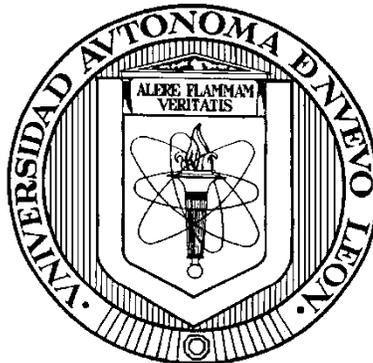


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



**“PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES SOLARES A TRAVÉS DE LA
EVOLUCIÓN DE H₂ Y REDUCCIÓN DE CO₂ SOBRE MATERIALES CON
ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA Y TÚNELES RECTANGULARES: LaMO₃
(M: Co, Fe, Mn) Y A₂Ti_nO_{2n+1} (A: Na, K)”**

Por

LUZ IDALIA IBARRA RODRÍGUEZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTORADO EN INGENIERÍA con Orientación en Ingeniería Ambiental**

Diciembre, 2020

“PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES SOLARES A TRAVÉS DE LA EVOLUCIÓN DE H₂ Y REDUCCIÓN DE CO₂ SOBRE MATERIALES CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA Y TÚNELES RECTANGULARES: LaMO₃ (M: Co, Fe, Mn) Y A₂Ti_nO_{2n+1} (A: Na, K)”

Aprobación de la Tesis

Dra. Leticia M. Torres Martínez
DIRECTOR DE TESIS

Dr. Luis Felipe Garay Rodríguez
CODIRECTOR DE TESIS

Dr. Isaías Juárez Ramírez

Dr. Juan Manuel Mora Hernandez

Dr. Boris Ildusovich Kharisso

Resumen

Luz Idalia Ibarra Rodríguez

Fecha de Graduación: 01/03/2021

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería civil

Título de estudio:

**“PRODUCCIÓN DE
COMBUSTIBLES SOLARES A
TRAVÉS DE LA EVOLUCIÓN DE H₂
Y REDUCCIÓN DE CO₂ SOBRE
MATERIALES CON ESTRUCTURA
TIPO PEROVSKITA Y TÚNELES
RECTANGULARES: LaMO₃ (M: Co,
Fe, Mn) Y A₂Ti_nO_{2n+1} (A: Na, K)”**

Número de páginas: 160

**Candidato para el grado de
Doctorado en Ingeniería con
Orientación en Ingeniería Ambiental**

Área de estudio: Ingeniería Ambiental

Actualmente las fuentes de energía primaria son los combustibles fósiles, los cuales representan aproximadamente un 80% de todos los suministros de energía. Puesto que estas fuentes de energía son finitas, es inevitable que en un determinado momento la demanda no pueda ser abastecida, salvo que se descubran y desarrollen nuevos métodos para obtener energía. Nuestro planeta recibe del sol una cantidad de energía anual de aproximadamente 1,6 millones de kWh, de los cuales sólo un 40% es aprovechable, una cifra que representa varios cientos de veces la energía que se consume actualmente en forma mundial; es una fuente de energía descentralizada, limpia e inagotable. Es por esta razón que la comunidad científica se ha enfocado en convertirla o almacenarla como hidrógeno mediante la reacción de descomposición de agua o hidrocarburos mediante la reducción de CO₂. Sin embargo, las moléculas de CO₂ y H₂O son extremadamente estables, por lo que se requieren altos niveles de energía para lograr su transformación. La fotocatalisis heterogénea es una solución prometedora; siempre y cuando se cuente con materiales semiconductores, que posean propiedades estructurales, superficiales y electrónicas adecuadas para

que lleven a cabo las reacciones de interés. En el presente trabajo se estudian los semiconductores con estructura tipo perovskita de las familias LaMO_3 (M: Co, Mn, Fe) y de túneles rectangulares $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (A: Na, K) para la obtención de combustibles de base solar. Para su preparación fueron utilizadas diversas técnicas de síntesis (estado sólido y química suave) con el objetivo de manipular las propiedades de los materiales y así encontrar las co-relaciones que existen entre sus propiedades y la eficiencia de las reacciones de estudio. Así mismo, también fueron excluidos el uso de cocatalizadores de metales nobles y agentes de sacrificio con el fin de reducir costos en los procesos de producción. Se usaron técnicas de bajo impacto ambiental para la impregnación de los cocatalizadores y la formación de heteroestructuras para mejorar las eficiencias de los semiconductores. El material LaMnO_3 sintetizado por sol-gel presentó una alta área superficial comparada con el resto de las perovskitas; como resultado, éste presentó un mejor desempeño para la producción de hidrógeno. Sin embargo, su rendimiento se vio bloqueado con especies oxigenadas (CO_3^{2-}) que tienen afinidad por los sitios activos presentes en la superficie de la perovskita, provocando una saturación de la superficie y una competencia entre carbonatos y las moléculas de agua. Se logró limitar este bloqueo de la superficie, por medio de un tratamiento de desgasificación que permitió eliminar de la superficie del material moléculas de CO_2 que luego son transformados en carbonatos durante la reacción fotocatalítica. Estas perovskitas fueron utilizadas para la preparación de heteroestructuras con C_3N_4 ; material que posee la característica de ser activo en luz visible, pero tiene como principal desventaja que presenta una alta recombinación. Por lo tanto, la adición de las perovskitas como cocatalizadores tuvo la función de generar trampas de electrones, permitiendo así la disminución de la recombinación en el nitruro de carbono. Particularmente la heteroestructura de $\text{C}_3\text{N}_4/2\% \text{LaFeO}_3$ presentó el mejor desempeño, lo cual fue atribuido a la obtención de una estructura tipo II; la cual posee una alineación de bandas de forma escalonada.

Por otro lado, se prepararon también heteroestructuras de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ con los óxidos $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, planteando como objetivo la obtención de un esquema tipo II. La actividad fotocatalítica del hexatitanato de sodio en la fotoreducción de CO_2 fue

incrementada con la obtención de una heteroestructura ternaria que posee una alineación de bandas escalonada, que permite un mejor flujo de cargas. Así mismo se encontró que la proporción CuO en el material es un factor clave, ya que posee afinidad con la molécula de CO₂ lo cual facilita la reducción de la misma. Estos resultados evidencian lo importante que son las características de superficie de los fotocatalizadores; sin embargo, aún falta conocer cómo afectan las propiedades estructurales. Con el objetivo de complementar estos estudios se realizó una modificación estructural en el hexatitanato de potasio. Éste fue dopado con circonio en diferentes concentraciones, observando que el Zr entró en la estructura del material desplazando una proporción de titanio y generando así distorsiones que promovieron la obtención de defectos, tales como vacancias de oxígeno que atraen los electrones y reducen la recombinación de cargas mejorando así la fotoactividad del material. Finalmente una vez que entendemos como la estructura y las características superficiales tienen un rol importante en el desempeño de los catalizadores; la obtención de los mismos como películas permite darle versatilidad para el escalamiento de los sistemas fotocatalíticos. Es por ello que se prepararon películas de K₂Ti₆O₁₃, donde se estudió la morfología como un factor dentro de las características texturales que también tiene un gran impacto en el desempeño del catalizador. Por lo tanto el diseño de materiales altamente eficientes, necesitan un adecuado análisis de sus parámetros tanto estructurales como superficiales. Sin embargo, debemos tomar en cuenta que la únicamente conociendo la estructura cristalina del material podremos tener una idea de las caras, planos o enlaces que se encuentran expuestos y que son clave en las reacciones de interés.

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Director de Tesis

Dr. Luis Felipe Garay Rdz
Co-Director de Tesis

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Ecomateriales y Energía, en el área de posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dra. Leticia M. Torres Guerra. Este proyecto fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (72204).

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. Leticia M. Torres Guerra director de mi tesis, por su apoyo, el tiempo brindado y por trasmitirme el entusiasmo para aprender de la ciencia.

Así mismo agradezco a la Dra. Ali Huerta, Dr. Felipe Garay por el tiempo y asesorías brindadas.

Gracias al Comité de Tesis, al Dr. Juan Manuel Mora, Dr. Isaías Juárez, la Dra. Elvira Zarazúa, Dra. Salome, Dr. Boris por sus correcciones, sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.

Con mi aprecio y sincero agradecimiento a los que hicieron posible este proyecto:

Al grupo de investigación de Ecomateriales y Energía

Mis AMIGOS Y COMPAÑEROS.

Pero sobre todo agradezco a mi FAMILIA que incondicionalmente me apoyaron y dieron fuerzas en aquellos momentos difíciles y ahora festejan un triunfo más.

DEDICO ESTA TESIS

A mis padres Idalia Rodríguez y José Ibarra, por su paciencia y constante esfuerzo por que sus hijos sean profesionales en la vida.

A mi hermana MARY y hermanos RODO y BETO, que cada día luchamos por cumplir nuestras METAS.

A ti OSCAR SALDAÑA por el tiempo que me has acompañado en esta vida y me seguirás acompañando.

Índice

Portada.....	i
Hoja de Aprobación.....	ii
Resumen.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Dedicatoria.....	v
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tablas.....	ix
Lista de Ecuaciones.....	xvii
Abreviaturas.....	xviii

Contenido

1. Introducción	1
1.1. Fotosíntesis Artificial	2
1.2. Requerimientos para la Evolución de Hidrógeno y Fotoreducción de CO ₂ 4	
1.2.1. Requerimientos Termodinámicos	4
1.2.2. Requerimientos Estructurales	5
1.3. Propiedades del Catalizador que Afectan su Actividad Fotocatalítica	6
1.4. Estudio de las Propiedades de los Semiconductores en Celdas Fotoelectroquímicas (PEC).....	6
1.5. Cinética de Generación, Separación, Transferencia y Aprovechamiento de las Cargas de un Fotocatalizador	8
1.6. Síntesis de Fotocatalizadores	9
1.7. Análisis Crítico de la Literatura de los Materiales ABO ₃ con Estructura Tipo Perovskita: LaMO ₃ (M:Co, Mn, Fe)	11
1.8. Análisis Crítico de la Literatura de los Materiales 1D con Estructura de Tipo Túnel Rectangular	14
1.9. Diseño de Heteroestructuras.....	17
1.10. Hipótesis.....	22
1.11. Objetivo General.....	22
1.11.1. Objetivos Particulares.....	22
2. Metodología Experimental	24
2.1. Síntesis de Materiales con Estructura Tipo Perovskita LaMO ₃ (M:Co, Fe, Mn) 24	
2.1.1. Reacción en Estado Sólido (SS).....	24
2.1.2. Reacción de Sol Gel (SG).....	24

2.2.	Síntesis de g-C ₃ N ₄	24
2.3.	Impregnación de Partículas de LaMO ₃ (M: Co, Fe, Mn) Sobre g-C ₃ N ₄ ...	25
2.4.	Síntesis de Materiales con Estructura Tipo Túnel Rectangular: A ₂ Ti ₆ O ₁₃ (A: K, Na).....	25
2.4.1.	Síntesis Soluciones Sólidas K ₂ Ti _{6-x} Zr _x O ₁₃ (x=0-1).....	25
2.4.2.	Preparación de Películas K ₂ Ti ₆ O ₁₃	26
2.5.	Impregnación de Partículas de CuO	26
2.6.	Caracterización de Materiales	26
2.6.1.	Difracción de Rayos X en Polvo (DRX).....	27
2.6.2.	Microscopia Electrónica de Barrido.....	28
2.6.3.	Microscopia Electrónica de Alta Resolución	28
2.6.4.	Propiedades Ópticas	28
2.6.5.	XPS: Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	28
2.6.6.	Análisis Infrarrojo.....	29
2.6.7.	Caracterización Electroquímica	29
2.7.	División Fotocatalítica del Agua	30
2.8.	Reducción de CO ₂	30
3.	Resultados: Familia de perovskitas LaMO ₃ (M: Co, Mn, Fe)	32
3.1.	Difracción de Rayos X (DRX)	32
3.2.	Microscopia Electrónica de Barrido	35
3.3.	Análisis de Fisisorción.....	37
3.4.	Propiedades Ópticas (Uv vis y PL).....	39
3.5.	Caracterización Electroquímica.....	41
3.6.	Actividad Fotocatalítica Para la Evolución de Hidrógeno.....	45
3.7.	Mecanismos de Desactivación de los Materiales LaMO ₃ (M: Co, Mn, Fe) 48	
4.	Heteroestructuras: g-C ₃ N ₄ /LaMO ₃ (M: Co, Mn, Fe)	53
4.1.	Difracción de Rayos X (DRX) e Infrarrojo (IR)	53
4.2.	Microscopia Electrónica de Barrido	57
4.3.	Propiedades Ópticas.....	62
4.4.	Caracterización Electroquímica.....	67
4.5.	Actividad Fotocatalítica	69
5.	Resultados: Materiales con estructura tipo túnel rectangular: Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	74
5.1.	Difracción de Rayos X (DRX).....	74
5.2.	Microscopia Electrónica de Barrido	77

5.3. Análisis XPS	78
5.4. Propiedades Ópticas (Uv vis y espectroscopiad de luminiscencia)	81
5.5. Caracterización Electroquímica.....	83
5.6. Pruebas Fotocatalíticas Para la Producción de Combustibles Solares...	85
6. Resultados: Túneles $K_2Ti_6O_{13}$	89
6.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	89
6.2. Microscopia Electrónica de Barrido	93
6.3. Caracterización Óptica	95
6.4. Producción Fotocatalítica de Hidrógeno.....	99
7. Resultados: Crecimiento de películas $K_2Ti_6O_{13}$	102
7.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	102
7.2. Microscopia Electrónica de Barrido	105
7.3. DR Uv-vis.....	108
7.4. Pruebas Fotocatalíticas.....	110
8. Contribuciones	113
9. Conclusiones	116
9.1. Conclusiones generales	116
9.2. Conclusiones específicas.....	117
10. Producción científica.....	119
11. Referencias.....	120

Lista de figuras

No	Título	Página
1.1	Mecanismos de la descomposición de agua.....	2
1.2	Estructura tipo perovskita.....	11
1.3	Esquema de los niveles de energía para la familia LaMO ₃ (M: Co, Mn, Fe) ..	13
1.4	Esquema de los niveles de energía para la familia de túneles rectangulares	15
1.5	Tipos de Heteroestructuras.	18
1.6	Heteroestructuras tipo II. a) Rimeh Daghrir et al. 2013, b) Tahereh Jafari et al. 2016, c) S. Hotchandani et al 1992, d) Haibo Li et al 2016.....	20
1.7	Esquema de los niveles de energía para la familia LaMO ₃ (M: Co, Fe, Mn) con	21
2.1	Diagrama de pruebas fotocatalíticas para la producción de H ₂	30
2.2	Diagrama de pruebas fotocatalíticas para la fotoreducción de CO ₂	31
3.1	XRD de los polvos LaMO ₃ (M: Co, Mn, Fe).	34
3.2	XRD LaMnO ₃ SG. a) 2θ = 10°- 70° and b) zoom 2θ = 20°- 40°	34
3.3	Imágenes SEM de los materiales LaMO ₃ (M: Co, Mn y Fe) sintetizados por los métodos SS y SG. a) LaCoO ₃ SS, b) LaFeO ₃ SS, c) LaMnO ₃ SS, d) LaCoO ₃ SG, e) LaFeO ₃ SG, f) LaMnO ₃ SG	36
3.4	Histogramas LaMO ₃ (M: Co, Mn, and Fe).	36
3.5	Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno.	37
3.6	Correlación entre el área de superficie y los tamaños de partícula cristal para los materiales LaMO ₃ (M: Co, Mn y Fe) sintetizados por los métodos SS y SG ..	38
3.7	Gráficos de Tauc de LaMO ₃ (M: Co, Mn y Fe).....	39
3.8	Espectro de absorbancia frente a energía fotónica para LaFeO ₃	40
3.9	Espectros de fotoluminiscencia de muestras de LaMO ₃ (M: Co, Mn y Fe) sintetizadas por SS y SG	41
3.10	Gráficos de Nyquist de LaMO ₃ (M: Co, Mn y Fe) obtenidos por SS y SG. a) LaFeO ₃ SG, b) LaMnO ₃ SG, c) LaCoO ₃ SG, d) LaCoO ₃ SS, e) LaFeO ₃ SS, f) LaMnO ₃ SS.....	42
3.11	Voltametría cíclicas de las muestras de LaMO ₃ (M: Co, Mn y Fe) sintetizados por SS y SG.....	43

