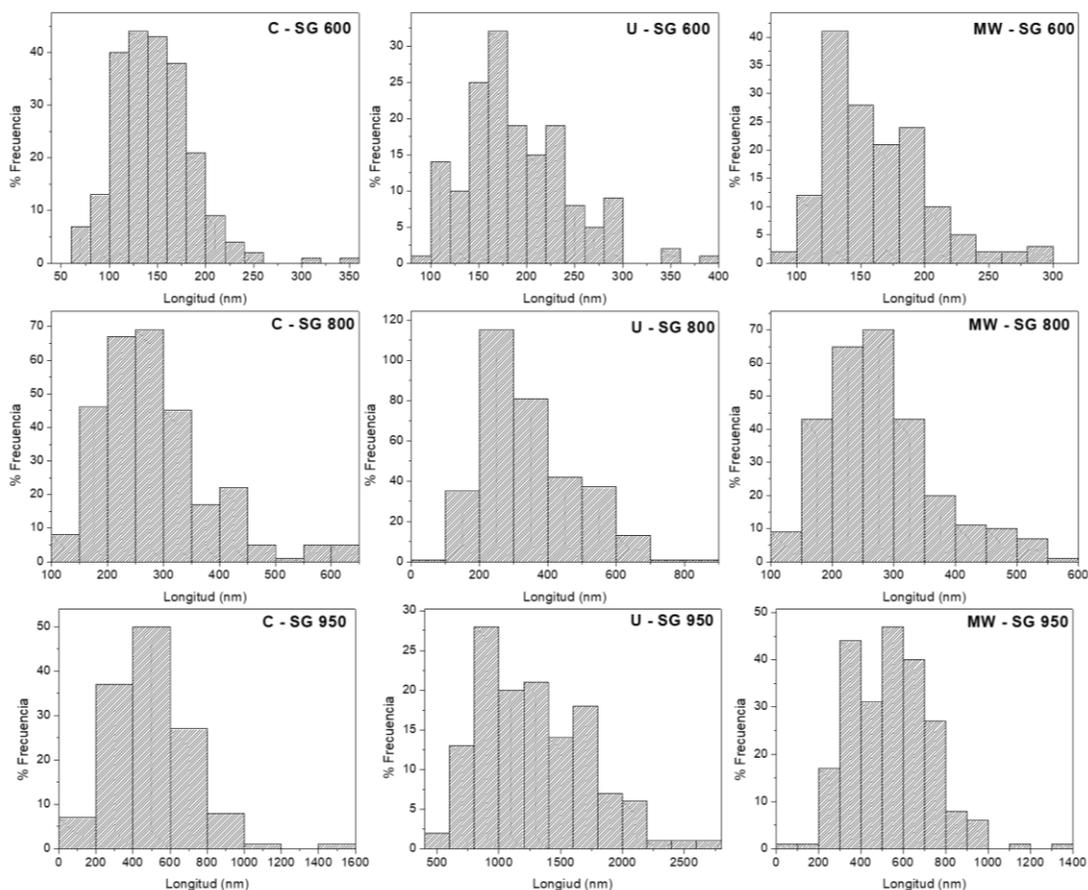


Figura 3.65. Distribución de longitud de barra promedio obtenido del  $K_2Ti_6O_{13}$  bajo las diferentes condiciones de síntesis.

Análisis BET de todas las muestras fueron realizadas en busca de obtener los valores del área superficial del  $K_2Ti_6O_{13}$  sintetizado. Todos los valores se resumen en la Tabla 3.10 y, como se observa, los valores del área son dependientes del tratamiento térmico dado a las muestras, siendo éstos inversamente proporcionales a la cristalinidad. En todos los casos, las muestras tratadas a 950 °C presentaron áreas superficiales bajas ( $< 10 \text{ cm}^2/\text{g}$ ), sin tener diferencias significativas entre ellas, mientras que las muestras tratadas a 600 °C presentaron las áreas más altas. Las muestras cuya síntesis fue asistida por microondas presentaron las

áreas superficiales más altas en todos los casos de tratamiento térmico, siendo esto atribuido a la homogénea formación de las barras sin aglomeración, lo cual como se observa en las imágenes de SEM no fue obtenido con los otros tratamientos.

La Figura 3.66 muestra una comparación entre las diferentes propiedades obtenidas mostrando si relación entre ellas tomando en cuenta los tratamientos térmicos a los que fueron sometidas.

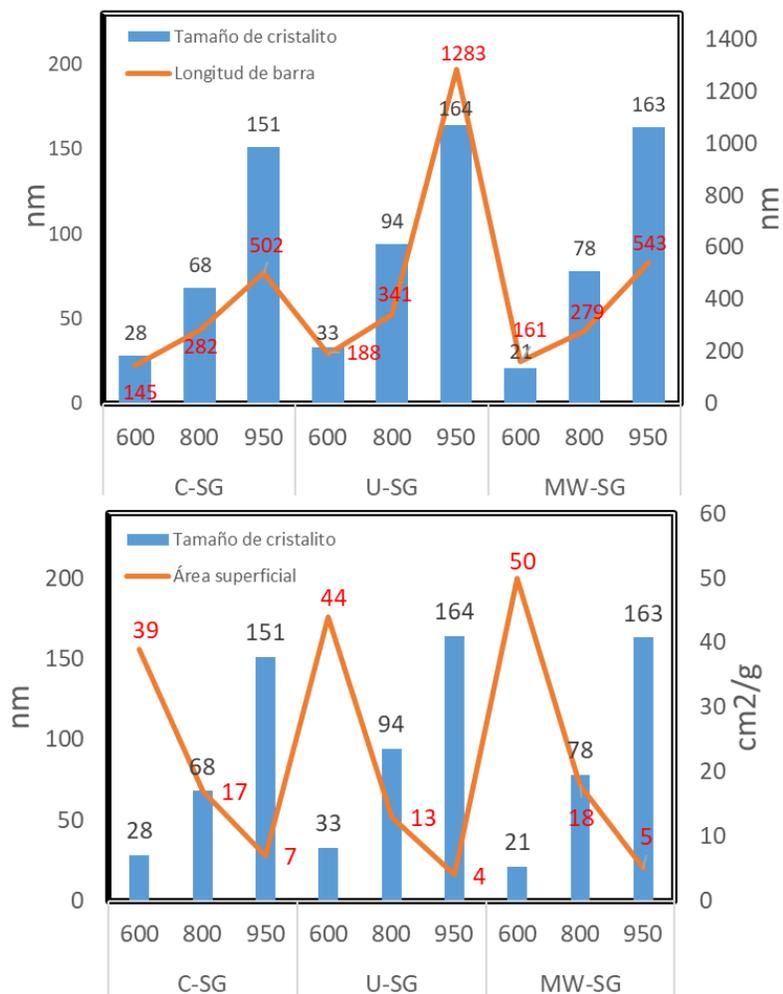


Figura 3.66. Efecto del tratamiento térmico y la síntesis en el tamaño de cristalito, longitud de barra y área superficial.

## **b) Caracterización óptica y electroquímica.**

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de todas las muestras comparados con el espectro de la lámpara usada en las reacciones se presentan en la Figura 3.67 a. Como se muestra, valores mayores de absorción en los titanatos aparecen en la región ultravioleta del espectro, decreciendo en intensidad hacia la región visible. Además, no existe diferencia significativa en los espectros como función de las condiciones de síntesis empleadas. Como se observa también, el pico de máxima intensidad de la lámpara se encuentra alrededor de los 254 nm, el cual está dentro del intervalo de máxima intensidad absorbida por los materiales. Además de éste, otros picos de menor intensidad aparecen alrededor de los 310 y 360 nm, los cuales de igual manera pueden ser aprovechados en la reacción para activar al titanato. Por encima de los 400 nm aparecen 4 picos de emisión más; sin embargo, debido a los bajos valores de absorción del catalizador en esta región, ya no pueden ser aprovechados por todas las muestras sintetizadas.

Como se observa en la Figura 3.67 b, las muestras calcinadas a 600 °C aparentemente muestran absorción en la región visible del espectro, presentando bandas de baja intensidad alrededor de los 400, 460 y 600 nm. Estas bandas han sido atribuidas de acuerdo con la literatura con carbono residual, producto de la calcinación incompleta de las muestras[238,239], pudiendo estar presente como dopante. Sin embargo, estas intensidades son despreciables, si se compara con los valores de intensidad del resto de las muestras en esta región del espectro.

Como resultado de la transformación de Kubelka – Munk (Figura 3.67 c), fue posible calcular los valores del “bandgap” para todas las muestras. Estos datos fueron calculados gráficamente con ayuda de la gráfica de Tauc (energía vs  $(F(R)hv)^2$ ), tomando en cuenta que el KTO presenta una transición directa de energía. Los valores calculados se encuentran entre 3.4 y 3.5 para todos los catalizadores, siendo éstos similares a los reportados en la bibliografía.

De estos resultados es posible concluir que las modificaciones en la síntesis por sol gel no propiciaron cambios en el bandgap del material.

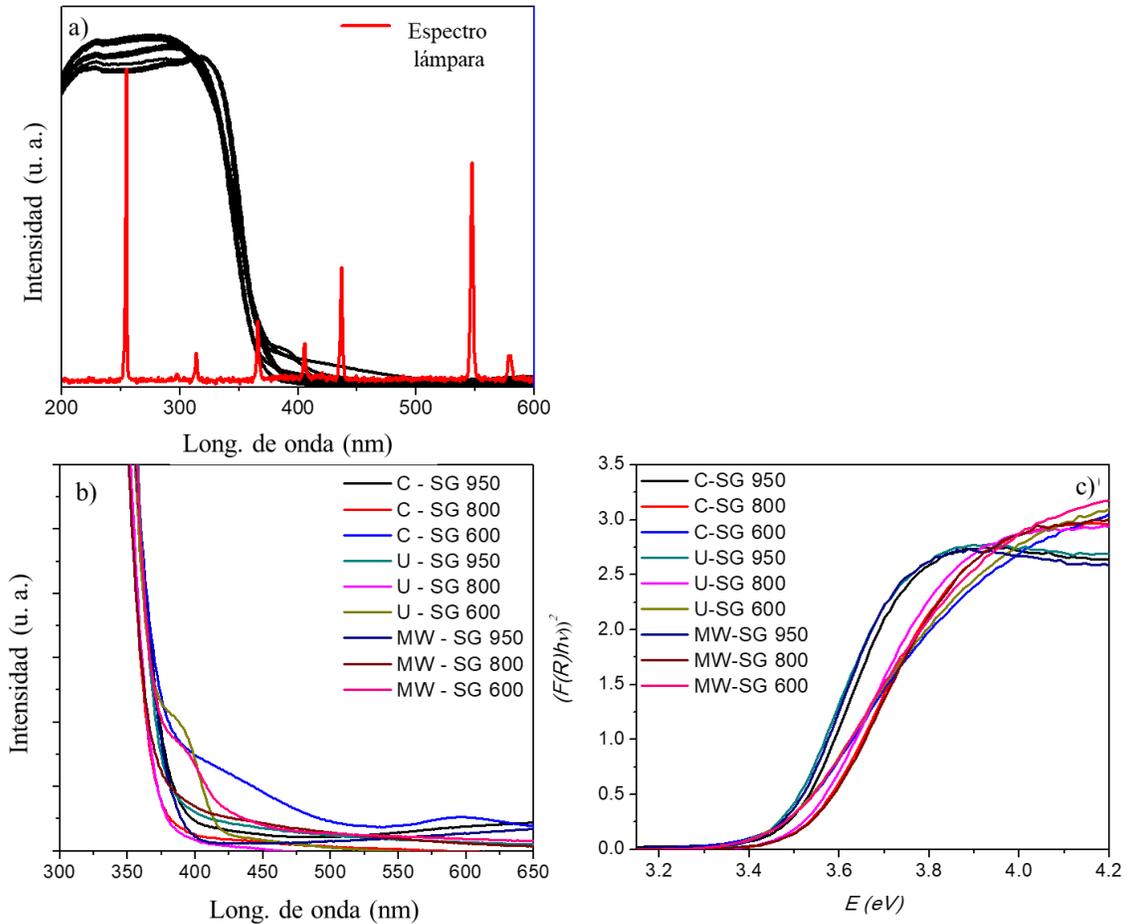


Figura 3.67. (a) Espectros de absorción de los catalizadores KTO comparados contra el espectro de la lámpara de empleada (UVP pen-ray 90-0012-01 Modelo 11sc-1;  $\lambda_{\max} = 254$  nm,  $I_{\max} = 2.2$  mW/cm<sup>2</sup>), (b) Acercamiento a los espectros de absorción en la región del visible, (c) Gráfico de Tauc.

Para obtener información acerca de la velocidad de recombinación de las cargas generadas en la superficie del catalizador durante los procesos foto-inducidos, análisis de fotoluminiscencia se realizaron a las muestras utilizando una longitud de onda de excitación de 300 nm. Como se muestra en la Figura 3.68, el  $K_2Ti_6O_{13}$  mostró una banda muy intensa a los 420 nm, seguido por otro de menor intensidad a los 460 nm. En esta figura se muestra una comparación entre la emisión de los catalizadores sintetizadas bajo las diferentes condiciones como función de los tratamientos térmicos dados. Como es evidente en la mayoría de los casos (800 y 950 °C de tratamiento térmico), la síntesis realizada por

ultrasonido fue la que presentó menor intensidad de emisión; esto es indicativo de una baja velocidad de recombinación de cargas en las muestras comparadas con el resto de los métodos de síntesis donde no se observa diferencia significativa en las intensidades.

En este contexto, se espera que las muestras sintetizadas por sol gel asistido con ultrasonido presentan mayor actividad fotocatalítica en los procesos foto-reductivos.

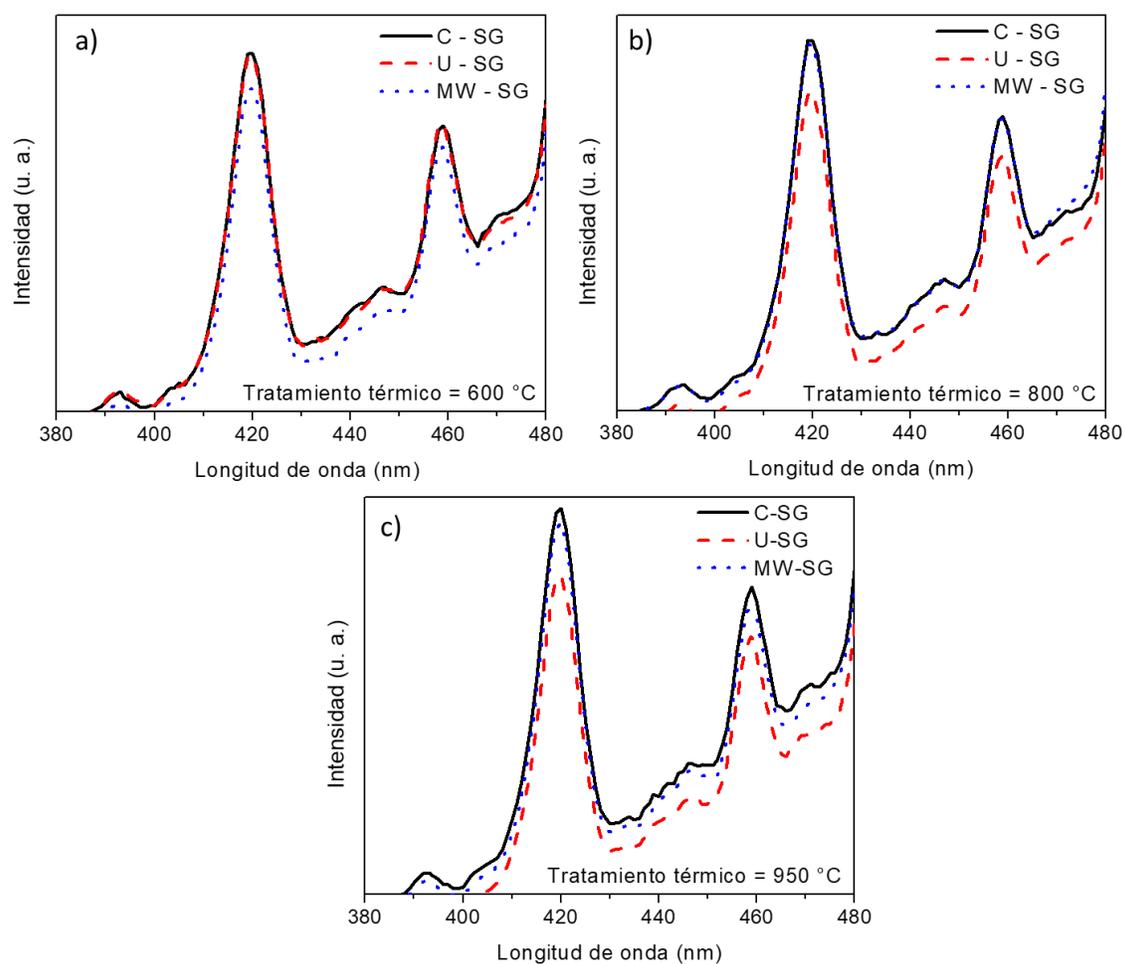


Figura 3.68. Espectros de fotoluminiscencia del  $K_2Ti_6O_{13}$  sintetizado bajo diferentes condiciones.

(a) 600 °C, (b) 800 °C, (c) 950 °C.

Finalmente, se requirió la caracterización electroquímica para calcular el valor del potencial de banda plana de las mismas y determinar si los catalizadores sintetizados tienen el requerimiento termodinámico necesario para llevar a cabo la reducción del agua y del  $\text{CO}_2$ .

Este parámetro fue calculado por medio de la prueba de Mott-Schottky, la cual se muestra en la Figura 3.69 para todas las condiciones de síntesis. Como se observa, de acuerdo con el comportamiento de la pendiente positiva de la curva de E vs C, se determina que el  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado es un semiconductor tipo n. Este comportamiento indica que los portadores de carga mayoritarios en el material son los electrones y que su potencial de banda plana calculado se encuentra muy cercano a su banda de conducción.

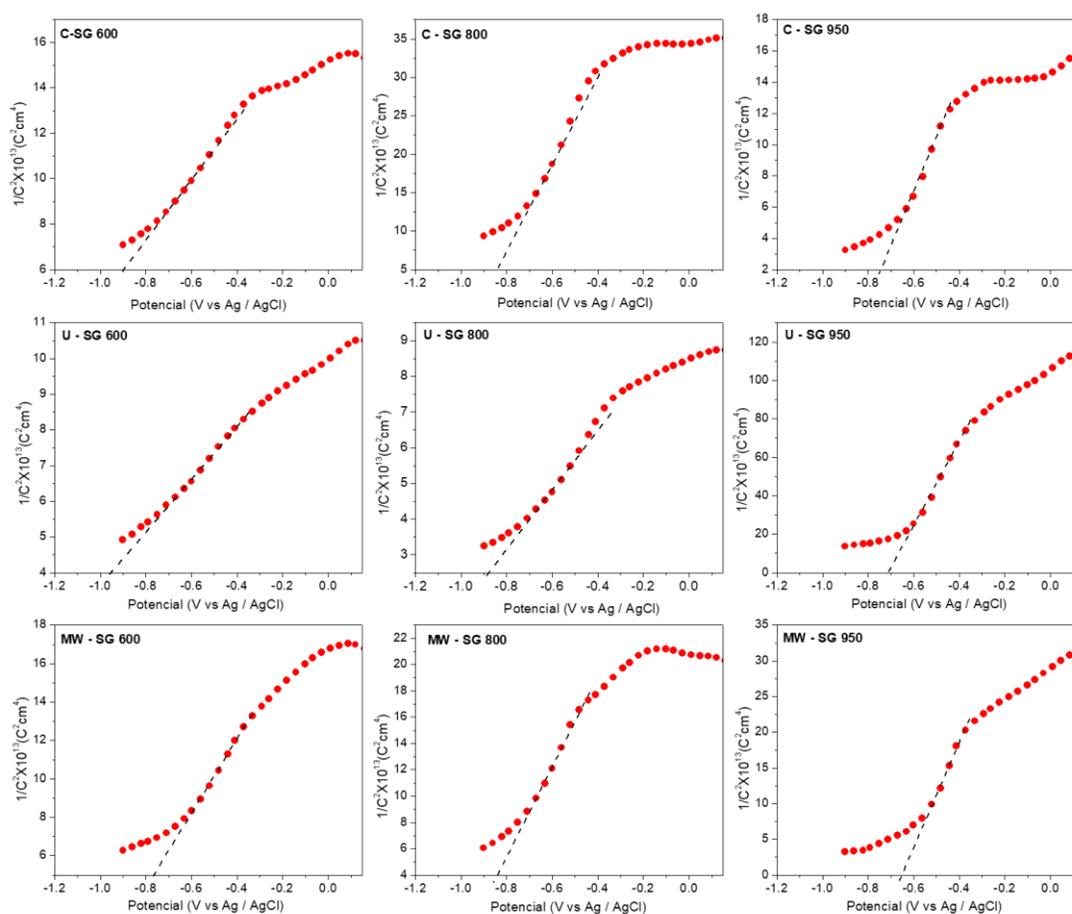


Figura 3.69. Gráficos de Mott-Schottky del  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado bajo diferentes condiciones.

Trazando una recta tangente justo en el cambio brusco de pendiente en dichas curvas e intersectando en el eje X (Energía) fue posible calcular la  $E_{FB}$  de todas las muestras, las cuales fueron en su totalidad correspondientes a valores negativos. Tomando en cuenta estos valores calculados y el “bandgap” obtenido de la caracterización óptica, fue posible construir el diagrama de bandas de los mismos el cual aparece en la Figura 3.70.

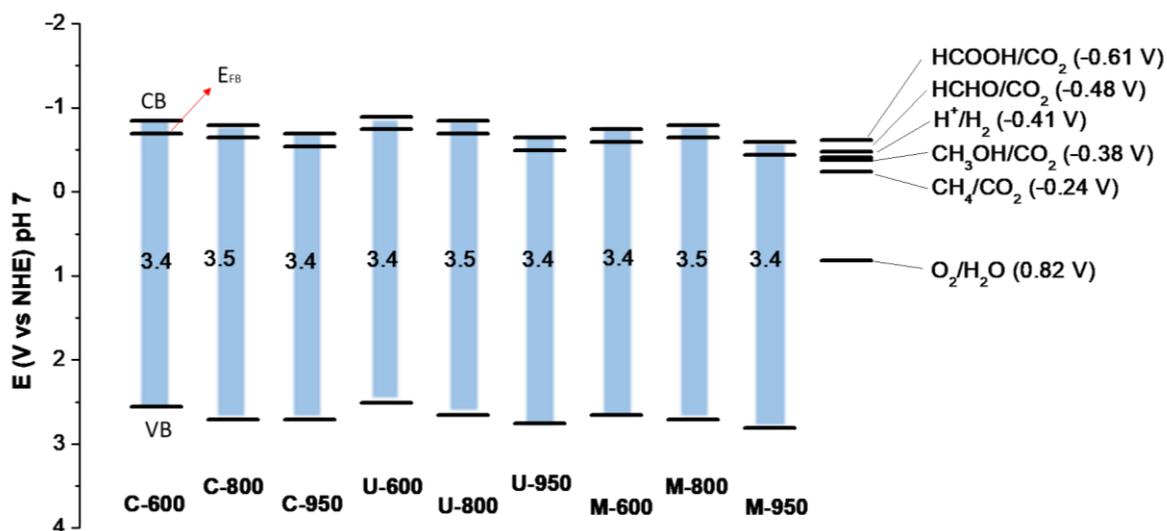


Figura 3.70. Diagrama de bandas de las muestras de  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  calculados experimentalmente.

Como es notorio, los potenciales de banda plana de todas las muestras sintetizadas de  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  tienen el requerimiento termodinámico adecuado para llevar a cabo procesos de reducción de agua para producir hidrógeno y de reducción de  $\text{CO}_2$  para la producción de diversos compuestos orgánicos de bajo peso molecular. Además, es posible observar ligeras variaciones en este valor, las cuales van hacia valores más positivos, conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico dado. Este comportamiento sigue una relación inversa a la longitud de barra promedio, siendo las más pequeñas (600 °C) aquellas cuyos valores de  $E_{FB}$  tienden a ser los más negativos. Los valores más negativos obtenidos en las muestras tratadas a bajas temperaturas pueden estar asociados con la presencia de carbono residual; el cual, como se mencionó anteriormente, podría estar actuando como dopante y mejorar los procesos de transferencia de carga. Sin embargo, como se observó previamente, la presencia

de carbono no disminuyó la aparente velocidad de recombinación de las cargas generadas en la superficie del catalizador, ya que estas muestras fueron las que presentaron mayores valores de intensidad en los análisis de fotoluminiscencia.

Un análisis potencio-estático fue realizado también a las muestras para construir un diagrama de Nyquist para cada una de ellas. Estos gráficos se obtuvieron a un voltaje de 0.23 V vs Ag/AgCl y se muestran en la Figura 3.71, comprándolas en función de las condiciones de síntesis. Este estudio permitió analizar con mayor detalle los procesos de resistencia a la transferencia de carga que presentan los materiales en suspensión. Como se observa en la figura, el comportamiento de las muestras en este análisis forma semicírculos, estando el diámetro de éstos relacionado directamente con la resistencia a la transferencia de carga, siendo la amplitud de los mismos el indicativo de mayor o menor resistencia. En este caso, las condiciones de síntesis propiciaron ligeros cambios en la amplitud de los semicírculos, siendo en todos los tratamientos térmicos dados a las muestras, las tratadas por medio de ultrasonido aquellas cuya resistencia a la transferencia de carga es menor. Este incremento en las resistencias (amplitudes) fue creciendo en el siguiente orden: U-SG < MW-SG < C-SG, siendo este parámetro relacionado en orden inverso a la distribución de longitud de barra, lo que podría indicar una relación entre ambos parámetros.

Por tal motivo, es posible suponer que las barras más largas, al tener mayor superficie para una más eficiente separación de cargas, presentan menor resistencia a la transferencia de las mismas en toda la superficie del catalizador, teniendo los valores más bajos en este parámetro.

Finalmente, el efecto de la respuesta a la radicación presentada por los materiales fue evaluado por medio de análisis de cronoamperometría. Estas pruebas se realizaron empleando un potencial de  $-0.2$  V vs Ag/AgCl bajo el cual, los catalizadores fueron evaluados en períodos de oscuridad e iluminación para determinar la estabilidad de la corriente generada a través del tiempo.

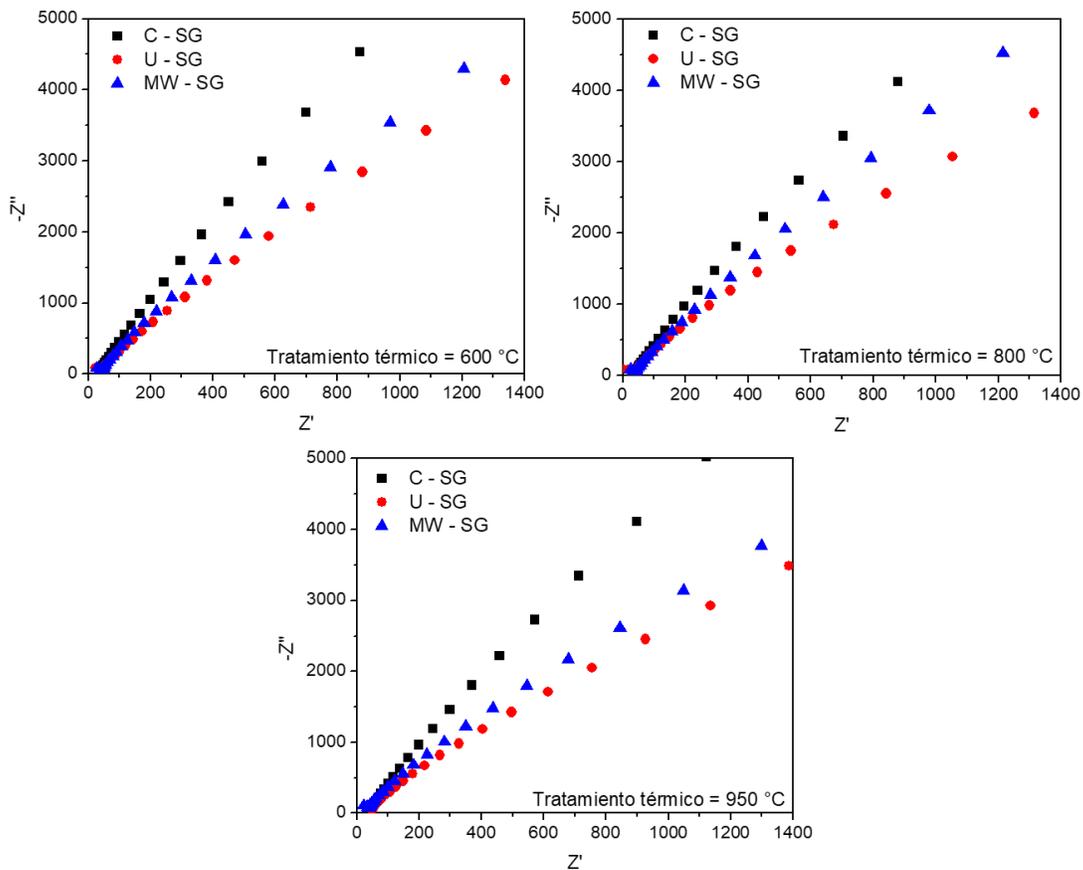


Figura 3.71. Gráficos de Nyquist del  $K_2Ti_6O_{13}$  sintetizado bajo diferentes condiciones.

Haciendo una comparación entre las diferentes condiciones de síntesis a 800 °C de tratamiento térmico (Figura 3.72), es evidente que el catalizador sintetizado por ultrasonido presenta una mayor densidad de corriente, comparada con los catalizadores sintetizados por los otros métodos. Este parámetro, como se observa, es mayor durante el primer encendido de la lámpara; sin embargo, en los ciclos subsiguientes comienza a estabilizarse. El comportamiento mostrado por este gráfico sugiere que los materiales con mayor longitud de barra promedio (sintetizado por ultrasonido) tienen mayor superficie para que ocurra una eficiente transferencia de cargas, además de tener más área efectiva para recibir la iluminación. Estos resultados son congruentes con lo observado en las pruebas de fotoluminiscencia, donde estas mismas muestras presentaron las emisiones más bajas (bajas velocidades de recombinación).

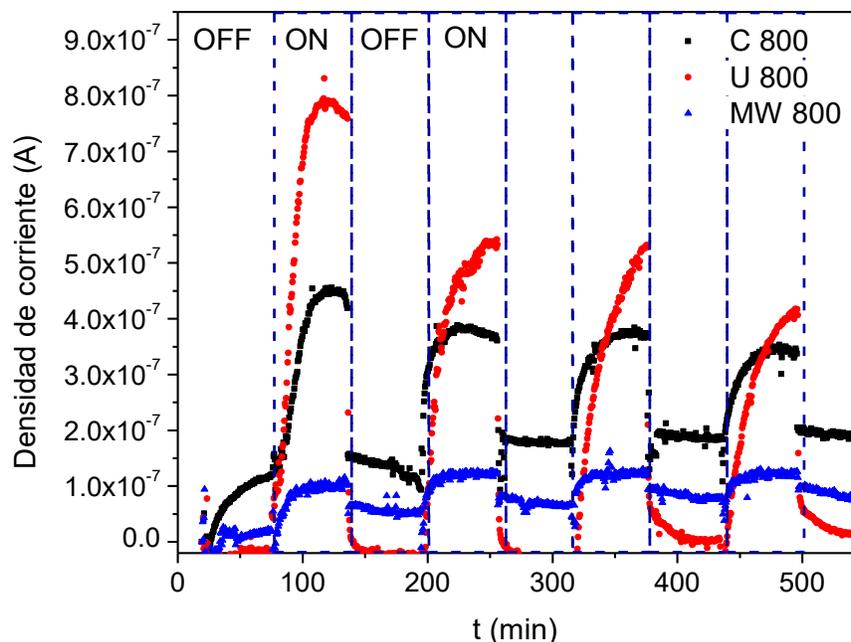


Figura 3.72. Respuesta a la radiación UV presentada por el  $K_2Ti_6O_{13}$  tratado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

### c) Producción fotocatalítica de Hidrógeno.

Las pruebas de producción fotocatalítica de hidrógeno fueron llevadas a cabo bajo radiación UV y empleando de manera separada agua o una mezcla de etanol/agua 50:50 v/v. Esta diferencia entre los medios reactivos se propuso para comparar la eficiencia de estos catalizadores, tanto con agua y en presencia de un agente de sacrificio. La Figura 3.73 muestra un resumen de la producción acumulada de hidrógeno después de 3 horas de reacción bajo ambas condiciones empleando los diferentes catalizadores sintetizados. Como es posible observar, existe una mayor producción cuando las reacciones son llevadas a cabo en presencia de etanol.

En ambos sistemas de reacción se presentaron algunas diferencias asociadas con las condiciones de síntesis y con el tratamiento térmico. Por ejemplo, la muestra más eficiente fue aquella donde la síntesis se asistió con ultrasonido y se trató térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniendo una producción de  $H_2$  de  $10,065\text{ }\mu\text{molg}^{-1}$ . De acuerdo con la figura 3.73, la producción de hidrógeno obtenida por los catalizadores puede ordenarse de manera decreciente como sigue:  $U - SG > MW - SG > C - SG$ , estando este comportamiento

relacionado con la longitud promedio de las barras (whisker) obtenidas. Como se mencionó anteriormente, la síntesis de estos materiales generó partículas con morfología de barras, las cuales diferían en longitud promedio, de acuerdo con las condiciones de síntesis por las que fueron tratadas, siendo las muestras asistidas por ultrasonido las más largas en promedio en todos los casos de tratamiento térmico. Además, de acuerdo con los análisis de fotoluminiscencia y la caracterización electroquímica, estas largas longitudes de barra se asociaron con las más bajas velocidades de recombinación de cargas y con la menor resistencia a la transferencia de las mismas debido a la estructura tipo túnel que estos materiales presentan. Además de estas propiedades, estas muestras (U-SG) también presentaron la mayor cristalinidad, propiedad que en algunos casos fue determinante para obtener un mejor desempeño en la producción fotocatalítica de hidrógeno, debido a que se permite una mayor separación de cargas [18,19].

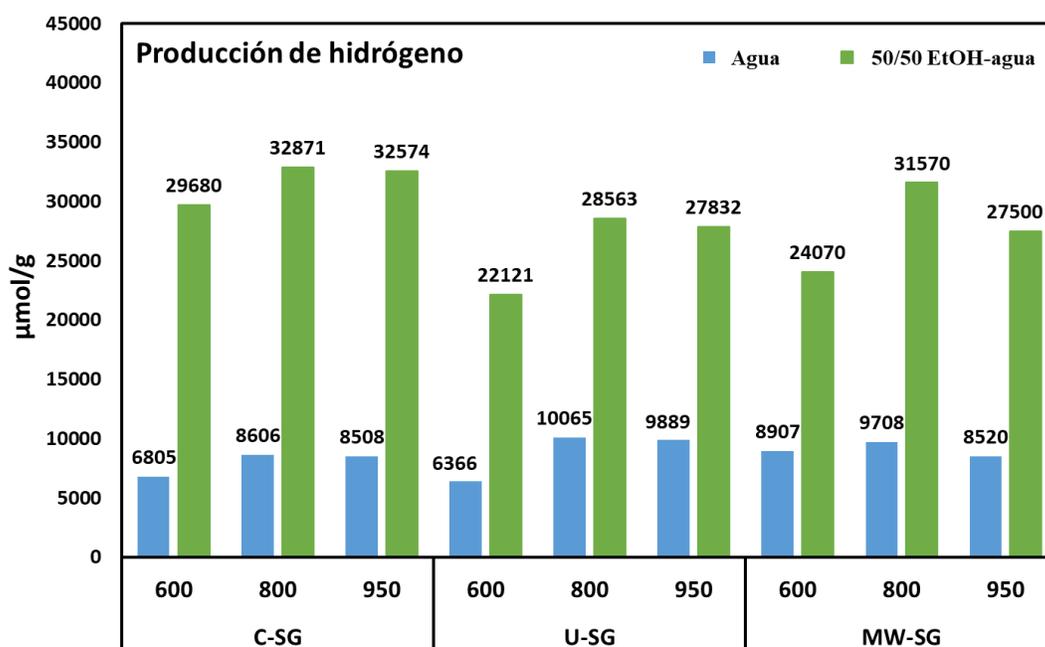


Figura 3.73. Producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> del K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> bajo diferentes condiciones de síntesis.

En la Figura 3.74 (a) se muestra de manera gráfica lo mencionado anteriormente, haciendo una comparación entre la longitud promedio de barra y la cristalinidad obtenida con

respecto a la producción de hidrógeno del  $K_2Ti_6O_{13}$ . Como es posible observar, existe una relación directa entre la longitud promedio de barra, la cristalinidad del material y la actividad fotocatalítica para producción de hidrógeno cuando se empleó agua pura, siendo las muestras más largas y más cristalinas las que presentaron mayor producción (en este caso las sintetizadas por sol gel asistido con ultrasonido).

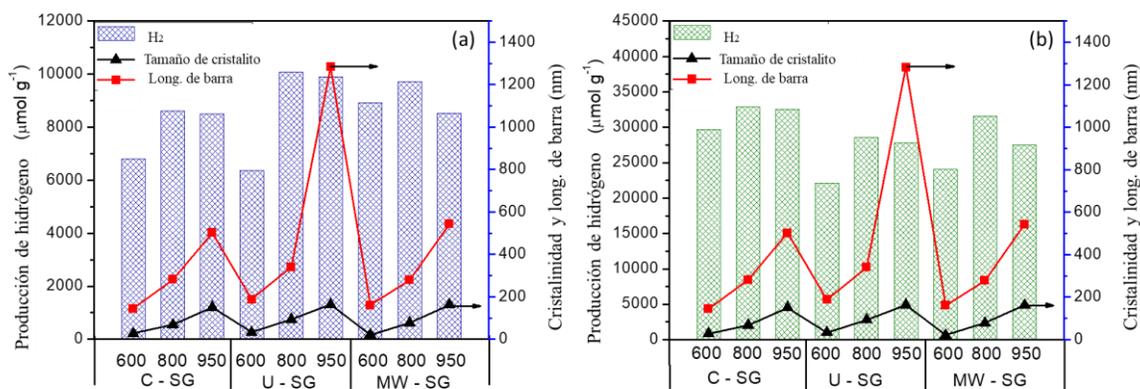


Figura 3.74. Relación entre las propiedades micro-estructurales del  $K_2Ti_6O_{13}$  sintetizado bajo diferentes condiciones y la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno empleando agua (a) y una solución de etanol (50/50 v:v) (b).

Como se mencionó anteriormente, la producción de hidrógeno se vio incrementada cuando se empleó etanol como agente de sacrificio. Las producciones obtenidas después de 3 horas de reacción en este proceso se resumen de igual manera en la Figura 3.73, donde se observa que, la producción de hidrógeno en la mayoría de los casos se triplicó.

Comparando con las pruebas realizadas sólo con agua, el comportamiento de los fotocatalizadores es inverso, ya que en estas pruebas las muestras sintetizadas por sol gel de manera convencional son las más eficientes, mientras que las sintetizadas por ultrasonido no lo fueron tanto.

Este cambio en la actividad podría estar relacionado con la dependencia de la producción de hidrógeno con la adsorción de etanol sobre la superficie de los catalizadores. Para demostrar este fenómeno, se tomó como muestra representativa el catalizador U-SG-800, al cual se le realizó un análisis de espectroscopia de infrarrojo antes y después de la reacción

fotocatalítica. El resultado de dichos análisis se presenta en la figura 3.75, donde se observa que, en comparación con el material evaluado justo después de ser sintetizado, el recuperado de la reacción fotocatalítica presenta bandas a los 3370, 2912 y 1140  $\text{cm}^{-1}$ , que son representativas de estiramientos O-H, C-H y C-O asociados con etanol. Los resultados de este análisis sugieren que la muestra post reacción aún presenta etanol adsorbido en la superficie, con lo cual se confirma que este fenómeno influyó considerablemente en la actividad fotocatalítica.

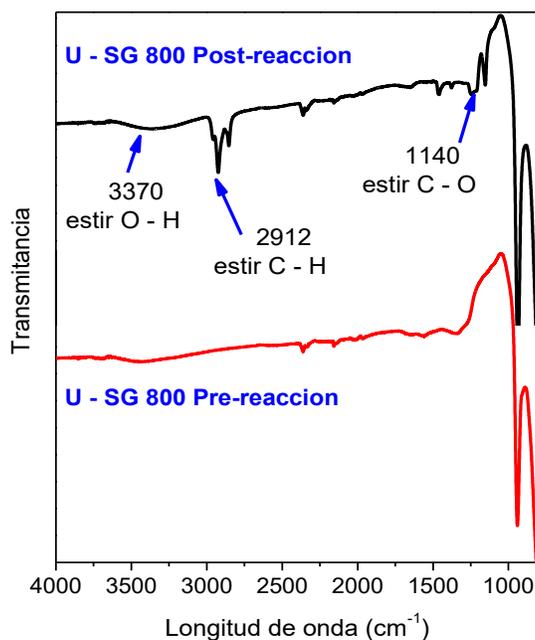


Figura 3.75. Espectro Infrarrojo de la muestra U-SG-800 antes y después de la reacción fotocatalítica.

A pesar de que la adsorción de etanol en la superficie del catalizador es evidente, este parámetro aparentemente no es el determinante en estos procesos; ya que las muestras que presentaron una mayor área superficial no fueron las más eficientes en la producción de  $\text{H}_2$  (MW-SG). Este efecto inverso en la actividad fotocatalítica podría estar relacionado de nueva cuenta con la cristalinidad y longitud promedio de las barras obtenidas. De acuerdo con la figura 3.74b, las muestras menos cristalinas y con longitudes de barra más cortas (C-SG) fueron aquellas que presentaron mayor eficiencia en la producción fotocatalítica de

hidrógeno. Este comportamiento está relacionado directamente con la capacidad del catalizador para degradar el etanol. Para lo cual, de acuerdo con la bibliografía, materiales con tamaños de partícula más pequeños han sido más eficientes para estos procesos [240–242], siendo las muestras sintetizadas por sol gel convencional las que presentan esta característica. La producción de hidrógeno en los experimentos empleando etanol como agente de sacrificio presenta el siguiente orden  $C-SG > MW-SG > U-SG$ , siendo este orden inverso al obtenido de la longitud de las barras y de la cristalinidad de los catalizadores.

Finalmente, se realizaron pruebas de estabilidad del catalizador más eficiente para la producción de hidrógeno usando etanol como agente de sacrificio. Estos resultados se presentan en la Figura 3.76; donde, como se puede observar, la actividad fotocatalítica a través de 2 ciclos de reacción se mantienen estable. Sin embargo, a partir del tercero la producción de hidrógeno comienza a decrecer considerablemente, reduciéndose en un 50% al finalizar el quinto ciclo. Este comportamiento podría hablar de una aparente desactivación del catalizador debido a la saturación de los sitios activos con el etanol adsorbido en la superficie, lo que le imposibilita tener un buen aprovechamiento de la radiación absorbida y continuar activándose para llevar a cabo la reacción. Además, el exceso de moléculas de etanol en la superficie imposibilita continuar la adsorción de más moléculas para continuar la reacción.

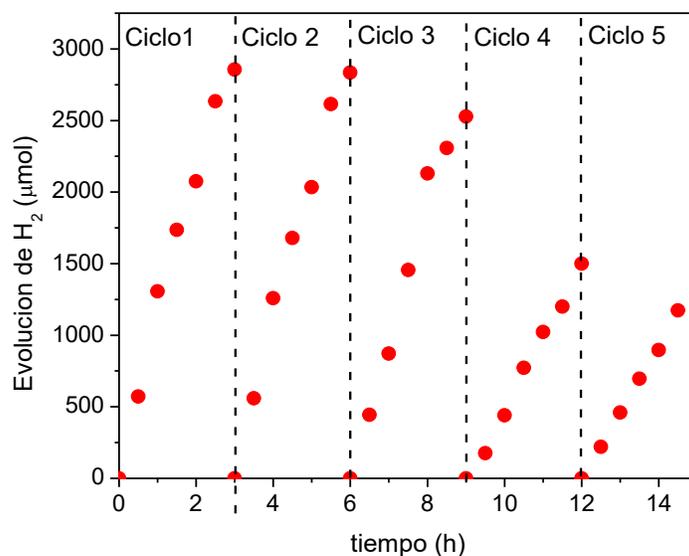


Figura 3.76. Ciclos de estabilidad del material más eficiente

#### **d) Foto-reducción de CO<sub>2</sub>**

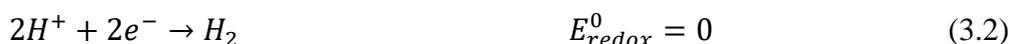
Las pruebas de foto-reducción de CO<sub>2</sub> con estos catalizadores fueron llevadas a cabo bajo condiciones similares que las pruebas de hidrógeno, con la diferencia de que el reactor fue saturado con 2 psi de CO<sub>2</sub> como concentración inicial. Como resultado de estas reacciones, algunos productos tanto líquidos como gaseosos (formaldehído, metanol, metano e hidrógeno) fueron detectados y cuantificados. Las concentraciones obtenidas de estos compuestos después de 3 horas de reacción, junto con la selectividad obtenida hacia el producto generado en mayor concentración (formaldehído) se resumen en la Figura 3.77.

Como es evidente, los resultados de este proceso reductivo son similares a los obtenidos en el caso de la reducción del agua (producción de H<sub>2</sub>) en cuanto al comportamiento de los materiales, ya que las barras más largas y más cristalinas presentaron mayor actividad fotocatalítica. La muestra más eficiente en esta serie de experimentos (como en el caso de los de reducción de agua) fue la sintetizada por ultrasonido y tratada a 800 °C, con una producción de 237 μmolg<sup>-1</sup> de formaldehído, 201 μmolg<sup>-1</sup> de hidrógeno, 83 μmolg<sup>-1</sup> de metanol y 0.3 μmolg<sup>-1</sup> de metano.

Como se observa además, los parámetros mencionados anteriormente tienen un alto impacto en la selectividad de formaldehído; esto debido a que todas las muestras tratadas a 950 °C presentaron las mayores selectividades hacia la formación mayoritaria de este compuesto.

La producción de hidrógeno observada en este proceso se debe al uso de agua como medio de dispersión del catalizador. Sin embargo, los rendimientos obtenidos no son significativos si se comparan con las presentadas en la sección anterior. Esta disminución en la evolución de hidrógeno está relacionada con la producción de los compuestos carbonados producto del CO<sub>2</sub> presente en el medio, para los cuales también se requiere de H<sup>+</sup>. Como resultado de la necesidad de protones para la formación de todos los compuestos, éstos entran en competencia haciendo la reacción más selectiva hacia un producto en particular, dependiendo de las propiedades del material. Además, es necesario recordar que en este proceso ocurre un conjunto de reacciones en serie que requiere de los protones, electrones, huecos y otras especies producidas gracias a la iluminación del catalizador.

Algunas de las reacciones llevadas a cabo en el proceso de foto-reducción se resumen a continuación:



Como se observa en las ecuaciones, una menor cantidad de  $H^+$  se requiere para llevar a cabo la producción de formaldehído que del resto de los compuestos carbonados. Por lo tanto, este bajo requerimiento, de acuerdo con los resultados experimentales, está asociado con la eficiencia en la obtención de los diferentes productos, pudiendo ser ordenada como sigue:  $HCOH > CH_3OH > CH_4$ . Este orden también se mantiene con respecto a la cantidad de protones y electrones requeridos.

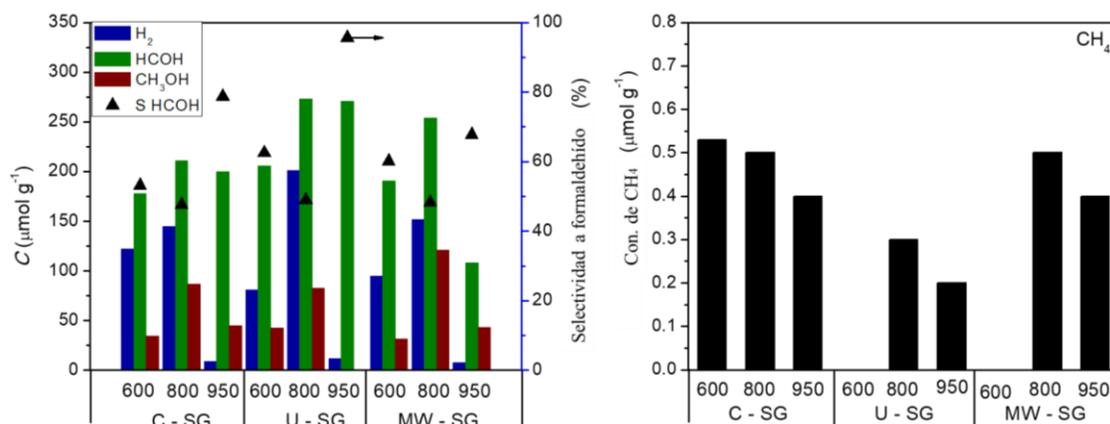


Figura 3.77. Productos de valor agregado obtenidos de la foto-reducción de  $CO_2$

A pesar de la cantidad de protones necesarios para la producción, también es necesario tomar en cuenta los potenciales termodinámicos de los compuestos. Como es notorio, la producción de formaldehído requiere potenciales más negativos para ser formado, en comparación con el resto de los productos carbonados. Sin embargo, de acuerdo con los

gráficos de Mott-Shottky, los potenciales de banda plana de todas las muestras se encuentran muy cercanos al de producción de este compuesto, lo cual podría sugerir, que debido a la cercanía, es posible que se lleve a cabo primero la producción de éste.

El siguiente producto carbonado en eficiencia es el metanol. Este compuesto requiere mayor cantidad de protones y electrones para formarse; además, es posible que su baja eficiencia en este proceso se deba a su degradación en el transcurso de la reacción hacia compuestos más oxidados como el formaldehído, siendo así incrementada la producción del anterior.

La Figura 3.78 muestra los perfiles de concentración de todos los productos carbonados obtenidos de la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  sobre el  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Como se observa, algunos de los productos son generados y consumidos durante el transcurso de la reacción, alcanzando concentraciones máximas alrededor de 1.5 horas. Este comportamiento se puede deber a la capacidad de estos materiales para llevar a cabo reacciones de oxidación, además de la de reducción. Como se mostró anteriormente en la figura 3.70, los potenciales de oxidación de los titanatos sintetizados se encuentran en valores muy positivos ( $\approx 2.6$  eV vs ENH), lo que indica que son termodinámicamente capaces de oxidar moléculas orgánicas y, al estar presentes estos compuestos en el medio de reacción, además de los huecos ( $\text{h}^+$ ) generados al iluminar, es posible que comiencen a oxidarse disminuyendo los rendimientos a las 3 horas o inclusive en tiempos más largos.

Buscando reducir la cantidad de huecos ( $\text{h}^+$ ) disponibles en la solución y evitar así la oxidación de los compuestos orgánicos formados, la muestra más eficiente en estas pruebas (U-SG 800) fue evaluada bajo la presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  como agente de sacrificio. Los resultados de producción de los compuestos carbonados después de 3 horas de reacción se presentan en la Figura 3.79, donde se evalúa el efecto de la concentración del sulfito en la actividad fotocatalítica. Como se observa en esta figura, la adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  a la reacción incrementa la selectividad hacia formaldehído, obteniendo además, un incremento en la producción de éste con respecto al aumento en la concentración del sulfito. La mayor eficiencia en la producción de formaldehído se obtuvo cuando la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  fue de 1 M ( $2101 \mu\text{molg}^{-1}$ , 7.6 veces más que usando sólo agua).

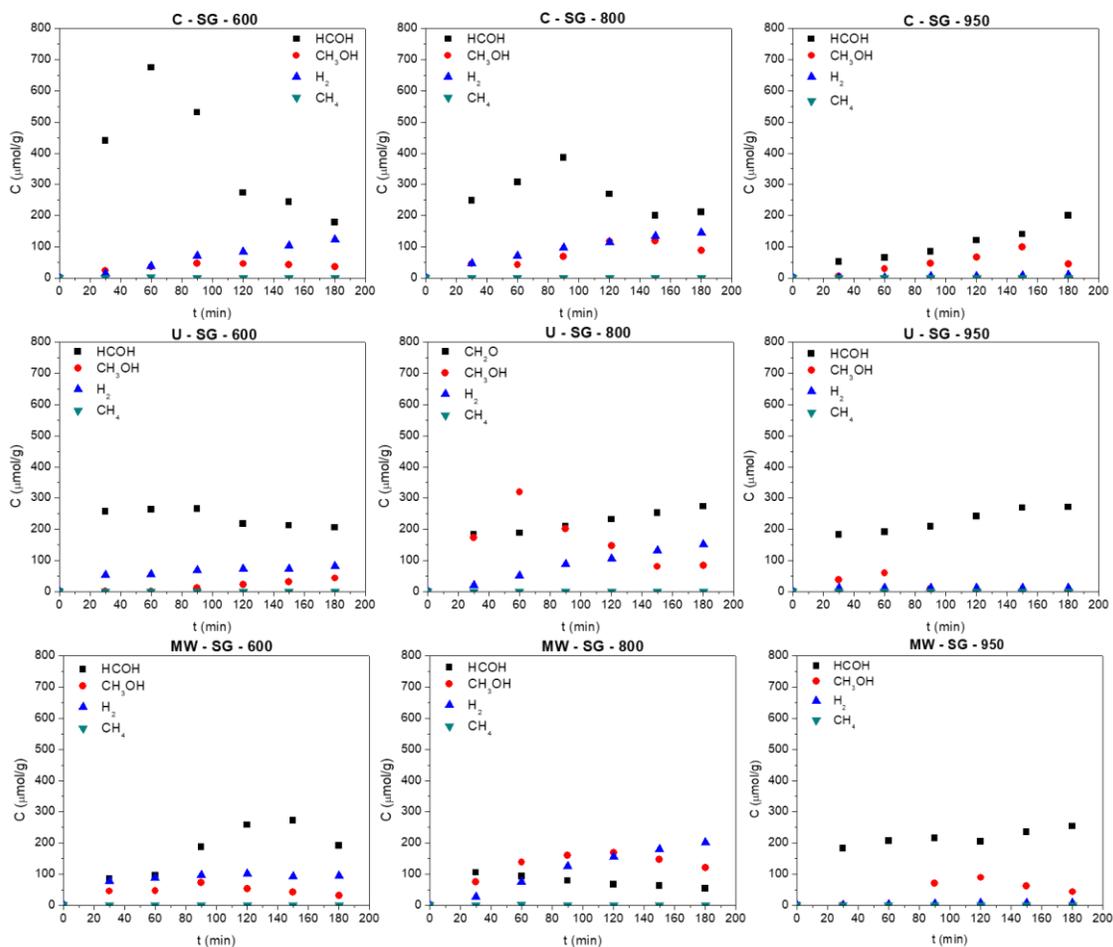


Figura 3.78. Perfiles de concentración de la producción fotocatalítica de compuestos orgánicos como resultado de la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  empleando KTO sintetizado bajo diferentes condiciones.

La producción de hidrógeno también se vio favorecida con el incremento de la concentración del agente de sacrificio (1.64 veces mayor que con el uso de agua); sin embargo, su eficiencia no fue notoria comparada con la concentración final de formaldehído.

El resto de los productos de reacción (metanol y metanol) no sufrieron un efecto positivo con el uso de este agente de sacrificio, lo cual, de nueva cuenta puede ser atribuido a la cantidad de protones y electrones requeridos para su obtención.

La selectividad hacia la producción de formaldehído puede atribuirse a los valores del potencial de banda plana de las muestras, los cuales se encuentran muy cercanos al potencial

de producción de éste (-0.7 vs -0.61 eV), haciendo más posible su producción por la facilidad en el transporte de electrones. Además, es importante resaltar que es posible que esta sea la primera de las reacciones en serie que ocurren con las diferentes especies presentes en el sistema, reduciendo con esto la selectividad hacia los otros compuestos.

Finalmente, es importante resaltar que, al usar sulfito de sodio en lugar de etanol como agente de sacrificio, los productos de reacción son derivados de la reducción de CO<sub>2</sub> exclusivamente.

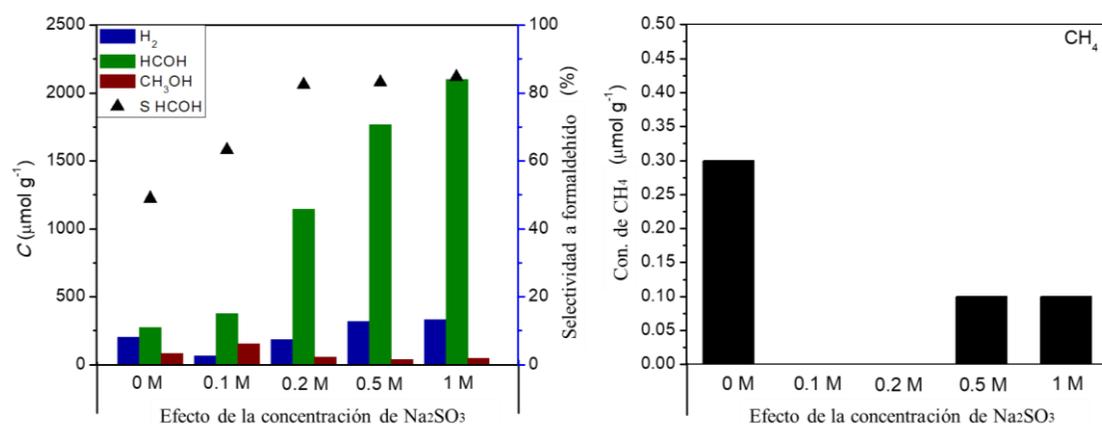


Figura 3.79. Efecto de la concentración inicial del agente de sacrificio en la producción de los compuestos de valor agregado.

### 3.3.4. Dopado de K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> con metales de transición (Cu, Ni y Co)

Como ya se discutió en las secciones previas, la impregnación de óxidos metálicos en la superficie de los titanatos estudiados tuvo un efecto positivo en las reacciones fotocatalíticas, ya que dichos óxidos tienen valores de “bandgap” menores, permitiendo activar el compuesto obtenido en la región del espectro visible. Además, la presencia de ambos materiales, de acuerdo con su naturaleza, permite la formación de uniones n-p entre ambos, haciendo más eficientes los procesos de transferencia de cargas y reduciendo su recombinación. A pesar de estos beneficios, la distribución homogénea de estas partículas dispersas es un factor importante que debe controlarse buscando tener un mayor número de sitios activos que

favorezcan la reacción fotocatalítica. Es por ello que, en esta sección, se seleccionó como material de referencia al  $K_2Ti_6O_{13}$  para ser dopado con diferentes metales de transición (Cu, Ni y Co), ya que éste fue el catalizador más eficiente bajo las diferentes condiciones de síntesis (sol gel asistido con ultrasonido) comparado con el resto de los titanatos estudiados.

Se evaluó el efecto de la incorporación de estos cationes metálicos en la estructura cristalina y en forma de óxidos en la superficie del material, en sus propiedades fisicoquímicas y en la eficiencia de su actividad fotocatalítica para la reducción de  $CO_2$ . Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

#### **a) Caracterización estructural, morfológica y textural.**

La figura 3.80 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras de KTO sintetizadas con ultrasonido y cargadas con diferentes proporciones de acetatos de Co, Ni y Cu, buscado introducir estos cationes como dopantes. Como se observa en todos los casos, a concentraciones por debajo del 1% en peso de estos precursores metálicos, sólo aparecen las reflexiones características del  $K_2Ti_6O_{13}$  sin la presencia de otras, que sugieran la formación de fases secundarias de óxidos impregnados en la superficie. Este comportamiento podría estar relacionado, como en los casos anteriores, con la muy baja concentración de precursor metálico empleado, la cual forma especies no detectables por el difractómetro de rayos X. Otra posible explicación de este comportamiento podría sugerir la probable introducción de los cationes metálicos en la estructura cristalina, sustituyendo iones de Ti o K. A concentraciones por encima del 1% en peso, como se observa en todos los casos de materiales sintetizados, comienza la aparición de reflexiones características de una fase secundaria deficiente de potasio ( $K_{1.04}Ti_8O_{16}$ ); esta es una fase no estequiométrica que, de acuerdo con su composición, hace evidente la pérdida de potasio en la matriz del KTO, debido a su posible sustitución por iones de Co, Ni y Cu en los túneles y/o en los sitios octaédricos de Ti. Este K libre continúa reaccionando con las especies de titanio presentes en el medio para la formación de esta fase no estequiométrica. Además de las reflexiones del  $K_{1.04}Ti_8O_{16}$ , en las muestras con proporciones mayores de precursor metálico, no fue posible observar otros picos que sugieran la formación de óxidos metálicos, aún, ni en la muestra con mayor porcentaje (7%). Este comportamiento, de igual manera sugiere la introducción de los cationes metálicos en la estructura cristalina o la posible formación de conglomerados de

nanopartículas que no son detectadas por el difractómetro de rayos X y que se encuentren depositadas en la superficie de los titanatos obtenidos.

De acuerdo con un análisis semi-cuantitativo realizado a las muestras, se calculó la proporción de cada fase presente, siendo estos resultados resumidos en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Efecto de la concentración del precursor metálico en la formación de la fase secundaria, cristalinidad y distancia entre túneles.

Muestra	Contenido (%)		Tamaño de cristalito (nm)		d (2 0 0) (Å)
	$K_2Ti_6O_{13}$	$K_{1.04}Ti_8O_{16}$	$K_2Ti_6O_{13}$	$K_{1.04}Ti_8O_{16}$	
<b>KTO</b>	100	---	94	---	7.68
<b>0.5 Co/KTO</b>	100	---	70	---	7.65
<b>1 Co/KTO</b>	100	---	67	---	7.63
<b>3 Co/KTO</b>	82.6	17.4	48	196.5	7.68
<b>5 Co/KTO</b>	73.2	26.8	43	196.5	7.68
<b>7 Co/KTO</b>	55.0	45.0	34	206.5	7.68
<b>0.5 Ni/KTO</b>	100	---	70	---	7.68
<b>1 Ni/KTO</b>	100	---	64	---	7.68
<b>3 Ni/KTO</b>	100	---	61	---	7.69
<b>5 Ni/KTO</b>	68.1	31.9	58	187.5	7.73
<b>7 Ni/KTO</b>	53.0	47.0	56	211.8	7.75
<b>0.5 Cu/KTO</b>	100	---	106	--	7.66
<b>1 Cu/KTO</b>	100	---	97	--	7.65
<b>3 Cu/KTO</b>	41.3	58.7	91	190.3	7.61
<b>5 Cu/KTO</b>	27.8	72.2	76	198.2	7.56
<b>7 Cu/KTO</b>	6.4	93.6	59	206.5	7.58

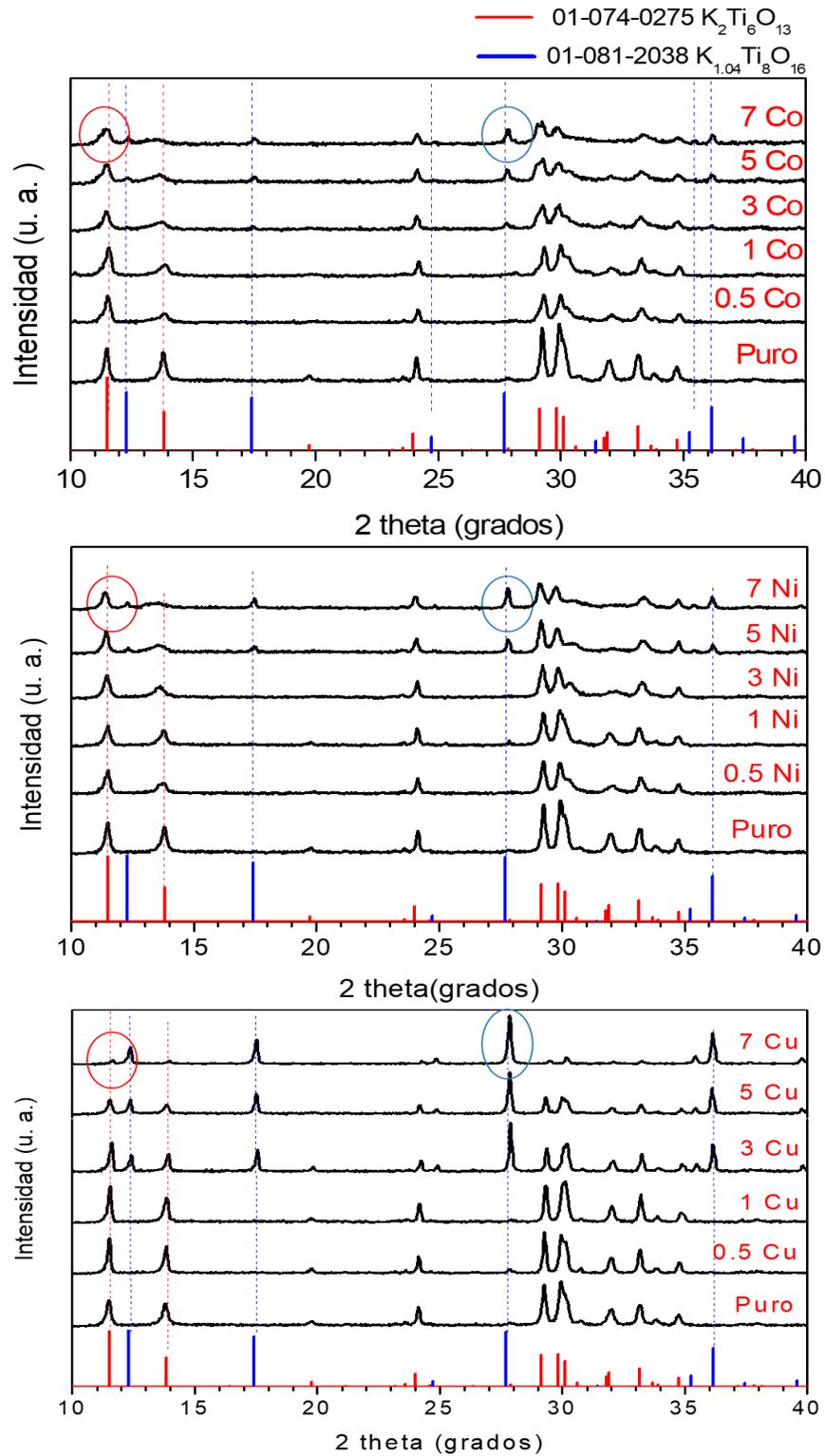


Figura 3.80. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de KTO dopadas con Co, Ni y Cu en diferentes proporciones.

Los resultados de la tabla 3.11, indican que sólo se puede introducir menos del 1% en peso de cobalto o cobre en la estructura cristalina. Si se incrementa la concentración de precursor de estos cationes, debido a la mayor cantidad de potasio liberado, se comienza a formar una fase secundaria ( $K_{1.04}Ti_8O_{16}$ ). En el caso del níquel, es posible introducir este catión en la estructura cristalina, hasta una concentración del 3%, antes de que ocurra la formación de la fase secundaria, lo cual podría sugerir que, en comparación con Cu o el Co, el Ni no sustituye al K en los túneles. Por lo tanto, no queda suficiente K disponible para continuar reaccionando.

De los patrones DRX (figura 3.80) también es posible observar que, con el incremento de la concentración de los cationes dopantes, la reflexión principal del KTO, correspondiente al plano (2 0 0) (encerrada en rojo), disminuye en intensidad comparada con la muestra pura. Esta disminución está relacionada con la aparición de la fase secundaria, la cual aparentemente es más cristalina (Tabla 3.11). Además, de acuerdo con reportes previos de otros sistemas [243], la disminución de la intensidad en la reflexión principal, junto con la formación de una reflexión más ancha (que también se observa) están relacionadas con la formación de conglomerados de partículas de óxidos metálicos que cubren la superficie del material. Tomando en cuenta esta reflexión, y la (1 3 0) como la principal del  $K_{1.04}Ti_8O_{13}$ , se calcularon los tamaños de cristalito de ambas fases, siendo éstos resumidos en la tabla 3.11. Con estos cálculos se confirma la disminución de la cristalinidad del KTO con el incremento de la proporción del catión dopante, además del incremento de la cristalinidad de la fase secundaria ( $K_{1.04}Ti_8O_{13}$ ), sugiriendo que la presencia de éstos cationes permite un mayor intercambio de éstos por K, logrando obtener partículas más cristalinas de la fase secundaria en mayor proporción.

La tabla 3.11 también resume los valores de  $d$  calculados con la reflexión (2 0 0) del KTO (principal), la cual, de acuerdo con reportes de la bibliografía [244,245], al encontrarse a bajos ángulos de  $2\theta$  está relacionada con la distancia que existe entre los túneles formados por el acomodo de los octaedros  $TiO_6$ . Como se observa, de dicho cálculo se obtuvo una distancia entre los túneles para el KTO puro de 7.68 Å, la cual, al agregar bajas concentraciones (0.5 y 1%) de precursor de Cobalto comienza a disminuir ligeramente hasta 7.63 Å. Este ligero decremento podría estar asociado con el intercambio catiónico de K

dentro de los túneles por cationes de  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Co}^{3+}$  (los cuales son posibles de incorporar de acuerdo a las condiciones de tratamiento dadas al material), teniendo estos radios iónicos menores que el  $\text{K}^+$  (0.79 y 0.68 Å vs 1.52 Å). Esta diferencia en radios iónicos sugeriría una disminución considerable en la distancia entre los túneles; sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos, es posible mencionar que el intercambio existe; sin embargo, no es total, ya que también existe la posibilidad de que estos cationes sean intercambiados por  $\text{Ti}^{4+}$  en los octaedros  $\text{TiO}_6$ . Con un incremento en la concentración del precursor de Co (3, 5 y 7%), ya no existe variación en la distancia calculada, sugiriendo que ya no hay intercambio catiónico en los túneles debido a la formación de la fase secundaria, en donde también es posible encontrar ambos cationes de Co.