3.12 Curvas de polarización de la reacción de evolución de H ₂ en LaMnO ₃ preparada por métodos de estado sólido y sol-gel.	44
3.13 Cronoamperometría de perovskitas LaMO ₃ SG medidas a potencial de circuito abierto.....	44
3.14 Evolución fotocatalítica del hidrógeno de la perovskita LaMO ₃ (M: Co, Mn y Fe).	45
3.15 a) Evolución del hidrógeno de LaMO ₃ (M: Co, Mn y Fe) vs área de superficie. b) Evolución del hidrógeno de LaMO ₃ (M: Co, Mn y Fe) frente al tamaño del cristalito.	47
3.16 XPS de LaMnO ₃ antes y después de la reacción fotocatalítica. a) LaMnO ₃ SS antes, b) LaMnO ₃ SS después, c) LaMnO ₃ SG antes, d) LaMnO ₃ SG después. Especies oxigenadas identificadas como 1: unión de La-O, 2: O-lattice O, 3: O ₂ - / O ²⁻ , 4: CO ₃ ²⁻ / OH-, 5: H ₂	49
3.17 Espectroscopía infrarroja de polvos LaMnO ₃ antes y después de la reacción.	50
3.18 Evolución del hidrógeno muestras tratadas por un proceso de desgasificación.	51
3.19 Mecanismo de adsorción de especies oxigenadas.....	52
4.1 a) Patrón XRD del C ₃ N ₄ . b) espectro IR.	53
4.2 Patrones DRX de polvos C ₃ N ₄ /2% LaMO ₃ (M: Co, Mn, Fe) preparados por a) sol-gel, b) estado sólido.	54
4.3 Patrones DRX de polvos C ₃ N ₄ /2% ,5% y 10% LaCoO ₃ preparados por sol-gel (SG), estado sólido (SS).....	55
4.4 Patrones DRX de polvos C ₃ N ₄ /2%,5% y 10% LaMnO ₃ preparados por sol-gel (SG), estado sólido (SS).	55
4.5 Patrones DRX de polvos C ₃ N ₄ /2%, 5% y 10% LaFeO ₃ preparados por sol-gel (SG), estado sólido (SS).	56
4.6 Imágenes SEM de polvos g-C ₃ N ₄ / LaMO ₃ M: Co, Mn, Fe. a) g-C ₃ N ₄ /2% LaFeO ₃ SG, b) g-C ₃ N ₄ /2% LaMnO ₃ SG, c) g-C ₃ N ₄ /2% LaCoO ₃ SG, d) g-C ₃ N ₄ /2% LaFeO ₃ SS, e) g-C ₃ N ₄ /2% LaMnO ₃ SS, f) g-C ₃ N ₄ /2% LaCoO ₃ SS, g) Puro g-C ₃ N ₄	58
4.7 Mapeo elemental de C ₃ N ₄ /LaCoO ₃	61

4.8	Mapeo elemental de $C_3N_4/LaFeO_3$	61
4.9	Mapeo elemental de $C_3N_4/LaMnO_3$	62
4.10	Gráfico de Tauc de materiales $C_3N_4 / 2\% LaMO_3$ M: Co, Fe, Mn.	63
4.11	Espectros PL de $LaMO_3$ M: Co, Fe, Mn materiales $\lambda_{ex} = 300nm$. a) Materiales $C_3N_4/2\% LaMO_3$ (M: Co, Fe, Mn) Sol-gel $\lambda_{ex} = 300 nm$, b) Materiales $C_3N_4/2\% LaMO_3$ (M: Co, Fe, Mn) Estado sólido $\lambda_{ex} = 300nm$	64
4.12	Análisis PL de los compuestos $C_3N_4/LaMO_3$ M: Co, Mn, Fe a) $C_3N_4/LaCoO_3$, b) $C_3N_4/LaFeO_3$, c) $C_3N_4/LaMnO_3$	65
4.13	Espectros PL de materiales $C_3N_4 / 2\% LaMO_3$ M: Co, Fe, Mn SG.	66
4.14	Diagrama de banda C_3N_4 , a) $C_3N_4 / 2\% LaFeO_3$ SG.....	67
4.15	a) Fotocorriente de $C_3N_4/2\% LaMO_3$ M: Co, Fe, Mn SG, b) Gráfico de Nyquist $C_3N_4/2\% LaMO_3$ M: Co, Fe, Mn SG.....	68
4.16	Producción de hidrógeno clasificada por el tipo de material agregado	70
4.17	Diagrama de saturación de la superficie.....	71
4.18	Diagrama de banda esquemática de los semiconductores y las heteroestructuras preparadas en este trabajo.	73
5.1	DRX $Na_2Ti_6O_{13}$ puro.....	75
5.2	Patrones de DRX de polvos de $Na_2Ti_6O_{13}$ impregnados con diferentes porcentajes de cocatalizador.....	75
5.3	Patrones XRD de polvos de $Na_2Ti_6O_{13}$ impregnados con partículas de cocatalizador: a) Zoom a $11^\circ -15^\circ$, y b) $32^\circ -40^\circ$	76
5.4	Imágenes SEM de polvos de $Na_2Ti_6O_{13}$ impregnados con cocatalizador. a) $Na_2Ti_6O_{13}$ puro, b) 1% CC, c) 0.1% CC, d) 0.5% CC, e) 2% CC, f) 5% CC.	77
5.5	a) SEM y b) mapeo elemental de polvos de $Na_2Ti_6O_{13}$ impregnados con 5% de CC.....	78
5.6	Espectros XPS Cu 2p de polvos $Na_2Ti_6O_{13}$ modificados con cocatalizador...	79
5.7	Espectros XPS Cu 2p _{3/2} de polvos $Na_2Ti_6O_{13}$ modificados con cocatalizador. a) 0.1% CC, b) 0.5% CC, c) 1% CC, d) 2% CC, e) 5% CC.....	80
5.8	a) Espectros de absorbancia y b) Gráfico de Tauc de polvos de $Na_2Ti_6O_{13}$ impregnados con cocatalizador.....	82
5.9	Espectros de fotoluminiscencia de polvos de $Na_2Ti_6O_{13}$ impregnados con cocatalizador Cu_2O/CuO	83

5.10 Caracterización electroquímica de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -% CC a) OCP, b) Mediciones de fotocorriente, y c) Gráficos de Nyquist.....	84
5.11 Resumen de los productos de foto-reducción de CO_2 sobre materiales $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -CuO / Cu_2O	86
5.12 a) Producción de hidrógeno sobre polvos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ impregnados con cocatalizador versus tiempo, b) Resumen de la producción de H_2 en $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	87
5.13 Mecanismo de la conversión fotocatalítica de H_2O y CO_2 sobre heteroestructuras de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$. a) Esquema Z, b) p-n Heteroestructura	88
6.1 Patrones DRX de las muestras de la solución sólida $\text{K}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{13}$	90
6.2 Acercamiento (2 0 0) $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ reflexión.	92
6.3 Micrografías de $\text{K}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{13}$	94
6.4 a) Espectros de absorbancia y b) Gráficos de τ_{auc} de muestras de solución sólida $\text{K}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{13}$	96
6.5 Gráfico PL de muestras de solución sólida $\text{K}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{13}$	97
6.6 Gráficos desconvolucionados de análisis de fotoluminiscencia de las muestras de soluciones sólidas.....	97
6.7 Producción de hidrógeno de las muestras de solución sólida $\text{K}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{13}$. 100	
6.8 Mecanismo de producción de hidrógeno de muestras de solución sólida $\text{K}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{13}$	100
6.9 Heteroestructura $\text{K}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{13}$ y TiO_2	101
7.1 Patrones DRX de las películas de $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ preparadas bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico. (*) Rutilo de TiO_2 (JCPDS 00-002-0494) ..	103
7.2 Representación esquemática de un cristal de $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	104
7.3 Vista de planos identificados en patrón KTO.....	105
7.4 Imágenes de SEM de KTO Film.....	106
7.5 TEM images de KTO Film	107
7.6 HRTEM de KTO Film	108
7.7 a)Uv-vis, b) PL a λ : 250 nm c)Tiempo de vida media de KTO Films.....	110
7.8 Productos de la fotoreducción de CO_2	112
7.9 Mecanismo de crecimiento de nanoestructuras	112

Lista de Tablas

No	Título	Página
1.1	Resumen de bibliografía	16
3.1	Tamaño de cristalito de los materiales LaMO ₃	35
3.2	Área de superficie específica de los materiales LaMO ₃	38
3.3	Valores Eg de los materiales estudiados.....	39
3.4	Resumen de los espectros O1s de LaMnO ₃ SS y SG	49
4.1	Área superficial Heteroestructuras g-C ₃ N ₄ /2% LaMO ₃ (M: Co, Mn, Fe).....	56
4.2	Análisis cuantitativo por EDS de LaMO ₃ M: Co, Mn, Fe SG	59
4.3	Análisis cuantitativo por EDS de LaMO ₃ M: Co, Mn, Fe SS	60
4.4	Resumen de los Datos observados en PL.....	66
5.1	Propiedades fisicoquímicas de los materiales Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ /CuO/Cu ₂ O	76
5.2	Análisis cuantitativo de las muestras por EDS.....	77
5.3	Análisis cuantitativo de especies de cobre por XPS.	81
6.1	Resumen de la información estructural de K ₂ Ti _{6-x} Zr _x O ₁₃	90
6.2	Resumen Rietveld análisis	92
6.3	Resumen del porcentaje atómico calculado por EDS.	95
6.4	Resumen PL información	98
8.1	Resumen de actividades relacionadas con materiales relacionados para la evolución del hidrógeno y fotoreducción de CO ₂	114

Lista de ecuaciones

No	Título	Página
1.1	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCO_2H E^0 = -0.61 V$	5
1.2	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O E^0 = -0.53 V$	5
1.3	$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O E^0 = -0.48 V$	5
1.4	$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O E^0 = -0.38 V$	5
1.5	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O E^0 = -0.24V$	5
2.1	$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$	27
2.2	$w_{impureza} = \frac{A_{impureza}}{A_{solución\ sólida} + \sum A_{impurezas}}$	27
2.3	$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)}$	27
5.1	$\% Cu^{+2} = \frac{A_{CuO} + A_{satellites}}{A_{CuO} + A_{Cu_2O} + A_{satellites}}$	80
5.2	$\% Cu^{+1} = \frac{A_{Cu_2O}}{A_{CuO} + A_{Cu_2O} + A_{satellites}}$	80
7.1	$I(t) = e^{-t/\tau}$	109
7.2	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH, E^0 = -0.61V\ vs\ NHE\ a\ pH = 7$	110

Abreviaturas

<i>kWh</i>	Kilowatts hora
<i>GEI</i>	Gas de efecto invernadero
<i>MJ</i>	Mega Joules
<i>NHE</i>	Escala normal de electrodo de Hidrógeno
<i>pH</i>	Potencial de hidrógeno
<i>V</i>	Volts
<i>PEC</i>	Celda foto-electroquímica
<i>atm</i>	Atmósfera
<i>L</i>	Litros
<i>GBE</i>	Colorante verde
<i>μmol</i>	Micromol
<i>eV</i>	Electro volts
<i>SS</i>	Estado sólido
<i>SG</i>	Sol gel
<i>h</i>	Hora
<i>Min</i>	Minutos
<i>XRD</i>	Difracción de rayos X
<i>SEM</i>	Microscopia electrónica de barrido
<i>HRTEM</i>	Microscopia de alta resolución
<i>BET</i>	Análisis de área superficial
<i>XPS</i>	Espectroscopia fotoelectrónica
<i>IR</i>	Infrarrojo
<i>PL</i>	Fotoluminiscencia
<i>UV-Vis/DR</i>	Espectro de Absorción
<i>Eg</i>	Band gap
<i>Nm</i>	Nanometros
<i>EIS</i>	Espectroscopia de Impedancias
<i>CV</i>	Voltamperometría cíclica
<i>LSV</i>	Voltamperometria lineal
<i>FTO</i>	Fluorine doped Tin Oxide
<i>μL</i>	Microlitros
<i>mL</i>	Mililitros
<i>g</i>	Gramos
<i>mW</i>	Mega watts
<i>cm⁻²</i>	Centímetro cuadrado
<i>mg</i>	Miligramos
<i>S_{BET}</i>	Área superficial
<i>KHz</i>	Kilo Hertz
<i>OCP</i>	Potencial de circuito abierto
<i>mV</i>	Milivolts
<i>s</i>	segundos
<i>J</i>	Corriente
<i>P</i>	Potencial
<i>HER</i>	Reacción de hidrógeno

1. Introducción

La revolución industrial comenzó una etapa de generación energética mundial basada en combustibles fósiles. Desde entonces el consumo de estas materias primas y la emisión de contaminantes han ido incrementándose paulatinamente. Puesto que estas fuentes de energía son finitas, es inevitable que en un determinado momento la demanda no pueda ser abastecida, salvo que se descubran y desarrollen nuevos métodos para obtener energía. Para abordar esta problemática, se ha establecido el uso de fuentes de energía renovables, incluidas la hidroelectricidad, el viento, la biomasa y la energía geotérmica. No obstante, la energía solar es el recurso energético renovable con mayor disponibilidad y una gran capacidad para abastecer los niveles de consumo humano. Nuestro planeta recibe del sol una cantidad de energía anual de aproximadamente 1,6 millones de kWh, de los cuales sólo un 40% es aprovechable, una cifra que representa varios cientos de veces la energía que se consume actualmente en forma mundial; es una fuente de energía descentralizada, limpia e inagotable. El aprovechamiento de la energía solar requiere de la utilización de dispositivos que capten la energía proveniente del sol y la transformen en otra forma de energía compatible con la demanda que se pretende satisfacer. Existen dos alternativas rutas posibles para realizar estas transformaciones, de manera directa por medio de celdas solares, o de manera indirecta transformando esta radiación en sustancias químicas como hidrógeno o combustibles de bajo contenido de carbono. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que puede ayudar a obtener combustibles a partir de la descomposición de la molécula del agua y la reducción de CO₂ utilizando luz solar. Este proceso consiste en los siguientes pasos (Fig. 1.1):

- Absorción de luz solar generando portadores de carga (electrones y huecos).
- El transporte de los portadores de carga a la superficie.

- La utilización de estos portadores de carga fotoinducidos para llevar acabo reacciones catalizadas.

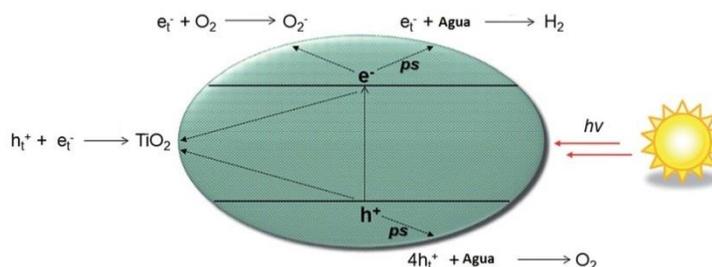


Figura 1.1 Mecanismos de la descomposición de agua

Los sistemas fotosintéticos aprovechan la luz del sol para proveer energía, mediante la síntesis de carbohidratos, a la mayor parte de la vida en la tierra. Las etapas iniciales de captación de luz en dichos sistemas implican que la energía adsorbida se convierta en energía química con alta eficiencia, mediante un flujo de energía eficiente, direccional y regulada a través de una red de proteínas. Así, empleando materiales semiconductores con el fin de imitar el proceso de fotosíntesis natural, se puede lograr la realización simultánea de dos reacciones principales: la ruptura (oxidación) de la molécula de H₂O para generar O₂ y H⁺ (y, más adelante, H₂) y la reducción de CO₂ a combustibles de bajo contenido de carbono. El empleo de materiales semiconductores y luz para realizar distintas reacciones de oxidación y reducción simultáneas entran dentro del campo de la fotocatalisis heterogénea, la cual satisface los requerimientos necesarios para llevar a cabo la fotosíntesis artificial.

1.1. Fotosíntesis Artificial

El término fotosíntesis artificial se aplica a aquellos procesos que, inspirados en la fotosíntesis natural, buscan utilizar la energía solar para producir otros tipos de energía que puedan ser aprovechados por el hombre de manera limpia y eficiente, de forma que en un futuro se pueda obtener energía a partir de agua y

CO₂ y ésta sea almacenada en forma de compuestos orgánicos (óxidos carboxílicos, alcoholes, etc.). Esto hace que la fotosíntesis artificial sea una tecnología atractiva, no sólo desde el punto de vista práctico y económico, sino también, desde el punto de vista ecológico, ya que potencialmente podría ayudar a mitigar o revertir algunos de los efectos adversos producidos por el consumo de combustibles fósiles como el calentamiento global.

Las investigaciones en cuanto a fotosíntesis artificial se pueden dividir de acuerdo con la fase de la fotosíntesis natural que buscan replicar, ya sea la separación de moléculas de agua para obtener hidrógeno y oxígeno que ocurre en la fase luminosa, o la fijación del dióxido de carbono que ocurre en la fase oscura.