Un comportamiento similar se presenta cuando se usa el precursor de Cu para el dopaje, ya que concentraciones menores que el 1% también disminuyen el valor de d. Sin embargo, en comparación con el dopaje con Co, el intercambio de Cu aparentemente continúa a mayores concentraciones del este precursor, disminuyendo el valor calculado de la distancia entre los túneles de 7.68 Å cuando se tiene el KTO puro, a 7.58 Å cuando se incorporó el 7% de precursor de Cu.

La incorporación de acetato de Ni durante la síntesis de KTO produjo un comportamiento diferente a los otros cationes. Por ejemplo, a bajas concentraciones (0.5 y 1%) no se detectaron cambios en la distancia entre los túneles calculadas, lo cual, sugiere que no existe intercambio catiónico dentro de éstos. Un incremento en la concentración de Ni (5 y 7%) se ve traducido en el aumento del valor de d (7.68 vs 7.75 Å); fenómeno asociado con la posible presencia de nanopartículas de NiO depositadas sobre los túneles [244], especies posiblemente formadas como resultado del tratamiento térmico.

De los patrones de difracción obtenidos y haciendo uso del software Celref V3, se logró el cálculo de los parámetros de celda de las diferentes muestras de KTO dopadas con los cationes metálicos. Dichos resultados aparecen en la tabla 3.12.

Como se observa, al agregar el catión metálico durante la síntesis del KTO, ocurren cambios tanto en los parámetros de celda como en el volumen de la misma. Por ejemplo, del patrón de DRX del KTO puro se calculó un volumen de celda de 532.47 Å, el cual, con proporciones de 0.5 y 1% de precursor de Co se incrementa ligeramente a 533.61 y 534.94

Å, respectivamente. Este incremento en el volumen de celda, así como el que ocurre en los parámetros *a* y *c* están relacionados con la incorporación de iones  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Co}^{3+}$  en la estructura cristalina. De acuerdo con reportes de la bibliografía, esta introducción podría estar sustituyendo cationes de  $\text{Ti}^{4+}$  en los octaedros  $\text{TiO}_6$  [246]. Además, hay que tomar en cuenta que, de acuerdo con la distancia entre los túneles, también existe una sustitución de cationes de  $\text{K}^+$  por  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Co}^{3+}$ , los que provoca cambios en dichos parámetros. Cuando la concentración del precursor de Co se incrementa a más de 3%, se observa que el volumen de la celda disminuye; esto ocurre principalmente debido a la formación de la fase secundaria,  $\text{K}_{1.04}\text{Ti}_8\text{O}_{13}$ , fase en la que muy probablemente se encuentran también presentes cationes de Cobalto sustituyendo iones de titanio. Con un incremento en la concentración de precursor de Co, (5 y 7%), de nueva cuenta el volumen de la celda del KTO se incrementa, mientras que el volumen de la celda de  $\text{K}_{1.04}\text{Ti}_8\text{O}_{13}$  disminuye. Este comportamiento de igual manera sugiere que los iones de Cobalto están sustituyendo cationes en ambas estructuras cristalinas dando lugar a dichas modificaciones.

Un comportamiento similar se presentó con los valores calculados para los catalizadores, donde se usó precursor de níquel. En estas muestras, el volumen de la celda incrementó con respecto a su valor en el KTO puro (532.47 Å vs 536.63 Å). Este incremento, como en el caso de los catalizadores dopados con Co, sugiere la introducción de especies catiónicas de  $\text{Ni}^{2+}$  en la estructura cristalina, sobre todo en sitios de  $\text{Ti}^{4+}$  [247]; esto, tomando en cuenta que, de acuerdo con el cálculo de la distancia entre los túneles, no hay cambio significativo a bajas concentraciones de Ni, mientras que en mayores proporciones es más probable la presencia de nanopartículas de NiO sobre éstos. En el caso de las muestras con mayores concentraciones, (5 y 7%), donde la fase secundaria  $\text{K}_{1.04}\text{Ti}_8\text{O}_{13}$  se ha formado, también es posible observar que el volumen de la celda disminuye, estando esto asociado con la introducción de cationes de Ni en su estructura cristalina.

Por otro lado, cuando se utilizó precursor de Cu se observaron cambios más significativos en los parámetros de celda comparados con los cambios producidos por los cationes de Co o Ni. Por ejemplo, existió una disminución en el parámetro “*a*” de 15.558 Å a 15.396 Å, comparando la muestra pura con la muestra dopada con el 5% de Cu, además de una disminución en el volumen de la celda 532.47 a 530.38 en ambas muestras. Esta

disminución, de igual manera está reportada en la bibliografía como una consecuencia de la sustitución de iones  $Ti^{4+}$  por iones  $Cu^+$  o  $Cu^{2+}$ , en los octaedros  $TiO_6$  [248]. Sin embargo, tomando en cuenta también la mayor disminución que existe en la distancia entre los túneles al usar este catión, es posible atribuir este comportamiento (sobre todo en el parámetro a) a dicho fenómeno.

Tabla 3.12. Resultados del cálculo de los parámetros de celda de las muestras de KTO dopadas con Co, Ni y Cu.

Muestra	Parámetros de celda								
	$K_2Ti_6O_{13}$					$K_{1.04}Ti_8O_{16}$			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Vol (Å <sup>3</sup> )	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å <sup>3</sup> )
<b>KTO</b>	15.558	3.812	9.106	99.69	532.47	---	---	---	---
<b>0.5 Co/KTO</b>	15.611	3.802	9.120	99.8	533.61	---	---	---	---
<b>1 Co/KTO</b>	15.594	3.817	9.117	99.71	534.94	---	---	---	---
<b>3 Co/KTO</b>	15.598	3.804	9.100	99.82	532.12	10.147	10.147	2.995	308.49
<b>5 Co/KTO</b>	15.559	3.816	9.120	99.45	534.25	10.188	10.188	2.953	306.5
<b>7 Co/KTO</b>	15.607	3.800	9.135	99.77	534.04	10.173	10.173	2.968	307.23
<b>0.5 Ni/KTO</b>	15.594	3.809	9.141	99.88	535.05	---	---	---	---
<b>1 Ni/KTO</b>	15.581	3.812	9.128	99.79	534.30	---	---	---	---
<b>3 Ni/KTO</b>	15.565	3.821	9.151	99.65	536.63	---	---	---	---
<b>5 Ni/KTO</b>	15.609	3.808	9.098	99.54	533.43	10.196	10.196	2.954	307.19
<b>7 Ni/KTO</b>	15.547	3.810	9.145	99.94	535.46	10.143	10.143	2.959	304.5
<b>0.5 Cu/KTO</b>	15.576	3.800	9.115	99.79	531.73	---	---	---	---
<b>1 Cu/KTO</b>	15.513	3.808	9.121	99.66	531.23	---	---	---	---
<b>3 Cu/KTO</b>	15.580	3.918	9.079	99.54	532.77	10.150	10.150	2.972	306.24
<b>5 Cu/KTO</b>	15.396	3.794	9.126	99.69	530.38	10.155	10.155	2.970	306.37
<b>7 Cu/KTO</b>	15.457	3.785	9.127	99.58	527.23	10.138	10.138	2.972	305.56

A pesar de la presencia de especies de Co, Ni o Cu en la estructura cristalina, hay que tomar en cuenta que los cambios presentados en estos resultados son muy pequeños, por lo tanto, existe una mayor posibilidad de que también existan agregados de nanopartículas de CuO, NiO y  $Co_3O_4$  impregnadas en la superficie del KTO dopado. Sin embargo, debido a la

presencia de las fases mayoritarias de titanato altamente cristalinas, no es posible observar los patrones de DRX de éstas.

La figura 3.81 muestra imágenes de SEM representativas de las muestras de KTO dopadas con Co, Ni, y Cu (1, 3 y 7 %) y se comparan con la muestra pura de KTO. Como se observa, en todos los casos, la morfología tipo barra del KTO se conserva aún con el dopaje de los diferentes cationes metálicos. Sin embargo, es evidente que, como resultado del uso de precursores de cobalto, se formaron aglomerados de partículas, comparado con las muestras con Ni y Cu donde no los hay. Además de esta diferencia, no existe cambio significativo en la morfología de las muestras, aun tomando en cuenta que los catalizadores con 7% de dopante presentaron la formación de la fase secundaria  $K_{1.04}Ti_8O_{13}$ . Este comportamiento sugiere que dicha fase también presenta una morfología de tipo barra; por lo tanto, es difícil diferenciar entre ambas fases en las imágenes analizadas. Además, cambios en la longitud de las barras formadas como resultado de la introducción de dopante también son notorios; por ejemplo, las muestras dopadas con Cu presentan longitudes promedio de barra mayores comparadas con las de Co. La tabla 3.13 presenta los valores de área superficial calculados por medio del método BET para los catalizadores. Como se recordará, la muestra pura de KTO sintetizada bajo estas condiciones presenta un área superficial de 13  $m^2/g$ , sufriendo ésta un incremento como resultado de dopaje con Co y Ni, hasta alrededor de 24  $m^2/g$  para la muestra dopada al 1% de Ni. Este incremento en el área superficial está relacionado con la pérdida de cristalinidad de la fase KTO, como resultado del dopaje con estos precursores metálicos, además de la buena dispersión de nanopartículas de óxidos metálicos, que debido a su baja cristalinidad, incrementan el área superficial del material. Un comportamiento diferente fue presentado por las muestras dopadas con Cu (tabla 3.13), en donde se observó que, con un incremento en la concentración de este precursor, los valores de área superficial disminuyen por debajo de los 10  $m^2/g$ . Este comportamiento, de igual manera está relacionado con la cristalinidad de las muestras, ya que como se recordará, en el caso del dopaje con Cu, se observó que la cristalinidad de la fase secundaria ( $K_{1.04}Ti_8O_{13}$ ) fue superior a las obtenidas con los otros dopantes. Además, tomando en cuenta la posible presencia de nanopartículas de CuO, es importante mencionar que las áreas superficiales para este tipo de partículas también se encuentran alrededor de estos valores.

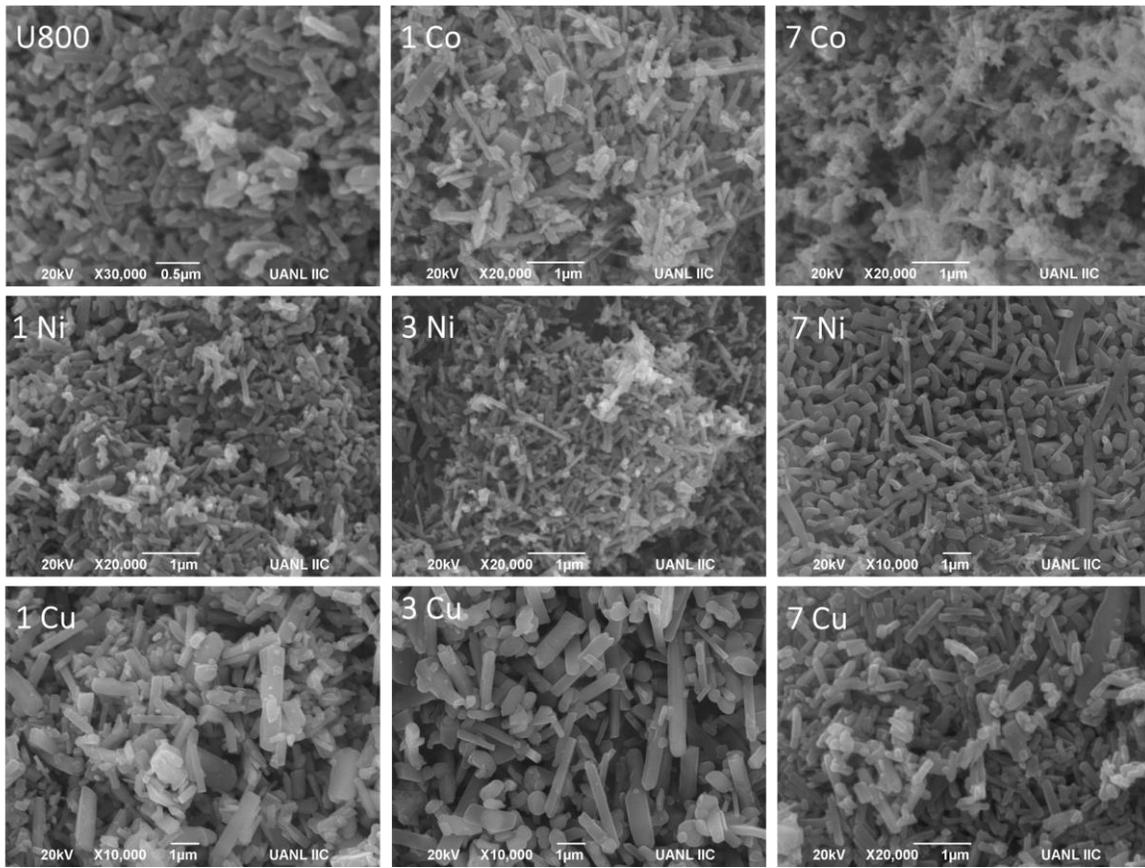


Figura 3.81. Imágenes de SEM de muestras representativas de KTO dopadas con Co, Ni y Cu.

### b) Caracterización óptica del KTO dopado con Cu, Ni y Co

La Figura 3.82 muestra los espectros UV-Vis de las muestras de KTO, tanto puro como dopadas con Co, Ni y Cu. Como se observa en todos los casos, la presencia de los cationes metálicos incrementa considerablemente la absorción del material en la región del espectro visible, comparadas con la muestra pura, cuya absorción en dicha región es casi nula.

Todos los catalizadores analizados presentaron una máxima absorción alrededor de los 291 nm, correspondiente a transiciones de la matriz de KTO que se encuentra en mayor proporción. De esta longitud de onda en adelante, todos presentaron también una caída hacia valores de absorción menores.

Tabla 3.13. Resumen de las propiedades texturales y ópticas de las muestras de KTO dopadas con Co, Ni y Cu.

<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Band gap (eV)</b>
<b>KTO</b>	13	3.5
<b>0.5 Co/KTO</b>	15	3.4
<b>1 Co/KTO</b>	15	3.4
<b>3 Co/KTO</b>	17	3.3
<b>5 Co/KTO</b>	21	3.2
<b>7 Co/KTO</b>	18	3.2
<b>0.5 Ni/KTO</b>	19	3.5
<b>1 Ni/KTO</b>	24	3.5
<b>3 Ni/KTO</b>	19	3.1
<b>5 Ni/KTO</b>	15	2.7
<b>7 Ni/KTO</b>	17	2.6
<b>0.5 Cu/KTO</b>	9	3.4
<b>1 Cu/KTO</b>	5	3.4
<b>3 Cu/KTO</b>	< 5	3.1
<b>5 Cu/KTO</b>	< 5	2.7
<b>7 Cu/KTO</b>	< 5	2.6

En el caso de las muestras dopadas con Co, aparecen 3 bandas principales alrededor de los 416, 596 y 779 nm, siendo la primera y la última de éstas asociadas con transiciones  $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$  y  $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ , respectivamente [224], corroborando la presencia de nanopartículas de  $Co_3O_4$  en la superficie del material. A diferencia de esto, la banda a 596 nm está relacionada con transiciones representativas de especies de  $Co^{2+}$  en coordinación octaédrica o pseudo-octaédrica [249]. La aparición de esta banda sugiere que ocurrió una sustitución de cationes de  $Ti^{4+}$  por  $Co^{2+}$  en los octaedros  $TiO_6$  presentes en el KTO.

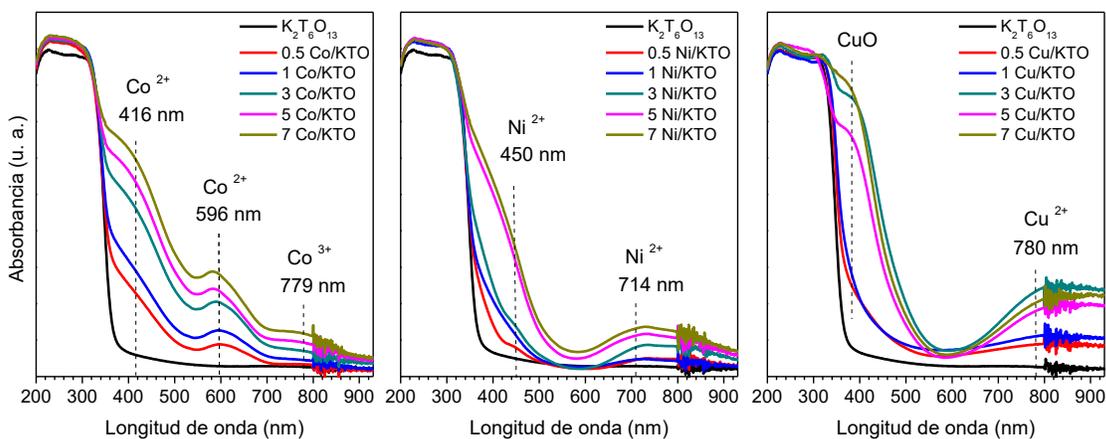


Figura 3.82. Espectros de absorbancia de las muestras de KTO dopadas con Co, Ni y Cu.

Un comportamiento similar ocurrió con las muestras dopadas con Ni (figura 3.82). Después de la caída hacia valores de baja absorción, aparecen dos bandas alrededor de los 450 y 714 nm, las cuales están relacionadas con transiciones de especies  $\text{Ni}^{2+}$  coordinadas octaédricamente [250]. De igual manera que con el dopaje con Co, estas transiciones sugieren la presencia de nanopartículas de NiO en la superficie, como también la sustitución de especies de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$  en la estructura cristalina.

Las muestras dopadas con Cu también presentaron bandas en la región del espectro visible, alrededor de los 400 y 780 nm. De acuerdo con reportes de la bibliografía, la banda cercana a los 400 nm está asociada con la presencia de especies de  $\text{Cu}^{2+}$  presentes en la matriz de CuO; mientras tanto, la banda de los 780 nm con transiciones de  $\text{Cu}^{2+}$  coordinadas octaédricamente con una ligera distorsión, como resultado del efecto Jan-Teller [220]. Esto, como en los casos anteriores, sugiere tanto la presencia de nanopartículas de CuO en la superficie, como la sustitución de especies de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  en la estructura cristalina.

La tabla 3.13 presenta los valores de “band gap” calculados para estas muestras, como resultado de la transformación de Kubelka-Munk. Como se observa, en todos los casos existe una disminución en este parámetro, como resultado de la introducción de los diferentes cationes metálicos en la estructura cristalina. Por lo tanto, es posible asumir que estas muestras, en comparación con las del KTO puro, podrán ser activadas bajo radiación visible. En comparación con las muestras dopadas con Co o Ni, el dopaje con Cu produjo valores

muy pequeños de “bandgap” (2.6 eV para la muestra con el menor), estando esto relacionado con la mayor introducción de cationes de este metal, tanto en los octaedros  $\text{TiO}_6$  como dentro de los túneles, como se observó en los resultados de la caracterización estructural.

### c) Reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$

La figura 3.83 muestra los resultados del efecto de la concentración de dopante (Co, Ni y Cu) en la actividad fotocatalítica para la reducción de  $\text{CO}_2$  de las muestras de KTO iluminadas bajo radiación visible ( $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$ ). Como es posible observar, se obtuvieron diferentes compuestos, tales como formaldehído, metanol, metano e hidrógeno, incrementándose la producción de los mismos como resultado del incremento en la concentración del dopante. Este incremento en la actividad fotocatalítica indica el efecto positivo de la sustitución catiónica y, además, de la buena dispersión de las nanopartículas de los óxidos metálicos depositados.

De acuerdo con la figura 3.83, existe un comportamiento distintivo para cada catalizador, como resultado de la especie metálica presente. Por ejemplo, el dopaje con cobalto provocó una mayor selectividad hacia la producción de formaldehído (90% max., 1Co-KTO), siendo éste el producto principal obtenido por todos los catalizadores dopados con cationes de este metal. También se observó un máximo en la producción de formaldehído, el cual se logra con una concentración de 1% de Co ( $450 \mu\text{molg}^{-1}$ ), asociado con la máxima carga de este catión que es tolerada por la estructura cristalina antes de formar la fase secundaria  $\text{K}_{1.04}\text{Ti}_8\text{O}_{13}$ ; siendo ésta aparentemente la responsable de la disminución de la producción de este compuesto. Además del formaldehído, otro producto obtenido en mayor proporción en estas pruebas fue el metanol. Como se observa en la figura 3.83 a, éste se incrementa proporcionalmente con respecto a la concentración de especies de Co en la muestra, siendo la dopada con un 7% la más eficiente ( $48 \mu\text{molg}^{-1}$ ). En este contexto, el incremento en la producción de metanol se le puede atribuir a la presencia de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la superficie del Co-KTO; las cuales, de acuerdo con algunos reportes de la literatura favorecen la obtención de éste debido a los altos potenciales de reducción que presentan [251]. Además, tomando en cuenta que la producción de metanol está ligada con la capacidad de las muestras para reducir el formaldehído, es posible mencionar que la presencia de las nanopartículas de

$\text{Co}_3\text{O}_4$  hace más eficientes los procesos de transferencia de carga entre ambos catalizadores logrando así una mayor reducción de las especies. Finalmente, otro producto de reducción obtenido en esta familia de catalizadores fue el metano. Como se observa, la producción de este compuesto se encuentra en concentraciones por debajo de los  $10 \mu\text{molg}^{-1}$ , lo cual se atribuye principalmente a los altos requerimientos termodinámicos necesarios para su obtención.

El incremento en la concentración de iones de Co en el KTO también trajo como resultado un aumento en la producción de hidrógeno, generado por la reducción del agua presente en el medio de reacción. Como se observa en este caso, la mayor producción de hidrógeno se obtuvo con una concentración del 3% de dopante ( $18 \mu\text{molg}^{-1}$ ), siendo esto indicativo de que una concentración adecuada de la fase secundaria, permitiendo una mayor eficiencia en la producción de hidrógeno, asociado con la formación de una hetero-estructura entre esta, el KTO y el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sin embargo, altas concentraciones de  $\text{K}_{1.04}\text{Ti}_8\text{O}_{13}$  reducen su producción, ya que la fase más reactiva para el rompimiento del agua es aparentemente el KTO.

En cuanto a las muestras dopadas con cationes de Ni (Figura 3.83b) el comportamiento es diferente con respecto a las dopadas con Co, debido a que el producto mayoritario en estas reacciones es el hidrógeno. Este comportamiento sugiere que el proceso predominante sobre estos catalizadores es el rompimiento de la molécula del agua. Como se observa, comparado con la muestra pura de KTO, la presencia de nanopartículas de NiO en la superficie del KTO incrementa considerablemente la producción de este gas ( $\text{H}_2$ ) bajo el uso de radiación visible, llegando su producción máxima con una concentración de 1% de NiO ( $210 \mu\text{molg}^{-1}$ ) para después disminuir directamente con el incremento en de la concentración de nanopartículas. Esta máxima producción está relacionada con los mayores valores de área superficial que presenta esta muestra, con respecto al resto ( $24$  vs  $<10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), propiciando que una mayor cantidad de sitios reactivos estén disponibles para llevar a cabo los procesos de adsorción y reacción.

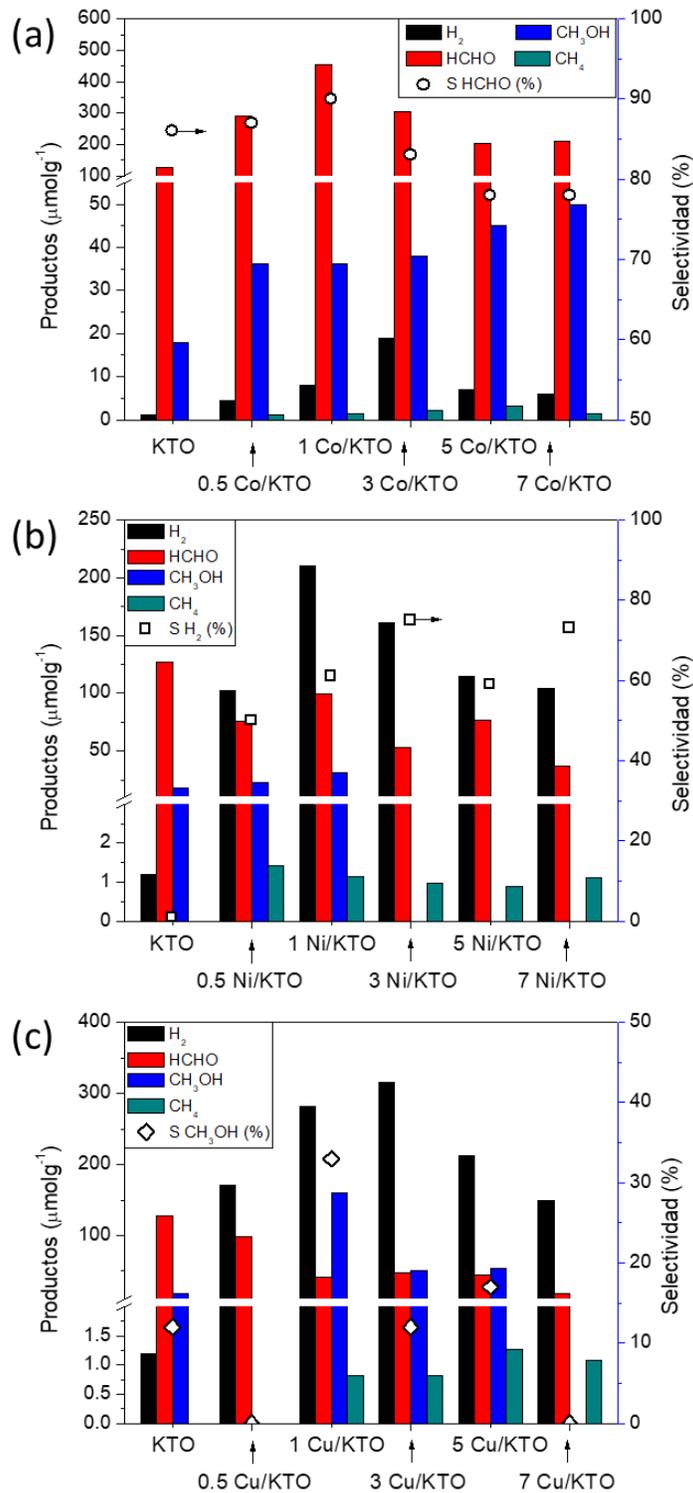


Figura 3.83. Efecto de la concentración de los diferentes dopantes en la actividad fotocatalítica para la reducción de CO<sub>2</sub> bajo radiación visible. (a) Co-KTO, (b) Ni-KTO, (c) Cu-KTO.

Además del hidrógeno, como en el caso del uso de cationes de Co, otros productos obtenidos en esta reacción fueron formaldehído, metanol y metano. Sin embargo, en el caso del formaldehído, la presencia de partículas de especies de níquel, tanto en la estructura cristalina como en óxidos no favoreció un incremento en su producción, relacionado con la competencia que existe por los electrones ( $e^-$ ) y protones ( $H^+$ ) entre éste con el hidrógeno, siendo ambos los productos más fáciles termodinámicamente de obtener en este sistema.

Caso contrario a la producción de formaldehído, la de metanol tuvo un ligero incremento, de acuerdo con el aumento de la concentración de especies de níquel. Como en el caso del hidrógeno, la muestra que presentó la máxima producción fue la dopada con 1% de estas especies ( $30 \mu\text{molg}^{-1}$ ), siendo estas producciones atribuidas de nueva cuenta con la mayor área superficial que este material presenta. Finalmente, en el caso de la evolución de metano, a pesar de verse incrementada con la presencia de especies de níquel con respecto al KTO puro, no existe diferencia significativa entre su producción, con respecto al incremento en la concentración de dopante, obteniendo en todos los casos producciones menores que los  $2 \mu\text{molg}^{-1}$ .

Finalmente, como resultado del dopaje con Cu (figura 3.83 c) de igual manera que como en el caso del uso de Ni, el proceso predominante fue el de evolución de hidrógeno, como resultado de la reducción del agua presente en el sistema. Sin embargo, comparado con el resto de las muestras, la adición de especies de Cu promovió un incremento en la producción de metanol, así como de su selectividad (35%), parámetro señalado también en la figura.

Como se mencionó anteriormente, existió un incremento en la producción de  $H_2$  en los materiales dopados con Cu, siendo éste el producto principal de la reacción, teniendo una producción máxima cuando se dopó con una concentración de 3% ( $320 \mu\text{molg}^{-1}$ ). Esta máxima producción, al igual que en el caso de las muestras dopadas con Co, está relacionada con la formación de una hetero-estructura entre el Cu-KTO, la fase secundaria ( $K_{1.04}Ti_8O_{13}$ ) y el óxido de cobre presente. Sin embargo, una mayor concentración de Cu-KTO se requiere para que exista una buena eficiencia, ya que aparentemente la fase secundaria es menos reactiva y, por tal motivo, con un incremento de su concentración en la matriz de la muestra se reduce la cantidad de hidrógeno producido.

Caso contrario ocurrió con el metanol; el que, como se observa, su máxima producción se obtuvo con una concentración de 1% de cationes de Cu ( $150 \mu\text{molg}^{-1}$ ). Esta concentración es la máxima permitida de cationes de Cu para su incorporación en la estructura cristalina del KTO, antes de la formación de la fase secundaria. Por lo que, de igual manera, se atribuye que la máxima producción de metanol se debe al dopaje de KTO con especies de Cu. Con un incremento en la concentración de estas especies, la producción de metanol disminuye; sin embargo, sigue siendo mayor si se compara con el resto de las muestras. Por lo tanto, se puede atribuir la mayor producción de metanol en estos catalizadores a la presencia de CuO, tal como se ha reportado en otros estudios, donde también presenta buena actividad fotocatalítica para la formación de este compuesto. La producción de metano se ve incrementada también con el aumento de la concentración de especies de cobre, por lo tanto, de igual manera se puede atribuir su producción a la presencia del óxido de este metal.

La figura 3.84 muestra una comparación entre los catalizadores más eficientes de cada sistema (1%), donde se observa claramente la tendencia hacia la producción de cada uno de los diferentes gases, como resultado de la especie dopante, tanto en la estructura cristalina como en forma de nanopartículas de óxidos metálicos. De este gráfico es posible destacar de nueva cuenta la mayor selectividad hacia la producción de formaldehído en las muestras de Co, y mayor producción de hidrógeno para las muestras dopadas con Ni y Cu, además del incremento en la concentración de metanol producido como resultado del dopaje con Cu. Como es evidente, la mayor evolución de productos de manera global viene dada por las muestras dopadas con iones de Co, estando este comportamiento relacionado principalmente con los potenciales termodinámicos muy negativos que tienen las especies de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La unión de estas especies con el KTO promueve una mayor eficiencia en la transferencia electrónica (Figura 3.85), mayor absorción de la radiación y favoreciendo una menor recombinación de las cargas foto-generadas, reduciendo así las limitaciones termodinámicas para llevar a cabo estos procesos reductivos.

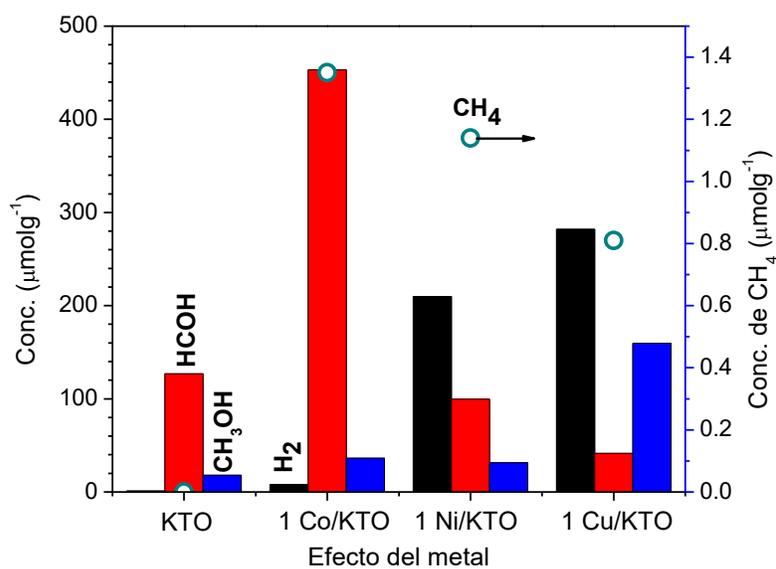


Figura 3.84. Efecto del dopante (1%) empleado durante la síntesis de KTO en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>.

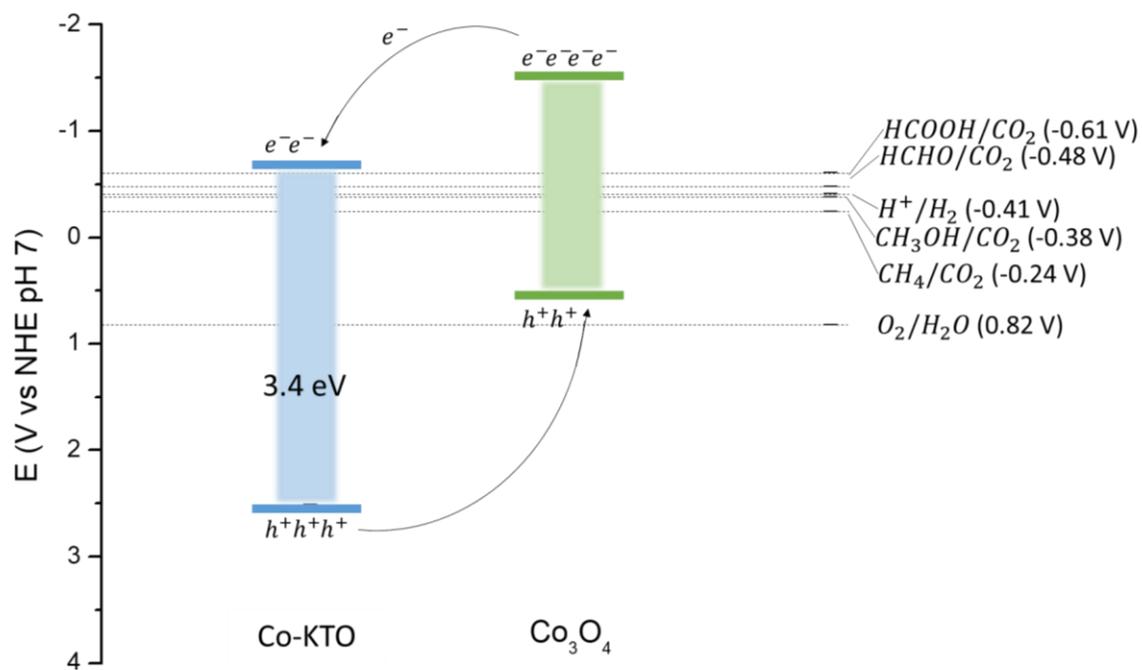


Figura 3.85. Mecanismo de transferencia de carga propuesto para las muestras dopadas con Co (antes de la formación de la fase secundaria).

### **3.4. Titanatos con estructura laminar: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$**

Una variante de los materiales tipo túneles rectangulares es la estructura laminar. Estructuralmente, la diferencia más importante de ésta con respecto al tipo túnel es que sus octaedros  $\text{TiO}_6$  se encuentran formando capas en zig-zag, gracias a sus bordes compartidos, mientras que en los de tipo túnel, sus octaedros  $\text{TiO}_6$  comparten bordes y esquinas formando de igual manera láminas, pero cerradas entre ellas, lo que le da la forma de túnel.

En esta sección se discutirán los resultados de la caracterización físico-química del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , un material con estructura laminar que se sintetizó por el método cerámico tradicional y se impregnó con diversos co-catalizadores para determinar su efecto en las propiedades superficiales del titanato, para así incrementar su eficiencia en los procesos de producción de hidrógeno por medio del foto-reformado de etanol en fase gaseosa (reportado por primera vez) y en la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  en un reactor tipo de flujo continuo.

#### **3.4.1. Depósito de óxidos metálicos sobre $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (CuO, NiO y Pt) para producción de hidrógeno**

##### **a) Caracterización estructural, morfológica, textural y óptica**

La Figura 3.86 muestra los patrones de difracción de rayos X del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , tanto puro como cubierto con diferentes óxidos metálicos. En el caso del CuO y NiO, el depósito se realizó por medio de impregnación en vía húmeda, esto buscando obtener partículas de ambos en la superficie del titanato, como en las secciones anteriores. Caso contrario ocurrió con el Pt, donde se requería depositarlo en forma metálica debido a sus propiedades fotocatalíticas al ser empleado de esta manera. Por tal motivo, su depósito se realizó por medio de una reacción fotocatalítica, buscando reducirlo en el medio gracias a las propiedades que presenta el material base (NT3). Como se observa en la figura (3.86), los patrones del NT3 sintetizado corresponden a la ficha 031-1329 del JCPDS teniendo una celda monoclinica, como en el caso del NTO. También puede observarse que el depósito de CuO sobre la superficie del  $\text{NT}_3$  aparentemente no provocó cambios en la estructura cristalina del material, manteniéndose tanto las reflexiones como las intensidades de los picos. Sin embargo, la impregnación de níquel propició una disminución en la intensidad de la reflexión

principal del NT3. Este comportamiento podría estar relacionado con la presencia de nanopartículas de NiO en la superficie del catalizador. Debido a las bajas concentraciones de metales impregnados en la superficie (1%), no se detectaron reflexiones correspondientes a ninguna fase extra (Cu, Ni u óxidos de los mismos), esto indica la buena dispersión de los óxidos en la superficie. En comparación con las muestras impregnadas con CuO o NiO, la muestra depositada con Pt presentó reflexiones correspondientes a la fase  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , que pertenece a un titanato protonado, producto del intercambio iónico en solución acuosa de  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ , principalmente bajo la presencia de oxígeno, el cual pudo haberse producido durante la reacción de foto-reducción del platino. Además, es posible observar picos en menor intensidad de  $\text{NaTi}_8\text{O}_{13}$ , una fase no estequiométrica obtenida como resultado de la posible reducción de cationes de  $\text{Ti}^{4+}$  hacia  $\text{Ti}^{3+}$ , como resultado de la reacción de foto-deposición de Pt.

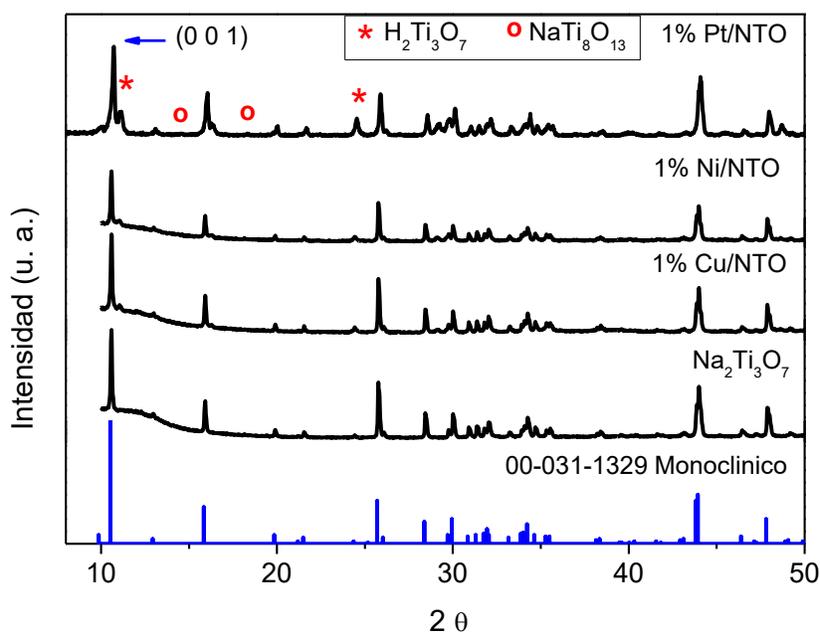


Figura 3.86. Patrones de difracción de rayos X del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  puro y depositado con 1% de Cu, Ni y Pt.

Este comportamiento del NT3 en solución acuosa habla principalmente de una inestabilidad durante el proceso fotocatalítico, que podría ser responsable de un incremento o una reducción en la eficiencia en la producción de hidrógeno. Además, el cambio de fase en este material sugiere que las impregnaciones de los metales a realizarse no deben hacerse en un medio acuoso, si lo que se quiere es conservar la estructura original.

En la Figura 3.87 se muestran las imágenes de SEM del NT3 puro e impregnado con 1% de CuO, NiO y Pt. Como se observa, este material presenta una morfología de barras (1D), como era de esperarse, debido a que también pertenece a la familia de los titanatos con fórmula general  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  con  $A = Na$  y  $n = 3$ , siendo esta morfología característica de los mismos. Es evidente que el depósito metálico sobre este material no alteró su morfología, incluso en la muestra foto-depositada sólo con Pt, que sufrió cambios estructurales. Sin embargo, es posible observar la presencia de partículas de menor tamaño depositadas sobre las barras, las cuales no están presentes en la muestra pura. Por tal motivo, es posible asociar estas partículas con los óxidos metálicos impregnados en la superficie del catalizador. La presencia de éstas no es muy homogénea, lo cual se debe a las bajas concentraciones empleadas (1% en peso).

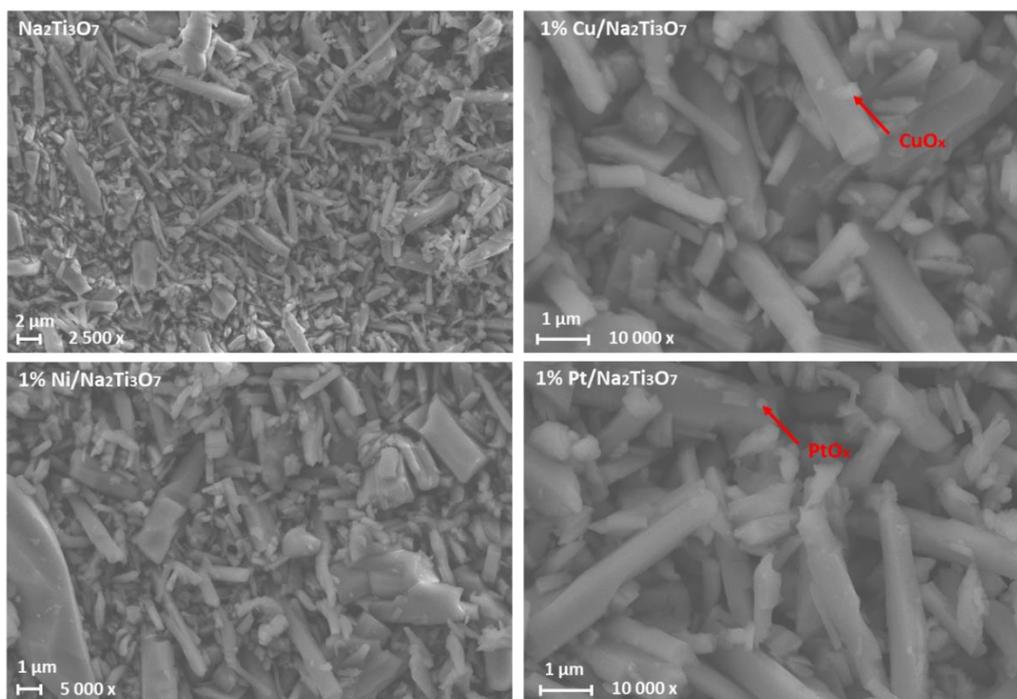


Figura 3.87. Imágenes de SEM del  $Na_2Ti_3O_7$  puro y depositado con 1% de Cu, Ni y Pt.

El área superficial de los catalizadores también fue analizada por medio de análisis BET. Sin embargo, debido a que la síntesis del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  fue realizada por el método cerámico tradicional a altas temperaturas ( $900^\circ\text{C}$ ), su área se encuentra por debajo de los  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ; además, el depósito metálico no favoreció el incremento de este parámetro, debido a los muy bajos porcentajes de precursor metálico usados en el depósito. Estos resultados se resumen en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Áreas superficiales y bandgap del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Material	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Bandgap (eV)
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	2	3.4
1%CuO/ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	2	
1%NiO/ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	3	
1%Pt/ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	4	

La Figura 3.88 muestra los espectros de reflectancia difusa del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  puro y depositado con los diferentes metales. Como se observa, valores más pequeños de este parámetro se reportan en la región del ultravioleta, hasta alrededor de los 340 nm, donde ocurre un cambio brusco de pendiente hacia valores más altos de reflectancia después de los 400 nm. Este análisis indica que las muestras en su mayoría presentan mayor absorción en la región del UV, por lo cual se usará una lámpara con este tipo de emisión para activarlo. Sin embargo, el depósito de CuO y NiO incrementa la capacidad de absorción de los materiales de la radiación visible, lo cual podría hacerlos buenos candidatos para su trabajo bajo este tipo de iluminación. Los espectros obtenidos se utilizaron para calcular el “bandgap” de las diferentes muestras, cuyos resultados se presentan en la Tabla 3.14. Como es evidente, este valor no presenta un cambio significativo, principalmente debido a que el óxido metálico impregnado se encuentra en la superficie del NT3 en muy bajas proporciones.

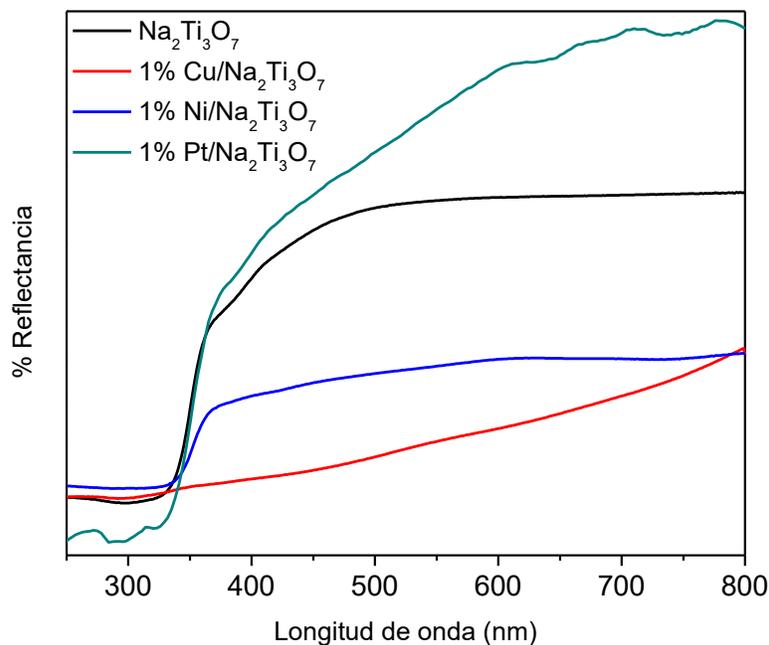


Figura 3.88. Espectros de reflectancia difusa del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  depositado con diferentes metales.

### b) Producción fotocatalítica de hidrógeno por el proceso de foto-reformado de etanol

La Figura 3.89 muestra la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno por medio de la reacción de reformado de etanol en fase gaseosa empleando  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  como fotocatalizador. Para estos experimentos, una corriente de argón saturada con una mezcla de etanol-agua 50/50 v:v se introdujo a una velocidad de 15 mL/min en una celda de acero inoxidable cubierta con una ventana de cuarzo por medio de la cual fue incidida la radiación de una lámpara UV.

La producción de hidrógeno para el titanio puro es muy baja en estas condiciones ( $13 \mu\text{molg}^{-1}$ ); sin embargo, ésta incrementa considerablemente cuando NiO y Pt se depositan en la superficie ( $27$  y  $233 \mu\text{molg}^{-1}$ ).

La impregnación de CuO sobre este material no resulta favorable en la producción fotocatalítica de hidrógeno, disminuyendo su rendimiento si se compara con la muestra pura. Un comportamiento similar se presentó en la Figura 3.25, donde el  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  evaluado

en este mismo proceso (foto-reformado) presentó la menor actividad fotocatalítica, comparado con el resto de los metales. Este comportamiento podría estar relacionado con la formación de una heteroestructura de tipo I, en la que, todas las cargas se acumulan en el CuO, material que no tiene el potencial de banda de valencia lo suficientemente positivo para oxidar más eficientemente el etanol, en comparación de los óxidos de Ni o Pt que pudieran formarse.

En comparación con el CuO, la impregnación de NiO sobre NT<sub>3</sub> sí propició un incremento en la producción de hidrógeno dos veces, comparado con el titanato puro; este comportamiento sugiere una mejora en la transferencia de carga entre los dos materiales, evitando la recombinación rápida de éstas durante la reacción, además de cumplir los requerimientos termodinámicos para degradar el etanol y, a la par, producir hidrógeno. En comparación con el uso de NiO y CuO como co-catalizadores, el depósito de Pt en la superficie incrementó drásticamente la producción de hidrógeno, obteniendo un rendimiento 18 y 9 veces mayor, comparado con el titanato puro y depositado con NiO. Este incremento era de esperarse, ya que el Pt es uno de los metales más eficientes debido a que funciona como aceptor de electrones; los cuales, al acumularse en el Pt se encuentran más disponibles para llevar a cabo el proceso reductivo, evitando así su rápida recombinación. Otro factor de relevancia en esta muestra es que, en comparación con el resto, el depósito de Pt en fase acuosa provocó el intercambio iónico parcial de Na<sup>+</sup> por H<sup>+</sup>, formando la fase H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Esta fase, de acuerdo con reportes de la literatura es más eficiente para procesos oxidativos, comparada con el Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, promoviendo de esta manera una mayor descomposición del etanol, aprovechando eficientemente los huecos (h<sup>+</sup>) generados, mientras que los electrones (e<sup>-</sup>) acumulados en el Pt se aprovechan para la producción de H<sub>2</sub>, evitándose así la recombinación de las cargas.

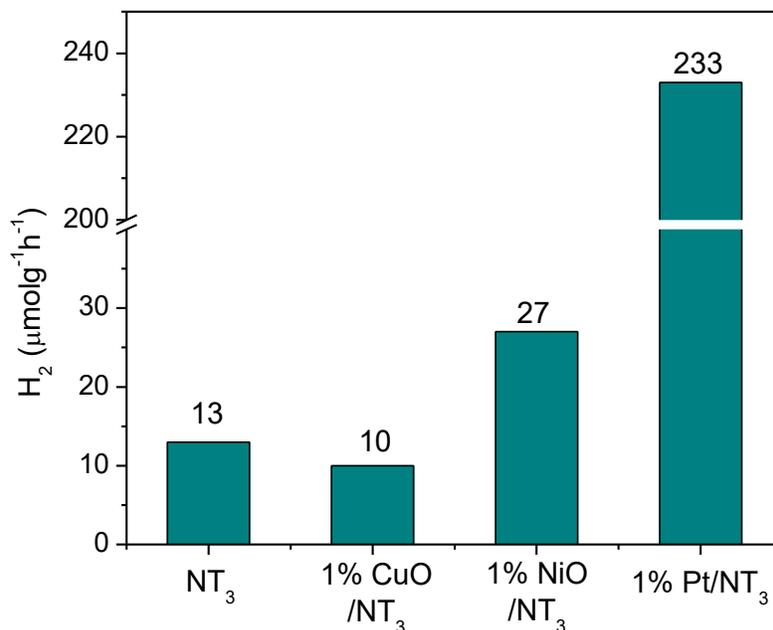


Figura 3.89. Efecto del metal en la actividad fotocatalítica para reformado de etanol.

### 3.4.2. Depósitos bi-metálicos sobre Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Ni-Pt): efecto del orden de depósito en la producción de hidrógeno.

Una vez que se determinó que el uso de NiO y Pt como co-catalizadores en la reacción de foto-reformado produce materiales más eficientes en la producción de hidrógeno, se decidió evaluar ambos metales depositados al mismo tiempo sobre el NT3. Para esto, se estudiará el efecto del orden del depósito de éstos, tomando en cuenta que de acuerdo con los resultados DRX, el depósito de Pt genera la formación de una fase protonada, mientras que el depósito de NiO no promueve cambios en la estructura del material.

#### a) Caracterización estructural, morfológica, textural y óptica

Los patrones de difracción de rayos X del Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> depositado con NiO y Pt en diferente orden se presentan en la Figura 3.90. Como se observa, debido a la presencia de Pt, que fue depositado en un medio acuoso, las muestras presentan las reflexiones características de la

fase protonada ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), siendo esto representativo de una deficiencia o pérdida de Na en solución, durante la reacción de foto-depósito.

Además de las reflexiones pertenecientes a la fase protonada del titanato, ambos difractogramas presentan picos extras de la fase  $\text{NaTi}_8\text{O}_{13}$ , la cual pertenece a una familia de titanatos con una mezcla de valencias  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  del titanio [252]. De acuerdo con algunos estudios, ambas fases son productos intermediarios de la transformación del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  bajo condiciones extremas de presión y temperatura [253]; además, también se hace evidente el efecto de la humedad y/o los tratamientos de lavado y reacción en el medio acuoso durante el depósito de Pt en la formación de la fase protonada  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ , a partir del intercambio iónico de  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ , como se mencionó previamente y ha sido reportado en la literatura [197,254].

Además de la aparente protonación de la fase, la formación del  $\text{NaTi}_8\text{O}_{13}$  puede ser responsable de la generación de vacancias de oxígeno en el catalizador [255], debido a la mezcla de valencias del titanio ( $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ), las que podrían ser benéficas en la reacción de hidrógeno, así como ya se mostró previamente con la fase protonada.

Como es evidente de los patrones de difracción, el depósito de Pt antes del NiO (NTO/Pt/Ni) acelera la transformación del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a las fases intermediarias, comparado con el orden inverso de depósito (NTO/Ni/Pt). Esto se confirma con la presencia de más reflexiones de ambas especies en la primera muestra, con respecto a la segunda. Este comportamiento es de esperarse, debido a que, como se mencionó previamente, el foto-depósito de Pt genera la formación de la fase protonada, mientras que el depósito de NiO no. Además, la presencia de especies de NiO en la superficie del NT3 podría reducir la velocidad de intercambio iónico durante el depósito de Pt, debido a que ya no se encuentra el titanato puro en el medio de reacción.

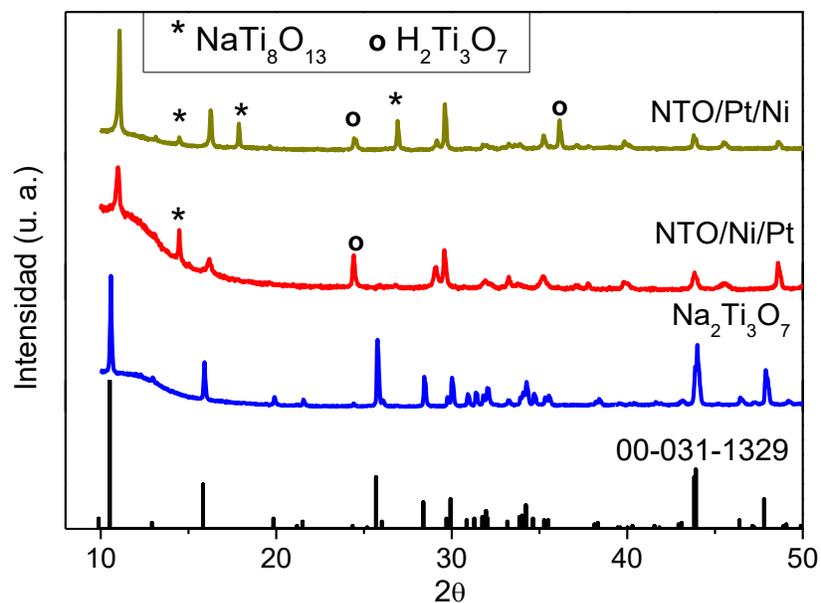


Figura 3.90. Patrones de difracción de rayos X de las muestras bi-metálicas de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

Buscando obtener mayor información de las especies químicas presentes en los catalizadores bi-metálicos, se realizaron análisis de XPS a estas muestras. La Figura 3.91 a muestra los espectros generales de la muestra NTO/Ni/Pt, presentando diferentes picos representativos de especies de Na 1s, Ti 2p, O 1s, Ni 2p y Pt 4f, confirmando la presencia de estos elementos en el catalizador. Además, la muestra presenta algunos picos extra los cuales pertenecen a especies de Cl 2p (alrededor de los 200 eV), que están relacionadas con la presencia de Cl residual, producto de la reacción incompleta en el foto-depósito de Pt o intermediarios de reacción que no pudieron ser removidos durante los lavados.

La Figura 3.92 muestra las de-convoluciones hechas a los diferentes espectros de las zonas mencionadas anteriormente en la muestra NTO/Ni/Pt. Como se observa, el espectro de Ti 2p fue resuelto en dos picos representativos de Ti  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  a 450 y 465.7 eV, respectivamente. Estos picos corresponden a especies de  $\text{Ti}^{4+}$ , de acuerdo con la bibliografía [256]. Además, también se observa una reflexión extra que es característica de especies  $\text{Ti}^{3+}$  [257]. La presencia de ambos picos corrobora la mezcla de valencias de titanio ( $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ), debida a la formación de la fase intermedio  $\text{NaTi}_8\text{O}_{13}$ , bajo las condiciones de depósito de ambos metales.

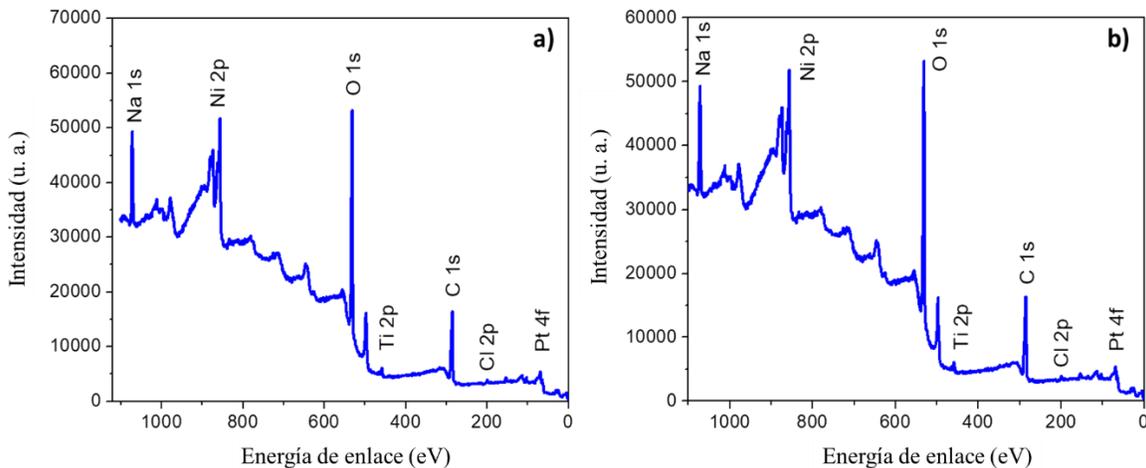


Figura 3.91. Espectros generales XPS obtenidos de las muestras bi-metálicas. (a) NTO/Ni/Pt. (b) NTO/Pt/Ni.

Del espectro del Na 1s se observó un pico de gran intensidad localizado a 1071.95 eV. Este pico hace evidente la presencia de especies de  $\text{Na}^{1+}$  en la muestra [258]. En el espectro del O 1s se resolvieron dos picos: el primero de mayor intensidad apareció alrededor de los 530 eV, y es representativo de especies de  $\text{O}^{2-}$  [259], la presencia de este pico se atribuye a la formación de enlaces O – M, donde M es representado por Na, Ti, Ni o Pt, los dos primeros por la formación del titanato, y los últimos por la formación de los posibles óxidos depositados en la superficie. El segundo pico, de menor intensidad se localizó alrededor de los 534 eV, atribuido al agua adsorbida por el catalizador. La presencia de agua adsorbida en esta muestra es de esperarse debido a que el Pt se depositó en la capa externa y no se realizaron tratamientos térmicos posteriores.

En cuanto al espectro del Ni 2p, éste se resolvió en varios picos representativos de  $\text{Ni}2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ , localizados alrededor de los 855.5 y 873 eV respectivamente, además de sus respectivos satélites localizados a los 860.5 y 880 eV. Todas estas señales están asociadas con especies de  $\text{Ni}^{2+}$  [260], corroborando la presencia de NiO depositado en superficie debido al tratamiento térmico posterior realizado después del depósito de Ni (400 °C antes del foto-depósito de Pt). Finalmente, el espectro del Pt 4f fue de-convolucionado en 4 picos, estando el más intenso localizado a los 76.1 eV y asociado con especies de  $\text{Pt}^{4+}$  ( $\text{Pt} 4f_{7/2}$ ), se encontró un segundo pico resuelto a los 79.8 eV, el cual también está asociado con especies de  $\text{Pt}^{4+}$

(Pt 4f<sub>5/2</sub>). Los otros dos picos observados con menor intensidad aparecen a los 74.1 y 77.2 eV, y pertenecen a especies de Pt<sup>2+</sup> (Pt 4f<sub>7/2</sub> y Pt 4f<sub>5/2</sub>) [261]. La presencia de picos de mayor intensidad correspondientes a especies de Pt<sup>4+</sup> puede ser un indicador de una reacción incompleta de reducción del precursor (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>), lo cual justifica la presencia de picos de Cl 2p en el espectro XPS general; además del posible depósito de partículas en forma de PtO<sub>2</sub> o Pt(OH)<sub>4</sub> en la superficie.

En cuando a la muestra NTO/Pt/Ni (Foto-depósito de Pt antes que la impregnación con NiO), su espectro general también puede observarse en la Figura 3.91 b. Al igual que en la muestra NTO/Ni/Pt en este espectro también aparecen los picos representativos de los diferentes elementos esperados. Además, la presencia del pico de Cl 2p de igual manera sugiere la difícil eliminación de cloruros durante los lavados realizados a la muestra.

Las diferentes zonas de-convolucionadas de este espectro aparecen en la Figura 7.93. Como en este caso, el Ni fue depositado al final, las intensidades de éste con respecto al Pt son relativamente más altas en comparación con la muestra anterior. Los picos de Na 1s, O 1s y Ti 2p se encontraron en energías muy similares que en la muestra anterior, confirmando la presencia de estados de oxidación similares en esta muestra. En el caso del espectro del Ti 2p, también apareció el pico representativo de las especies de Ti<sup>3+</sup>, lo cual confirma de nueva cuenta la aparición de la fase NaTi<sub>8</sub>O<sub>13</sub> en este catalizador. Comparado con la muestra NTO/Ni/Pt, el espectro del O 1s no presentó el pico a 534 eV asociado con agua adsorbida; esto debido principalmente al tratamiento térmico posterior al depósito de Ni (400 °C) el cual eliminó toda el agua atrapada en el material.

El espectro de Ni 2p fue de-convolucionado en las señales de Ni 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub> localizadas a los 855.39 y 873.02 eV, además de sus respectivos satélites a los 861.11 y 879.36 eV. La presencia de estos picos está asociada, de nueva cuenta, con la presencia de especies Ni<sup>2+</sup> en la superficie. Con esta información es posible concluir que el orden en el depósito de Ni no afecta el estado de oxidación de las especies depositadas; esto debido al tratamiento térmico dado posterior a su depósito. Además, de acuerdo con el estado de oxidación observado, es posible asumir la presencia de partículas de NiO o Ni(OH)<sub>2</sub> [260] presentes en el NT<sub>3</sub>.

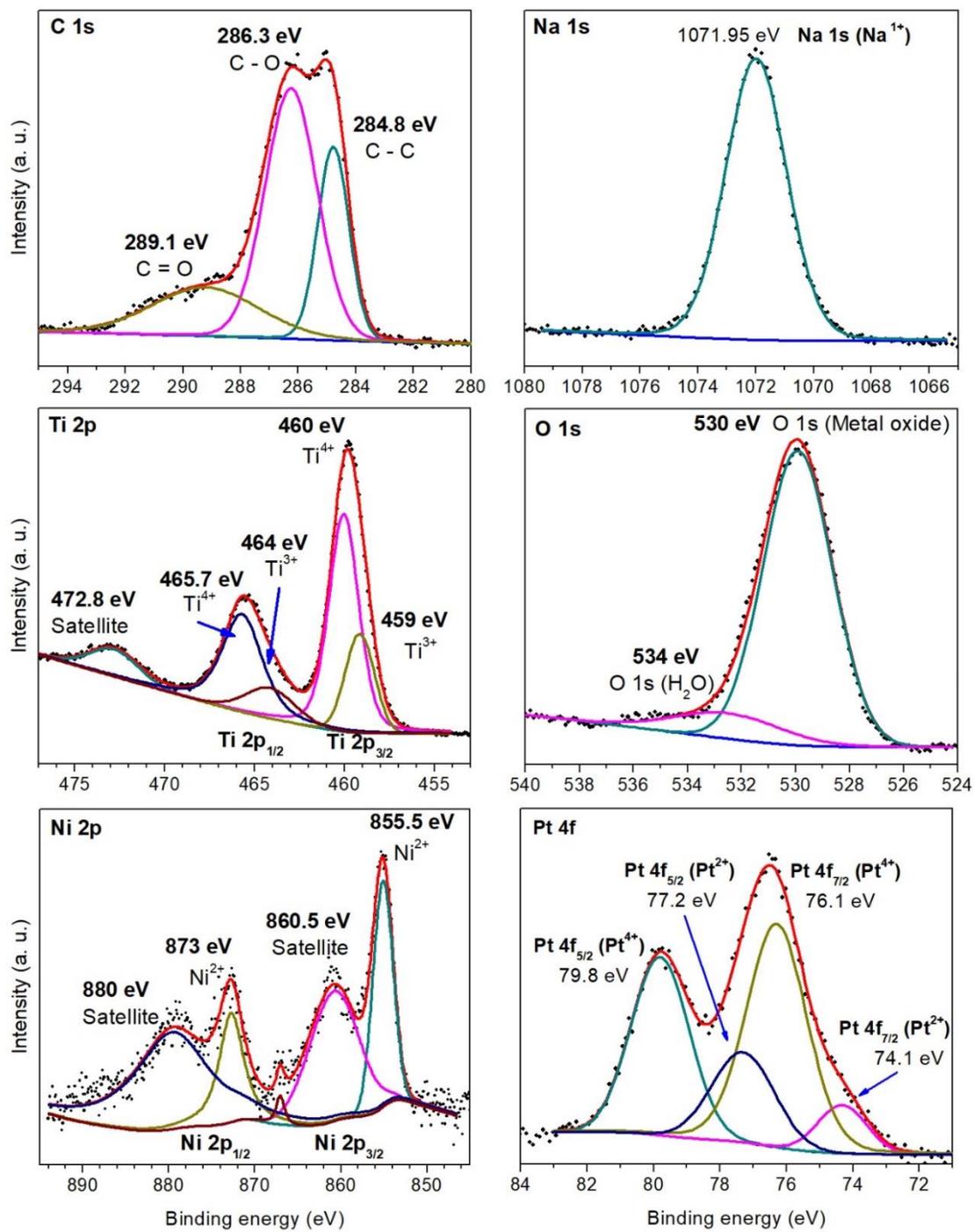


Figura 3.92. De-convoluciones de los espectros XPS de la muestra NTO/Ni/Pt.