El hidrógeno utilizado como un vector energético presenta un gran interés debido a su alta capacidad de liberar energía en su proceso de combustión (141.86 MJ/kg) [1,2], así como por la nula emisión de gases de efecto invernadero (GEI) durante su combustión en comparación con otros tipos de combustibles convencionales, tales como la gasolina (46.4 MJ/kg)[3] o el gas natural (53.6 MJ/kg) [4]. Si bien, en la actualidad el H₂ es producido a través de diferentes tecnologías tales como las térmicas, electrolíticas y biológicas [5,6] , el 50% de la demanda mundial actual de H₂ proviene del reformado de gas natural, el cual produce una gran cantidad de GEI. El principal interés para una sustentabilidad energética futura, reside en el desarrollo e implementación de tecnologías alternativas que utilicen fuentes de energía renovables como la energía hidroeléctrica, la energía eólica y/o la luz solar para su producción [7]. El empleo de luz solar para reciclar el CO₂, combinarlo con agua, y convertirlo en combustibles basados en hidrocarburos, es una ruta de transformación donde sería posible limitar casi totalmente las emisiones de gases de efecto invernadero sin renunciar a utilizar combustibles basados en hidrocarburos, y plenamente compatibles con la actual infraestructura de distribución. Sin embargo, aunque este concepto es muy atractivo, este proceso no es todavía viable debido a las reducidas eficiencias de la foto conversión de CO₂ y producción de hidrógeno.

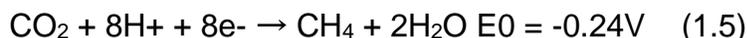
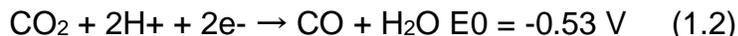
Aunque se han investigado una gran variedad de semiconductores para determinar su capacidad para promover la foto-reducción de CO_2 bajo la luz solar, y la obtención de hidrógeno a partir de agua; la producción global de hidrocarburos, fundamentalmente metano, no ha superado la producción de unos pocos micro-moles por gramo de catalizador y hora de reacción. Estos valores son insuficientes para obtener las cantidades masivas de combustibles que requiere nuestra sociedad. En términos energéticos, la eficiencia de la conversión de luz solar en combustibles que se ha obtenido en la mayoría de los trabajos es inferior al 0.1%. No obstante, el enorme potencial de la fotosíntesis artificial está promoviendo de forma muy activa la investigación en esta área, con el fin de lograr producciones de hidrocarburos mucho más atractivas. Una de las vías para conseguir esta mejora es incrementar nuestra comprensión de los mecanismos a escala atómica de estas reacciones, para facilitar el diseño de nuevos catalizadores más activos.

1.2. Requerimientos para la Evolución de Hidrógeno y Fotoreducción de CO_2

Los requerimientos termodinámicos y estructurales de los materiales, así como sus propiedades superficiales, estabilidad y resistencia a la corrosión, determinan en gran medida su desempeño fotocatalítico. Es por ello, que tener éstos aspectos en consideración antes del diseño de los mismos es de gran importancia.

1.2.1. Requerimientos Termodinámicos

Para el cumplimiento de los requerimientos termodinámicos, los fotocatalizadores deben de poseer una banda de conducción con potencial negativo por encima de 0 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE) para que sea factible la reducción del agua y producir hidrógeno. Por su parte, la banda de valencia debe tener un poder de oxidación mayor a 1.23 V vs NHE para la generación del oxígeno [8]. Por otro lado, el dióxido de carbono es una molécula extremadamente estable. El potencial termodinámico para reducir CO_2 a CO, por ejemplo, a pH 7 en solución acuosa vs. NHE, 25 °C y presión de gas de 1 atm es de -0.53 V [9,10]. Los diferentes potenciales de reducción de CO_2 se enlistan en las siguientes ecuaciones (1.1 a 1.5)



Por lo tanto, un fotocatalizador con un potencial de banda de conducción de -0.5 V vs NHE, por ejemplo, podría producir solamente CH₄ y CH₃OH. Estas reacciones involucran la transferencia de 6 a 8 electrones; motivo por el cual, es altamente deseable la acumulación de electrones en los sitios activos del material [11]. Para facilitar la transferencia de cargas del “bulk” a la superficie del fotocatalizador, la estructura cristalina del semiconductor juega un papel importante. Es por ello que este factor debe ser estudiado a profundidad.

1.2.2. Requerimientos Estructurales

La estructura de los materiales afecta en gran medida el camino que recorren las cargas fotogeneradas para llegar desde el “bulk” hasta la superficie, por lo que la obtención de estructuras que faciliten la migración de estas cargas es de suma importancia. Los catalizadores con fórmula general ABO₃, en especial aquellos con estructura tipo perovskita, han despertado un gran interés por su aplicación en una gran variedad de tecnologías avanzadas, destacando las basadas en procesos foto-inducidos. De manera general, se ha encontrado que los materiales ABO₃, entre los que se puede mencionar al NaTaO₃ y al SrTiO₃ con estructura tipo perovskita, constituidos por octaedros B-O-B, favorecen considerablemente la migración y aprovechamiento de las cargas generadas debido a la mayor distorsión presente en la red en comparación con óxidos binarios [9,12]. Por otro lado, la morfología del material también es un factor para ser tomado en consideración; ya que se ha demostrado que la construcción de estructuras jerárquicas, incrementa el transporte molecular, el almacenamiento de

la radiación, y el área superficial [13]. Además, un material que posee una estructura específica ya sea nano o micro, como cintas, tubos, alambres, hojuelas etc., posee aristas, esquinas y caras con altas energías debido a la presencia de enlaces incompletos que pueden favorecer las reacciones de interés o el depósito de cocatalizadores sobre la superficie [14–16]. Sin embargo, el desarrollo de un fotocatalizador que exhiba todas las propiedades deseables es una tarea muy compleja.

1.3. Propiedades del Catalizador que Afectan su Actividad Fotocatalítica

Para ser eficientes, los foto-catalizadores deben exhibir varias propiedades tales como un área superficial alta (y un alto número de sitios activos), absorción eficiente de la luz y movilidad de las cargas foto-generadas que propicie su separación efectiva y una alta vida de las mismas. Cada una de estas características se ve influenciada por la naturaleza del material. Por ejemplo, se puede obtener un área superficial alta mediante el control del tamaño de partícula del semiconductor, de manera que es posible propiciar una alta adsorción de especies en la superficie del fotocatalizador. Asimismo, se puede incrementar la absorción de la radiación a través de un diseño de ingeniería de bandas adecuado. Por otro lado, la separación y movilidad de las cargas se puede mejorar mediante la deposición de cocatalizadores o la formación de heteroestructuras, reduciendo con ello el proceso de recombinación natural de las cargas.

Sin embargo, no se debe perder de vista que la migración de las cargas, como se mencionó con anterioridad, está estrechamente relacionada con la estructura cristalina y la presencia de defectos, así como por la morfología del material. Encontrar una relación idónea entre el tamaño de partícula del material y la cristalinidad de éste, continúa siendo un reto; ya que la naturaleza química de los catalizadores es tan diversa como la catálisis misma.

1.4. Estudio de las Propiedades de los Semiconductores en Celdas Foelectroquímicas (PEC)

La foto-electroquímica, estudia en general, los procesos que ocurren bajo la influencia de la iluminación sobre cualquier tipo de electrodo al cual se le aplica un voltaje específico. En este caso, algunos electrodos se han construido con semiconductores; por tal motivo, los procesos foto-electroquímicos estarán determinados por las características especiales de dichos materiales. La foto-electroquímica de semiconductores tuvo un gran avance cuando Gerischer [17], propuso su teoría de la foto-descomposición de los electrodos semiconductores. Asimismo, el área recibió un fuerte impulso en la década de los 70, con los trabajos de Fujishima y Honda donde demostraron la foto-descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno [18] usando una celda electroquímica que consiste en un semiconductor (TiO_2) y un electrodo metálico sumergidos en un electrolito acuoso. Una célula foto-electroquímica, también llamada célula solar foto-electroquímica (en inglés Photoelectrochemical cell o PEC), es un dispositivo que permite la generación de manera simultánea o independiente tanto de energía eléctrica como de una sustancia química de interés, mediante una reacción electroquímica inducida por el efecto fotoeléctrico.

En la actualidad, la investigación trata de establecer los fundamentos de la transferencia electrónica a través de la interface de semiconductor-electrolito. Partiendo del modelo inicial de Gerischer, se han estudiado diferentes sistemas, tales como electrodos nano-cristalinos, los sistemas con puntos cuánticos, la dispersión de nanopartículas, etc. A su vez, se están tratando de optimizar los parámetros básicos que definen la eficiencia de los sistemas anteriores [19].

La foto-electroquímica está íntimamente relacionada con la fotocatalisis heterogénea en disolución. En un proceso fotocatalítico, aunque no haya control del potencial del sistema, se produce un fenómeno de separación de cargas foto-inducido, que la foto-electroquímica es capaz de explicar y modelar. La comprensión del mecanismo de transferencia de cargas en la interface semiconductor-electrolito es crítica para mejorar y optimizar las características fotocatalíticas de los materiales. Por ello, hoy en día, una vía de avance y

racionalización en fotocátalisis puede basarse en la comprensión de la foto-electroquímica subyacente.

1.5. Cinética de Generación, Separación, Transferencia y Aprovechamiento de las Cargas de un Fotocatalizador

Cinéticamente la reducción del agua sólo involucra el intercambio de dos electrones. Sin embargo, los procesos asociados con la dinámica de las cargas hueco-electrón (generación, separación, transferencia y aprovechamiento de éstas en la superficie del material) juegan un rol determinante en la eficiencia del proceso fotocatalítico. Estos parámetros cinéticos son difíciles de controlar y hacen que la reacción de descomposición efectiva del agua para producir hidrógeno y oxígeno sea un reto de gran interés a nivel mundial. En vista de esto, sólo las cargas que alcancen la superficie del fotocatalizador pueden ser utilizadas para las reacciones fotocatalíticas de oxidación y reducción. Después de que las cargas son generadas en el “bulk” del semiconductor, puede ocurrir el proceso de recombinación, el cual también puede llevarse a cabo en la superficie del material. Este proceso ocurre en una escala de femtosegundos a microsegundos y es desfavorable para la eficiencia de la actividad fotocatalítica [20]. Por este motivo, la implementación de estrategias para inhibir la recombinación superficial y en el bulk del material, así como para mejorar la transferencia y aprovechamiento de las mismas es de gran importancia para entender los mecanismos del proceso fotocatalítico y mejorar su eficiencia. Estas estrategias incluyen la disminución de defectos en todos los sitios del material, el incremento del área superficial, el acoplamiento con materiales de base carbón, dopaje, sensibilización, construcción de heteroestructuras, depósito de nanopartículas de cocatalizadores y construcción de microestructuras con superficies facetadas (con orientación preferencial en ciertos planos) altamente reactivas.

Por otro lado, para la foto-reducción de CO_2 deben considerarse diversos factores. La ruptura de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y la flexión de la estructura molecular lineal necesitan un gran aporte de energía y catalizadores apropiados [21]. Un

mecanismo para la foto-reducción de CO₂ implica el primer paso de la formación de un intermediario (CO₂^{*-}), que tiene un potencial de equilibrio muy negativo versus NHE (CO₂ + e⁻ → CO₂^{*-} - 1.90 V vs. NHE, pH 0) [22,23]. Esta reacción es ampliamente reconocida como el primer paso para activar CO₂ para la reacción posterior, que siempre se considera como el paso limitante debido a que es necesaria una gran cantidad de energía de reorganización entre la molécula lineal de CO₂ y el anión radical doblado CO₂^{*-} [24]. Además, si CH₄ y CH₃OH son los principales productos objetivo, su generación necesita la transferencia de ocho y seis electrones, respectivamente, lo que es más difícil en comparación con la reacción de dos electrones de la evolución de H₂ a partir de H₂O. También se debe tomar en cuenta que la solubilidad del CO₂ en el agua es muy baja (p. ej., 0.033 mol L⁻¹ a 25 °C bajo 1 atm) y la adsorción y activación del CO₂ son generalmente más difíciles que las del H₂O [25]. La reducción de H₂O a H₂ es cinéticamente más favorable y se vuelve una reacción competitiva con la reducción de CO₂, que conduce a una baja selectividad para productos carbonosos. Muchos productos posibles de la foto-reducción de CO₂ podrían presentarse tanto en el medio gaseoso como en la fase líquida, lo que hace que los productos se separen y su detección sea un proceso bastante complejo. Aunque existen numerosos parámetros a considerar para llevar a cabo la conversión de dióxido de carbono en hidrocarburos por medio de la fotocatalisis heterogénea, éstos continúan siendo estudiados para encontrar la ruta óptima dependiente de los productos de interés.

1.6. Síntesis de Fotocatalizadores

El diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales son algunos de los grandes desafíos científicos y técnicos en este nuevo siglo. Se pueden hallar muchas aplicaciones importantes de éstos, en las industrias electrónicas, de comunicaciones e información, estructurales, ambientales, de energía aeroespacial, médicas y de procesamiento de alimentos. Al igual que los materiales desarrollados en el siglo pasado, los nuevos materiales inevitablemente continuarán teniendo un profundo impacto en la economía mundial. La selección de un material que tenga las propiedades necesarias y el potencial para ser

fabricado y convertido de manera económica y con seguridad en un producto útil, es un proceso complicado que involucra el conocimiento de la relación estructura-propiedades-procesamiento.

Los métodos de síntesis tradicionales con los cuales se obtienen nuevos compuestos que posteriormente son caracterizados, con frecuencia son exitosos. Sin embargo, estos pueden consumir tiempo por algunos problemas muy importantes relacionados con la química que quedan aún sin resolver, y esto es debido a que generalmente no es posible predecir la microestructura de un sólido dada solamente su composición, ni predecir sus propiedades basándose únicamente en la información estructural. Los procedimientos de síntesis de compuestos orgánicos difieren de las rutas de reacción sólido-sólido en dos aspectos importantes: i) se remueven las limitaciones de difusión por que los reactivos moleculares están dispersos en un medio apropiado tal como un solvente, así que ellos siempre están íntimamente mezclados, ii) las reacciones proceden por transformaciones de solamente una parte de la molécula (los grupos funcionales), dejando intactas las relaciones de enlace entre la mayoría de los átomos. Se han tomado en cuenta estos conceptos de la síntesis molecular para tratar de hacer una extrapolación para el diseño y síntesis de nuevos sólidos. En el intento de simular los procesos de síntesis de compuestos orgánicos, se ha conseguido un mezclado íntimo de reactivos usando precursores moleculares que puedan reaccionar ya sea en fase de vapor o en fase líquida o disolviendo reactivos refractarios en metal fundido o sal (método flux) o en un solvente molecular (método hidrotérmico). Un acercamiento más elegante al mezclado de reactivos, la “chimie douce”, consiste en hacer precursores sólidos en una sola fase de estequiometría apropiada y convertirlos térmicamente al producto, todos a temperaturas relativamente bajas. El análogo en estado sólido de la química orgánica de grupos funcionales está surgiendo, especialmente a temperaturas bajas. Factores críticos como la reducción del tiempo y el bajo costo de producción para la obtención de nuevos materiales son necesarios.

El método de síntesis tiene un impacto relevante sobre el material, determinando el tamaño, forma y estructura del mismo; actualmente, existen varios enfoques para controlar estas propiedades obteniendo mejoras en la estructura, homogeneidad, composición, así como en las propiedades físicas y químicas del material. Aunque los métodos de química suave son atractivos debido al uso de bajas temperaturas, esta condición impacta directamente en la cristalinidad y estructura del material de interés. Los métodos tradicionales continúan siendo utilizados para tener un mejor control de estas propiedades. Es por ello que en el presente trabajo se utilizan tanto métodos de química suave (hidrotermal, sol-gel) como métodos tradicionales de síntesis de cerámicos (estado sólido), esto para evaluar las características y propiedades que se obtienen y encontrar una ruta idónea para la preparación de estos compuestos.

1.7. Análisis Crítico de la Literatura de los Materiales ABO_3 con Estructura Tipo Perovskita: $LaMO_3$ (M:Co, Mn, Fe)

En la búsqueda de materiales con una posición de bang gap adecuada para la absorción de luz visible se han estudiado materiales como el GaAs, Si, o CdS; sin embargo, éstos tienen la desventaja de no ser estables a irradiación prolongada de luz. Es por ello, que han ganado interés compuestos más estables como los óxidos cerámicos con estructura perovskita ABO_3 (figura 1.2). Diferentes materiales con este tipo de estructura han sido evaluados; por ejemplo, $SrTiO_3$, $NaNbO_3$ y $NaTaO_3$, entre otros. Sin embargo, estos materiales poseen valores de bang gap en el rango de 4-3.5 eV. Por lo que han sido modificados con diferentes estrategias para mejorar su fotoactividad.

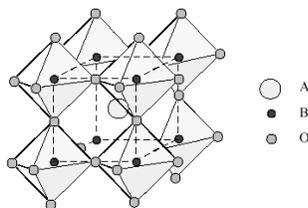


Figura 1.2 Estructura tipo perovskita

Recientemente Guan-Ting Pan et al. en el año 2017 han estudiado los óxidos de lantano tipo perovskita que han sido utilizados como electrodos en celdas de combustible. Ellos demostraron que estos compuestos poseen energías de banda prohibida suficientemente menores para aprovechar el rango de luz visible (2.28-2.67eV) [26] y de esta manera aumentar la eficiencia en el proceso fotocatalítico. Posteriormente, diversos autores han estudiado las propiedades fotocatalíticas de esta familia de compuestos para la remoción de contaminantes orgánicos. Jin Guo et al. sintetizaron el compuesto LaCoO_3 decorado con Ag_3PO_4 , el cual logró degradar un 77 % de bisfenol A bajo irradiación de luz visible en 40 min [27]. Así mismo, la fase LaFeO_3 , de esta misma familia ha sido utilizada en el desarrollo de diferentes heteroestructuras; por ejemplo, películas de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{LaFeO}_3$ [28], nanocompositos de LaFeO_3 /fibra de sílice [29], LaFeO_3 dopado por Cu [30], nanopartículas de LaFeO_3 sobre óxido de grafeno [31] entre otros. Todas estas heteroestructuras mostraron excelentes resultados degradando fenol, azul de metileno, naranja de metilo, y rodamina B, respectivamente. Jie Hu et al. [32] desarrollaron compositos de LaMnO_3 /nanopartículas de plata/óxido de grafeno, los cuales mostraron una degradación del 90% de direct Green B (GBE) en una hora. Además, Maryam Shaterian et al. [33] sintetizaron nanopartículas de LaMnO_3 con una energía de banda prohibida de 1.1 eV. Estas nanopartículas mostraron una degradación de 98% de naranja de metilo en 90 min bajo irradiación de luz visible.

Estos estudios han confirmado la actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en esta familia de compuestos. Sin embargo, existen pocos reportes sobre su uso en la reacción de óxido-reducción de agua para obtener hidrógeno y oxígeno. Para el compuesto LaCoO_3 , se han reportado producciones de hidrógeno a partir de formaldehído de 240 $\mu\text{mol} / \text{h g}$ utilizando SnO_2 como cocatalizador [34]. Por otro lado, en el año 2017, Ke Xu et al. reportaron una producción de H_2 de 121 $\mu\text{mol}/\text{hg}$ a partir de agua utilizando una heteroestructura de LaFeO_3 decorada con NiS [35]. En 2003 Tetsuya Kida et al. [36] desarrollaron compositos de $\text{LaMnO}_3/\text{CdS}$ mostrando una producción de hidrógeno a partir de agua de 59 $\mu\text{mol}/\text{hg}$. Es importante mencionar que todos los valores de producción de

hidrógeno antes mencionados fueron evaluados bajo irradiación de luz visible. Con base en estos estudios, es evidente percatarse que aún existen áreas de oportunidad por analizar para mejorar el desempeño de esta familia de compuestos, la cual tienen como ventaja aprovechar el intervalo de luz visible, que representa un porcentaje del 48% de la luz solar que llega al planeta. Por lo tanto, un análisis profundo de sus características ayudará a comprender la forma en que se puede mejorar su actividad fotocatalítica.

Con ayuda de las energías de band gap reportadas por Guan-Ting et al. y la ecuación empírica $EVB = EN - E_e + 0.5 \times E_g$ [37] donde EN es la electronegatividad absoluta del material, calculada como la media geométrica de las electronegatividades absolutas de los elementos que lo componen, E_e es el potencial estándar de hidrógeno (4.5 eV) [38] y E_g es la energía de banda prohibida; fue posible calcular las posiciones de banda de valencia y banda de conducción en la escala de NHE para cada una de las fases a desarrollar en este trabajo, las cuales se presentan en la figura 1.3.

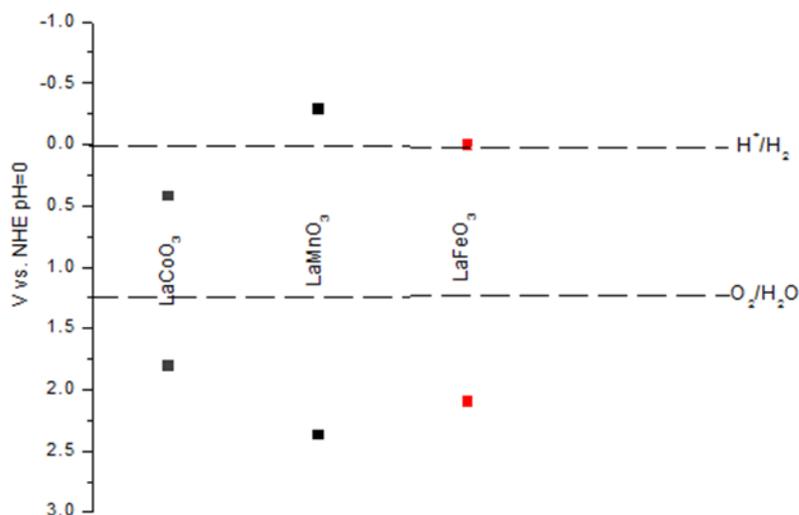


Figura 1.3 Esquema de los niveles de energía para la familia $LaMO_3$ (M: Co, Mn, Fe)

Con base en este diagrama, se puede observar que para los materiales $LaFeO_3$ y $LaMnO_3$, su banda de conducción se encuentra en una posición adecuada para la producción de hidrógeno a diferencia del compuesto $LaCoO_3$, que necesitan ser más negativa para tener la capacidad de reducir H^+ a H_2 . Sin

embargo, el diseño de una adecuada heteroestructura; es decir la adecuada combinación con un material que posee la capacidad de producir hidrógeno unido a estos compuestos que son activos bajo luz visible, puede solventar sus restricciones.

1.8. Análisis Crítico de la Literatura de los Materiales 1D con Estructura de Tipo Túnel Rectangular

Los titanatos con estructura de tipo túneles rectangulares han atraído la atención de los investigadores debido a la idoneidad de obtener morfologías 1D que promueven una eficiente separación de las cargas [39]. En estos materiales, los octaedros TiO_6 , altamente distorsionados permiten una alta eficiencia en la separación de las cargas generadas [40]. Además, la presencia de ejes largos mejora los procesos de absorción y sus estructuras unidimensionales (1D) los hacen ser más adecuados para ser modificados con el depósito de nanopartículas de óxidos metálicos como cocatalizadores [41]. Por estas razones, nuestro grupo de investigación ha estudiado este tipo de materiales y recientemente se han publicado algunos resultados relacionados con sus aplicaciones fotocatalíticas [42–45]. El $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ es un material con estructura tipo túnel que ha sido sintetizado por diferentes métodos y aplicado en la evolución fotocatalítica de hidrógeno y en la degradación de compuestos orgánicos con y sin cocatalizadores [46–48]. Recientemente se han utilizado cocatalizadores abundantes en la naturaleza basados en óxidos de cobre [49,50] y níquel [51], los cuales crean sitios activos, donde se llevan a cabo las reacciones de interés. Sin embargo, esta tipo de cocatalizadores no han sido empleados con la fase $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Otra estrategia para mejorar la actividad fotocatalítica consiste en sustituir a los átomos de Ti dentro de la estructura por iones tales como Zr, Nb, Ta and W [52] para generar ligeras distorsiones dentro de la estructura cristalina y también para promover una mayor efectividad en el transporte de las cargas. La familia de los titanatos es una familia de compuestos ampliamente estudiada para diversas aplicaciones, como aditivos de refuerzo [53], sensores de humedad [54], baterías de ion litio [55] entre

otros; debido a sus excelentes propiedades fotoeléctricas y químicas. En este trabajo se estudiaron las propiedades fotocatalíticas de titanatos tipo túnel rectangulares con fórmula $A_2Ti_nO_{2n+1}$ (A: Na, K).

En la figura 1.4 se muestra el diagrama de bandas para la familia de titanatos con estructura de túnel rectangular, donde es posible apreciar que presentan potenciales adecuados para realizar las reacciones de óxido-reducción de interés para producir hidrógeno a partir de agua. Sin embargo estos materiales poseen valores de band gap altos (> 3.00 eV); por lo que solo se activan con luz UV. Con el objetivo de aprovechar sus posiciones adecuadas en la escala NHE, estos materiales serán estudiados, modificando sus propiedades ópticas mediante su dopaje con metales de transición.

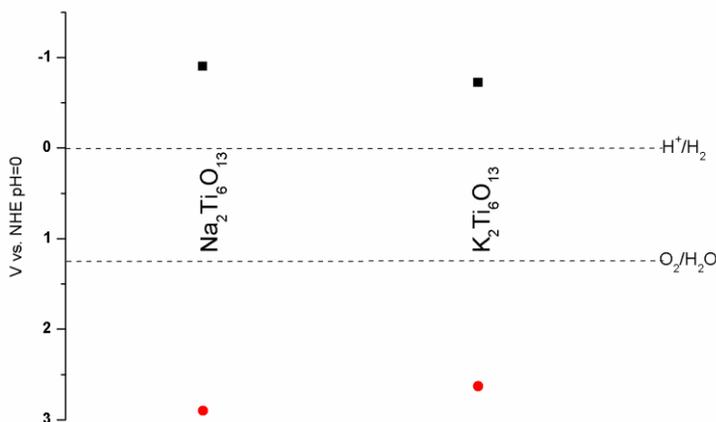


Figura 1.4 Esquema de los niveles de energía para la familia de túneles rectangulares

En la tabla 1 se muestra un resumen de las actividades fotocatalíticas de los diferentes catalizadores tipo perovskita y túneles rectangulares para la obtención de combustibles de base solar. Comenzando por las perovskitas, es de notar que se usan en la mayoría de los estudios agentes de sacrificio que implica un costo extra en el proceso. Además, existen pocos reportes de éstos para la producción de hidrógeno y fotoreducción de CO_2 . Por otro lado, para la familia de túneles

rectangulares se han obtenido buenos rendimientos para la producción de hidrógeno, siempre y cuando se sinteticen morfologías 1D que ayudan al transporte de cargas. En cuanto a la producción de formaldehído y metanol, existe un área de oportunidad grande para continuar el desarrollo de mejores fotocatalizadores ya que el desempeño sigue siendo bajo. Aunado a esto, recientemente se han desarrollado películas de este tipo de materiales con diferentes morfologías (belts, whiskers, wires, etc) que han permitido su uso en diferentes aplicaciones. Sin embargo, no han sido evaluadas en la producción de combustibles por procesos fotocatalíticos. Estos estudios nos permiten visualizar diferentes áreas de oportunidad de manera que podamos focalizar nuestros esfuerzos en generar conocimientos que coadyuvé tanto al entendimiento de los mecanismos involucrados en las reacciones de interés, como en el escalamiento de estos procesos para impulsar el cambio a una producción de energía más sustentable.

Tabla 1.1 Resumen de bibliografía

	<i>Material</i>	<i>Método de síntesis</i>	<i>Morfología</i>	<i>*CC</i>	<i>Agente de sacrificio</i>	<i>de Evaluación fotocatalítica</i>	<i>Ref</i>
Perovskita	LaMnO ₃	Sol-gel	Nanopartículas	NA	NA	98% Degradación de Naranja de metilo	[33]
	LaMnO ₃	Reversible micelle método	Nanopartículas	CdS	Sulfito de sodio	de 59 μmol/ g h H ₂	[36]
	LaCoO ₃	Sol-gel en conjunto con Hidrólisis de bagazo de caña de azúcar	Material altamente poroso	NA	Formaldehído	106 μmol/ g h H ₂	[56]
	LaCoO ₃	Sol-gel	Amorfo	SnO ₂	Sulfito de sodio	de 240 μmol/ g h H ₂	[34]
	LaFeO ₃	Sol gel	Amorfo	NiS	Trietanolamina	121 μmol/ g h H ₂	[31]
	LaFeO ₃	Sol-gel	Amorfo	C ₃ N ₄	Metanol	1350 μmol/ g h H ₂	[57]
TiO ₂	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	Sol-gel	Whiskers	NA	Etanol	2600 μmol/ g h H ₂	[58]

$K_2Ti_6O_{13}$	Sol-gel apoyada con Ultrasonido	Whiskers	NA	Etanol	2.7 $\mu\text{mol}/\text{g h}$ HCHO 3333 $\mu\text{mol}/\text{g h}$ H ₂ [58]
					8.3 $\mu\text{mol}/\text{g h}$ HCHO
$Na_2Ti_6O_{13}$	Estado sólido	Belts	NA	NA	90 $\mu\text{mol}/\text{g h}$ H ₂ [44]
$Na_2ZrTi_5O_{13}$	Solvo-combustión	Nanobelts	CuO	NA	2909 $\mu\text{mol}/\text{g h}$ H ₂ [44]
$K_2Ti_6O_{13}$			Pt	NA	17 $\mu\text{mol}/\text{g h}$ H ₂ , 0.56 $\mu\text{mol}/\text{g h}$ HCHO, 3 $\mu\text{mol}/\text{g h}$ CH ₃ O [59]
$Na_2Ti_6O_{13}$ / película	Hidrotermal	Nanofibers	NA	NA	Propiedades antibacteriales [60]
$Na_2Ti_3O_7$ / película	Flux	Whiskers	NA	NA	Degradación CF-CF [61]
$Na_2Ti_3O_7$ / película	Pulse Layer Deposition	Nanobelts	NA	NA	Sodium ion-batteries [62]

*CC: cocatalizador, NA: No aplica

1.9. Diseño de Heteroestructuras

En la investigación, se han desarrollado una gran diversidad de heteroestructuras; es por ello, que Marshall en 2014 [63] propuso una clasificación tomando como referencia la combinación de dos materiales (A, B). Las heteroestructuras tipo I son aquellas en las cuales la banda de valencia del semiconductor B está por debajo de la banda de valencia del semiconductor A, mientras que en el caso de la banda de conducción, sucede que la banda del semiconductor B se encuentra por encima de la banda del semiconductor A (figura

1.5). Una vez fotoexcitados los electrones, éstos transitan de la banda de conducción del semiconductor B al semiconductor A y los huecos lo harán de la banda de valencia del semiconductor B al semiconductor A. Creando de esta manera una acumulación de cargas en el material A. Este efecto de acumulamiento no mejora la separación de cargas; por lo tanto, no evita su recombinación.

En las heteroestructuras tipo II, la banda de valencia del semiconductor B está por encima de la banda de valencia del semiconductor A, mientras que en la banda de conducción sucede algo similar, la banda de conducción del semiconductor tipo B está por encima de la banda de valencia del semiconductor tipo A. Este diseño tiene posiciones de banda óptimas para una eficiente separación de portadores de carga y como resultado tener una mejora en la actividad fotocatalítica. En este caso, los electrones fotoexcitados se transfieren de la banda de conducción de B a la banda de conducción de A, y los huecos generados en la banda de valencia de A se transfieren a la banda de valencia de B. Por lo tanto, los electrones y huecos fotogenerados están espacialmente separados entre sí, lo que reduce la recombinación. Finalmente las Heteroestructura tipo III tienen el mismo diseño de las heteroestructuras tipo II; sin embargo, a diferencia de ellas, en los diseños tipo III las posiciones de bandas de los semiconductores se encuentran separadas por una brecha más grande, buscando crear cargas parciales que simulen un campo eléctrico y de esta manera reducir la recombinación de electrones y huecos.

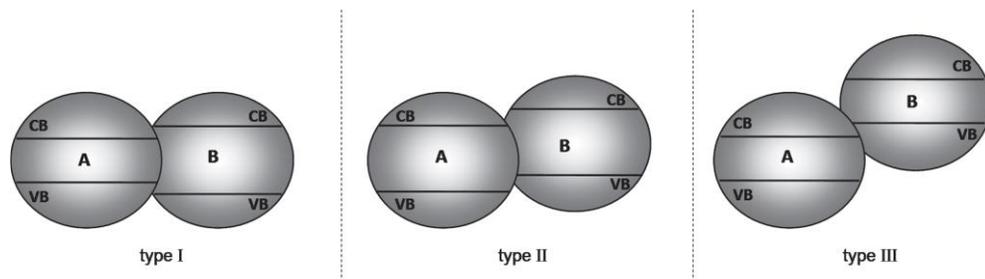


Figura 1.5 Tipos de Heteroestructuras.

Con base en esta clasificación, las heteroestructuras que poseen un diseño tipo II mostrarán una actividad fotocatalítica más alta. En literatura es posible encontrar diversos trabajos donde se estudian las heterouniones de diferentes semiconductores, encontrando mejores resultados para las heteroestructuras tipo II. La figura 1.6 muestra ejemplos de éstas. S. Hotchandani et al reportaron la heterounion CdS/TiO₂ con un proceso de transferencia de carga muy rápido de apenas 2 ps (Figura 1.6 c); sin embargo, los sulfuros son fácilmente corroídos por una iluminación prolongada [64]. Las heteroestructuras TiO₂/BiVO₄ [65] y TiO₂/SnO₂ [66] (Figuras 1.6 a y b) ha mostrado un buen desempeño para producción de hidrógeno en presencia de agentes de sacrificio como metanol, y etanol; debido a la disminución en la recombinación de las cargas foto-generadas. Este tipo de heteroestructura no se ha limitado sólo a la combinación de óxidos cerámicos, si no también se ha acoplado materiales no metálicos (C₃N₄) mejorando la densidad de corriente entregada en una PEC [67]. Además la unión de C₃N₄/Ag₃PO₄ ha sido estudiada por He et al.[68] , el cual ha generado una conversión de CO₂ de 57.5 μmol h⁻¹ gcat⁻¹, que es 6.1 y 10.4 veces mayor que los de g-C₃N₄y P25, respectivamente.