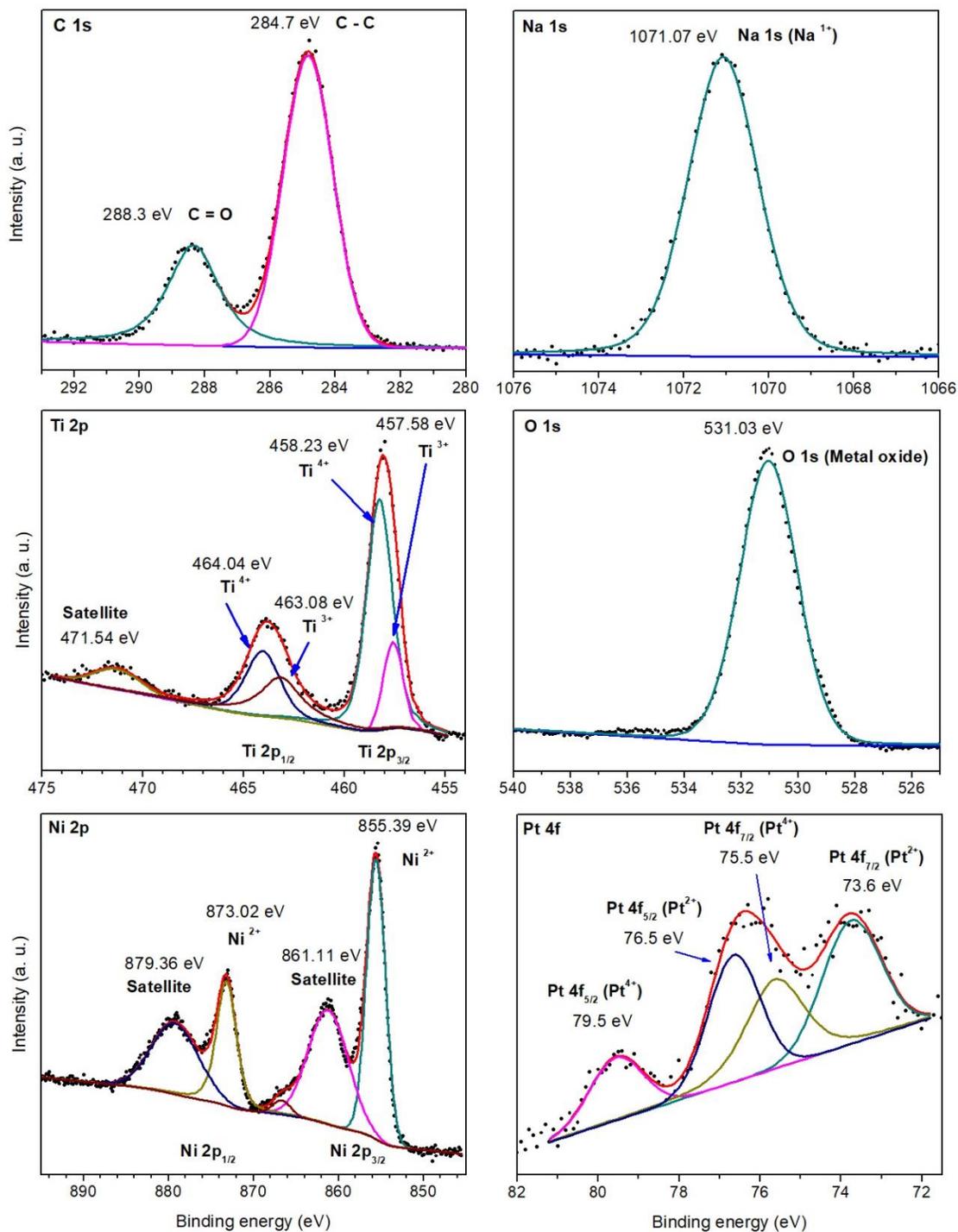


Figura 3.93. De-convoluciones de los espectros XPS de la muestra NTO/Pt/Ni.

Por otro lado, el espectro del Pt 4f presentó picos a 73.6 y 76.5 eV, característicos al Pt 4f<sub>5/2</sub> y 4f<sub>7/2</sub>, respectivamente y atribuidos a especies de Pt<sup>2+</sup>. Además, otros dos picos se observaron a 75.5 y 79.5 eV, asociados con especies de Pt<sup>4+</sup>. Esta mayor diferencia en los estados de oxidación sugiere el depósito de fases diversas, tales como PtO<sub>2</sub>, Pt(OH)<sub>4</sub>, PtO o Pt(OH)<sub>2</sub>, entre otras.

La presencia de especies de Pt<sup>2+</sup> y Pt<sup>4+</sup> en ambas muestras sugiere un bajo rendimiento de ambos catalizadores (NTO puro y depositado con NiO), en la foto-reducción de Pt bajo las condiciones evaluadas, ya que, como se mencionó en un inicio, se esperaba depositar partículas de Pt metálico en la superficie de ambos catalizadores. Además de la baja eficiencia de los catalizadores, es importante tomar en cuenta que el depósito de NiO involucra un tratamiento térmico posterior, lo que también puede estar afectando en la formación de especies oxidadas de Pt, al menos en la muestra donde el Pt se depositó antes del NiO.

Del análisis cuantitativo de estas muestras se calcularon algunas relaciones, las que aparecen en la Tabla 3.15. Haciendo una comparación entre la relación de Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> en ambos catalizadores, el valor ligeramente más alto en la muestra NTO/Pt/Ni sugiere la presencia de un mayor número de vacancias de oxígeno presentes en dicho catalizador, comparado con el NTO/Ni/Pt; esto, como resultado de la formación de la fase intermediaria NaTi<sub>8</sub>O<sub>13</sub>, concordando estos resultados con los previamente observados en los patrones de difracción de rayos X. De la relación de Ti<sup>4+</sup>/Na, se observa que la muestra NTO/Ni/Pt presenta un valor más alto, con respecto a la muestra NTO/Ni/Pt; esta diferencia entre ambas relaciones sugiere que el catalizador NTO/Ni/Pt presenta una mayor pérdida de sodio, como resultado de ambos procesos; lo cual, de igual manera se corrobora con la formación de la fase protonada H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Finalmente, el valor más alto de la relación Pt<sup>2+</sup>/Pt<sup>4+</sup> en la muestra NTO/Pt/Ni sugiere que ésta presentó una mayor reducción del precursor de platino, comparado con la NTO/Ni/Pt. A pesar de esto, es importante recalcar de nueva cuenta que ninguno de los dos materiales fue lo suficientemente eficiente para lograr la reducción completa del Pt para obtener partículas metálicas en estas condiciones; por lo tanto, sólo se logró el depósito de partículas de PtO y PtO<sub>2</sub>.

Tabla 3.15. Análisis semi-cuantitativo realizado de los datos de XPS.

<b>Muestra</b>	<b>Ti<sup>4+</sup>/Na</b>	<b>Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup></b>	<b>Pt<sup>+2</sup>/Pt<sup>4+</sup></b>
<b>NTO/Ni/Pt</b>	0.78	0.36	0.32
<b>NTO/Pt/Ni</b>	0.28	0.46	1.45

Otra diferencia considerable entre ambos materiales puede observarse en sus espectros de C 1s. Como resultado del depósito de Pt después de Ni (NTO/Ni/Pt), un pico extra aparece en el espectro a los 286.3 eV; éste sugiere la presencia de carbonatos en la superficie del catalizador, como resultado del uso de isopropanol como agente de sacrificio, para hacer más eficiente la reducción del Pt, los cuales aparentemente tampoco fueron removidos por medio de los lavados. Este pico no aparece en la muestra donde se depositó Ni después del Pt (NTO/Pt/Ni). Este comportamiento era de esperarse, debido al tratamiento térmico posterior al depósito de Ni, donde si fue posible su eliminación.

La Figura 3.94 muestra las imágenes de SEM de los catalizadores bi-metálicas de NT3. Como se observa, la morfología de barras (whiskers) se conserva en ambos casos, a pesar de la formación de las fases intermediarias, lo que sugiere que dichas fases conservan esta morfología. También se presentan los análisis EDS de ambas muestras; en este caso, se confirmó de nueva cuenta la presencia de estos metales (Ni y Pt) depositados en la superficie del NT3.

El área superficial de estas muestras como resultado del proceso de BET también fue calculado, resumiendo estos resultados en la Tabla 3.16; donde, como se observa, existe un ligero incremento del área superficial entre las muestras bi-metálicas, comparadas con las muestras donde sólo se depositó NiO o Pt (Tabla 3.14). El mayor incremento en este parámetro lo presentó la muestra NTO/Pt/Ni, cuyo valor aumentó 6 veces. Un análisis de distribución de tamaño de poros también fue realizado en ambas muestras, el cual se presenta en la Figura 3.95, siendo evidente que se obtuvo un mayor tamaño de poros en la muestra NTO/Pt/Ni ( $0.029 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ), comparado con la muestra NTO/Ni/Pt ( $0.009 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ). Esta considerable diferencia entre ambas puede atribuirse a la formación de las fases intermediarias, debido a la pérdida de Na durante el proceso de foto-depósito de Pt, siendo esta misma muestra la que presentó una mayor cantidad de dichas especies.

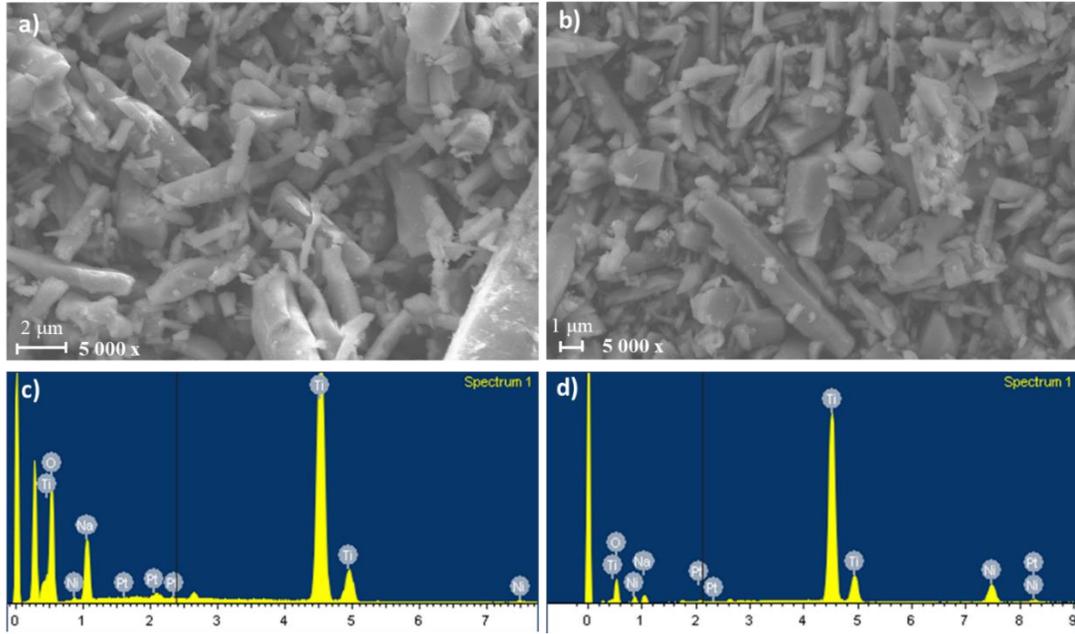


Figura 3.94. Imágenes de SEM de las muestras bi-metálicas de NT<sub>3</sub>. (a) NTO/Ni/Pt, (b) NTO/Pt/Ni con sus respectivos análisis EDS (c y d).

Tabla 3.16. Resumen de la caracterización textural y óptica del NT<sub>3</sub> depositado con NiO y Pt.

Material	Área (m <sup>2</sup> /g)	V de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Bandgap (eV)
NTO	2	0.002	3.4
NTO/Ni	3	0.003	3.25
NTO/Pt	4	0.004	3.43
NTO/Ni/Pt	7	0.009	3.45
NTO/Pt/Ni	28	0.029	3.36

Los espectros de reflectancia difusa de estas muestras se presentan en la Figura 3.96, donde se comparan con las muestras depositadas sólo con NiO y Pt. Como se puede observar, ambos catalizadores presentan un comportamiento relativamente similar, debido a la baja concentración de metales depositados. Sin embargo, la muestra NTO/Pt/Ni presenta una

banda alrededor de los 550 nm, que es representativa de la presencia de partículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [262], confirmando lo previamente observado en los XPS. En contraparte, esta banda es menos visible en la muestra NTO/Ni/Pt, probablemente debido a la estabilidad de las partículas de NiO durante el depósito de Pt. Como se observa también, las muestras cargadas con Pt presentan transiciones menos visibles entre los 500 y 800 nm, siendo éstas representativas de especies  $\text{PtO}_2$  y  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  [263]. Tomando en cuenta los espectros, se calcularon los valores de “bandgap” para estos catalizadores cuyos valores se resumen en la Tabla 3.17, donde se observa de nueva cuenta que no existe una variación considerable en este parámetro.

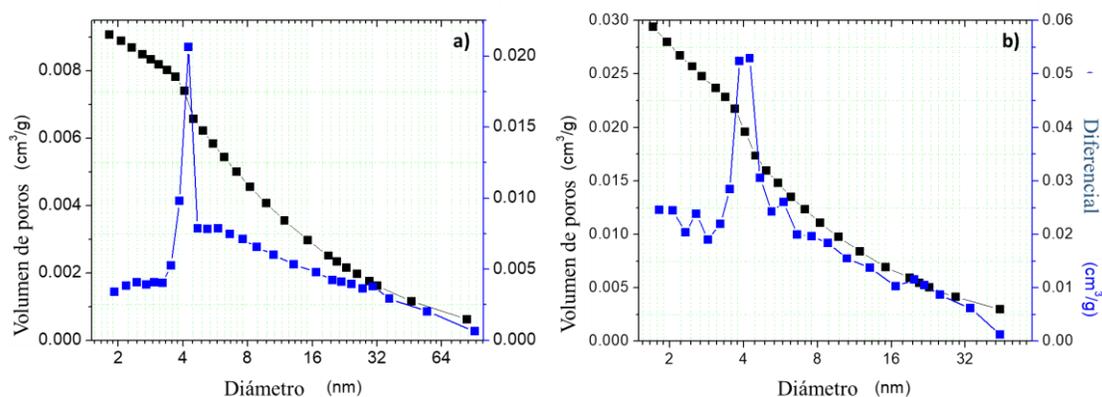


Figura 3.95. Distribución del tamaño de poros de las muestras bi-metálicas. (a) NTO/Ni/Pt, (b) NTO/Pt/Ni.

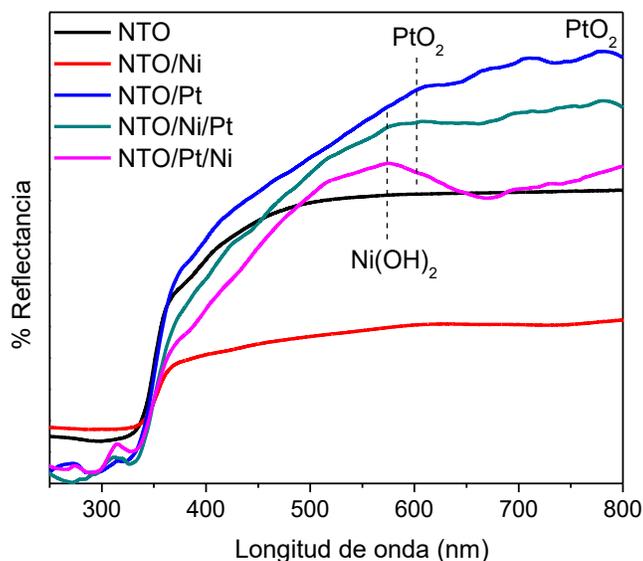


Figura 3.96. Espectros de reflectancia difusa de las muestras de NT3 depositadas con NiO y Pt.

### b) Producción fotocatalítica de hidrógeno por el proceso de foto-reformado de etanol

La Figura 3.97 muestra un resumen de la actividad fotocatalítica de las muestras mono y bi-metálicas para la producción de hidrógeno, por medio del proceso de foto-reformado de etanol. El efecto de cada metal en dicha actividad fue descrito en la sección anterior; sin embargo, es evidente que el orden del depósito, así como tiene efecto en las propiedades superficiales, ha tenido un efecto considerable en la producción de hidrógeno en este proceso. El catalizador donde el NiO se depositó antes de Pt (NTO/Ni/Pt) presenta actividad fotocatalítica más baja, comparada con la muestra donde el Pt se depositó primero (NTO/Pt/Ni), teniendo una diferencia de alrededor de 2.7 veces en producción. Esta diferencia puede explicarse gracias a la combinación de diversos factores, entre los que se destacan la alta área superficial que tiene la muestra NTO/Ni/Pt comparada con la NTO/Pt/Ni ( $28$  vs  $7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) además su mayor volumen de poros ( $0.029$  vs  $0.009 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ), los cuales son responsables de que haya una mayor cantidad de sitios activos para llevar a cabo la reacción. Ambos factores son muy importantes, sobre todo porque esta reacción se lleva a cabo en fase gaseosa, y es importante recordar que uno de los procesos limitantes en las reacciones en fase gaseosa es el de la adsorción de las moléculas a reaccionar (etanol) que sólo se lleva a cabo

cuando los materiales presentan áreas superficiales considerables. Otro factor importante a considerar es la mayor relación entre  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  que presenta esta muestra (NTO/Pt/Ni), que como se mencionó anteriormente, está relacionado con una mayor cantidad de vacancias de oxígeno presentes en esta muestra, siendo éstas responsables del incremento en la actividad fotocatalítica en otros sistemas.

Finalmente, es importante destacar la presencia de las diferentes especies de óxidos e hidróxidos metálicos presentes en la superficie, que actúan como co-catalizadores haciendo más eficientes los procesos de transferencia de carga, mejorando de igual manera la actividad fotocatalítica en comparación con las muestras mono-metálicas o el titanato puro.

La Figura 3.98 muestra la tasa de producción de hidrógeno en la muestra más eficiente a través de tiempo. Como se observa, la producción incrementa gradualmente durante las primeras 5 horas, para después mantenerse estable durante todo el proceso (16 h). Este comportamiento sugiere que el catalizador es estable, ya que la reacción está siendo llevada a cabo en fase gaseosa y no existe la posibilidad de que continúen formándose fases extras.

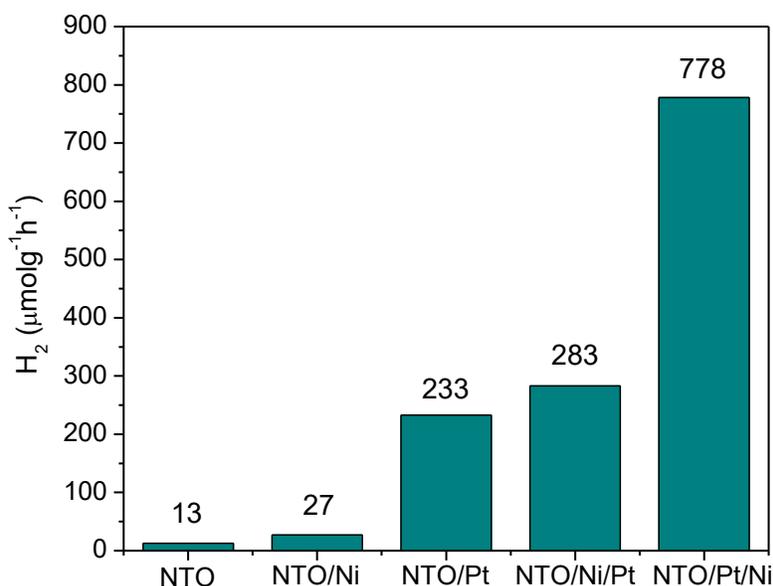


Figura 3.97. Producción fotocatalítica de hidrógeno.

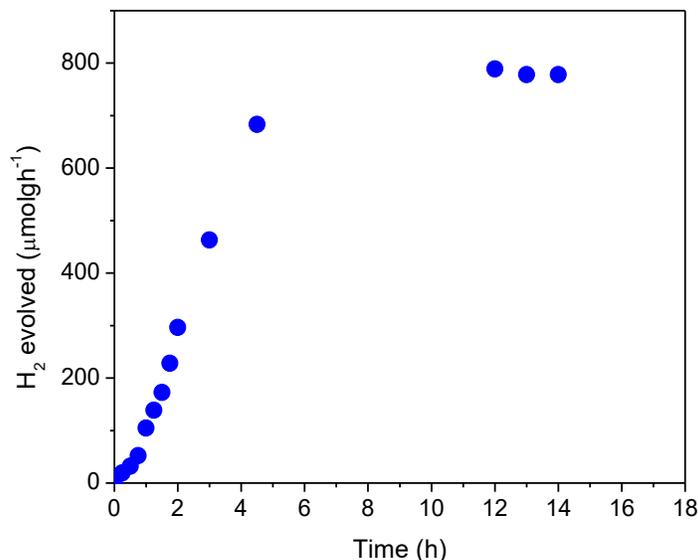


Figura 3.98. Tasa de producción a través del tiempo de la muestra más eficiente en el proceso fotocatalítico.

### 3.4.3. Impregnación de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (NT3) con óxidos metálicos MO (M = Co, Ni, Cu, Ag) para a reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$

#### a) Caracterización estructural, morfológica y textural

La figura 3.99 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras de NT3 impregnadas con diferentes óxidos metálicos. Como se observa, en casi todos los casos, debido a las muy bajas concentraciones de precursores metálicos empleados (0.5, 1, 2, 5 y 1 %), no es posible observar reflexiones características de los distintos óxidos depositados en la superficie. Este resultado sugiere, como en los casos anteriores, que estos óxidos fueron depositados en forma de nanopartículas, se encuentran en una concentración menor que los límites de detección del difractómetro de rayos X, y/o se encuentran muy bien dispersos en la superficie del material original (NT3). Además, es importante resaltar que algunas de las reflexiones del patrón difracción del NT3 se encuentran en ángulos muy similares a las características de los óxidos metálicos depositados.

A pesar de esto, en el caso de las muestras impregnadas con un 10% en peso del precursor metálico se comienza a distinguir la presencia de algunas reflexiones características de los óxidos. Por ejemplo, en la Figura 3.99 a, algunas de éstas fueron señaladas con # que

corresponden a la tarjeta 00-043-1003 del JCPDS para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , coincidiendo con algunas reflexiones características del NT3. No obstante, si se observa con mayor atención se notará que con el incremento de la concentración de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado, estas reflexiones también incrementan en intensidad. Algo similar ocurrió con las muestras impregnadas con NiO, donde se observa que la muestra impregnada con 10% en peso de este óxido presenta dos reflexiones marcadas con  $\phi$  que corresponden con la tarjeta 00-022-1189 para NiO. En estas muestras solo se distinguen las reflexiones de NiO en el material que contiene la más alta concentración del co-catalizador, sugiriendo la buena dispersión de las partículas en superficie. El mismo comportamiento se observó en las muestras preparadas con precursores de Cu y Ag (figura 3.99 c y d), donde se marcaron con \* y  $\rho$  las reflexiones que coinciden con las correspondientes a las tarjetas 00-041-0254 y 00-043-0997 ( $\text{CuO}$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$ , respectivamente). La presencia de estas reflexiones, sugiere la completa transformación del precursor orgánico hacia óxido, así como el depósito de éstos en la superficie del catalizador. Por otro lado, el tratamiento térmico empleado para la obtención de dichos óxidos no provocó modificaciones en el estado de oxidación del catión metálico usado como precursor.

La Figura 3.100 muestra las imágenes de SEM de las muestras del NT3, tanto puro como impregnado con el 10% en peso de los diferentes óxidos metálicos. Como se observa, el proceso de impregnación no provocó cambios en la morfología del material original, comportamiento que ya se ha observado previamente en los otros catalizadores evaluados en este trabajo. Debido a la mayor concentración de óxidos metálicos impregnados en esta ocasión sobre las “barras” de NT3, la presencia de partículas de menor tamaño en superficie se hace más evidente, como se puede observar en las flechas mostradas dentro de las diferentes fotografías de la figura 3.100.

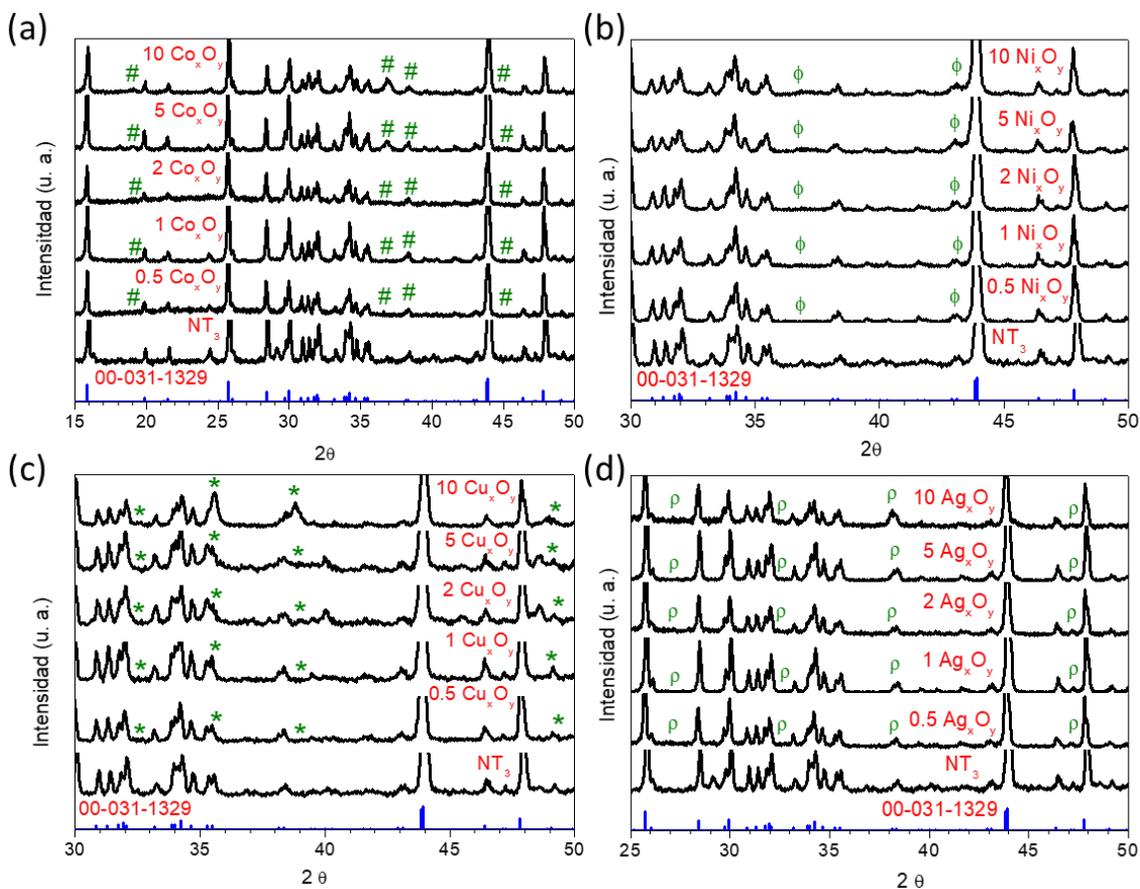


Figura 3.99. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de NT3 impregnadas con los diferentes óxidos metálicos. (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{NiO}$ , (c)  $\text{CuO}$ , (d)  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Para corroborar la buena dispersión de las partículas de óxidos metálicos en la superficie del NT3, se realizaron mapeos elementales de las muestras, los cuales aparecen en la Figura 3.101, donde se observa que los puntos correspondientes a cada uno de los metales, se encuentran uniformemente distribuidos en toda la imagen, sugiriendo que se logró una alta eficiencia en el proceso de impregnación y dispersión de los óxidos metálicos en la superficie del catalizador.

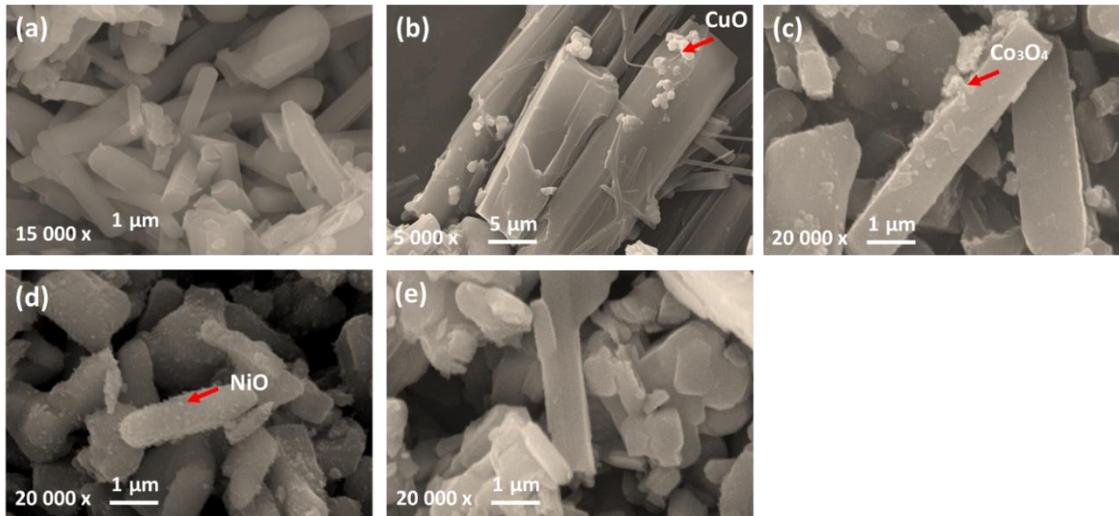


Figura 3.100. Imágenes de SEM de las muestras de NT3 impregnadas con los diferentes óxidos metálicos. (a)NT3 puro (b)Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (c) NiO, (d) CuO, (e) Ag<sub>2</sub>O.

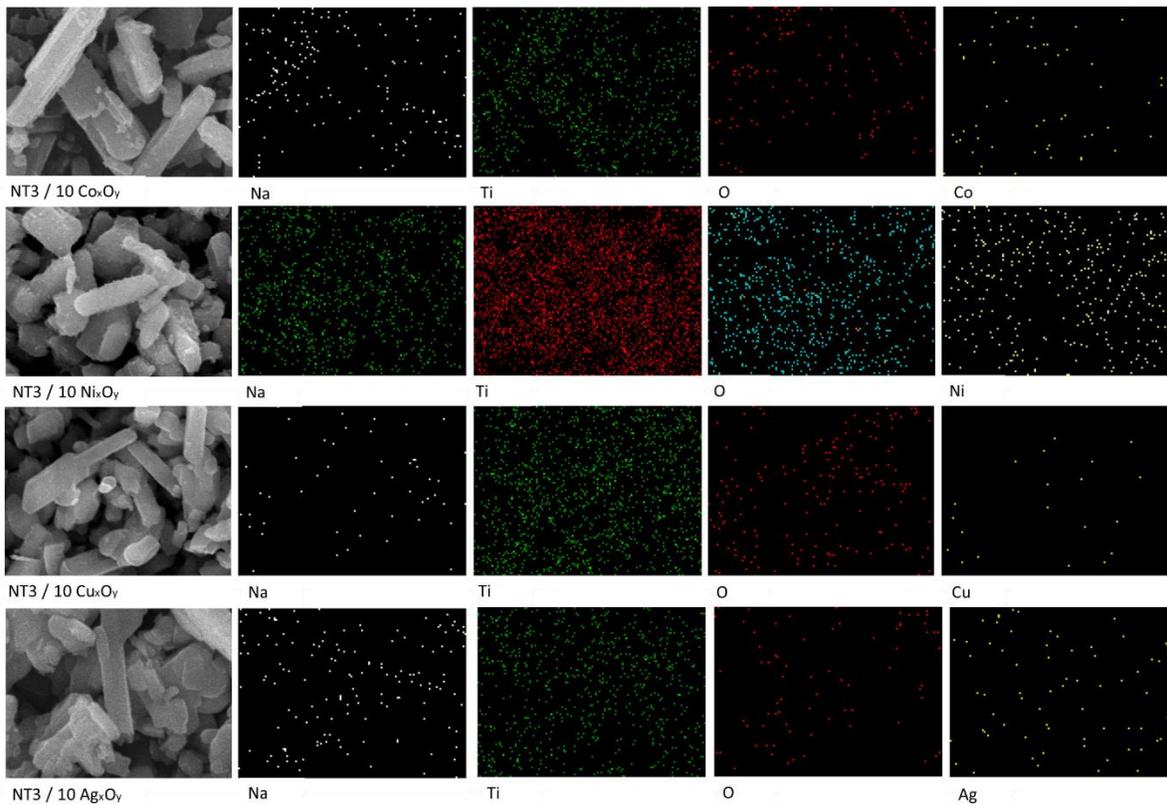


Figura 3.101. Mapeos elementales de las muestras de NT3 impregnadas con los diferentes óxidos metálicos.

## b) Caracterización óptica

La Figura 3.102 muestra los espectros de absorbancia de los catalizadores de NT3 impregnadas con las diferentes concentraciones de los óxidos metálicos. En todos los casos, la presencia del óxido en la superficie del NT3 promueve un incremento en la absorción de la radiación en la región del espectro visible, debido al color que las muestras proveen al ser depositadas sobre éste. También se observa que, de acuerdo con el aumento de la concentración del óxido metálico depositado, la absorción de la radiación en el espectro visible se ve incrementada. A pesar de los cambios presentados en los espectros como resultado de la impregnación, es posible observar que se conserva la transición principal del NT3 alrededor de los 300 nm, longitud de onda a la cual se encuentra su región de máxima absorción para después caer hacia zonas donde ésta no existe.

Con la presencia de los diferentes óxidos metálicos en la superficie, se hace evidente la aparición de diferentes bandas centradas en longitudes de onda específicas, las cuales permiten identificar y corroborar las especies depositadas sobre el titanato. Por ejemplo, en las muestras impregnadas con  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aparecen bandas alrededor de los 435 y 722 nm, que son características de transiciones de especies  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$ , en la estructura del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Para el caso del NiO y CuO, transiciones a 310, 724, 470 y 700 nm son visibles, las cuales, de igual manera están relacionadas con transición de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente, como ya se ha explicado en secciones anteriores. Finalmente, para el caso del depósito con  $\text{Ag}_2\text{O}$ , una banda centrada alrededor de los 550 nm puede observarse, siendo asociada con la presencia de estas especies en forma de óxidos en la superficie del catalizador.

Como se puede observar, debido a que no existe cambio en la matriz del NT3 sintetizado, la mayoría de los espectros de absorción tienen un cambio brusco de pendiente en longitudes de onda muy cercanas, por lo tanto, no existe variación en el bandgap calculado para éstas; sobre todo, tomando en cuenta que los óxidos metálicos solamente se encuentran impregnados en la superficie del fotocatalizador (NT3).

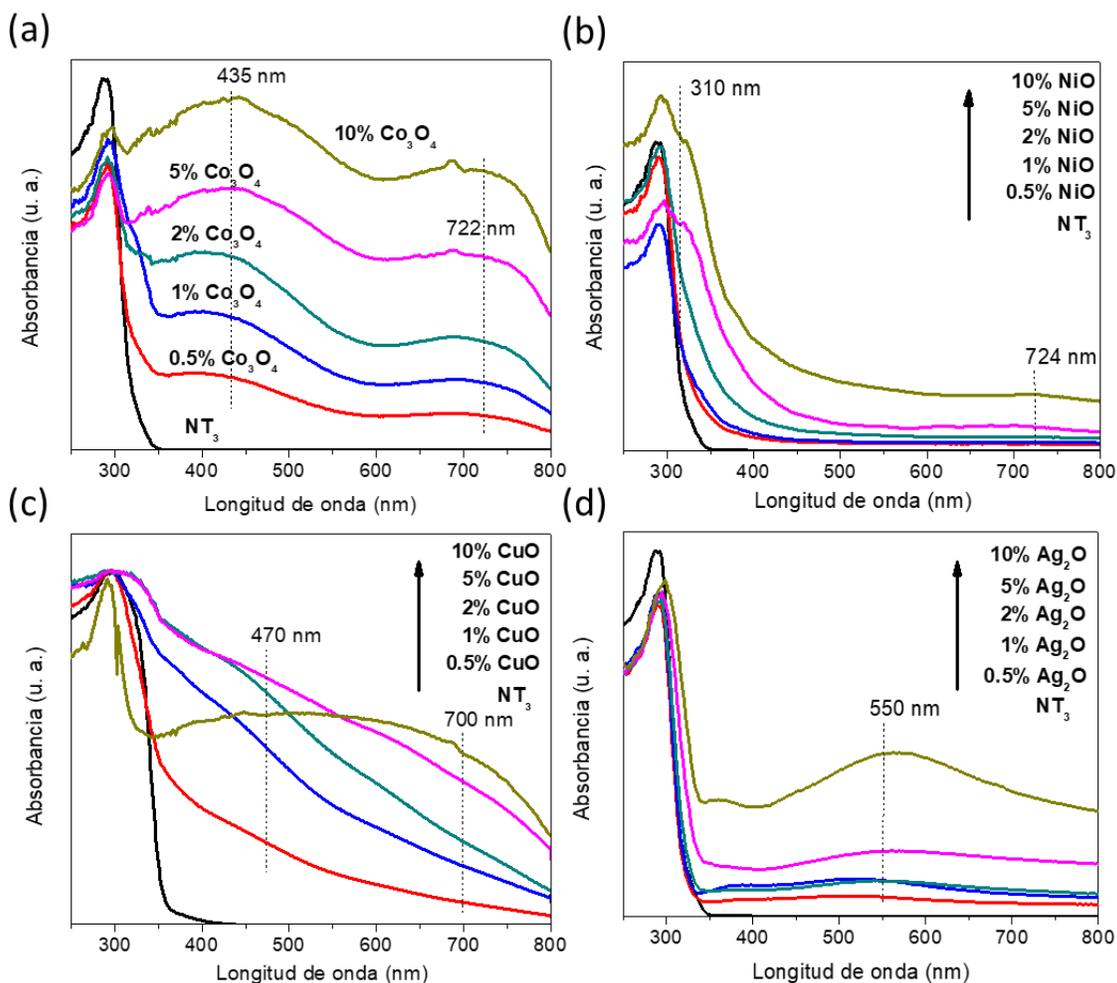


Figura 3.102. Espectros de absorbancia de las muestras de NT3 impregnadas con los diferentes óxidos metálicos. (a) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) NiO, (c) CuO, (d) Ag<sub>2</sub>O.