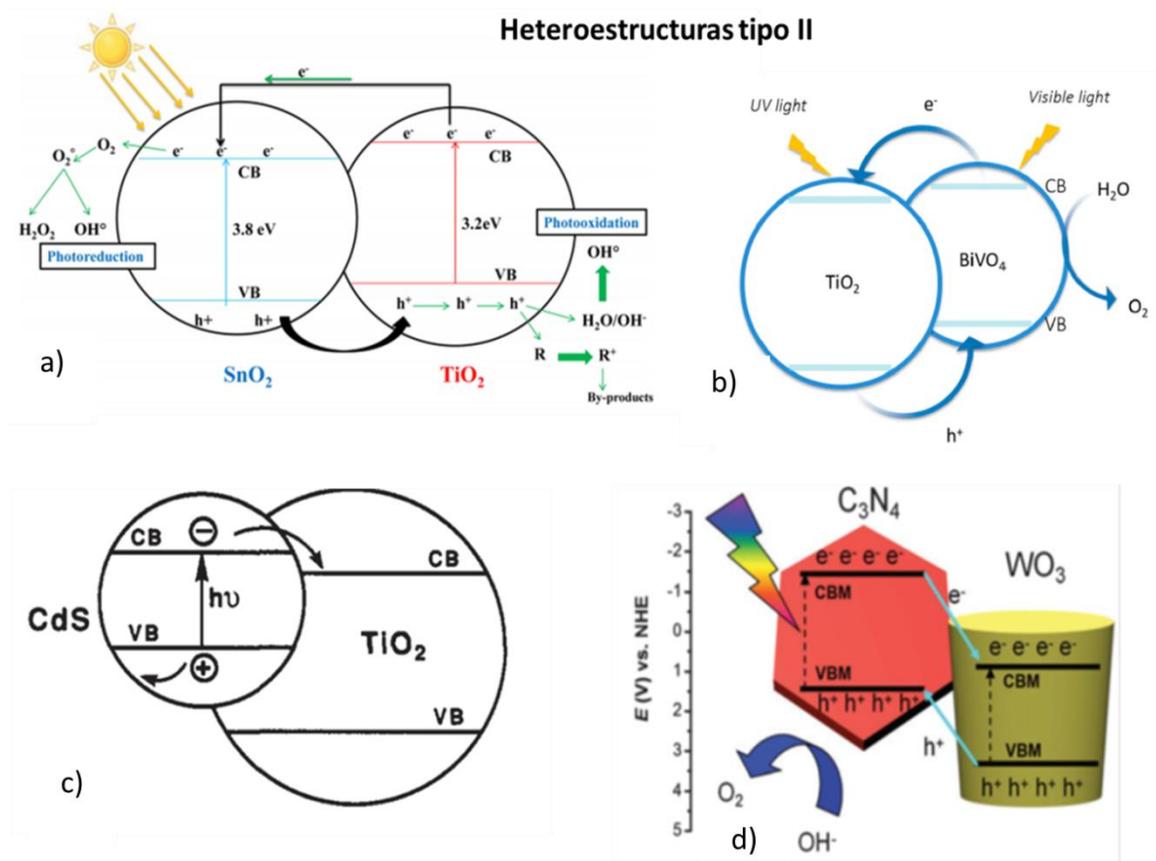


Figura 1.6 Heteroestructuras tipo II. a) Rimeh Dagherir et al. 2013, b) Tahereh Jafari et al. 2016, c) S. Hotchandani et al 1992, d) Haibo Li et al 2016

Por lo tanto, con el objetivo de mejorar el desempeño de la familia con formula LaMO_3 (M: Co, Mn, Fe) se analizaron las posiciones de las bandas de valencia y conducción en la escala NHE para cada compuesto con respecto a las posiciones de las bandas de valencia y conducción para diversos materiales utilizados como cocatalizadores: cuyos diagramas se muestran en la figura 1.7.

Como se puede observar en los diagramas antes mencionados, los materiales que forman un diseño tipo II con la mayoría de los compuestos de esta familia (LaMO_3) son Cu_2O y el C_3N_4 . Es importante resaltar, que el óxido de cobre es un semiconductor tipo p y el nitruro de carbono es un semiconductor tipo n. Estas características también pueden influenciar de manera positiva en el desempeño de la heteroestructura. Diversos autores han reportado una mejora de la actividad fotocatalítica cuando además de tener un diseño tipo II, los materiales forman una

unión tipo n-p; es decir, que además de que el semiconductor B posea un banda de conducción y de valencia por encima del semiconductor A, uno de ellos sea un semiconductor tipo n y el otro sea un semiconductor tipo p. Tayyebeh Soltani et al reportaron la heteroestructura $\text{BiFeO}_3/\text{BiVO}_4$ con una mejora en el desempeño fotocatalítico debido a la formación de un campo eléctrico interno [69]. Por lo que, esta característica ayudaría aún más a la separación de cargas y por lo tanto la recombinación sería considerablemente reducida.

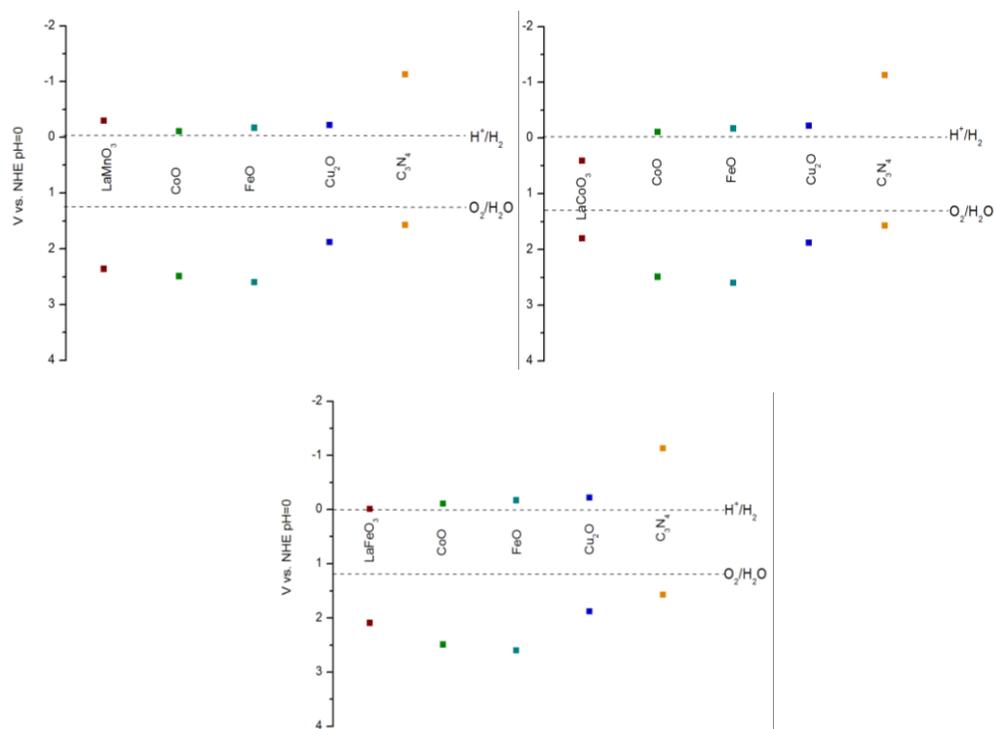


Figura 1.7 Esquema de los niveles de energía para la familia LaMO_3 (M: Co, Fe, Mn) con diversos cocatalizadores

1.10.Hipótesis

La formación de heteroestructuras a base de materiales con estructura tipo perovskita LaMO_3 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) y túneles rectangulares $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($A: \text{Na}, \text{K}$) acoplados con óxidos simples ($\text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}$) y C_3N_4 mejorará los procesos de generación, separación y transferencia de las cargas en los catalizadores, así como su eficiencia en las reacciones fotocatalíticas de evolución de hidrógeno y foto-reducción de CO_2 .

1.11.Objetivo General

Desarrollar fotocatalizadores novedosos, estables y eficientes (en forma de polvos y películas delgadas) basados en heteroestructuras de materiales semiconductores con estructura tipo perovskita y túneles rectangulares, acoplados con óxidos simples y C_3N_4 , activos bajo luz UV y visible, para la evolución fotocatalítica de hidrógeno y la reducción de CO_2 , empleando métodos tradicionales y de química suave para su preparación, y estudiando la dinámica de los procesos de transferencia de cargas, así como los mecanismos de reacción involucrados.

1.11.1.Objetivos Particulares

- Sintetizar las fases puras LaMO_3 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$), y $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($A: \text{Na}, \text{K}$) en forma de polvos y películas delgadas.
- Realizar el acoplamiento para formar heteroestructuras con óxidos metálicos y no óxidos, tales como $\text{CuO}/ \text{Cu}_2\text{O}$ y C_3N_4 .
- Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, texturales y electroquímicas de los materiales base y las heteroestructuras- empleando Difracción de rayos-X, Espectroscopia Ultravioleta-visible, Microscopia electrónica de barrido, análisis Brunauer-Emmett-Teller, Espectroscopia Infrarroja, Espectroscopia de Fotoluminiscencia, y Espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos X.

- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales base y las heteroestructuras en las reacciones de evolución de hidrógeno y fotoconversión de CO_2 .
- Estudiar los procesos de transferencia de carga en las heteroestructuras $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{C}_3\text{N}_4/\text{LaMO}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$).
- Establecer co-relaciones de estructura, propiedad y actividad de los 8 materiales en los mecanismos de las reacciones fotocatalíticas, así como los factores determinantes de su eficiencia para obtener la configuración más eficiente para su uso en procesos foto-inducidos.

2. Metodología Experimental

2.1. Síntesis de Materiales con Estructura Tipo Perovskita LaMO_3 (M: Co, Fe, Mn)

Los catalizadores LaMO_3 (M: Co, Mn y Fe) se sintetizaron por dos métodos: estado sólido (SS) y sol-gel (SG).

2.1.1. Reacción en Estado Sólido (SS)

Los reactivos utilizados en la síntesis por SS fueron óxido de lantano (Sigma Aldrich) y los acetatos metálicos correspondientes $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (M: Co, Mn) (Fermont), excepto el ferrato de lantano, donde se utilizó óxido de hierro (Sigma Aldrich) como fuente hierro. Cada reactivo se mezcló en una relación estequiométrica y se molió en un mortero de ágata utilizando acetona para homogenizar. Una vez evaporada la acetona, la mezcla obtenida fue transferida a un crisol de platino donde se trató térmicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h ($5^\circ/\text{min}$) en el caso de LaCoO_3 y LaMnO_3 , y $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h ($5^\circ/\text{min}$) para LaFeO_3 .

2.1.2. Reacción de Sol Gel (SG)

Para la síntesis por el método sol gel, nitrato de lantano $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), ácido cítrico (Sigma Aldrich), etilenglicol (Fermont) y la sal de nitrato correspondiente $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (M: Co, Mn, Fe) (Sigma Aldrich) se utilizaron como precursores. El nitrato de lantano y la sal metálica se pesaron en cantidades equimolares y se disolvieron en agua desionizada. Acto seguido se agregó ácido cítrico a la solución en una relación de $\frac{1}{4}$ (moles de ácido cítrico/moles totales de cationes); luego, se añadió etilenglicol (EG) con una relación molar EG/ácido cítrico igual a 1. La solución se calentó a 70°C para lograr la evaporación del solvente y la formación del gel. El gel obtenido se secó posteriormente a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas para obtener un precursor poroso que se calcinó a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas.

2.2. Síntesis de g- C_3N_4

El fotocatalizador g- C_3N_4 se preparó calentando directamente melamina (99% sigma aldrich) en el sistema semi-cerrado para evitar su sublimación. Para esto se colocaron 10 g de polvo de melamina en un crisol con tapa y se llevó a tratamiento

térmico a 550 °C en una mufla durante 3 h una velocidad de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹.

2.3. Impregnación de Partículas de LaMO₃ (M: Co, Fe, Mn) Sobre g-C₃N₄

La dispersión de LaMO₃ (M: Co, Fe, Mn) sobre g-C₃N₄ se realizó por medio del método de impregnación en vía húmeda. Para esto, Los polvos obtenidos de LaMO₃ (M: Co, Mn y Fe) se disolvieron en etanol en diferentes cantidades con el fin de lograr proporciones de 2%, 5%, 10% en peso. La fracción de masa respectiva de g-C₃N₄ se añadió a la suspensión y ésta se mantuvo bajo agitación continua durante 1 h. Después de este tiempo, la suspensión se calentó a 70 °C y esta temperatura se mantuvo hasta la evaporación completa del solvente.

2.4. Síntesis de Materiales con Estructura Tipo Túnel Rectangular: A₂Ti₆O₁₃ (A: K, Na)

Los reactivos utilizados en la síntesis de A₂Ti₆O₁₃ (A = Na y K) por el método cerámico tradicional fueron TiO₂ (Anatasa-Sigma Aldrich) y Na₂CO₃ anhidro (Sigma Aldrich) para el caso de Na₂Ti₆O₁₃. Para K₂Ti₆O₁₃, se usó K₂CO₃ anhidro (Sigma Aldrich) como fuente de potasio. Cada reactivo se mezcló y molió en un mortero de ágata en una relación estequiometria utilizando acetona como medio dispersante. Más tarde, los polvos se transfirieron a un crisol de platino y se aplicaron diferentes tratamientos térmicos desde temperatura ambiente hasta 800 °C durante 12 h.

2.4.1. Síntesis Soluciones Sólidas K₂Ti_{6-x}Zr_xO₁₃ (x=0-1)

Para la preparación de las soluciones sólidas K₂Ti_{6-x}Zr_xO₁₃ (x = 0 - 1), además de los reactivos ya mencionados se utilizó óxido de circonio (Sigma aldrich). Se siguió el procedimiento tradicional de estado sólido anteriormente descrito. Con el polvo obtenido después del tratamiento a 800°C, éste fue compactado para la formación de pastillas en una prensa hidráulica Carver a 6 toneladas métricas, las cuales se trataron nuevamente a 1000°C por 10 h para obtener la fase deseada. Después estas pastillas se pulverizaron en un mortero de ágata.

2.4.2. Preparación de Películas $K_2Ti_6O_{13}$

Además de su preparación en forma de polvos, se crecieron películas de $K_2Ti_6O_{13}$ empleando el método hidrotermal. Para este propósito, se colocaron 2 placas de titanio (20 × 20 × 2 mm) en un reactor hidrotermal de acero inoxidable que contenía 20 ml de una solución de KOH 4 M. El reactor de hidrotermal fue tratado a una temperatura de 160 ° C durante 20 h. Después del tratamiento, la muestra obtenida se lavó 10 veces con agua desionizada y se le dio un tratamiento térmico a 600°C y 800°C con una velocidad de 1°C / min por 1h.

2.5. Impregnación de Partículas de CuO

Las partículas de CuO fueron dispersadas sobre los titanatos obtenidos empleando el método de impregnación en vía húmeda. Para esto, acetato cúprico (Fermont) se disolvió en etanol en diferentes cantidades (0.1-5% en peso). A la solución obtenida se le añadió la fracción de masa respectiva del fotocatalizador ($Na_2Ti_6O_{13}$), y la suspensión se mantuvo bajo agitación continua durante 1 h. Después de este tiempo, la temperatura se mantuvo a 70 ° C hasta la evaporación completa del solvente. Finalmente, las muestras se trataron térmicamente a 400 ° C durante 2 h para obtener los óxidos metálicos

2.6. Caracterización de Materiales

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas obtener para determinar sus propiedades fisicoquímicas. Dentro de las técnicas de caracterización utilizadas se destacan la difracción de rayos x en polvos (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), para obtener información estructural; microscopía electrónica de barrido (SEM), para estudiar la morfología, microestructura, y la composición elemental; fisisorción de nitrógeno y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (BET y XPS), para obtener información superficial; espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis/DR), infrarroja (IR) y de fotoluminiscencia (PL) para obtener información óptica; y finalmente la caracterización electroquímica que es descrita en la sección 2.6.7.

2.6.1. Difracción de Rayos X en Polvo (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron utilizando un dispositivo PANalytical Empyrean que funciona a 45 kV y 40 mA con radiación Cu Ka ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), se registraron valores de 2θ entre 10° y 70° con un tamaño de paso de 0.013θ y un tiempo de permanencia de 448.5 s por paso. El tamaño del cristalito de las muestras se calculó mediante la ecuación de Scherrer (2.1):

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

Donde L es el tamaño del cristalito, k es la constante de Scherrer (0.89), λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X (0.15418 nm para Cu Ka), β es el ancho a la mitad del pico de difracción máximo (FWHM) a 2θ , y θ es el ángulo de difracción.