### c) Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>

La Figura 3.103 muestra el efecto de la concentración de los óxidos metálicos depositados en la superficie del NT3 en su actividad fotocatalítica para la reducción de CO<sub>2</sub>, así como también en su selectividad hacia la formación de CO y CH<sub>4</sub>. Como es evidente, el proceso principalmente llevado a cabo en todas las reacciones es el de “water splitting”, siendo el hidrógeno el producto principal obtenido en la mayoría de los casos.

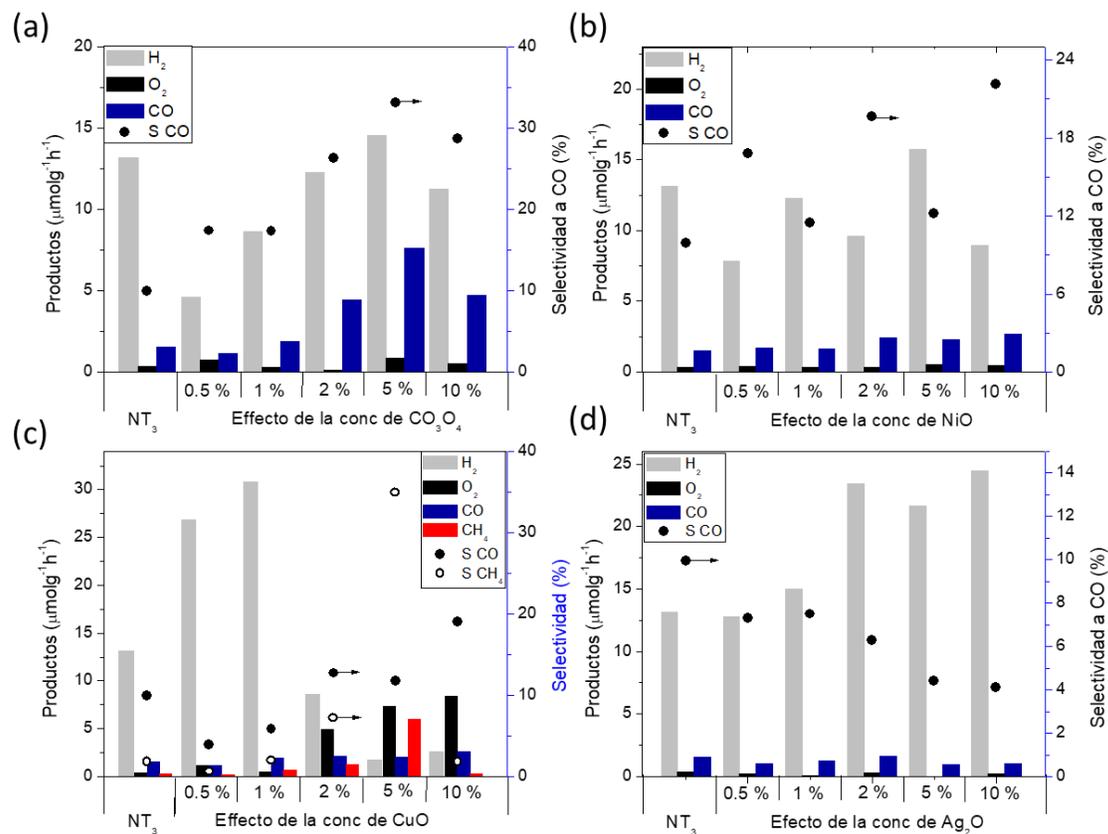


Figura 3.103. Efecto de la concentración de óxidos metálicos en la foto-reducción de CO<sub>2</sub>.

Comparando la muestra del NT<sub>3</sub> puro con respecto a las depositadas, se observa que existen cambios considerables en la producción de los diferentes gases, dependiendo del óxido impregnado. Por ejemplo, con la muestra pura del NT<sub>3</sub> se obtuvieron producciones de H<sub>2</sub> y de CO de 13 µmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> y de 2 µmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, respectivamente. Cuando se impregnó con Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se observó una disminución en la producción de H<sub>2</sub> de alrededor del 60%, mientras que la producción de CO se incrementó gradualmente, hasta llegar a un máximo de 4 veces, cuando la muestra se impregnó con una carga del 5% de este co-catalizador (8 µmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>). En el caso de las muestras impregnadas con NiO no se propició un incremento en la actividad fotocatalítica para ninguno de los productos; ya que, como se observa en la figura 3.103 b, la producción del H<sub>2</sub> (producto principal) no sigue una tendencia como en el caso del depósito con Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Además, las producciones obtenidas se encuentran muy cercanas entre ellas, lo cual podría caer dentro del intervalo de error del equipo. Este comportamiento también se

observó para la evolución de CO y de O<sub>2</sub>, donde en ninguno de los casos se observa que exista un cambio con respecto a la muestra pura. Estos resultados sugieren una mala dispersión del óxido metálico en la superficie o simplemente a que la muestra pura es más activa y la presencia del NiO inhibe sus propiedades de absorción de la radiación y transferencia electrónica.

De la figura 3.103 c se determinó que la impregnación de CuO en bajas concentraciones (0.5 y 1%) incrementa la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno (alrededor de 3 veces con respecto al NT3 puro); sin embargo, mayores concentraciones de este óxido metálico promueven un incremento en la selectividad hacia la formación de otros compuestos resultado de la reducción del CO<sub>2</sub>, tales como CO y CH<sub>4</sub> ( $S_{CO} = 12\%$ ,  $S_{CH_4} = 36\%$ ). En comparación con el resto de los óxidos metálicos estudiados en este apartado, la presencia de CuO fue la única que favoreció la producción de CH<sub>4</sub>, siendo la muestra con 5% en peso de este co-catalizador la que presentó una mayor actividad fotocatalítica para la formación de este compuesto ( $5 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ), así como una mayor selectividad (36%). Finalmente, con el depósito de Ag<sub>2</sub>O (figura 3.103 d), se promovió un incremento solamente en la producción de hidrógeno (2 veces), con lo cual se asume que este óxido favorece al NT3 para la reacción de “water splitting”.

Como se observa de nueva cuenta, al igual que en secciones anteriores de este trabajo, la presencia de especies de cobre y cobalto depositadas en la superficie del fotocatalizador principal (NT3, en este caso), favorecen la evolución de gases o productos provenientes de la reducción de CO<sub>2</sub>, por lo que es importante destacar que estos óxidos metálicos tienen un alto potencial para ser usados como co-catalizadores, buscando dirigir la reacción de foto-reducción de CO<sub>2</sub> hacia la obtención de cierto producto en específico.

Es importante destacar que en esta sección solamente se monitorearon productos en fase gaseosa, comparado con el resto de las secciones, donde se cuantificaron en fase líquida o en ambas fases. Sin embargo, es posible observar un patrón común en el uso de estos co-catalizadores. Por ejemplo, en el caso de las especies de cobalto depositadas en la superficie, solamente se favoreció la producción de compuestos de rápida obtención; es decir, que sólo requerían 2 ó 4 electrones (e<sup>-</sup>) y protones (H<sup>+</sup>) (CO en este caso, o formaldehído en secciones previas). Por el contrario, con el uso de especies de cobre se lograba la obtención de productos

termodinámicamente más difíciles, como el metanol (en secciones anteriores) o metano (en esta sección), que requieren una mayor serie de pasos para ser obtenidos. Este comportamiento sugiere que estos co-catalizadores (CuO y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) proveen al catalizador principal mejores propiedades, tanto superficiales como ópticas, además de un gran poder reductor.

Para finalizar, en las figuras 3.104 y 3.105 se muestra una comparación entre los resultados más sobresalientes obtenidos en este trabajo, para los diferentes titanatos estudiados con referencia a los reportes de la bibliografía (Tabla 1.1, página 25), tanto como para producción de hidrógeno, como para la foto-reducción de  $\text{CO}_2$ . Las contribuciones más significativas obtenidas fueron las reportadas para la foto-reducción de  $\text{CO}_2$ , siendo esta área menos estudiada para los catalizadores propuestos, en comparación con la de producción de hidrógeno.

A pesar de que esta aportación en el  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (figura 3.104a) presentó un menor rendimiento para la producción de hidrógeno al ser impregnado con CuO, comparado con lo reportado en la literatura ( $416$  vs  $919 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) [201], es importante destacar, que la síntesis se realizó por un método de química suave (sol gel); el cual, en comparación con el método reportado (solvo-combustión), es más amigable con el medio ambiente, al no despedir gases tóxicos durante la combustión de los precursores y no requerir, además, de energía para que ésta se lleve a cabo. Con respecto al resto de los reportes, como se observa, esta aportación presentó una mayor producción de hidrógeno. Además, es importante destacar que el óxido de cobre empleado como co-catalizador es un metal abundante y económico, comparado con el  $\text{RuO}_2$  o con el Rh, haciendo al catalizador obtenido en este trabajo un buen candidato para su utilización en sistemas de mayor escala.

Para el caso del  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , también existen reportes empleando  $\text{RuO}_2$ , Rh, y Pt como co-catalizadores (figura 3.104b). Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el uso de estos metales incrementa el costo de la síntesis de los catalizadores.

En comparación con estos reportes, la aportación hecha por este trabajo, muestra la síntesis de KTO por un método de química suave (sol gel asistido con ultrasonido), dándole mejores propiedades micro-estructurales y favoreciendo la tasa producción de hidrógeno

incrementando ésta 11 veces, comparado con el más eficiente reportado en la bibliografía [212].

Finalmente, para el caso del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (figura 3.104c), a pesar de que la producción obtenida es muy pequeña, es importante destacar que, con respecto a esta aportación, es la primera vez que este material se emplea para reacciones de producción de hidrógeno en fase gaseosa en un reactor de flujo continuo, donde los parámetros que gobiernan la reacción son muy diferentes a los de una en fase acuosa. Además, este tipo de reacciones son más sencillas de escalar si se comparan con las realizadas en un medio líquido y en un reactor de tipo batch. Por tal motivo, la tasa de producción obtenida para este material, sugiere que es un buen candidato para su utilización en sistemas a mayor escala. Para el caso del  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , no existen reportes en la bibliografía sobre su uso para la producción de hidrógeno, motivo por el cual, a pesar de que las tasas de producción son menores que a las del resto de los materiales con estructura de tipo túnel, los rendimientos obtenidos son significativos para un material que tiene deficiencias micro-estructurales con respecto al resto de los titanatos.

La figura 3.105 muestra que, en comparación con las reacciones de producción de hidrógeno, la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  tiene escasos reportes del uso de los materiales propuestos en este trabajo, significando esto un área de oportunidad muy importante. Como se observa, en el caso del  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (figura 3.105a), los reportes previos [31,214] mostraron la generación de CO como producto principal de reducción, además de otros gases como  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  resultado de la reducción del agua presente en el medio. Sin embargo, en este trabajo, con el uso del NTO se logró obtener formaldehído, un producto termodinámicamente más difícil de obtener, comparado con el CO. Este compuesto de valor agregado tiene aplicaciones como precursor en la síntesis de compuestos de la industria cosmética, entre otros, siendo ésta a largo plazo, una alternativa para obtener compuestos que son económicamente redituables, a partir de la foto-reducción de un contaminante.

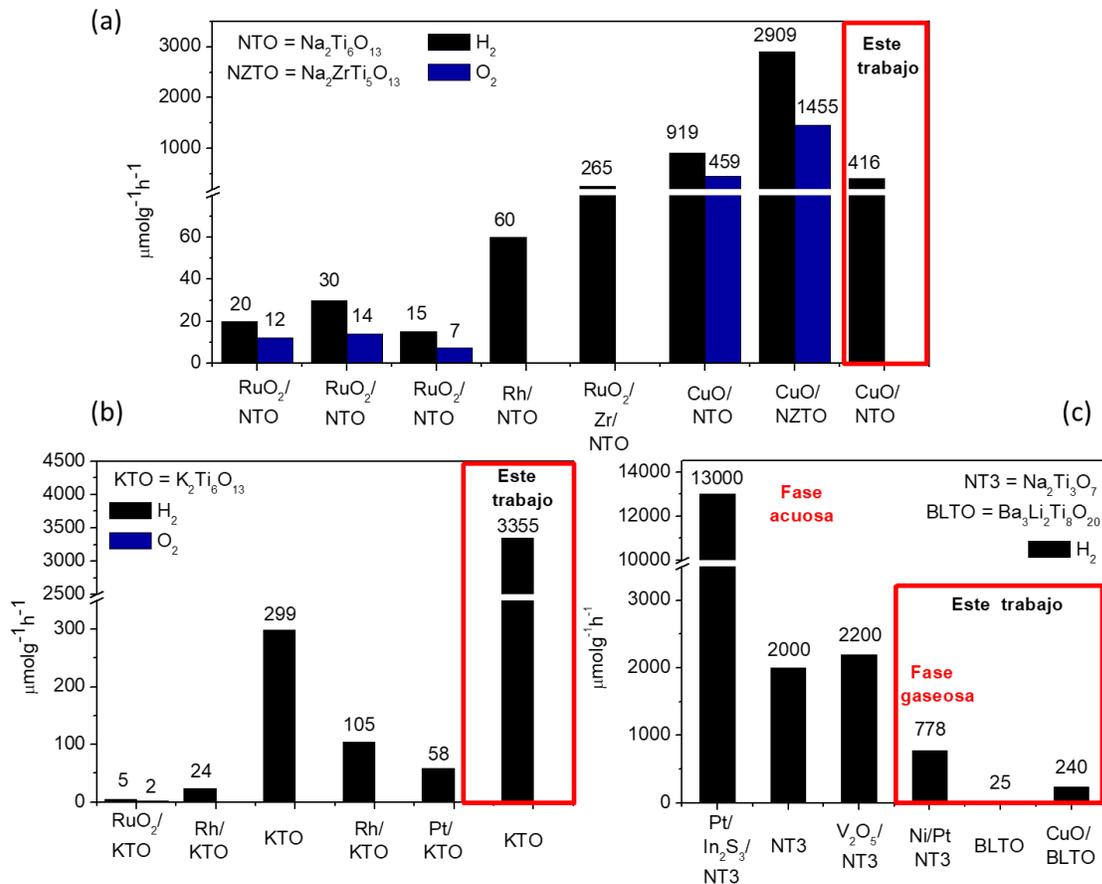


Figura 3.104. Comparación de las aportaciones de este trabajo con respecto a lo reportado en la literatura para producción de hidrógeno. (a)  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , (b)  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , (c)  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .

Para el caso del KTO (figura 3.105c), el único reporte encontrado en la bibliografía [204] muestra la obtención de diferentes productos, como formaldehído, metanol, metano y ácido fórmico, lo cual es indicativo de su mayor eficiencia, si se compara con el NTO. En este trabajo, de igual manera se logró la producción de compuestos similares; sin embargo, como se observa en la figura, las producciones obtenidas son mayores. Además, el método de síntesis empleado (sol gel) permitió obtener el KTO a menores temperaturas de tratamiento térmico y mejorar sus propiedades micro-estructurales, y como resultado del dopaje con metales de transición (Cu, y Co) este material pudo ser activado con radiación visible, caso contrario a los reportes donde siempre se trabaja con radiación UV. Esta disminución del “bandgap” y su activación bajo radiaciones de menor energía convierten los materiales

obtenidos en este trabajo como buenos candidatos para ser empleado bajo radiación solar, reduciendo así los costos energéticos para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas.

Finalmente, en el caso del NT3 (figura 3.105b), en comparación con los reportes de la bibliografía donde sólo se obtiene CO empleando Ag como co-catalizador, en este trabajo, gracias al uso de CuO y CoO (óxidos metálico abundantes y más económicos), no sólo se incrementó la producción de ese gas, también se logró producir metano, un gas de gran utilidad como combustible. De igual manera que en el caso de la producción de hidrógeno, la aportación del BLTO para foto-reducción de CO<sub>2</sub> se reportó por primera vez en este trabajo, obteniendo buenos rendimientos para la producción de formaldehído.

En este contexto, es importante destacar que las concentraciones de los diferentes productos obtenidos, además de ser competitivas con los reportes de la bibliografía, y en algunos casos, inclusive mayores, coloca a todos los materiales sintetizados en este trabajo como buenos candidatos para continuar su estudio, buscando modificaciones que permitan incrementar sus eficiencias y la producción de gases o líquidos de mayor peso molecular, además de mejorar la selectividad para que se logre la obtención de un solo producto, en lugar de mezclas para evitar posteriores costos de separación.

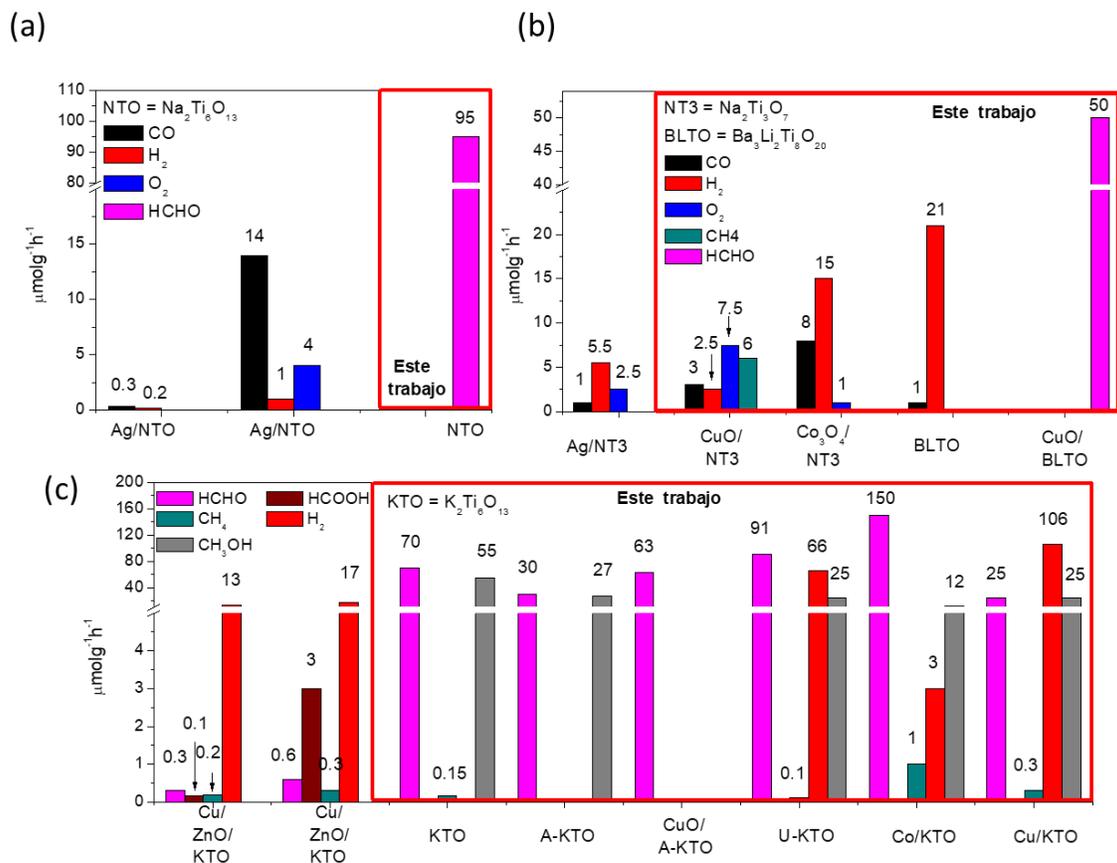


Figura 3.105. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura para foto-reducción de  $\text{CO}_2$  (a)  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , (b)  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , (c)  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1. Conclusiones generales

1. En este trabajo de investigación, se logró la síntesis de titanatos con estructura cristalina de tipo túnel rectangular y laminares, los cuales presentaron rendimientos competitivos con los reportados en la bibliografía para las reacciones fotocatalíticas de producción de hidrógeno y reducción de CO<sub>2</sub>.
2. Los catalizadores estudiados A<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (A = Na y K), Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> y Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> fueron preparados por métodos convencionales, tales como la reacción del estado sólido y por sol gel, realizando diferentes modificaciones en el último, tales como: ajuste de pH, y el tratamiento del gel con ultrasonido y microondas. Como resultado de estas modificaciones, se observaron cambios en la micro-estructura de los catalizadores. Por ejemplo, variaciones en el tamaño de partícula, en el área superficial y en su morfología, los cuales propiciaron un incremento de 11 veces en la evolución hidrógeno y de 116 y 55 veces para formaldehído y metanol con el catalizador más eficiente (K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>), comparado con los reportes previos.
3. Además de los métodos descritos anteriormente, el Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> se sintetizó por el método de sales fundidas (Flux), con el que se logró, por primera vez, obtener una morfología unidimensional (1D) para esta fase, que no había sido obtenida por ninguno de los métodos anteriores. Esta morfología, así como su cristalinidad, fueron las responsables de los mayores rendimientos en la evolución de H<sub>2</sub> y CO, bajo las condiciones estudiadas.
4. Todos los catalizadores estudiados fueron impregnados con óxidos metálicos abundantes, tales como; CuO, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, entre otros, los cuales favorecieron las propiedades texturales y ópticas comparadas con los titanatos puros. La mejora en estas propiedades, incrementó los rendimientos en las reacciones fotocatalíticas, donde algunos de los casos se obtuvieron producciones 10 veces mayores que cuando se evaluó el titanato sin impregnar.
5. En el caso de las reacciones de reducción de CO<sub>2</sub>, el óxido metálico impregnado en superficie provocó cambios en la selectividad hacia la formación de un compuesto en

particular. Por ejemplo, óxidos de níquel y plata favorecieron la selectividad hacia la evolución de hidrógeno; el óxido de cobalto, la incrementó hacia la producción de monóxido de carbono y/o formaldehído, y finalmente, el óxido de cobre hacia metanol y/o metano. Este comportamiento se observó en todos los casos donde estos óxidos se depositaron en la superficie de cualquier titanato estudiado ( $A_2Ti_6O_{13}$ ,  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  o  $Na_2Ti_3O_7$ ), lo que los hace buenos candidatos para ser usados como co-catalizadores.

6. De los resultados obtenidos en este trabajo es posible concluir que el material más eficiente, tanto puro como depositado con óxidos metálicos para ambos procesos reductivos fue el  $K_2Ti_6O_{13}$ , el cual presentó las propiedades físico-químicas más favorables para este tipo de reacciones (morfología, tamaño de partícula y área superficial), haciendo a este material, un candidato prometedor para continuar los estudios; sobre todo en búsqueda de su activación por medio de la radiación visible, cosa que se logró con su dopaje con metales de transición, pero que podría ser más explotado en investigaciones futuras.

#### **4.2. Conclusiones específicas**

1. Se logró la síntesis de fases puras de catalizadores con estructura de tipo túneles rectangulares pertenecientes al sistema  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  con  $A = Na$  y  $K$  y  $n = 6$  y  $3$ , con micro-estructura unidimensional, por medio de métodos de síntesis, tales como el método cerámico tradicional y el de sol gel.
2. Se logró la síntesis de la fase  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ , isoestructural al sistema  $A_2Ti_6O_{13}$ , con micro-estructura 0D, por el método cerámico tradicional y por sol gel.
3. La síntesis por el método de sales fundidas (flux) de  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  favoreció el crecimiento de morfología unidimensional (1D), reportada por primera vez para este material. Sin embargo, debido al exceso de cationes de Ba y Li usados también como solventes, la composición obtenida de esta fase fue  $Ba_2Li_{2/3}Ti_{16/3}O_{13}$ , que también pertenece a la fase A del sistema BaO-Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>.
4. La microestructura unidimensional obtenida para los titanatos favorece las reacciones fotocatalíticas, debido a que hace más eficiente la separación de las cargas foto-

generadas, reduciendo su recombinación, además de incrementar la capacidad de absorción de la radiación recibida.

5. El factor limitante en la eficiencia fotocatalítica comparando los sistemas de titanatos estudiados fue la morfología y el tamaño de partícula. Motivo por el cual, las partículas 0D de BLTO presentaron menor evolución de los diferentes productos de reacción, comparado con las partículas 1D de éste mismo material y los del sistema  $A_2Ti_6O_{13}$ . Con respecto al tamaño de partícula promedio, las barras más cortas de  $Na_2Ti_6O_{13}$  presentaron menor rendimiento fotocatalítico, comparadas con las más largas de  $K_2Ti_6O_{13}$ , ya que el mayor tamaño de esta morfología unidimensional promueve un mayor aprovechamiento de la radiación.
6. Además de la morfología y el tamaño de las barras, las distorsiones en la estructura cristalina provocadas por la presencia de K, en lugar de Na, dentro de los túneles rectangulares en el sistema  $A_2Ti_6O_{13}$ , propició un incremento en la actividad fotocatalítica, como resultado de la facilidad en la movilidad electrónica permitida.
7. A pesar de que los materiales empleados en este trabajo ( $A_2Ti_6O_{13}$  y  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ ) son isoestructurales, sus patrones de DRX son diferentes entre sí, como resultado de las diferencias que presentan en sus posiciones atómicas para algunos átomos de oxígeno.
8. El ajuste de pH durante la síntesis por sol gel permitió obtener cambios microestructurales reflejados en el tamaño de partícula, incremento el área superficial (síntesis en medio básico), y una disminución en el “bandgap” de las muestras, lo que resultó favorable para incrementar la producción fotocatalítica de compuestos de valor agregado, tales como formaldehído y metanol.
9. El uso de ultrasonido o microondas para tratar el sol generado durante la síntesis por sol gel de KTO, provoca cambios micro-estructurales (incremento en el tamaño de partícula y en el área superficial), los cuales favorecen la adsorción de especies reaccionantes para incrementar los rendimientos de las reacciones fotocatalíticas de producción de hidrógeno y reducción de  $CO_2$ .
10. El uso de sulfito de sodio como agente de sacrificio para la reducción de  $CO_2$  usando KTO incrementa considerablemente la producción de formaldehído, debido al menor requerimiento termodinámico que requiere este compuesto para su producción.

11. El depósito de óxidos metálicos MO ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ ) por impregnación en vía húmeda sobre los diferentes titanatos estudiados generó la formación de una unión n-p (tomando en cuenta la naturaleza de los semiconductores), con lo cual se hizo más eficiente la transferencia de las cargas fotogeneradas entre ambos catalizadores y se incrementó la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno y reducción de  $\text{CO}_2$ .
12. Del depósito de óxidos metálicos MO, se obtuvo mayor eficiencia cuando  $M = \text{Cu}$  y  $\text{Ni}$  para la producción de hidrógeno (10 veces más en los casos más prometedores). Este comportamiento se debió al buen acoplamiento de bandas de valencia y de conducción entre los titanatos y el óxido formando uniones n-p.
13. El depósito de óxidos metálicos en la superficie de los titanatos modificó la selectividad hacia la obtención de diferentes productos en particular, dependiendo de la naturaleza del óxido metálico, incrementando así la generación de los diferentes productos como resultado de la reducción de  $\text{CO}_2$ .
14. En la mayoría de los casos de los titanatos estudiados para la reducción de  $\text{CO}_2$ , se encontró que el empleo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como co-catalizador favorece la producción de compuestos orgánicos que requieren una menor cantidad de electrones y protones para su formación ( $\text{CO}$  y  $\text{HCOH}$ ), mientras que el uso de  $\text{CuO}$ , favorece la producción de compuestos más difíciles de obtener termodinámicamente, tales como  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_4$ . Caso contrario ocurrió con otros co-catalizadores como  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que hicieron más eficiente el proceso de producción de hidrógeno.
15. Se logró el dopaje del  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  con cationes metálicos ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  y  $\text{Co}$ ) en bajas concentraciones ( $< 1\%$  en peso), con lo cual se determinó que es posible que estos cationes sustituyan  $\text{K}$  en los túneles o  $\text{Ti}$  en los octaedros  $\text{TiO}_6$ . Se determinó que la estructura cristalina no tolera concentraciones de dopante mayores que el  $1\%$ , ya que después de esta concentración se forma una fase secundaria ( $\text{K}_{1.04}\text{Ti}_8\text{O}_{13}$ ) deficiente de potasio. Además de sustituir cationes de  $\text{K}$  o  $\text{Ti}$  en la estructura, la presencia de precursores metálicos durante la reacción también propicia la impregnación de partículas de óxidos metálicos en la superficie del KTO, lo que favorece la transferencia de carga y mejora los procesos de absorción de la radiación en la región del espectro visible.

16. La estructura generada en el sistema  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  con  $A = Na$  y  $n = 3$  (laminar) permite un fácil intercambio iónico formando cualquier composición de la solución sólida  $Na_{2-x}H_xTi_3O_7$ , comportamiento que hace el proceso de producción de hidrógeno más eficiente, gracias a la mayor absorción de la radiación que presenta esta fase y a las vacancias de oxígeno generadas en las especies intermediarias.
17. El uso de co-catalizadores de Ni y Pt impregnados sobre el NT3 modificaron la estructura del material, debido a que su depósito redujo especies de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$ , formando fases secundarias más reactivas, incrementando así la actividad fotocatalítica para la producción de  $H_2$ .
18. Los catalizadores sintetizados en este trabajo presentan resultados competitivos con los obtenidos por trabajos previos reportados en la bibliografía, lo que los hace buenos candidatos para continuar su estudio buscando mejorar sus propiedades.

### **4.3.Recomendaciones**

De acuerdo con lo observado en la realización de los diferentes experimentos a lo largo de este trabajo de investigación se pueden sugerir los siguientes como puntos de mejora en trabajos futuros:

1. Modificar el sistema de reacción para la producción de hidrógeno de uno tipo batch a uno de flujo continuo; esto para monitorear correctamente la estabilidad de los catalizadores y su producción a través del tiempo.
2. Mejorar los métodos cromatográficos para cuantificar los productos de reducción de  $CO_2$  en una sola corrida.
3. Modificar los métodos cromatográficos para cuantificar la evolución de oxígeno durante las reacciones de “water splitting”.
4. Con respecto al dopaje de KTO, controlar la cantidad de dopante añadido al sistema, esto para calcular la composición exacta de la solución sólida que se haya formado con la introducción de los diferentes cationes en la estructura cristalina.
5. Buscar la introducción de otros dopantes en bajas proporciones en el KTO, para incrementar su eficiencia en los procesos foto-reductivos.

6. Realizar la síntesis del KTO con métodos que permitan su obtención a más bajas temperaturas, con el fin de obtener áreas superficiales mayores que representen más sitios activos para la adsorción de especies reaccionantes.

## 5. Referencias

- [1] N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, M. Hussain, A critical review on TiO<sub>2</sub> based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction system: Strategies to improve efficiency, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 26 (2018) 98–122. doi:10.1016/j.jcou.2018.04.026.
- [2] United States Environmental Protection Agency, No Title, *Glob. Greenh. Emiss. Data.* (2017). <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data#main-content>
- [3] J. I. Santos, A. E. Cesarin, C. A. R. Sales, M. B. B. Triano, P. F. R. B. Martins, A. F. Braga, N. J. Neto, A., A. M. Barroso, P. L. C. Alves, C. A. Huaman, Increase of Atmosphere CO<sub>2</sub> Concentration and Its Effects on Culture/Weed Interaction, *Int. J. Agric. Biosyst. Eng.* 11 (2017) 419–426.
- [4] J.D. Cure, B. Acock, Crop responses to carbon dioxide doubling: a literature survey, *Agric. For. Meteorol.* 38 (1986) 127–145. doi:10.1016/0168-1923(86)90054-7.
- [5] K.L. Denman, *Climate Change 2007 - The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC*, Cambridge Univ. Press. (2007) 499–587 [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/05/ar4\\_wg1\\_full\\_report-1.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/05/ar4_wg1_full_report-1.pdf).
- [6] L.H. Ziska, P.R. Epstein, W.H. Schlesinger, Rising CO<sub>2</sub>, climate change, and public health: exploring the links to plant biology, *Environ. Health Perspect.* 117 (2009) 155–158. doi:10.1289/ehp.11501.
- [7] E.A. Morgan, J. Nalau, B. Mackey, Assessing the alignment of national-level adaptation plans to the Paris Agreement, *Environ. Sci. Policy.* 93 (2019) 208–220. doi:10.1016/J.ENVSCL.2018.10.012.
- [8] J. Santamarta, Las Energías Renovables son el futuro, *World Watch.* (2004) 7.
- [9] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic, A review of solar photovoltaic technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1625–1636. doi:10.1016/J.RSER.2010.11.032.
- [10] P. H. M. Feron, C. A. Hendriks, CO<sub>2</sub> capture process principles and costs, *Oil Gas Sci. Technol.* 60 (2005) 451–459. doi:10.2516/ogst:2005027.
- [11] J. Hong, W. Zhang, J. Ren, R. Xu, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: a brief review on product analysis and systematic methods, *Anal. Methods.* 5 (2013) 1086–1097. doi:10.1039/C2AY26270C
- [12] M. Tahir, N. S. Amin, Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels, *Energy Convers. Manag.* 76 (2013) 194–214. doi:10.1016/J.ENCONMAN.2013.07.046.
- [13] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and other semiconductors, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 7372–7408. doi:10.1002/anie.201207199.
- [14] E. B. Cole, P. S. Lakkaraju, D.M. Rampulla, A.J. Morris, E. Abelev, A.B. Bocarsly, Using a One-Electron Shuttle for the Multielectron Reduction of CO<sub>2</sub> to Methanol: Kinetic, Mechanistic, and Structural Insights, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11539–11551. doi:10.1021/ja1023496.
- [15] R. Marschall, Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 2421–2440. doi:10.1002/adfm.201303214.
- [16] N. S. Allen, N. Mahdjoub, V. Vishnyakov, P. J. Kelly, R. J. Kriek, The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), *Polym. Degrad. Stab.* 150 (2018) 31–36. doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2018.02.008.
- [17] P. Li, S. Ouyang, G. Xi, T. Kako, J. Ye, The effects of crystal structure and electronic structure on photocatalytic H<sub>2</sub> evolution and CO<sub>2</sub> reduction over two phases of perovskite-structured NaNbO<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7621–7628. doi:10.1021/jp210106b.
- [18] A. Soto-Arreola, A.M. Huerta-Flores, J.M. Mora-Hernández, L.M. Torres-Martínez, Comparative study of the photocatalytic activity for hydrogen evolution of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Cu, Ni) prepared by three different methods, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 357 (2018) 20–29. doi:10.1016/j.jphotochem.2018.02.016.
- [19] A.M. Huerta-Flores, L.M. Torres-Martínez, D. Sánchez-Martínez, M.E. Zarazúa-Morín, SrZrO<sub>3</sub> powders: Alternative synthesis, characterization and application as photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting, *Fuel.* 158 (2015) 66–71. doi:10.1016/j.fuel.2015.05.014.
- [20] G. Liu, J. C. Yu, G. Qing, H.-M. Cheng, Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 6763–6783. doi:10.1039/c1cc10665a
- [21] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, Crystal faces of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles and their roles in photocatalytic reactions, *New J. Chem.* 26 (2002) 1167–1170. doi:10.1039/B202140D.
- [22] J. Yu, J. Low, W. Xiao, P. Zhou, M. Jaroniec, Enhanced Photocatalytic CO<sub>2</sub>-Reduction Activity of Anatase TiO<sub>2</sub> by Coexposed {001} and {101} Facets, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 8839–8842. doi:10.1021/ja5044787.