Para el caso de las muestras de soluciones sólidas de $\text{K}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{13}$, se realizó un análisis semicuantitativo del porcentaje de impurezas presentes, utilizando la ecuación 2.2:

$$W_{\text{impureza}} = \frac{A_{\text{impureza}}}{A_{\text{solución sólida}} + \sum A_{\text{impurezas}}} \quad (2.2)$$

Donde A_{impureza} representa el área bajo la curva de la reflexión máxima del material que está presente como impureza, $A_{\text{solución sólida}}$ representa el área bajo la curva del pico principal del material $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, W_{impureza} es el porcentaje relativo de la impureza en cuestión.

La distorsión en la estructura también se calculó a través de la ecuación 2.3:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (2.3)$$

Siendo β el ancho a la mitad del pico de difracción máximo (FWHM) a 2θ , y θ es el ángulo de difracción.

Finalmente, estos materiales también fueron analizados por medio de un refinamiento Rietveld utilizando el software MAUD, donde los iones Ti^{4+} fueron reemplazados por Zr^{4+} en la muestra $\text{K}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ en el sitio 4i.

2.6.2. Microscopia Electrónica de Barrido

Los materiales obtenidos fueron recubiertos con una capa de Au-Pd para ser analizados en un microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-6701F que opera en el electrón secundario en modo bajo y alto vacío a 20 kV. La cuantificación elemental de las muestras fue realizada mediante por espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) analizando 3 zonas aleatorias.

2.6.3. Microscopia Electrónica de Alta Resolución

Los materiales obtenidos fueron dispersados en etanol para ser analizados en el Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) con emisión de campo y corrector de aberración esférica para la lente condensadora, marca JEOL modelo JEM2200FS+Cs operado a 200 kV.

2.6.4. Propiedades Ópticas

Los estudios de reflectancia difusa UV-vis para todas las muestras se llevaron a cabo en un espectrofotómetro NIR (Cary 5000) midiendo en un intervalo de 200 nm a 800 nm. Para determinar los valores de banda prohibida se obtuvieron las gráficas de Tauc $((\alpha \cdot hv)^2 \text{ vs } hv)$; donde α representa el coeficiente de absorción, y hv es la energía fotónica incidente. El band gap (E_g) de los materiales se determinó por el método de extrapolación, empleando la gráfica mencionada anteriormente.

La emisión óptica de los materiales se estudió en un espectrofotómetro de fluorescencia (Agilent Cary Eclipse) a temperatura ambiente en el intervalo de longitudes de onda de 300 a 600 nm. La familia LaMO_3 (M: Co, Fe, Mn) así como las heteroestructuras formadas con éstos y $g\text{-C}_3\text{N}_4$ fueron excitadas con una longitud de onda de excitación de 300 nm. En el caso de la familia de materiales con estructura tipo túnel, $(\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13})$ (A: Na, K), éstos fueron excitados a 254 nm.

2.6.5. XPS: Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X

Un análisis químico superficial de las muestras LaMO_3 (M: Co, Fe, Mn) y las heteroestructuras $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ fue llevado a cabo mediante Espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos X (XPS Thermo scientific, Escalab 250 xi, Al anode, 1486.68 eV) usando un electrodo de Al $K\alpha$ monocromado (1486.7 eV) y una fuente de rayos X con un ancho de línea de 0.20 eV en una

cámara con una presión base es de 4.3×10^{-10} mbar. Los fotoelectrones son separados con un analizador semi-hemisférico con una energía de 20 eV.

2.6.6. Análisis Infrarrojo

Se realizó un análisis de infrarrojo a los materiales LaMO_3 (M:Co, Fe, Mn) con el objetivo de identificar los enlaces C-O sobre la superficie de los mismos. Esto debido a que es ampliamente reportada su afinidad por adsorber CO_2 . Se utilizó un Infrarrojo acoplado con ATR (Thermo Scientific Nicolet iS5) en el intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} .

2.6.7. Caracterización Electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó empleando un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N y una celda electroquímica de tres electrodos para los experimentos. El electrodo de trabajo se preparó usando los materiales LaMO_3 (M: Co, Mn y Fe), mezclando los polvos con agua y Nafion® en una relación volumétrica 6:1, respectivamente, para formar una tinta que se apoyó en una superficie de carbono vítrea para obtener una película delgada. También se empleó un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M KCl) y un electrodo Pt como contraelectrodo. Los tres electrodos fueron inmersos en una solución de Na_2SO_4 0.5 M, el cual fungió como electrolito para realizar las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Mientras tanto, se empleó una solución de KOH 0,5 M para llevar a cabo las pruebas de voltamperometría de exploración cíclica y lineal (CV y LSV).

Para el caso de las muestras $\text{C}_3\text{N}_4/2\%$ LaFeO_3 SG, $\text{C}_3\text{N}_4/2\%$ LaCoO_3 SG y $\text{C}_3\text{N}_4/2\%$ LaMnO_3 SG, los electrodos se prepararon depositando los polvos por serigrafía sobre un sustrato de FTO. Para esto, se formó una pasta siguiendo el procedimiento descrito a continuación: Primero, se puso en un mortero de ágata 0.5 g de material y 82.5 μL de ácido acético, los cuales se muelen hasta su homogenización. Después se agregan 82.5 μL de alcohol etílico y se vuelve a homogenizar la mezcla. Acto seguido, la mezcla se transfirió a un recipiente con 8.3 ml de alcohol etílico y 1.6 g de terpineol, puesta en un baño de ultrasonido

durante 20 min. Finalmente, la suspensión se secó a 100°C hasta que se obtuvo una pasta viscosa del material.

2.7. División Fotocatalítica del Agua

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo midiendo la cantidad de H₂ producido en un reactor Pyrex de 250 ml a temperatura ambiente. El fotocatalizador (100 mg) se dispersó en 200 ml de agua desionizada. Se burbujeó N₂ a través del reactor para eliminar O₂ disuelto. Posteriormente, el sistema de reacción fotocatalítica se cerró y se mantuvo en la oscuridad durante 30 minutos. El reactor se irradió con luz solar simulada (AM1.5G, 100 mW cm⁻²) y el H₂ producido se analizó por cromatografía de gases en un cromatógrafo Shimadzu equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna capilar de sílice fundida (30 mm 0.53 mm) usando nitrógeno como gas acarreador. Los productos de reacción se analizaron a intervalos de 30 min durante 3 h (**Figura 2.1**).

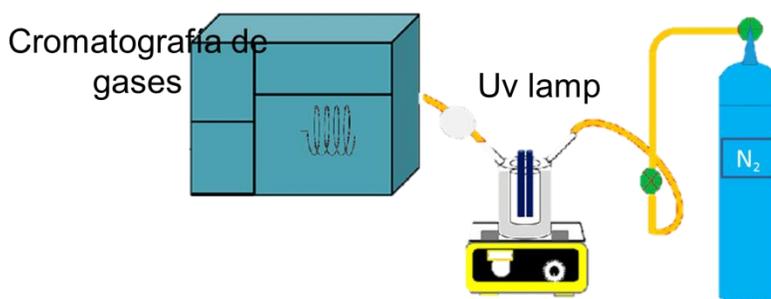


Figura 2.1 Diagrama de pruebas fotocatalíticas para la producción de H₂

2.8. Reducción de CO₂

Se utilizó, un reactor por lotes Pyrex de 250 ml para la fotoconversión de CO₂ a temperatura ambiente. Para una ejecución típica, se dispersan 100 mg de semiconductor en 200 ml de agua desionizada. Luego, el reactor se presurizó a 2 psi con CO₂ puro. Después, el sistema se irradió bajo una lámpara UV-vis (254 nm, 4400 Wcm⁻²). Para la cuantificación de formaldehído, se utilizó un método espectrofotométrico asistido por horno de microondas reportado por Andrea C. Gigante et al. en 2004 [70]. En el caso de las mediciones de metanol, también se utilizó un método espectrofotométrico utilizando nitroprusiato de sodio introducido por Yan-Yan Zhan et al. en 2010 [71]. El ácido fórmico se analizó usando un HPLC

Shimadzu Prominence-i equipado con una columna Shimadzu C18. Fue medido usando un detector de UV (210 nm), entregando 0.5 mL/min de H₃PO₄ 0.1% - acetonitrilo 85:15 como una fase móvil. (**Figura 2.2**)

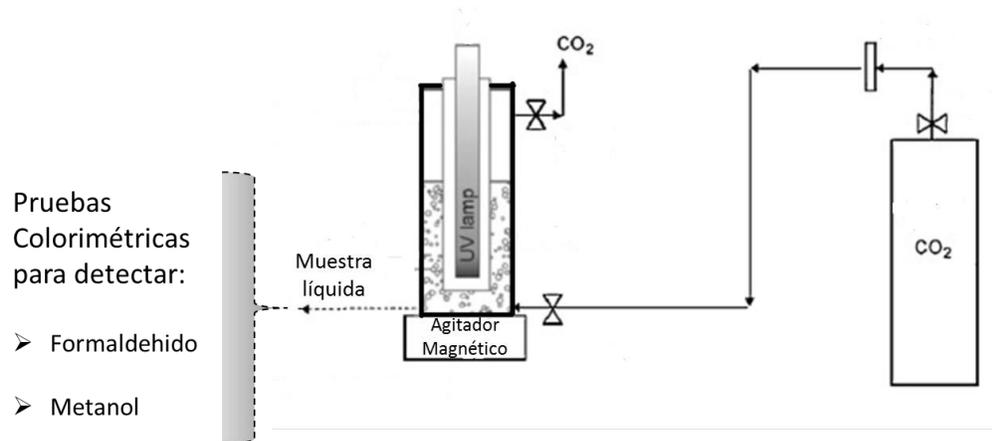


Figura 2.2 Diagrama de pruebas fotocatalíticas para la fotoreducción de CO₂

3. Resultados: Familia de perovskitas LaMO_3 (M: Co, Mn, Fe)

En el presente capítulo, se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de las fases de la familia de perovskitas LaMO_3 (M: Co, Mn y Fe), las cuáles fueron preparadas mediante diferentes métodos de síntesis (reacción de estado sólido y sol-gel), para evaluar su rendimiento en la reacción de evolución de hidrógeno sin agentes de sacrificio. Además se presenta un estudio comparativo de la actividad fotocatalítica y las propiedades fisicoquímicas de estos materiales, y así como del papel que juega la adsorción de especies oxigenadas en el proceso de desactivación del fotocatalizador para explicar los factores que limitan el rendimiento catalítico de estos materiales.

3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La **Figura 3.1** muestra los patrones de difracción de rayos X de los semiconductores LaMO_3 (M: Co, Mn, Fe) sintetizados por los métodos de estado sólido y sol gel. Para el caso del LaFeO_3 preparado por SS, es posible apreciar que los picos concuerdan con la estructura ortorrómbica (JCPDS 01-070-7777) de este material, mientras que en la muestra LaFeO_3 SG, el patrón coincide con la fase cúbica (JCPDS 01-075-0541). Por otro lado, los polvos LaCoO_3 SG y SS mostraron una doble reflexión a valores de 2θ entre 32.8° y 33.3° , la cual es característica de la fase romboédrica (JCPDS 01-084-0848). Cabe señalar que en la muestra LaCoO_3 SS la señal doble está más definida que en el LaCoO_3 SG, debido a la mayor cristalinidad de dicha muestra.

En el caso del compuesto LaMnO_3 , sus patrones de difracción muestran cambios más evidentes. Esto se debe a que LaMnO_3 es muy sensible a los cambios estructurales debido a que su celda unitaria está fuertemente afectada por el contenido de oxígeno. Varios autores usan la nomenclatura $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, donde δ representa el exceso de oxígeno. Comúnmente cuando δ aumenta, la estructura

cambia de ortorrómbica a romboédrica [72]. En este trabajo, los espectros de LaMnO_3 SS y LaMnO_3 SG se indexaron a la fase ortorrómbica (JCPDS 01-089-2471), lo que sugiere que esta muestra presenta una composición más cercana a la estequiometría. Sin embargo, la muestra LaMnO_3 SG presenta reflexiones notablemente amplias, relacionadas con una menor cristalinidad en la muestra obtenida por la ruta sol-gel en comparación con el patrón de la muestra obtenida por estado sólido. Además, es posible observar que el LaMnO_3 SG exhibe una amplia reflexión alrededor de $2\theta = 30^\circ$ (**Figura 3.2**). La presencia del compuesto La_2O_3 es altamente probable en estas muestras ya que varios autores lo informaron previamente para esta familia de compuestos[73,74].

Para la muestras sintetizadas se determinaron los tamaños de cristalito utilizando. Estos resultados se muestran en la **Tabla 3.1**. Se observa que las muestras sintetizadas por química suave mostraron valores de tamaño de cristalito más pequeños en comparación con los compuestos preparados por la reacción en estado sólido. El material LaFeO_3 SS exhibió el mayor tamaño de cristalito (48 nm), debido a que se emplearon las temperaturas más altas en el método de síntesis. Mientras tanto, la muestra de LaMnO_3 SG mostró el tamaño de cristalito más pequeño (10 nm).

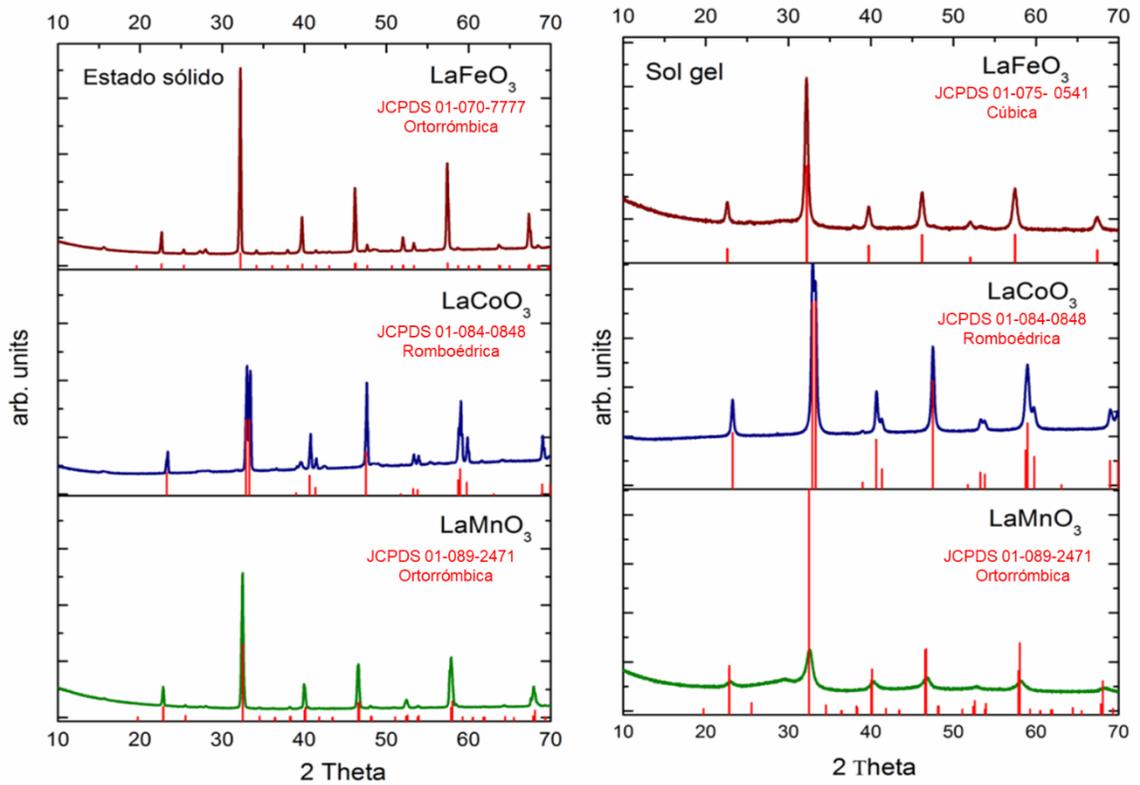


Figura 3.1 XRD de los polvos LaMO_3 (M: Co, Mn, Fe).

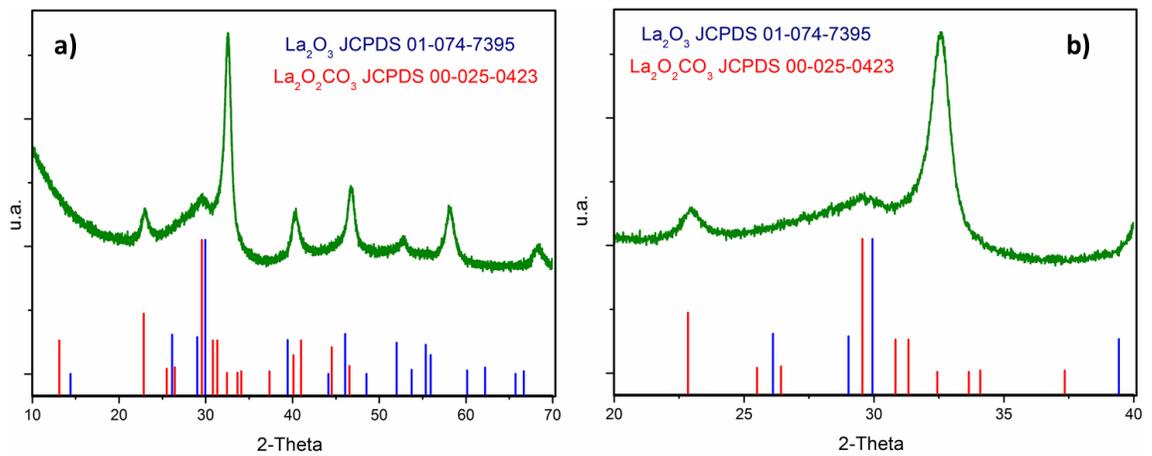


Figura 3.2 XRD LaMnO_3 SG. a) $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ and b) zoom $2\theta = 20^\circ - 40^\circ$

Tabla 3.1 Tamaño de cristalito de los materiales LaMO₃.

	Sol-gel	Estado sólido
Material	Tamaño de cristal (nm)	Tamaño de cristal (nm)
LaMnO ₃	10	30
LaFeO ₃	22	48
LaCoO ₃	25	35

3.2. Microscopia Electrónica de Barrido

Las micrografías de los polvos LaMO₃ SS y SG se muestran en la **Figura 3.3**. Como se observa, todos los materiales presentan formas irregulares; sin embargo, en el caso de las muestras LaCoO₃ SS y LaMnO₃ SS es posible observar partículas bien definidas con un tamaño promedio entre 0.200 μm a 0.600 μm (**Fig. 3.4 a, c**). Por otro lado, el compuesto LaFeO₃ presenta un notable crecimiento de grano exhibiendo tamaños de hasta 3 μm (**Fig. 3.4 b**). Para el caso de la muestra SG, se pueden observar granos pequeños e irregulares que crean grandes aglomerados. Los polvos LaCoO₃ exhibieron tamaños entre 0.08 μm - 0.2 μm (**Fig. 3.4 d**); el material LaMnO₃ también presenta tamaños de grano pequeños de aproximadamente 0.1 μm - 0.3 μm (**Fig. 3.4 e**) y los polvos LaFeO₃ SG mostraron un gran crecimiento con partículas que alcanzan 1.5-2 μm (**Fig. 3.4 f**). Las muestras LaCoO₃ y LaMnO₃ preparados por el método SG mostraron los tamaños de partículas más pequeños con distribuciones estrechas. Por el contrario, estos materiales sintetizados por reacción de estado sólido presentan una distribución más similar al modelo gaussiano debido a que el método permitió un crecimiento regular del grano. Para el compuesto LaFeO₃ es posible observar que en ambos métodos de síntesis presentan tamaños de grano similares, lo que indica un crecimiento y formación de grano más rápido. Estos resultados indicaron que los métodos de síntesis tienen una fuerte influencia en el desarrollo de las propiedades fisicoquímicas de los materiales.

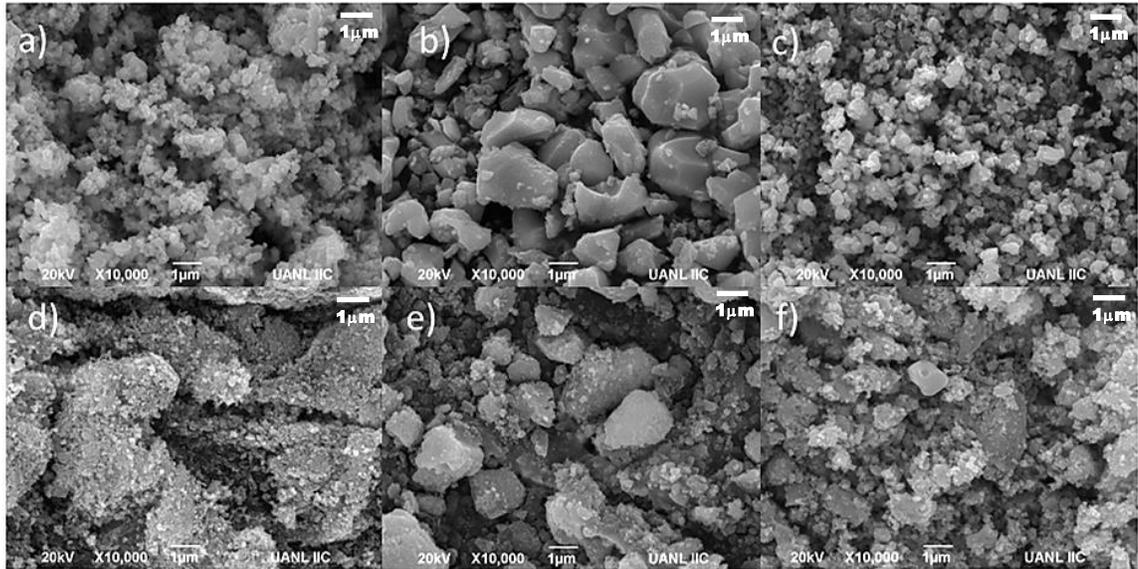


Figura 3.3 Imágenes SEM de los materiales LaMO_3 (M: Co, Mn y Fe) sintetizados por los métodos SS y SG. a) LaCoO_3 SS, b) LaFeO_3 SS, c) LaMnO_3 SS, d) LaCoO_3 SG, e) LaFeO_3 SG, f) LaMnO_3 SG

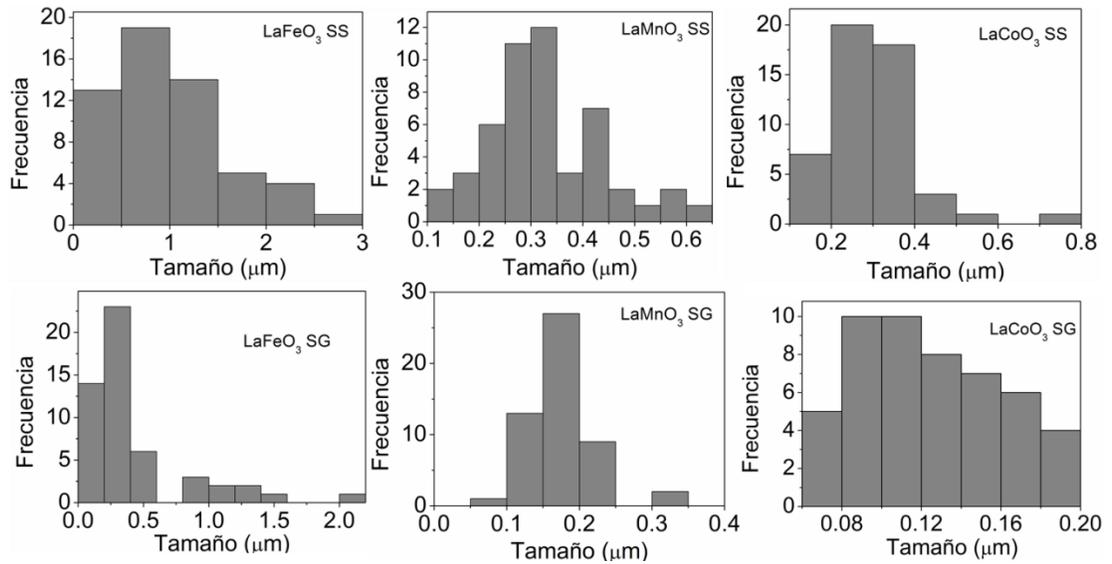


Figura 3.4 Histogramas LaMO_3 (M: Co, Mn, and Fe).

3.3. Análisis de Fisisorción

Se realizaron mediciones de sorptometría de gas por medio de la metodología Brunauer-Emmet-Teller (BET) para determinar las propiedades texturales de las fases. La **Figura 3.5** muestra la isoterma de adsorción/desorción de N_2 para los polvos sintetizados por los métodos SS y SG. Las isotermas de los materiales sintetizados por SS (**Fig. 3.5a**) pueden clasificarse como tipo III, característico de sólidos no porosos con una interacción sólido-gas extremadamente débil [75]. Las muestras preparadas por SG (**Fig. 3.5b**) en una región de presión relativa más alta muestran una histéresis significativa, lo que indica su característica mesoporosa (tipo IV). Es posible clasificar sus bucles de histéresis como tipo H3 según el sistema IUPAC; esto implica la presencia de agregados de partículas en forma de placas paralelas, lo que resulta en poros con forma de hendiduras [35]. Los polvos LaMnO_3 SG presentan un ciclo de histéresis más definido, característica que puede indicar la presencia de una cantidad considerable de poros, aumentando así el área de superficie. La porosidad puede aumentar el área expuesta, y este fenómeno es favorable para la actividad fotocatalítica.

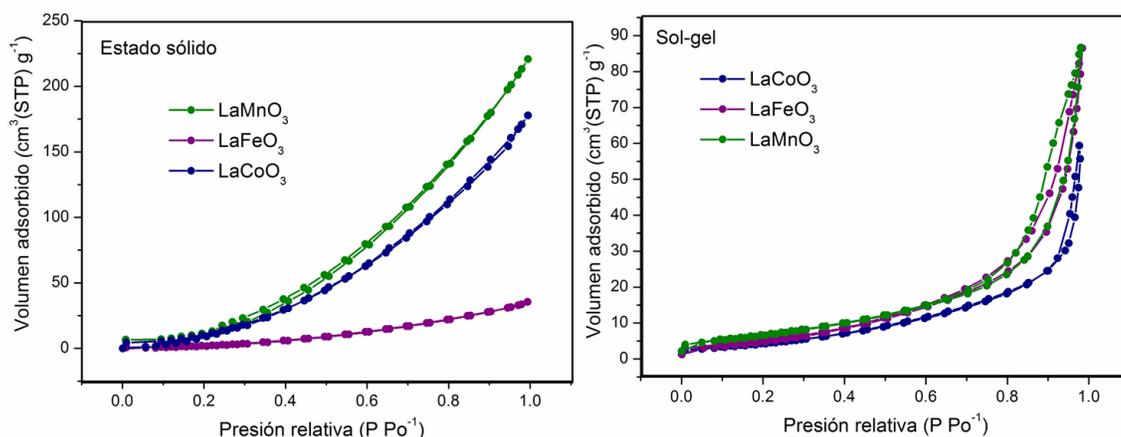


Figura 3.5 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno.

La **Tabla 3.2** muestra el área de superficie obtenida para los materiales estudiados. Es importante tener en cuenta que la muestra de manganita de lantano preparada por sol-gel presenta el área expuesta más alta. Este resultado puede estar asociado con la presencia de La_2O_3 como fase secundaria. Varios autores han reportado un incremento en el área superficial cuando doparon el material de

interés con óxido de lantano, ya que éste forma pequeñas partículas entre los límites de grano del material huésped, lo que limita el proceso de crecimiento de grano y conduce a áreas más altas [76–78]. Es conocida la relación entre el tamaño de partícula y el área superficial [79,80]; generalmente, los tamaños de partículas más pequeños en una muestra conducen a áreas de superficie más altas. Teóricamente, cuando una partícula de un volumen dado se divide en dos partes, el volumen total no cambia pero el área de superficie total aumenta en la cantidad de los dos bordes expuestos recientemente. La **Figura 3.6** muestra la variación del área de superficie con el tamaño de cristal obtenido en las muestras preparadas, lo que demuestra la relación existente.

Tabla 3.2 Área de superficie específica de los materiales LaMO₃.

	<i>Sol-gel</i>	<i>Porosidad</i>	<i>Estado sólido</i>	<i>Porosidad</i>
Material	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Tipo IV Mesoporoso	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Tipo III No-poroso
LaMnO ₃	26		5	
LaFeO ₃	19		2	
LaCoO ₃	16		11	

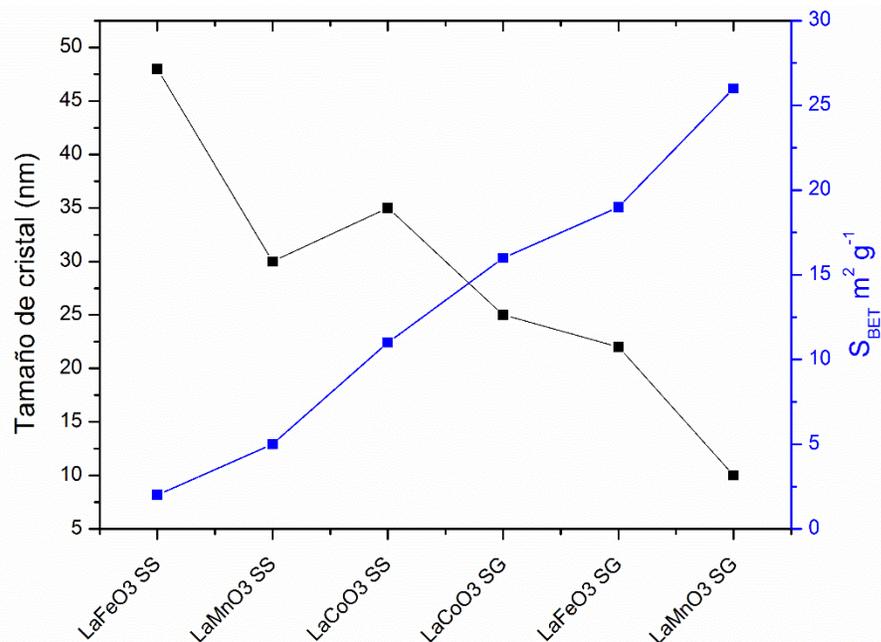


Figura 3.6 Correlación entre el área de superficie y los tamaños de partícula cristal para los materiales LaMO₃ (M: Co, Mn y Fe) sintetizados por los métodos SS y SG

3.4. Propiedades Ópticas (Uv vis y PL)

La **Figura 3.7** presenta la gráfica de Tauc ($(\alpha hv)^2$ versus hv) para los materiales estudiados. Como se observa, el E_g de los materiales se determinó empleando el método de extrapolación. Estos valores se resumen en la **Tabla 3.3**, los cuales son consistentes con los reportados en la literatura.

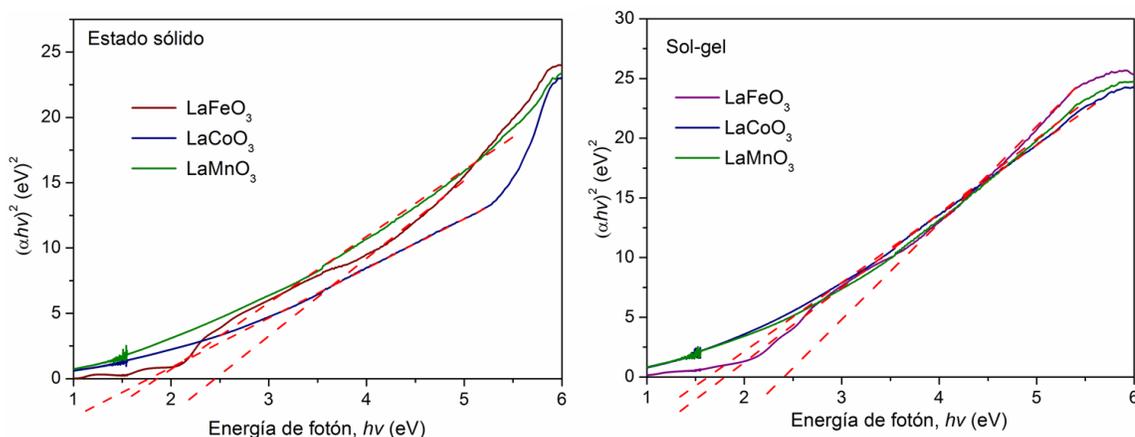


Figura 3.7 Gráficos de Tauc de LaMO_3 (M: Co, Mn y Fe).

Tabla 3.3 Valores E_g de los materiales estudiados

Material	E_g (eV) SS	E_g (eV) SG	E_g (eV) de literatura
LaMnO_3	1.82	1.76	1.7-1.1 [36,81]
LaFeO_3	2.43	2.39	2.5-1.9 [29,30]
LaCoO_3	1.75	1.62	2.07-1.33 [34,82]

Como se observa en la Tabla 3.3, los valores de E_g son ligeramente diferentes entre las muestras de sol-gel y de estado sólido. Estas pequeñas variaciones pueden atribuirse a las diferentes propiedades fisicoquímicas obtenidas como resultado del método de síntesis empleado; como por ejemplo, el tamaño de partícula. Los materiales LaMnO_3 y LaCoO_3 mostraron una ligera disminución en su valor de band gap cuando el tamaño de partícula disminuye, lo cual es similar a lo reportado por otros autores [83].