- [23] Z. Zhao, X. Zhang, G. Zhang, Z. Liu, D. Qu, X. Miao, P. Feng, Z. Sun, Effect of defects on photocatalytic activity of rutile TiO<sub>2</sub> nanorods, *Nano Res.* 8 (2015) 4061–4071. doi:10.1007/s12274-015-0917-5.
- [24] J. M. Mora-Hernandez, A. M. Huerta-Flores, L. M. Torres-Martínez, Photoelectrocatalytic characterization of carbon-doped NaTaO<sub>3</sub> applied in the photoreduction of CO<sub>2</sub> towards the formaldehyde production, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 27 (2018) 179–187. doi:10.1016/j.jcou.2018.07.014.
- [25] Y. Xu, S. Wu, P. Wan, J. Sun, Z.D. Hood, Introducing Ti<sup>3+</sup> defects based on lattice distortion for enhanced visible light photoreactivity in TiO<sub>2</sub> microspheres, *RSC Adv.* 7 (2017) 32461–32467. doi:10.1039/C7RA04885H
- [26] H. Tan, Z. Zhao, W. Zhu, E.N. Coker, B. Li, M. Zheng, W. Yu, H. Fan, Z. Sun, Oxygen Vacancy Enhanced Photocatalytic Activity of Pervoskite SrTiO<sub>3</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 19184–19190. doi:10.1021/am5051907.
- [27] X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, Hierarchical photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2603–2636. doi:10.1039/c5cs00838g
- [28] M. Gao, L. Zhu, W. L. Ong, J. Wang, G. W. Ho, Structural design of TiO<sub>2</sub>-based photocatalyst for H<sub>2</sub> production and degradation applications, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4703–4726. doi:10.1039/C5CY00879D.
- [29] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, S. A. Al-Sayari, Synthesis and photocatalytic properties of nanocrystalline Au, Pd and Pt photodeposited onto mesoporous RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Appl. Catal. A Gen.* 431–432 (2012) 62–68. doi:10.1016/J.APCATA.2012.04.024.
- [30] B.-S. Huang, M.-Y. Wey, Properties and H<sub>2</sub> production ability of Pt photodeposited on the anatase phase transition of nitrogen-doped titanium dioxide, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 9479–9486. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2011.05.064.
- [31] X. Zhu, A. Anzai, A. Yamamoto, H. Yoshida, Silver-loaded sodium titanate photocatalysts for selective reduction of carbon dioxide to carbon monoxide with water, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 47–56. doi:10.1016/J.APCATB.2018.10.021.
- [32] K.-C. Hung, Y.-H. Lai, T.-W. Lin, Enhancement of photocatalytic hydrogen formation under visible illumination by integrating plasmonic Au nanoparticles with a strongly catalytic Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/carbon nanotube composite, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4020–4026. doi:10.1039/C5CY01838B.
- [33] W. Jones, D.J. Martin, A. Caravaca, A.M. Beale, M. Bowker, T. Maschmeyer, G. Hartley, A. Masters, A comparison of photocatalytic reforming reactions of methanol and triethanolamine with Pd supported on titania and graphitic carbon nitride, *Appl. Catal. B Environ.* 240 (2019) 373–379. doi:10.1016/J.APCATB.2017.01.042.
- [34] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7787–7812. doi:10.1039/C3CS60425J.
- [35] J. Yu, Y. Hai, M. Jaroniec, Photocatalytic hydrogen production over CuO-modified titania, *J. Colloid Interface Sci.* 357 (2011) 223–228. doi:10.1016/J.JCIS.2011.01.101.
- [36] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO<sub>2</sub> supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol–gel process with surfactant template, *Int. J. Hydrogen Energy.* 30 (2005) 1053–1062. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2004.09.007.
- [37] D. Guerrero-Araque, P. Acevedo-Peña, D. Ramírez-Ortega, L. Lartundo-Rojas, R. Gómez, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> structures and the effect of CuO, CoO metal oxide on photocatalytic hydrogen production, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92 (2017) 1531–1539. doi:10.1002/jctb.5273.
- [38] S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z.-X. Guo, J. Tang, Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review, *Energy Environ. Sci.*, 8 (2015) 731–759. doi:10.1039/c4ee03271c.
- [39] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature.* 238 (1972) 37–38.
- [40] A.T. Montoya, E.G. Gillan, Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Transition-Metal Surface-Modified TiO<sub>2</sub>, *ACS Omega.* 3 (2018) 2947–2955. doi:10.1021/acsomega.7b02021.
- [41] W.T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, T. Moriga, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Ni/TiO<sub>2</sub>: A promising low-cost photocatalytic system for solar H<sub>2</sub> production from ethanol-water mixtures, *J. Catal.*, 326 (2015) 43–53. doi:10.1016/j.jcat.2015.03.008.
- [42] H.Y. Lin, C.Y. Shih, Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M (M = Cr, Ni, Cu, Nb) and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> for hydrogen production by photocatalytic water splitting, *J. Mol. Catal. A Chem.* 411 (2015) 128–137. doi:10.1016/j.molcata.2015.10.026.
- [43] A. L. Ortiz, M. M. Zaragoza, J. S. Gutiérrez, M. M. Da Silva Paula, V. Collins-Martínez, Silver oxidation state effect on the photocatalytic properties of Ag doped TiO<sub>2</sub> for hydrogen production under visible light, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 17308–17315. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.09.058.

- [44] A. V. Korzhak, N. I. Ermokhina, A. L. Stroyuk, V. K. Bukhtiyarov, A. E. Raevskaya, V. I. Litvin, S. Y. Kuchmiy, V. G. Ilyin, P. A. Manorik, Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO<sub>2</sub>/metal nanocomposites, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 198 (2008) 126–134. doi:10.1016/j.jphotochem.2008.02.026.
- [45] Z. Xing, Z. Li, X. Wu, G. Wang, W. Zhou, In-situ S-doped porous anatase TiO<sub>2</sub> nanopillars for high-efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 1535–1541. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.033.
- [46] Y. Li, L. Kuang, D. Xiao, A.R. Badireddy, M. Hu, S. Zhuang, X. Wang, E.S. Lee, T. Marhaba, W. Zhang, Hydrogen production from organic fatty acids using carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 4335–4346. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.01.042.
- [47] C. Wang, Q. Hu, J. Huang, L. Wu, Z. Deng, Z. Liu, Y. Liu, Y. Cao, Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using N-doped TiO<sub>2</sub> film, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 188–192. doi:10.1016/j.apsusc.2013.06.080.
- [48] A. Samokhvalov, Hydrogen by photocatalysis with nitrogen codoped titanium dioxide, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 72 (2017) 981–1000. doi:10.1016/j.rser.2017.01.024.
- [49] F. Du, H. Lu, S. Lu, J. Wang, Y. Xiao, W. Xue, S. Cao, Photodeposition of amorphous MoS<sub>x</sub> cocatalyst on TiO<sub>2</sub> nanosheets with {001} facets exposed for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 3223–3234. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.12.181.
- [50] S. Onsuratoom, T. Puangpetch, S. Chavadej, Comparative investigation of hydrogen production over Ag-, Ni-, and Cu-loaded mesoporous-assembled TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide nanocrystal photocatalysts, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 667–675. doi:10.1016/j.cej.2011.08.016.
- [51] Q. Zhang, R. Li, Z. Li, A. Li, S. Wang, Z. Liang, S. Liao, C. Li, The dependence of photocatalytic activity on the selective and nonselective deposition of noble metal cocatalysts on the facets of rutile TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.* 337 (2016) 36–44. doi:10.1016/j.jcat.2016.01.001.
- [52] J. Wang, Z. Wang, P. Qu, Q. Xu, J. Zheng, S. Jia, J. Chen, Z. Zhu, A 2D/1D TiO<sub>2</sub> nanosheet/CdS nanorods heterostructure with enhanced photocatalytic water splitting performance for H<sub>2</sub> evolution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 7388–7396. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.191.
- [53] F. Kuttassery, D. Yamamoto, S. Mathew, S.N. Remello, A. Thomas, Y. Nabetani, A. Iwase, A. Kudo, H. Tachibana, H. Inoue, Photochemical hydrogen evolution on metal ion surface-grafted TiO<sub>2</sub> - particles prepared by sol/gel method without calcination, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 358 (2018) 386–394. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.09.048.
- [54] Y.H. Yu, Y.P. Chen, Z. Cheng, Microwave-assisted synthesis of rod-like CuO/TiO<sub>2</sub> for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 15994–16000. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.09.115.
- [55] R. Liu, H. Yoshida, S. ichiro Fujita, M. Arai, Photocatalytic hydrogen production from glycerol and water with NiO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 47–45. doi:10.1016/j.apcatb.2013.06.024.
- [56] C.R. López, E.P. Melián, J.A. Ortega Méndez, D.E. Santiago, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H<sub>2</sub> production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 312 (2015) 45–54. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2015.07.005.
- [57] S. Kumar, N.L. Reddy, A. Kumar, M.V. Shankar, V. Krishnan, Two dimensional N-doped ZnO-graphitic carbon nitride nanosheets heterojunctions with enhanced photocatalytic hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 3988–4002. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.09.113.
- [58] S. Liang, B. Han, X. Liu, W. Chen, M. Peng, G. Guan, H. Deng, Z. Lin, 3D spatially branched hierarchical Z-scheme CdS-Au nanoclusters- ZnO hybrids with boosted photocatalytic hydrogen evolution, *J. Alloys Compd.* 754 (2018) 105–113. doi:10.1016/j.jallcom.2018.04.202.
- [59] P. Gomathisankar, K. Hachisuka, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Funasaka, S. Kaneco, Enhanced photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution using ZnO with simultaneous photodeposition of Cu, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 11840–11846. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.06.131.
- [60] Y. Piña-Pérez, O. Aguilar-Martínez, P. Acevedo-Peña, C.E. Santolalla-Vargas, S. Oros-Ruíz, F. Galindo-Hernández, R. Gómez, F. Tzompantzi, Novel ZnS-ZnO composite synthesized by the solvothermal method through the partial sulfidation of ZnO for H<sub>2</sub> production without sacrificial agent, *Appl. Catal. B Environ.* 230 (2018) 125–134. doi:10.1016/j.apcatb.2018.02.047.

- [61] M.H. Hsu, C.J. Chang, S-doped ZnO nanorods on stainless-steel wire mesh as immobilized hierarchical photocatalysts for photocatalytic H<sub>2</sub> production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 16524–16533. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.02.110.
- [62] E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles and its use as photocatalyst in H<sub>2</sub> generation, *Mater. Sci. Eng. B*. 226 (2017) 223–233. doi:10.1016/J.MSEB.2017.09.023.
- [63] M.R.A. Cruz, E. Lu, ScienceDirect ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering: Effects of the annealing and atmosphere conditions on the photocatalytic hydrogen production, (2018) 1–10. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.054.
- [64] X.B. Qian, W. Peng, Y.B. Shao, J.H. Huang, Nickel oxide/Au porous nanobelts: Synthesis and visible light-driven photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2017) 2160–2170. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.12.037.
- [65] B.A. Nail, J.M. Fields, J. Zhao, J. Wang, M.J. Greaney, R.L. Brutchey, F.E. Osterloh, Nickel oxide particles catalyze photochemical hydrogen evolution from water-nanoscaling promotes p-type character and minority carrier extraction, *ACS Nano*. 9 (2015) 5135–5142. doi:10.1021/acsnano.5b00435.
- [66] G. Yang, Z. Lin, C. Wang, B. Yan, C. Du, Two-dimensional amorphous NiO as a plasmonic photocatalyst for solar H<sub>2</sub> evolution, *Nat. Commun*. 9 (2018) 1–11. doi:10.1038/s41467-018-06456-y.
- [67] E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, D. Sánchez-Martínez, M.R. Alfaro Cruz, Cu<sub>2</sub>O precipitation-assisted with ultrasound and microwave radiation for photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 12997–13010. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2017.03.192.
- [68] Y. Zhao, W. Wang, Y. Li, Y. Zhang, Z. Yan, Z. Huo, Hierarchical branched Cu<sub>2</sub>O nanowires with enhanced photocatalytic activity and stability for H<sub>2</sub> production, *Nanoscale*. 6 (2014) 195–198. doi:10.1039/c3nr04280d.
- [69] S.J. Oh, H.Y. Woo, P. Fornasiero, H. Yun, M. Cargnello, S. Zhang, T.R. Gordon, T. Paik, J.D. Lee, C.B. Murray, C.R. Kagan, Photocatalytic Hydrogen Evolution from Substoichiometric Colloidal WO<sub>3-x</sub> Nanowires, *ACS Energy Lett*. 3 (2018) 1904–1910. doi:10.1021/acsenerylett.8b00925.
- [70] P. Yang, J. Zhao, J. Wang, B. Cao, L. Li, Z. Zhu, Construction of Z-scheme carbon nanodots/WO<sub>3</sub> with highly enhanced photocatalytic hydrogen production, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 8256–8259. doi:10.1039/c5ta00657k.
- [71] A. Boudjemaa, A. Rebahi, B. Terfassa, R. Chebout, T. Mokrani, K. Bachari, N.J. Coville, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon spheres for efficient photo-catalytic hydrogen production from water and under visible light irradiation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 140 (2015) 405–411. doi:10.1016/J.SOLMAT.2015.04.036.
- [72] V. Preethi, S. Kanmani, Photocatalytic hydrogen production using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based core shell nano particles with ZnS and CdS, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 1613–1622. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2013.11.029.
- [73] A. Kohlsdorf, D.H. Taffa, Microwave assisted synthesis of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures for photocatalytic hydrogen production, *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. 366 (2018) 41–47. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.03.036.
- [74] P. Migowski, S.R. Teixeira, A.F. Feil, S. Khan, G. Machado, J. Dupont, H. Wender, R. V. Gonçalves, D. Eberhardt, J. Boita, Photochemical Hydrogen Production of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanotubes Decorated with NiO Nanoparticles by Modified Sputtering Deposition, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 5855–5863. doi:10.1021/acs.jpcc.6b10540.
- [75] H. Yoshida, M. Takeuchi, M. Sato, L. Zhang, T. Teshima, M.G. Chaskar, Potassium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for water splitting, *Catal. Today*. 232 (2014) 158–164. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.046.
- [76] Y. Inoue, T. Niiyama, K. Sato, Photocatalysts using hexa- and octa-titanates with different tunnel space for water decomposition, *Top. Catal*. 1 (1994) 137–144. doi:10.1007/BF01379583.
- [77] O. Vázquez-Cuchillo, R. Gómez, A. Cruz-López, L.M. Torres-Martínez, R. Zanella, F.J.A. Sandoval, K. Del Ángel-Sánchez, Improving Water Splitting Using RuO<sub>2</sub>-Zr/Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> as a Photocatalyst, *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. 266 (2013) 6–11. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.05.007.
- [78] K. Yu, C. Zhang, Y. Chang, Y. Feng, Z. Yang, T. Yang, L.L. Lou, S. Liu, Novel three-dimensionally ordered macroporous SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts with remarkably enhanced hydrogen production performance, *Appl. Catal. B Environ*. 200 (2017) 514–520. doi:10.1016/j.apcatb.2016.07.049.
- [79] T. Puangpetch, T. Sreethawong, S. Chavadej, Hydrogen production over metal-loaded mesoporous-assembled SrTiO<sub>3</sub> nanocrystal photocatalysts: Effects of metal type and loading, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 6531–6540. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.015.
- [80] G.P. Nagabhushana, G. Nagaraju, G.T. Chandrappa, Synthesis of bismuth vanadate: Its application in H<sub>2</sub> evolution and sunlight-driven photodegradation, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 388–394. doi:10.1039/c2ta00490a.

- [81] N.K. Veldurthi, N.K. Eswar, S.A. Singh, G. Madras, Cocatalyst free Z-schematic enhanced H<sub>2</sub> evolution over LaVO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalyst using Ag as an electron mediator, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 512–523. doi:10.1016/J.APCATB.2017.08.082.
- [82] C. Gómez-Solís, J.C. Ballesteros, L.M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, RuO<sub>2</sub>–NaTaO<sub>3</sub> heterostructure for its application in photoelectrochemical water splitting under simulated sunlight illumination, *Fuel.* 166 (2016) 36–41. doi:10.1016/J.FUEL.2015.10.104.
- [83] C. Gómez-Solís, M.A. Ruiz-Gómez, L.M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, D. Sánchez-Martínez, Facile solvo-combustion synthesis of crystalline NaTaO<sub>3</sub> and its photocatalytic performance for hydrogen production, *Fuel.* 130 (2014) 221–227. doi:10.1016/j.fuel.2014.04.019.
- [84] A. Mukherji, B. Seger, G.Q. (Max) Lu, L. Wang, Nitrogen Doped Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Coupled with Graphene Sheets as Photocatalysts for Increased Photocatalytic Hydrogen Production, *ACS Nano.* 5 (2011) 3483–3492. doi:10.1021/nm102469e.
- [85] C. Zhou, G. Chen, Y. Li, H. Zhang, J. Pei, Photocatalytic activities of Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanosheets synthesized by a hydrothermal method, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 2113–2120. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2008.12.074.
- [86] N. Chen, G. Li, W. Zhang, Effect of synthesis atmosphere on photocatalytic hydrogen production of NaNbO<sub>3</sub>, *Phys. B Condens. Matter.* 447 (2014) 12–14. doi:10.1016/J.PHYSB.2014.04.061.
- [87] J. Yu, Z. Chen, L. Zeng, Y. Ma, Z. Feng, Y. Wu, H. Lin, L. Zhao, Y. He, Synthesis of carbon-doped KNbO<sub>3</sub> photocatalyst with excellent performance for photocatalytic hydrogen production, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 179 (2018) 45–56. doi:10.1016/J.SOLMAT.2018.01.043.
- [88] S.P. Adhikari, Z.D. Hood, V.W. Chen, K.L. More, K. Senevirathne, A. Lachgar, Visible-light-active g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/N-doped Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> heterojunctions as photocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Sustain. Energy Fuels.* 2 (2018) 2507–2515. doi:10.1039/C8SE00319J.
- [89] J. Ke, M. Adnan Younis, Y. Kong, H. Zhou, J. Liu, L. Lei, Y. Hou, Nanostructured Ternary Metal Tungstate-Based Photocatalysts for Environmental Purification and Solar Water Splitting: A Review, *Nano-Micro Lett.* 10 (2018) 69. doi:10.1007/s40820-018-0222-4.
- [90] K. Kishida, T. Watanabe, Photocatalytic properties of lanthanide tungstates Ln<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Ln=La, Pr, Nd, Sm, and Gd), *J. Phys. Chem. Solids.* 75 (2014) 486–490. doi:10.1016/J.JPCS.2013.12.003.
- [91] A.M. Huerta-Flores, I. Juárez-Ramírez, L.M. Torres-Martínez, J.E. Carrera-Crespo, T. Gómez-Bustamante, O. Sarabia-Ramos, Synthesis of AMoO<sub>4</sub> (A = Ca, Sr, Ba) photocatalysts and their potential application for hydrogen evolution and the degradation of tetracycline in water, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 356 (2018) 29–37. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2017.12.029.
- [92] Z. Li, J. Shen, J.-Q. Wang, D. Wang, Y. Huang, J. Zou, Single crystal titanate–zirconate nanoleaf: Synthesis, growth mechanism and enhanced photocatalytic hydrogen evolution properties, *CrystEngComm.* 14 (2012) 1874–1880. doi:10.1039/C1CE06088K.
- [93] Q. Tian, L. Zhang, J. Liu, N. Li, Q. Ma, J. Zhou, Y. Sun, Synthesis of MoS<sub>2</sub>/SrZrO<sub>3</sub> heterostructures and their photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under UV irradiation, *RSC Adv.* 5 (2015) 734–739. doi:10.1039/C4RA11135D.
- [94] W. Zou, Y. Shao, Y. Pu, Y. Luo, J. Sun, K. Ma, C. Tang, F. Gao, L. Dong, Enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution via cubic CeO<sub>2</sub> hybridized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite, *Appl. Catal. B Environ.* 218 (2017) 51–59. doi:10.1016/J.APCATB.2017.03.085.
- [95] Z. Chen, S. Lu, Q. Wu, F. He, N. Zhao, C. He, C. Shi, Salt-assisted synthesis of 3D open porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> decorated with cyano groups for photocatalytic hydrogen evolution, *Nanoscale.* 10 (2018) 3008–3013. doi:10.1039/C7NR05927B.
- [96] J. Xu, W.-M. Yang, S.-J. Huang, H. Yin, H. Zhang, P. Radjenovic, Z.-L. Yang, Z.-Q. Tian, J.-F. Li, CdS core-Au plasmonic satellites nanostructure enhanced photocatalytic hydrogen evolution reaction, *Nano Energy.* 49 (2018) 363–371. doi:10.1016/J.NANOEN.2018.04.048.
- [97] L. Wei, Y. Chen, Y. Lin, H. Wu, R. Yuan, Z. Li, MoS<sub>2</sub> as non-noble-metal co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution over hexagonal ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> under visible light irradiations, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 521–527. doi:10.1016/J.APCATB.2013.07.064.
- [98] Z. Hu, Z. Shen, J.C. Yu, Phosphorus containing materials for photocatalytic hydrogen evolution, *Green Chem.* 19 (2017) 588–613. doi:10.1039/C6GC02825J.
- [99] B. Chai, C. Liu, C. Wang, J. Yan, Z. Ren, Photocatalytic hydrogen evolution activity over MoS<sub>2</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> microspheres, *Chinese J. Catal.* 38 (2017) 2067–2075. doi:10.1016/S1872-2067(17)62981-4.

- [100] Y. Yu, G. Chen, G. Wang, Z. Lv, Visible-light-driven ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> composite photocatalyst with enhanced performance for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 1278–1285. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2012.11.020.
- [101] W. Zhou, H. Liu, R.I. Boughton, G. Du, J. Lin, J. Wang, D. Liu, One-dimensional single-crystalline Ti–O based nanostructures: properties, synthesis, modifications and applications, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5993–6008. doi:10.1039/B927224K.
- [102] X. Wang, Z. Li, J. Shi, Y. Yu, One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods and Nanobelts, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9346–9384. doi:10.1021/cr400633s.
- [103] V.R. Reddy, D.W. Hwang, J.S. Lee, Photocatalytic Water Splitting over ZrO<sub>2</sub> Prepared by Precipitation Method, *Korean J. Chem. Eng.* 20 (2003) 1026–1029. doi:10.1007/BF02706932.
- [104] X. Zhang, Z. Wang, F. Wang, Z. Chen, K. Xu, Q. Wang, M. Safdar, J. He, Efficient CoO nanowire array photocatalysts for H<sub>2</sub> generation, *Appl. Phys. Lett.*, 105 (2014) 153903
- [105] X. Yu, W. Li, Z. Li, J. Liu, P. Hu, Applied Catalysis B: Environmental Defect engineered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorod : One-pot synthesis , visible-light driven hydrogen generation and mechanism, *Applied Catal. B, Environ.* 217 (2017) 48–56. doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.024.
- [106] S. Boumaza, H. Kabir, I. Gharbi, A. Belhadi, M. Trari, Preparation and photocatalytic H<sub>2</sub> production on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by sol-gel, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 3424–3430. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.07.227.
- [107] J.F. Reber, K. Meier, Photochemical production of hydrogen with zinc sulfide suspensions, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5903–5913. doi:10.1021/j150668a032.
- [108] K. Maeda, K. Teramura, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Photocatalytic overall water splitting on Gallium nitride powder, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 80 (2007) 1004–1010. doi:10.1246/bcsj.80.1004.
- [109] X. Wang, K. Maeda, X. Chen, K. Takanabe, K. Domen, Y. Hou, X. Fu, M. Antonietti, Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 1680–1681. doi:10.1021/ja809307s.
- [110] S. Martha, K.H. Reddy, K.M. Parida, P.K. Satapathy, Enhanced photocatalytic activity over N-doped GaZn mixed oxide under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 115–124. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2011.09.068.
- [111] X. Wang, G. Liu, G.Q. Lu, H.M. Cheng, Stable photocatalytic hydrogen evolution from water over ZnO–CdS core-shell nanorods, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 8199–8205. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.091.
- [112] F.A. Frame, F.E. Osterloh, CdSe–MoS<sub>2</sub>: A quantum size-confined photocatalyst for hydrogen evolution from water under visible light, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 10628–10633. doi:10.1021/jp101308e.
- [113] H.-Y. Lin, H.-C. Yang, W.-L. Wang, Synthesis of mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting, *Catal. Today*. 174 (2011) 106–113. doi:10.1016/J.CATTOD.2011.01.052.
- [114] K. Maeda, D. Lu, K. Domen, Direct water splitting into hydrogen and oxygen under visible light by using modified taon photocatalysts with d<sup>0</sup> electronic configuration, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 4986–4991. doi:10.1002/chem.201300158.
- [115] M. Manikandan, T. Tanabe, P. Li, S. Ueda, G. V Ramesh, R. Kodiyath, J. Wang, T. Hara, A. Dakshnamoorthy, S. Ishihara, K. Ariga, J. Ye, N. Umezawa, H. Abe, Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 6 (2014) 3790–3793. doi:10.1021/am500157u.
- [116] C. Ji, S.-N. Yin, S. Sun, S. Yang, An in situ mediator-free route to fabricate Cu<sub>2</sub>O/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> type-II heterojunctions for enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> generation, *Appl. Surf. Sci.* 434 (2018) 1224–1231. doi:10.1016/J.APSUSC.2017.11.233
- [117] M.B. Tahir, G. Nabi, N.R. Khalid, Enhanced photocatalytic performance of visible-light active graphene-WO<sub>3</sub> nanostructures for hydrogen production, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 84 (2018) 36–41. doi:10.1016/J.MSSP.2018.05.006.
- [118] T. Hu, P. Li, J. Zhang, C. Liang, K. Dai, Highly efficient direct Z-scheme WO<sub>3</sub>/CdS-diethylenetriamine photocatalyst and its enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 442 (2018) 20–29. doi:10.1016/J.APSUSC.2018.02.146.
- [119] X. Yu, G. Liu, W. Li, L. An, Z. Li, ScienceDirect Mesocrystalline Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosheets supported Pd e Pt nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43 (2018) 8232–8242. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.03.112.
- [120] H. Kato, A. Kudo, Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO<sub>3</sub> (A = Li, Na and K), *J. Phys. Chem. B*. 105, 19 (2001) 4285–4292. doi:10.1021/jp004386b.

- [121] H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, Role of  $\text{Ag}^+$  in the band structures and photocatalytic properties of  $\text{AgMO}_3$  (M: Ta and Nb) with the perovskite structure, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 12441–12447. doi:10.1021/jp025974n.
- [122] H. G. Kim, D. W. Hwang, S. W. Bae, J. H. Juang, J. S. Lee, Photocatalytic water splitting over  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  synthesized by the polymerizable complex method, *Catalysis Letters* 91 (2003) 193.
- [123] K.M. Parida, K.H. Reddy, S. Martha, D.P. Das, N. Biswal, Fabrication of nanocrystalline  $\text{LaFeO}_3$ : An efficient sol e gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 12161–12168. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.029.
- [124] Z. Khan, M. Qureshi, Tantalum doped  $\text{BaZrO}_3$  for efficient photocatalytic hydrogen generation by water splitting, *Catal. Commun.* 28 (2012) 82–85. doi:10.1016/J.CATCOM.2012.08.002.
- [125] P. Dhanasekaran, N.M. Gupta, Factors affecting the production of  $\text{H}_2$  by water splitting over a novel visible-light-driven photocatalyst  $\text{GaFeO}_3$ , *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 4897–4907. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2011.12.068.
- [126] S. Sun, W. Wang, D. Li, L. Zhang, D. Jiang, Solar Light Driven Pure Water Splitting on Quantum Sized  $\text{BiVO}_4$  without any Cocatalyst, *ACS Catal.* 4,10 (2014) 3498–3503. doi:10.1021/cs501076a.
- [127] J. Ding, W. Yan, S. Sun, J. Bao, C. Gao, Fabrication of graphene/ $\text{CaIn}_2\text{O}_4$  composites with enhanced photocatalytic activity from water under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 119–126. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2013.10.077.
- [128] O.A. Carrasco-Jaim, J.M. Mora-Hernandez, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, A comparative study on the photocatalytic hydrogen production of  $\text{ATiO}_3$  (A = Zn, Cd and Pb) perovskites and their photoelectrochemical properties, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 371 (2019) 98–108. doi:10.1016/j.jphotochem.2018.11.004.
- [129] S. Martha, K.M. Parida, Fabrication of nano N-doped  $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$  for photocatalytic hydrogen production under visible light, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 17936–17946. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.025.
- [130] Y. Hu, P. Guo, L. Guo, Synthesis and photocatalytic properties of Cr-doped  $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 1007–1013. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2011.03.050.
- [131] J. Sun, G. Chen, J. Pei, R. Jin, Y. Li, A novel  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ta}_{1.5}\text{O}_7$  photocatalyst: Water splitting properties under visible light and its electronic structures, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 12960–12966. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2012.05.071.
- [132] M.A. Ruiz-Gómez, L.M. Torres-Martínez, M.Z. Figueroa-Torres, E. Moctezuma, I. Juárez-Ramírez, Hydrogen evolution from pure water over a new advanced photocatalyst  $\text{Sm}_2\text{GaTaO}_7$ , *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 12554–12561. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2012.11.131.
- [133] J. Shen, J. Zai, Y. Yuan, X. Qian, 3D hierarchical  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ : The preparation and photocatalytic properties on water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 16986–16993. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2012.08.038
- [134] Q. Li, H. Meng, P. Zhou, Y. Zheng, J. Wang, J. Yu, J. Gong,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  solid solutions with controlled bandgap and enhanced visible-light photocatalytic  $\text{H}_2$ -production activity, *ACS Catal.* 3 (2013) 882–889. doi:10.1021/cs4000975.
- [135] H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, Highly Efficient Water Splitting into  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  over Lanthanum-Doped  $\text{NaTaO}_3$  Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure, *J. Am. Chem Soc.* 125,10 (2003) 3082–3089. doi:10.1021/ja027751g.
- [136] S. Ikeda, T. Itani, K. Nango, M. Matsumura, Overall water splitting on tungsten-based photocatalysts with defect pyrochlore structure, *Catalysis letters*, 98 (2004) 229–233. doi: 10.1007/s10562-004-8685-y.
- [137] S.Y. Ryu, J. Choi, W. Balcerski, T.K. Lee, M.R. Hoffmann, Photocatalytic production of  $\text{H}_2$  on nanocomposite catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7476–7488. doi:10.1021/ie0703033.
- [138] H.-Y. Lin, T.-H. Lee, C.-Y. Sie, Photocatalytic hydrogen production with nickel oxide intercalated  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy,* 33 (2008) 4055–4063. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.050.
- [139] M. Tabata, K. Maeda, T. Ishihara, T. Minegishi, T. Takata, K. Domen, Photocatalytic hydrogen evolution from water using copper gallium sulfide under visible-light irradiation, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 11215–11220. doi:10.1021/jp103158f.
- [140] P. Wu, J. Shi, Z. Zhou, W. Tang, L. Guo,  $\text{CaTaO}_2\text{N}-\text{CaZrO}_3$  solid solution: Band-structure engineering and visible-light-driven photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 13704–13710. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2012.02.143.
- [141] W. Cui, S. Ma, L. Liu, J. Hu, Y. Liang, CdS-sensitized  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  composite for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 359 (2012) 35–41. doi:10.1016/J.MOLCATA.2012.03.018.

- [142] W. Cui, L. Liu, S. Ma, Y. Liang, Z. Zhang, CdS-sensitized  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  composite: A new photocatalyst for hydrogen evolution under visible light irradiation, *Catal. Today*. 207 (2013) 44–49. doi:10.1016/j.cattod.2012.05.009.
- [143] R. Asai, H. Nemoto, Q. Jia, K. Saito, A. Iwase, A. Kudo, A visible light responsive rhodium and antimony-codoped  $SrTiO_3$  powdered photocatalyst loaded with an  $IrO_2$  cocatalyst for solar water splitting, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 2543–2546. doi:10.1039/c3cc49279f.
- [144] Z. Cheng, Z. Wang, T.A. Shifa, F. Wang, X. Zhan, K. Xu, Q. Liu, J. He, Au plasmonics in a  $WS_2$ -Au-CuInS<sub>2</sub> photocatalyst for significantly enhanced hydrogen generation, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015). doi:10.1063/1.4937008.
- [145] E. Su, J. Yeh, B. Huang, J. Lee, M. Wey, Design of a solar light-responsive metal oxide /CdS/ $SrTiO_3$  catalyst with enhanced charge separation for hydrogen evolution, *Sol. Energy*. 147 (2017) 240–247. doi:10.1016/j.solener.2017.03.037.
- [146] T. Montalvo-Herrera, D. Sánchez-Martínez, D.B. Hernandez-Uresti, E. Zarazua-Morin, Facile preparation of  $KBiO_3/g-C_3N_4$  composites with microwave irradiation for photocatalytic hydrogen production, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2019). doi:10.1002/jctb.5921.
- [147] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *Nature*. 277 (1979) 637. Doi:10.1038/277637a0
- [148] H. Yoshida, L. Zhang, M. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, Calcium titanate photocatalyst prepared by a flux method for reduction of carbon dioxide with water, *Catal. Today*. 251 (2015) 132–139. doi:10.1016/j.cattod.2014.10.039.
- [149] X. Zhu, A. Anzai, A. Yamamoto, H. Yoshida, Silver-loaded sodium titanate photocatalysts for selective reduction of carbon dioxide to carbon monoxide with water, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 47–56. doi:10.1016/J.APCATB.2018.10.021.
- [150] Y. Kohno, H. Ishikawa, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, Photoreduction of carbon dioxide by hydrogen over magnesium oxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1108–1113. doi:10.1039/B008887K.
- [151] K. Teramura, H. Tsuneoka, T. Shishido, T. Tanaka, Effect of  $H_2$  gas as a reductant on photoreduction of  $CO_2$  over a  $Ga_2O_3$  photocatalyst, *Chem. Phys. Lett.* 467 (2008) 191–194. doi:10.1016/j.cplett.2008.10.079.
- [152] X. Xin, T. Xu, L. Wang, C. Wang, single-crystalline nanosheets with high solar absorption and excellent photocatalytic  $CO_2$  reduction, *Nat. Publ. Gr.* (2016) 1–8. doi:10.1038/srep23684.
- [153] S. Iguchi, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, Photocatalytic conversion of  $CO_2$  in water using fluorinated layered double hydroxides as photocatalysts, *Applied Catal. A, Gen.* 521 (2016) 160–167. doi:10.1016/j.apcata.2015.11.023.
- [154] X. Liu, L. Ye, S. Liu, Y. Li, X. Ji, Photocatalytic Reduction of  $CO_2$  by ZnO Micro/nanomaterials with Different Morphologies and Ratios of {0001} Facets, *Sci. Rep.* 6 (2016) 38474. doi:10.1038/srep38474.
- [155] B.-J. Liu, T. Torimoto, H. Yoneyama, Photocatalytic reduction of  $CO_2$  using surface-modified CdS photocatalysts in organic solvents, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 113 (1998) 93–97. doi:10.1016/S1010-6030(97)00318-3.
- [156] J. Chen, S. Qin, G. Song, T. Xiang, F. Xin, X. Yin, Shape-controlled solvothermal synthesis of  $Bi_2S_3$  for photocatalytic reduction of  $CO_2$  to methyl formate in methanol, *Dalton Transactions*, 42 (2013) 15133–15138. doi:10.1039/c3dt51887f.
- [157] X. Li, J. Chen, H. Li, J. Li, Y. Xu, Y. Liu, J. Zhou, Photoreduction of  $CO_2$  to methanol over  $Bi_2S_3/CdS$  photocatalyst under visible light irradiation, *J. Nat. Gas Chem.* 20 (2011) 413–417. doi:10.1016/S1003-9953(10)60212-5
- [158] J. Yu, K. Wang, W. Xiao, B. Cheng, Photocatalytic reduction of  $CO_2$  into hydrocarbon solar fuels over  $g-C_3N_4$ -Pt nanocomposite photocatalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 11492–11501. doi:10.1039/c4cp00133h.
- [159] M. Xing, F. Shen, B. Qiu, J. Zhang, Highly-dispersed Boron-doped Graphene Nanosheets Loaded with  $TiO_2$  Nanoparticles for Enhancing  $CO_2$  Photoreduction, *Sci. Rep.* 4 (2015) 6341. doi:10.1038/srep06341.
- [160] J.C. Wang, L. Zhang, W.X. Fang, J. Ren, Y.Y. Li, H.C. Yao, J.S. Wang, Z.J. Li, Enhanced photoreduction  $CO_2$  activity over direct Z-Scheme  $\alpha-Fe_2O_3/Cu_2O$  heterostructures under visible light irradiation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 8631–8639. doi:10.1021/acsami.5b00822.
- [161] A. Ali, W.-C. Oh, Preparation of Nanowire like  $WSe_2$ -Graphene Nanocomposite for Photocatalytic Reduction of  $CO_2$  into  $CH_3OH$  with the Presence of Sacrificial Agents, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1867. doi:10.1038/s41598-017-02075-7.

- [162] Y. Matsumoto, M. Obata, J. Hombo, Photocatalytic reduction of carbon dioxide on p-type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  powder, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2950–2951. doi:10.1021/j100062a035.
- [163] Q. Liu, D. Wu, Y. Zhou, H.B. Su, R. Wang, C.F. Zhang, S.C. Yan, M. Xiao, Z.G. Zou, Single-Crystalline, Ultrathin  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Nanosheet Scaffolds to Promote Photocatalytic Activity in  $\text{CO}_2$  Reduction into Methane, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 2356–2361. doi:10.1021/am404572g
- [164] S. Wang, Y. Hou, X. Wang, Development of a stable  $\text{MnCO}_2\text{O}_4$  cocatalyst for photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction with visible light, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 4327–4335. doi:10.1021/am508766s.
- [165] Z. Huang, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, Fabrication of well-shaped  $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$  nanorods with a tetragonal tungsten bronze structure by a flux method for artificial photosynthesis, *Appl. Catal. B Environ.* 199 (2016) 272–281. doi:10.1016/j.apcatb.2016.06.039.
- [166] W. Dai, J. Yu, H. Xu, X. Hu, X. Luo, L. Yang, X. Tu, Synthesis of hierarchical flower-like  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  microspheres as efficient photocatalysts for photoreduction of  $\text{CO}_2$  into solar fuels under visible light, *CrystEngComm*, 18 (2016) 3472–3480. doi:10.1039/C6CE00248J.
- [167] Q. Liu, M. Xu, B. Zhou, R. Liu, F. Tao, G. Mao, Unique Zinc Germanium Oxynitride Hyperbranched Nanostructures with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity for  $\text{CO}_2$  Reduction, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017 (2017) 2195–2200. doi:10.1002/ejic.201700044.
- [168] Z. Huang, K. Teramura, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka, Flux method fabrication of potassium rare-earth tantalates for  $\text{CO}_2$  photoreduction using  $\text{H}_2\text{O}$  as an electron donor, *Catal. Today.* 300 (2018) 173–182. doi:10.1016/J.CATTOD.2017.03.043.
- [169] S. Gao, B. Gu, X. Jiao, Y. Sun, X. Zu, F. Yang, W. Zhu, C. Wang, Z. Feng, B. Ye, Y. Xie, Highly Efficient and Exceptionally Durable  $\text{CO}_2$  Photoreduction to Methanol over Freestanding Defective Single-Unit-Cell Bismuth Vanadate Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 3438–3445. doi:10.1021/jacs.6b11263.
- [170] T. Oshima, T. Ichihara, K.S. Qin, K. Muraoka, J.J.M. Vequizo, K. Hibino, R. Kuriki, S. Yamashita, K. Hongo, T. Uchiyama, K. Fujii, D. Lu, R. Maezono, A. Yamakata, H. Kato, K. Kimoto, M. Yashima, Y. Uchimoto, M. Kakihana, O. Ishitani, H. Kageyama, K. Maeda, Undoped Layered Perovskite Oxynitride  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  for Photocatalytic  $\text{CO}_2$  Reduction with Visible Light, *Angew. Chem. Int.* 57 (2018) 8154–8158. doi:10.1002/anie.201803931.
- [171] R. Bhosale, S. Jain, C.P. Vinod, S. Kumar, S. Ogale, Direct Z - Scheme g -  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{FeWO}_4$  Nanocomposite for Enhanced and Selective Photocatalytic  $\text{CO}_2$  Reduction under Visible Light, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 6174–6183. doi:10.1021/acsami.8b22434.
- [172] Z.Y. Wang, H.C. Chou, J.C.S. Wu, D. Ping Tsai, G. Mul, C. Engineering,  $\text{CO}_2$  photoreduction using  $\text{NiO}/\text{InTaO}_4$  in optical-fiber reactor for renewable energy, *Appl. Catal. A Gen.* 380 (2010) 172–177. doi:10.1016/j.apcata.2010.03.059.
- [173] Q. Liu, Y. Zhou, J. Kou, X. Chen, Z. Tian, J. Gao, High-Yield Synthesis of Ultralong and Ultrathin  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  Nanoribbons Toward Improved Photocatalytic Reduction of  $\text{CO}_2$  into Renewable Hydrocarbon Fuel, *J. Am. Chem. Soc.* 132,41 (2010) 14385–14387. doi: 10.1021/ja1068596.
- [174] K. Iizuka, T. Wato, Y. Miseki, K. Saito, A. Kudo, A. Ag, A. Ti, Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide over Ag Cocatalyst-Loaded  $\text{ALa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (A = Ca, Sr, and Ba) Using Water as a Reducing Reagent, *J. Am. Chem. Soc.* 15,133 (2011) 20863–20868.
- [175] N. Wang, S. Yan, Z. Zou, Photoreduction of  $\text{CO}_2$  into Hydrocarbons Catalysed by  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$  Heterojunction, *Current Organic Chemistry* 17 (2013) 2454–2458.
- [176] H. Zhou, J. Guo, P. Li, T. Fan, D. Zhang, J. Ye, Leaf-architected 3D Hierarchical Artificial Photosynthetic System of Perovskite Titanates Towards  $\text{CO}_2$  Photoreduction into Hydrocarbon Fuels, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1667. doi:10.1038/srep01667.
- [177] H. Shi, G. Chen, C. Zhang, Z. Zou, Polymeric g -  $\text{C}_3\text{N}_4$  Coupled with  $\text{NaNbO}_3$  Nanowires toward Enhanced Photocatalytic Reduction of  $\text{CO}_2$  into Renewable Fuel, *ACS Catal.* 4,10 (2014) 3637–3643. doi:10.1021/cs500848f.
- [178] G. Song, F. Xin, X. Yin, Photocatalytic reduction of carbon dioxide over  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  nanobelts heterostructure in cyclohexanol, *J. Colloid Interface Sci.* 442 (2015) 60–66. doi:10.1016/J.JCIS.2014.11.039.
- [179] S. Murcia-López, V. Vaiano, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, D. Sannino, Photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  over platinumised  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -based materials, *Photochem. Photobiol. Sci.* 14 (2015) 678–685. doi:10.1039/C4PP00407H.
- [180] S. Shoji, G. Yin, M. Nishikawa, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, Photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  by  $\text{Cu}_x\text{O}$  nanocluster loaded  $\text{SrTiO}_3$  nanorod thin film, *Chem. Phys. Lett.* 658 (2016) 309–314. doi:10.1016/J.CPLETT.2016.06.062.

- [181] M. Alves Melo Júnior, A. Morais, A.F. Nogueira, Boosting the solar-light-driven methanol production through CO<sub>2</sub> photoreduction by loading Cu<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub>-pillared K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, *Microporous Mesoporous Mater.* 234 (2016) 1–11. doi:10.1016/j.micromeso.2016.06.043.
- [182] H. Nakanishi, K. Iizuka, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, Highly Active NaTaO<sub>3</sub>-Based Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction to Form CO Using Water as the Electron Donor, *ChemSusChem.* 10 (2017) 112–118. doi:10.1002/cssc.201601360.
- [183] L. Lu, B. Wang, S. Wang, Z. Shi, S. Yan, Z. Zou, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modified LaTiO<sub>2</sub>N Photocatalyst with Spatially Separated Active Sites Achieving Enhanced CO<sub>2</sub> Reduction, *Adv. Func. Mater.* 27 (2017) 1702447. doi:10.1002/adfm.201702447.
- [184] W. Dai, J. Yu, Y. Deng, X. Hu, T. Wang, X. Luo, Facile synthesis of MoS<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanocomposites for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction activity under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 403 (2017) 230–239. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.171.
- [185] F. Xu, J. Zhang, B. Zhu, J. Yu, J. Xu, CuInS<sub>2</sub> sensitized TiO<sub>2</sub> hybrid nano fibers for improved photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Appl. Catal. B, Environ.*, 230 (2018) 194–202. doi:10.1016/j.apcatb.2018.02.042.
- [186] Y. Inoue, T. Kubokawa, K. Sato, Photocatalytic activity of sodium hexatitanate, Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, with a tunnel structure for decomposition of water, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 0 (1990) 1298–1299. Doi:10.1039/C39900001298.
- [187] J.C. Pérez-Flores, C. Baehtz, M. Hoelzel, A. Kuhn, F. García-Alvarado, Full structural and electrochemical characterization of Li<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> as anode for Li-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2892. doi:10.1039/c2cp23741e.
- [188] Y. Inoue, T. Kubokawa, K. Sat, Photocatalytic Activity of Alkali Metal Titanates Combined with of Water Ru in the Decomposition, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4059–4063. doi:10.1021/j100163a032.
- [189] M. Kohno, S. Ogura, Y. Inoue, Preparation of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> by a sol-gel method and its photocatalytic activity for water decomposition, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 1921–1924.
- [190] M. Kohno, T. Kaneko, S. Ogura, K. Sato, Y. Inoue, Dispersion of ruthenium oxide on barium titanates (Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>, Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>) and photocatalytic activity for water decomposition, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 94 (1998) 89–94. Doi: 10.1039/a704947a
- [191] L.M. Torres-Martínez, C. Suckut, R. Jimenez, A.R. West, Phase formation and electrical properties in the system BaO-Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 5–8. doi:10.1039/JM9940400005.
- [192] T. López, A. Hernández, X. Bokhimi, L. Torres-Martínez, A. García, G. Pecchi, Sol-gel titania modified with Ba and Li atoms for catalytic combustion, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 565–570. doi:10.1023/B:JM9940400005.
- [193] A. Hernandez, L.M. Torres-Martínez, E. Sanchez-Mora, T. Lopez, F. Tzompantzi, Photocatalytic properties of Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> sol-gel, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2820–2824. doi:10.1039/B109593P.
- [194] A. Rudola, K. Saravanan, C.W. Mason, P. Balaya, Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: An intercalation based anode for sodium-ion battery applications, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 2653–2662. doi:10.1039/c2ta01057g.
- [195] Y. Inoue, T. Kubokawa, K. Sato, Photocatalytic activity of alkali-metal titanates combined with ruthenium in the decomposition of water, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4059–4063. doi:10.1021/j100163a032.
- [196] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9385–9454. doi:10.1021/cr500061m.
- [197] Y.C. Pu, Y.C. Chen, Y.J. Hsu, Au-decorated Na<sub>x</sub>H<sub>2-x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanobelts exhibiting remarkable photocatalytic properties under visible-light illumination, *Appl. Catal. B Environ.* 97 (2010) 389–397. doi:10.1016/j.apcatb.2010.04.023.
- [198] K. Teshima, K. Yubuta, S. Sugiura, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, Flux Growth and Characterization of Photocatalytic Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> Whiskers, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79 (2006) 1725–1728. doi:10.1246/bcsj.79.1725.
- [199] C. Liu, T. Sun, L. Wu, J. Liang, Q. Huang, J. Chen, W. Hou, N-doped Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> at TiO<sub>2</sub> core-shell nanobelts with exposed {101} anatase facets and enhanced visible light photocatalytic performance, *Appl. Catal. B Environ.* 170–171 (2015) 17–24. doi:10.1016/j.apcatb.2015.01.026.
- [200] C.-Y. Xu, J. Wu, P. Zhang, S.-P. Hu, J.-X. Cui, Z.-Q. Wang, Y.-D. Huang, L. Zhen, Molten salt synthesis of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> one-dimensional nanostructures and their photocatalytic and humidity sensing properties, *CrystEngComm.* 15 (2013) 3448–3454. doi:10.1039/c3ce27092k.
- [201] A.M. Huerta-Flores, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, Overall photocatalytic water splitting on Na<sub>2</sub>Zr<sub>x</sub>Ti<sub>6-x</sub>O<sub>13</sub> (x = 0, 1) nanobelts modified with metal oxide nanoparticles as cocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 14547–14559. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.203.

- [202] H. Yoshida, M. Sato, N. Fukuo, L. Zhang, T. Yoshida, Y. Yamamoto, T. Morikawa, T. Kajino, M. Sakano, T. Sekito, S. Matsumoto, H. Hirata, Sodium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for reduction of carbon dioxide with water, *Catal. Today*. 303 (2018) 296–304. doi:10.1016/j.cattod.2017.09.029.
- [203] X. Zhu, A. Anzai, A. Yamamoto, H. Yoshida, Environmental Silver-loaded sodium titanate photocatalysts for selective reduction of carbon dioxide to carbon monoxide with water, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 47–56. doi:10.1016/j.apcatb.2018.10.021.
- [204] G. Guan, T. Kida, T. Harada, M. Isayama, A. Yoshida, Photoreduction of carbon dioxide with water over  $K_2Ti_6O_{13}$  photocatalyst combined with Cu/ZnO catalyst under concentrated sunlight, *Appl. Catal. A Gen.* 249 (2003) 11–18. doi:10.1016/S0926-860X(03)00205-9.
- [205] N. Wu, J. Wang, D.N. Tafen, H. Wang, J.-G. Zheng, J.P. Lewis, X. Liu, S.S. Leonard, A. Manivannan, Shape-Enhanced Photocatalytic Activity of Single-Crystalline Anatase  $TiO_2$  (101) Nanobelts, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6679–6685. doi:10.1021/ja909456f.
- [206] J.C. Luna, Descomposición fotocatalítica de agua mediante el uso de los compuestos isoestructurales  $Na_2Ti_6O_{13}$ ,  $NaZrTi_5O_{13}$  y  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ , Universidad Autónoma de Nuevo León, 2004.
- [207] K. Shimura, H. Kawai, T. Yoshida, H. Yoshida, Bifunctional rhodium cocatalysts for photocatalytic steam reforming of methane over alkaline titanate, *ACS Catal.* 2 (2012) 2126–2134. doi:10.1021/cs2006229.
- [208] K. Shimura, H. Kawai, T. Yoshida, H. Yoshida, Simultaneously photodeposited rhodium metal and oxide nanoparticles promoting photocatalytic hydrogen production, *Chem. Commun.* 47 (2011) 8958–8960. doi:10.1039/c1cc12287h
- [209] J. Liu, T. Ding, Z. Li, J. Zhao, S. Li, J. Liu, Photocatalytic hydrogen production over  $In_2S_3$ -Pt- $Na_2Ti_3O_7$  nanotube films under visible light irradiation, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8059–8063. doi:10.1016/j.ceramint.2013.03.077.
- [210] S. V. P. Vattikuti, P. A. K. Reddy, N. Bandaru, et. al. Hydrothermally synthesized highly dispersed  $Na_2Ti_3O_7$  nanotubes and their photocatalytic degradation and  $H_2$  evolution activity under UV and simulated solar light irradiation, 35 (2018) 1019. doi:10.1007/s11814-017-0355-z.
- [211] S.V.P. Vattikuti, P. A. K. Reddy, P.C. Nagajyothi, J. Shim, C. Byon, Hydrothermally synthesized  $Na_2Ti_3O_7$  nanotube- $V_2O_5$  heterostructures with improved visible photocatalytic degradation and hydrogen evolution - Its photocorrosion suppression, *J. Alloys Compd.* 740 (2018) 574–586. doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.371.
- [212] M.A. E. Bretado, M.A. G. Lozano, V. C. Martínez, A. L. Ortiz, M. M. Zaragoza, R.H. Lara, C.U. M. Medina, Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of potassium hexatitanate ( $K_2Ti_6O_{13}$ ) fibers, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 12470-12476. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2018.06.085.
- [213] H. Yoshida, S. Mizuba, A. Yamamoto, Preparation of sodium hexatitanate photocatalysts by a flux method for photocatalytic steam reforming of methane, *Catal. Today*. (2019). doi:10.1016/J.CATTOD.2019.02.055.
- [214] H. Yoshida, M. Sato, N. Fukuo, L. Zhang, T. Yoshida, Y. Yamamoto, T. Morikawa, T. Kajino, M. Sakano, T. Sekito, S. Matsumoto, H. Hirata, Sodium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for reduction of carbon dioxide with water, *Catal. Today*. 303 (2018) 296–304. doi:10.1016/J.CATTOD.2017.09.029.
- [215] A. Hernandez, L.M. Torres-Martinez, T. Lopez, Preparation of ternary compound  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  by the sol-gel process, *Mater. Lett.* 45 (2000) 340–344. doi:10.1016/S0167-577X(00)00130-0.
- [216] A. Soman, Y. Qiu, Q. Chan Li, HPLC-UV method development and validation for the determination of low level formaldehyde in a drug substance, *J. Chromatogr. Sci.* 46 (2008) 461–465. doi:10.1093/chromsci/46.6.461.
- [217] Q. Wang, Q. Guo, B. Li, Low temperature synthesis and characterization of substitutional Na-modified  $K_2Ti_6O_{13}$  nanobelts with improved photocatalytic activity under UV irradiation, *RSC Adv.* 5 (2015) 66086–66095. doi:10.1039/c5ra10640k.
- [218] A. Khan, U. Alam, D. Ali, D. Bahnemann, M. Muneer, Surface modification of Na- $K_2Ti_6O_{13}$  photocatalyst with Cu(II)-nanocluster for efficient visible-light-driven photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 220 (2018) 50–53. doi:10.1016/J.MATLET.2018.02.132.
- [219] M.A. Ballesteros, No Title, CO2 Q A, *Sci. Behind.* (2016). <http://www.thelivingtank.co.uk/2016/08/article-co2-q-science-behind.html> (accessed May 21, 2018).
- [220] A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, S. Obregón, G. Colón, Evolution of  $H_2$  photoproduction with Cu content on  $CuO_x$ - $TiO_2$  composite catalysts prepared by a microemulsion method, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 214–222. doi:10.1016/J.APCATB.2014.08.005.
- [221] D. Srinivas and P. Ratnasamy, Influence of particle size and interaction with the support on the redox and catalytic properties of metals, metal oxides and metal complexes, in: G.A.S. Bing Zhou, Scott Han, Robert Raja (Ed.), *Nanotechnol. Catal.* 3, Springer-Verlag New York, 2007: pp. 183–220. doi:10.1007/978-0-387-34688-5.

- [222] H. li Chen, H. yan Lu, Y. min Qi, P. Jin, Electronic structure and optical properties of  $K_2Ti_6O_{13}$  doped with transition metal Fe or Ag, *Chinese J. Chem. Phys.* 31 (2018) 318–324. doi:10.1063/1674-0068/31/cjcp1712248.
- [223] A. Gupta, I. Ganesh, K. Radha, G. Padmanabham, G. Sundararajan, P. Sekhar, P. Kumar, Preparation and characterization of Fe-doped  $TiO_2$  powders for solar light response and photocatalytic applications, *Process. Appl. Ceram.* 6 (2013) 21–36. doi:10.2298/pac1201021g.
- [224] R. Bhargava, S. Khan, N. Ahmad, M.M.N. Ansari, Investigation of structural, optical and electrical properties of  $Co_3O_4$  nanoparticles, *AIP Conf. Proc.* 1953 (2018) 30034. doi:10.1063/1.5032369.
- [225] B. Yang, L. Wang, J. Han, Y. Zhou, H. Song, S. Chen, J. Zhong, L. Lv, D. Niu, J. Tang,  $CuSbS_2$  as a promising earth-abundant photovoltaic absorber material: A combined theoretical and experimental study, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3135–3143. doi:10.1021/cm500516v.
- [226] D. Gao, J. Zhang, J. Zhu, J. Qi, Z. Zhang, W. Sui, H. Shi, D. Xue, Vacancy-mediated magnetism in pure copper oxide nanoparticles, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 769–772. doi:10.1007/s11671-010-9555-8
- [227] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, Cu-doped  $TiO_2$  systems with improved photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 41–51. doi:10.1016/J.APCATB.2006.03.019.
- [228] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, P. Diao,  $Cu_2O/CuO$  bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–13. doi:10.1038/srep35158.
- [229] Q. Wang, B. Zhang, X. Lu, X. Zhang, H. Zhu, B. Li, Multifunctional 3D  $K_2Ti_6O_{13}$  nanobelt-built architectures towards wastewater remediation: Selective adsorption, photodegradation, mechanism insight and photoelectrochemical investigation, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 6180–6195. doi:10.1039/c8cy01684d.
- [230] L.M. Torres-Martinez, C. Suckut, R. Jimenez, A.R. West, Phase formation and electrical properties in the system  $BaO-Li_2O-TiO_2$ , *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 5–8. doi:10.1039/JM9940400005.
- [231] C. Dussarrat, R. Alan Howie, G. C. Mather, L. M. Torres-Martinez, A. R. West, Crystal structure of  $Ba_2Li_{2/3}Ti_{16/3}O_{13}$ , *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2103–2106. doi:10.1039/A703252H.
- [232] C.K. Ho, C.Y.V. Li, K.Y. Chan, Scalable Template-Free Synthesis of  $Na_2Ti_3O_7/Na_2Ti_6O_{13}$  Nanorods with Composition Tunable for Synergistic Performance in Sodium-Ion Batteries, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 10065–10072. doi:10.1021/acs.iecr.6b01867.
- [233] L.M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, K. Del Ángel-Sánchez, L. Garza-Tovar, A. Cruz-López, G. Del Ángel, Rietveld refinement of sol-gel  $Na_2Ti_6O_{13}$  and its photocatalytic performance on the degradation of methylene blue, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 47 (2008) 158–164. doi:10.1007/s10971-008-1790-4.
- [234] Y. Wang, T. Sun, D. Yang, H. Liu, H. Zhang, X. Yao, H. Zhao, Structure, reactivity, photoactivity and stability of Ti–O based materials: a theoretical comparison, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2333–2338. doi:10.1039/C2CP23143C.
- [235] A.M. Huerta-Flores, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, O. Ceballos-Sanchez, Enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution of  $SrZrO_3$  modified with earth abundant metal oxides (MO, M = Cu, Ni, Fe, Co), *Fuel.* 181 (2016) 670–679. doi:10.1016/j.fuel.2016.05.025.
- [236] J. Jaramillo, B.A. Garzón, L. Tirado-Mejía, Influence of the pH of the synthesis using sol-gel method on the structural and optical properties of  $TiO_2$ , *J. Phys. Conf. Ser.* 687 (2016). doi:10.1088/1742-6596/687/1/012099.
- [237] I.C. Tilgner, P. Fischer, F.M. Bohnen, H. Rehage, W.F. Maier, Effect of acidic, basic and fluoride-catalyzed sol-gel transitions on the preparation of sub-nanostructured silica, *Microporous Mater.* 5 (1995) 77–90. doi:10.1016/0927-6513(95)00045-B.
- [238] J. Yang, H. Bai, X. Tan, J. Lian, IR and XPS investigation of visible-light photocatalysis-Nitrogen-carbon-doped  $TiO_2$  film, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1988–1994. doi:10.1016/j.apsusc.2006.03.078.
- [239] J. Lu, Y. Wang, J. Huang, J. Fei, L. Cao, C. Li, In situ synthesis of mesoporous C-doped  $TiO_2$  single crystal with oxygen vacancy and its enhanced sunlight photocatalytic properties, *Dye. Pigment.* 144 (2017) 203–211. doi:10.1016/j.dyepig.2017.05.033.
- [240] P. Wan, Z.D. Hood, S.P. Adhikari, Y. Xu, S. Yang, S. Wu, Enhancing the photoresponse and photocatalytic properties of  $TiO_2$  by controllably tuning defects across {101} facets, *Appl. Surf. Sci.* 434 (2018) 711–716. doi:10.1016/j.apsusc.2017.11.003.
- [241] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, H. Elham, A. Zeininezhad, The effect of particle size and crystal structure of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties, *J. Environ. Sci. Health A> Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 43 (2008) 37–41. doi:10.1080/10934520701796267.
- [242] N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi, M.Z.-C. Hu, Effects of Particle Size of  $TiO_2$  on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 373–379. doi:10.1021/ie980378u.

- [243] M. Flores-Flores, E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, T.-O. Do, CO<sub>2</sub> adsorption and photocatalytic reduction over Mg(OH)<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O under UV-Visible light to solar fuels, *Mater. Chem. Phys.* 227 (2019) 90–97. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.01.062.
- [244] S. Sehati, M.H. Entezari, Ultrasonics Sonochemistry Ultrasound facilitates the synthesis of potassium hexatitanate and co-intercalation with PbS – CdS nanoparticles, 32 (2016) 348–356.
- [245] S.-W. Lai, J.-W. Park, S.-H. Yoo, J.-M. Ha, E.-H. Song, S.-O. Cho, Surface synergism of Pd/H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> composite nanowires for catalytic and photocatalytic hydrogen production from ammonia borane, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 3428–3435. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2015.12.058.
- [246] M. A. Siddiqui, V. S. Chandel, M. Shariq, A. Azam, Dielectric and spectroscopic analysis of cobalt doped potassium hexatitanate (K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>) ceramics, *Mater. Sci. Pol.* 31 (2013) 555–560. doi:10.2478/s13536-013-0139-z.
- [247] M. A. Siddiqui, V. S. Chandel, A. Azam, Study of dielectric and electrical properties of Nickel doped potassium hexatitanate (K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>) fine ceramics, *Asian J. Appl. Sci.* 5 (2012) 423–430
- [248] S. V. Vikram, D.M. Phase, V.S. Chandel, Synthesis, characterization, and electrical studies on Cu-doped K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> lead-free ceramics: Role of defect associate dipoles, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 700–707. doi:10.1016/j.jallcom.2009.09.157.
- [249] C. Khurana, O.P.P. Bhupendra, Synthesis of visible light-responsive cobalt-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with tunable optical band gap, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2015) 424–435. doi:10.1007/s10971-015-3715-3.
- [250] D. Srinivas, C.V. V Satyanarayana, H.S. Potdar, P. Ratnasamy, Structural studies on NiO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of ethanol, 246 (2003) 323–334. doi:10.1016/S0926-860X(03)00085-1.
- [251] Y. Huang, C.F. Yan, C.Q. Guo, S.L. Huang, Enhanced photoreduction activity of carbon dioxide over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts under visible light irradiation, *Int. J. Photoenergy.* 2015 (2015). doi:10.1155/2015/230808.
- [252] H. Li, K. Wang, W. Li, S. Cheng, K. Jiang, Molten salt electrochemical synthesis of sodium titanates as high performance anode materials for sodium ion batteries, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 3 (2015) 16495–16500. doi:10.1039/C5TA03250D.
- [253] H. Xu, C. Li, D. He, Y. Jinag, Stability and structure changes of Na-titanate nanotubes at high temperature and high pressure, 29 (2014) 147–150. doi:10.1017/S0885715614000220.
- [254] V. Bem, M.C. Neves, M.R. Nunes, A.J. Silvestre, O.C. Monteiro, Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 232 (2012) 50–56. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.02.002.
- [255] J. Akimoto, H. Takei, Synthesis and Crystal Structure of NaTi<sub>3</sub>O<sub>13</sub>, 90 (1991) 147-154.
- [256] M. Zarrabeitia, E. Castillo-Martínez, J. M. L. del Almo, A. Eguía-Barrio, et. al., Towards environmentally friendly Na-ion batteries: Moisture and water stability of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, 324 (2016) 378–387. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.05.103.
- [257] B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci. Rep.* 6 (2016) 32355. doi:10.1038/srep32355.
- [258] S. Murai, Formation of silver nanoparticles under anodic surface of tellurite glass via thermal poling- assisted ion implantation across solid-solid interfase, *J. Appl. Physics,* 102 (2007) 073515. doi:10.1063/1.2770829.
- [259] W. Chia-ching, Y. Cheng-Fu, Investigation of the properties of nanostructured Li-doped NiO films using the modified spray pyrolysis method, *Nanoscale Research Letters,* 8:33 (2013) 2–6.
- [260] G. George, S. Anandhan, Synthesis and characterisation of nickel oxide nanofibre webs with alcohol sensing characteristics, *RSC Adv.* 4 (2014) 62009–62020. doi:10.1039/C4RA11083H.
- [261] M. A. Matin, E. Lee, H. Kim, W.-S. Yoon, Y.-U. Kwon, Rational syntheses of core-shell Fe@(PtRu) nanoparticle electrocatalysts for the methanol oxidation reaction with complete suppression of CO-poisoning and highly enhanced activity, *J. Mater. Chem. A,* 3 (2015) 17154–17164. doi:10.1039/C5TA03809J.
- [262] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall, Nickel hydroxides and related materials: A review of their structures, synthesis and properties, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 471 (2015). doi:10.1098/rspa.2014.0792.
- [263] A. V Vorontsov, E.N. Savinov, J. Zhensheng, Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 125 (1999) 113–117. doi:10.1016/S1010-6030(99)00073-8.

## 6. Apéndices

### 6.1. Producción científica

La producción científica obtenida de la presente investigación se resume en la Tabla 6.1

Tabla 6.1. Producción científica

Publicaciones
1. L.F. Garay-Rodríguez, A.M. Huerta-Flores, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, Photocatalytic hydrogen evolution over the isostructural titanates: $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ and $Na_2Ti_6O_{13}$ modified with metal oxide nanoparticles, <i>Int. J. Hydrogen Energy</i> . 43 (2018) 2148–2159.
2. L.F. Garay-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, Photocatalytic evaluation of composites of $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ -CuO in the reduction of $CO_2$ to formaldehyde under visible light irradiation, <i>J. Photochem. Photobiol. A Chem.</i> 361 (2018) 25–33.
3. L.F. Garay-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, Photocatalytic performance of $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers to $H_2$ evolution and $CO_2$ photo-reduction, <i>Journal of Energy Chemistry</i> , 37 (2019) 18-28.
4. L.F. Garay-Rodríguez, S. Murcia-López, T. Andreu, E. Moctezuma, L.M. Torres-Martínez, J.R. Morante., Photocatalytic Hydrogen Evolution Using Bi-Metallic (Ni/Pt) $Na_2Ti_3O_7$ Whiskers: Effect of the Deposition Order, <i>Catalysts</i> , 9 (2019) 285.
5. L.F. Garay-Rodríguez, H. Yoshida, L.M. Torres-Martínez, Flux synthesis of $Ba_2Li_{2/3}Ti_{16/3}O_{13}$ and its photocatalytic performance, ACEPTADO, <i>Dalton Transactions</i> , 2019
Participación en congresos
1. L.F. Garay-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, <i>Synthesis of <math>Ba_3Li_2Ti_8O_{20}</math> modified with abundant simple oxides (MO; M = Cu and Ni) and its evaluation in photocatalytic hydrogen evolution</i> . Oral communication in the 8 <sup>th</sup>

International Workshop for R&D Clustering Among Mexico and Korea in Ecomaterials Processing, San Nicolás de los Garza N. L, México, September 2017

2. L.F. Garay-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, *Photocatalytic hydrogen evolution over  $K_2Ti_6O_{13}$  rods*. Short Oral Communication in the 10th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA 10). Almería, Spain, June 2018