Por otro lado, es importante destacar que los valores de banda prohibida de los polvos LaMO_3 (M: Co, Mn) son particularmente pequeños. Se sabe que la banda

de valencia de estos materiales consiste en los orbitales $\text{O}^{2-}:2p$ y la banda de conducción está compuesta por orbitales $\text{M}^{+3} 3d$. Sin embargo, el campo cristalino de los orbitales $\text{M}^{+3}: d$ (M: Co, Mn) se divide en dos conjuntos t_{2g} que contribuyen en los niveles más altos de la banda de valencia; por lo tanto, existe una superposición espacial entre los orbitales d de los metales y los orbitales del oxígeno $2p$, cuyos valores específicos de E_g podrían estar relacionados con las transiciones $d \rightarrow d$. De esta manera, la transferencia de carga $\text{O}^{2-}:2p \rightarrow \text{M}: d$ ocurre a una energía más alta [34,84,85].

En el caso del compuesto LaFeO_3 , es posible observar diferentes transiciones a través de todo el espectro Uv-vis (**Figura 3.8**). Estas transiciones han sido descritas por Mark D Scafetta et al. [86], y cada una representa varias transiciones directas e indirectas de las bandas de valencia a las bandas de conducción. En el caso del E_g , el valor de LaFeO_3 (~ 2.4 eV) está asociado con transiciones entre los orbitales $\text{O}^{2-}: 2p$ a $\text{Fe}^{+3}: d$.

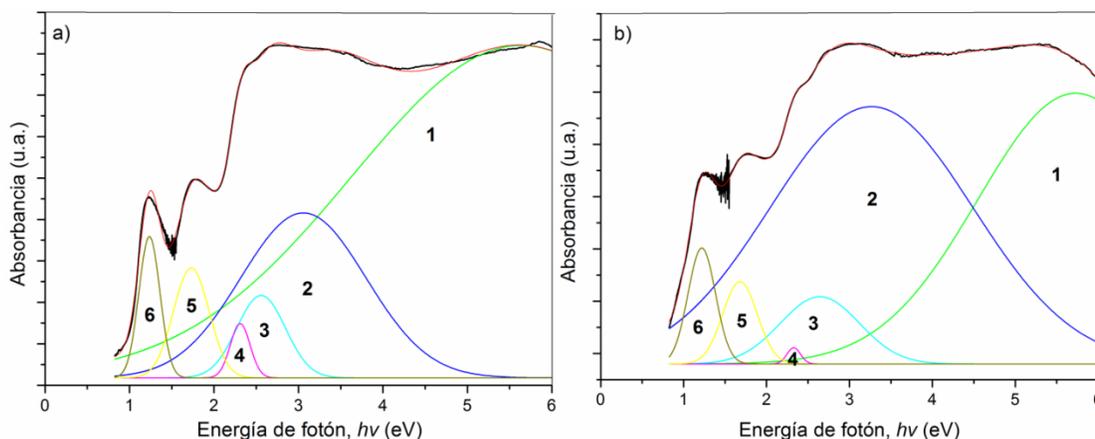


Figura 3.8 Espectro de absorbancia frente a energía fotónica para LaFeO_3

Para ampliar nuestro conocimiento sobre las transiciones que ocurren cuando los materiales de interés se irradian con luz, se realizó un análisis de PL. En la **Figura 3.9**, es posible apreciar cómo estos materiales no mostraron emisión a temperatura ambiente. Con base a literatura, estos resultados están asociados con la presencia de electrones en la banda de conducción que generalmente se denominan estados localizados. Comúnmente reportados en materiales ferromagnéticos, como es el

caso de la familia de perovskitas estudiada [87]. Por lo que, cuando los electrones son excitados por una fuente de luz, regresan al estado base por transiciones no radiativas, transfiriendo la energía como calor en la red [88].

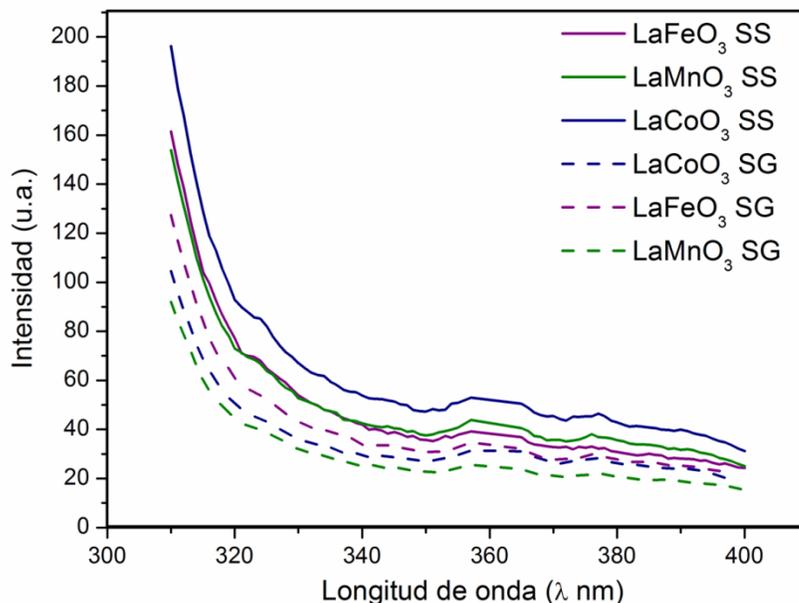


Figura 3.9 Espectros de fotoluminiscencia de muestras de LaMO_3 (M: Co, Mn y Fe) sintetizadas por SS y SG

3.5. Caracterización Electroquímica

Se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia (EIS) para estudiar la resistencia de transferencia de carga de los semiconductores. Ésta se llevó a cabo en el intervalo de frecuencias de 100 KHz a 1Hz, en OCP (Potencial a circuito abierto) con una amplitud de señal de ± 10 mV para obtener los gráficos de Nyquist (**Figura 3.10**). A partir de estos gráficos, es posible observar la curva capacitiva característica de cada material. Debido a la disposición electroquímica de la celda y los electrodos, los datos de EIS se pueden ajustar a un circuito equivalente que consiste en la resistencia interna (R_s), capacitancia de doble capa (C_{dl}), resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), impedancia de Warburg (Z_w) y pseudocapacitancia (C_{ps}), tal como se presenta en el recuadro de la figura 3.10.

Como se observa, las muestras SG exhiben pendientes más pequeñas que los compuestos sintetizados por el método SS. Estos resultados indican que los polvos

SG presentan una resistencia a la transferencia de carga más baja que los materiales sintetizados por la reacción SS debido al tamaño de partícula y áreas superficiales menores.

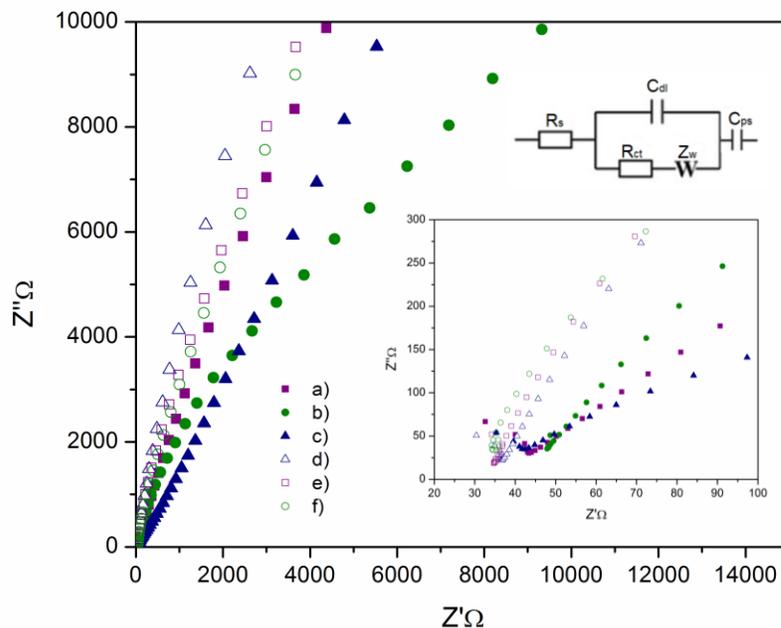


Figura 3.10 Gráficos de Nyquist de LaMO₃ (M: Co, Mn y Fe) obtenidos por SS y SG. a) LaFeO₃ SG, b) LaMnO₃ SG, c) LaCoO₃ SG, d) LaCoO₃ SS, e) LaFeO₃ SS, f) LaMnO₃ SS.

La voltametría cíclica (CV) es una técnica electroquímica útil que proporciona información sobre las especies activas y los procesos electroquímicos que ocurren sobre la superficie del material [89]. Estas mediciones se registraron para cada material a partir del OCP (0.1 V vs. Ag/AgCl 3M KCl) en la dirección negativa a 50 mV/s. De la **Figura 3.11**, podemos señalar que los materiales sintetizados por el método SG presentan corrientes superiores asociadas con un área superficial más alta y una concentración mayor de iones metálicos activos. Las muestras LaMnO₃ SG y LaCoO₃ SG presentan los picos más altos de reducción-oxidación (-0.49 V/-0.3 V y -0.38 V/0.12 V vs Ag/AgCl 3M KCl, respectivamente) correspondientes al par redox de especies $M^{+2} \leftrightarrow M^{+3}$ y a transición parcial de carbonato a Mn^0 en el caso de LaMnO₃ [90,91] Las muestras SG presentaron las corrientes farádicas más altas que implican un área de superficie activa más alta y la concentración más alta de iones M (M = Co, Fe, Mn) [92] que podrían desempeñar un papel clave en la evolución del hidrógeno [93–95].

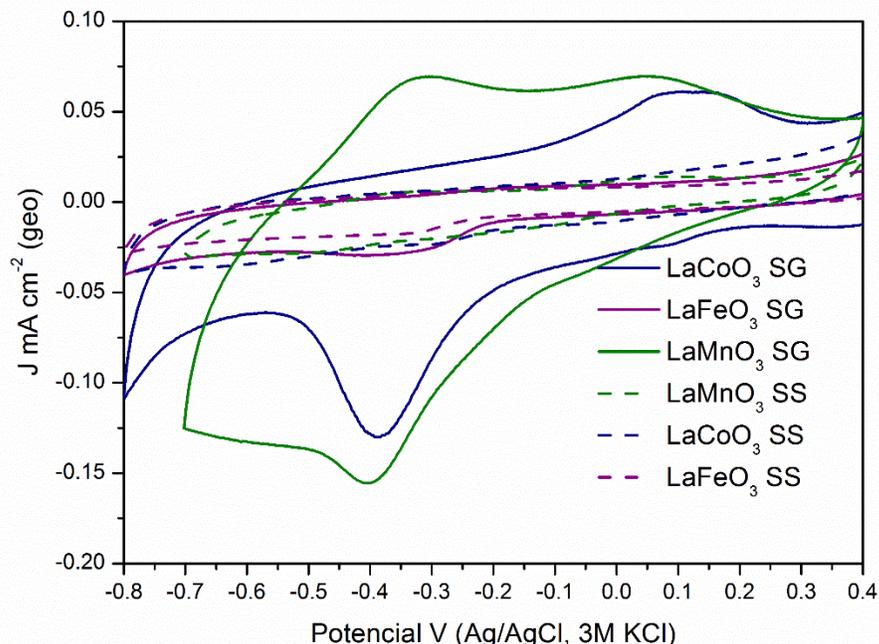


Figura 3.11 Voltametría cíclicas de las muestras de LaMO_3 (M: Co, Mn y Fe) sintetizados por SS y SG.

Además, se llevaron a cabo las curvas de polarización de LaMnO_3 preparadas por estado sólido y sol-gel. De acuerdo con la **Figura 3.12**, las muestras exhibieron un comportamiento diferente de respuesta de corriente (J) vs potencial (V), y el sobre potencial para la reacción HER es menor en la muestra preparada por sol-gel. Cuando el potencial es barrido hacia valores negativos, el LaMnO_3 SG lleva a cabo la formación de hidrógeno (H^+/H_2) a potenciales negativos más bajos, lo que indica un requerimiento menor de energía externa. Estos resultados indicaron un mejor rendimiento de la muestra LaMnO_3 SG para la reacción HER. Para evaluar la fotorrespuesta de los materiales de tipo perovskita, que muestran propiedades prometedoras, se realizó una medición de cronoamperometría medidas a potencial de circuito abierto (**Figura 3.13**). La perovskita LaMnO_3 exhibió una foto-respuesta más alta cuando es irradiada con luz visible. Mientras tanto, las muestras LaCoO_3 y LaFeO_3 presentaron una densidad de fotocorriente similar, atribuido a que presentan menor respuesta de corriente en los estudios de voltamperometria realizados con anterioridad. Aunque LaMnO_3 muestra la fotocorriente más alta, se

reduce en los siguientes ciclos, lo que está relacionado con la pérdida de estabilidad en la muestra.

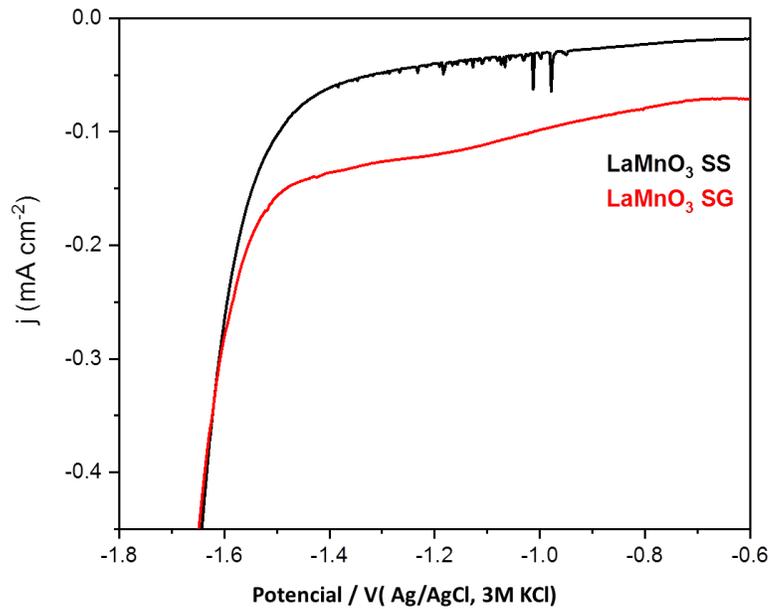


Figura 3.12 Curvas de polarización de la reacción de evolución de H₂ en LaMnO₃ preparada por métodos de estado sólido y sol-gel.

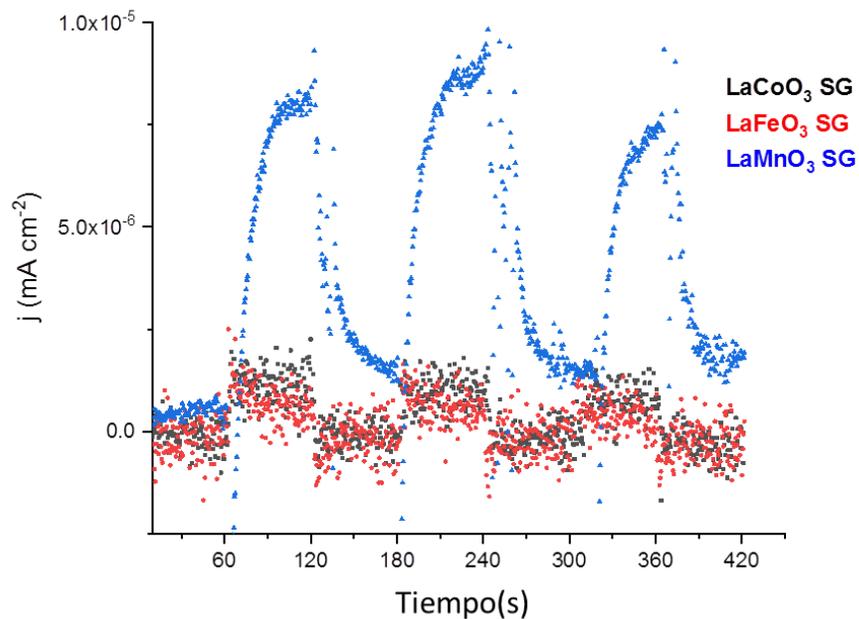


Figura 3.13 Cronoamperometría de perovskitas LaMO_3 SG medidas a potencial de circuito abierto.

3.6. Actividad Fotocatalítica Para la Evolución de Hidrógeno

La actividad fotocatalítica de las muestras preparadas por los métodos SS y SG se probó en la reacción de conversión de agua para producir hidrógeno bajo luz solar simulada (**Figura 3.14**). Para las muestras de SS, la tendencia en la producción de hidrógeno se puede describir como: LaCoO₃ SS (28 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) > LaMnO₃ SS (23 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) > LaFeO₃ SS (17 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$), y para el grupo de materiales sintetizados por SG es: LaMnO₃ SG (103 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) > LaCoO₃ SG (44 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) > LaFeO₃ SG (17 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$). Las muestras SG presentan un mejor rendimiento que los semiconductores preparados por reacción SS. Estos resultados pueden asociarse con las propiedades de texturales debido a las características intrínsecas obtenidas por el método sol-gel.

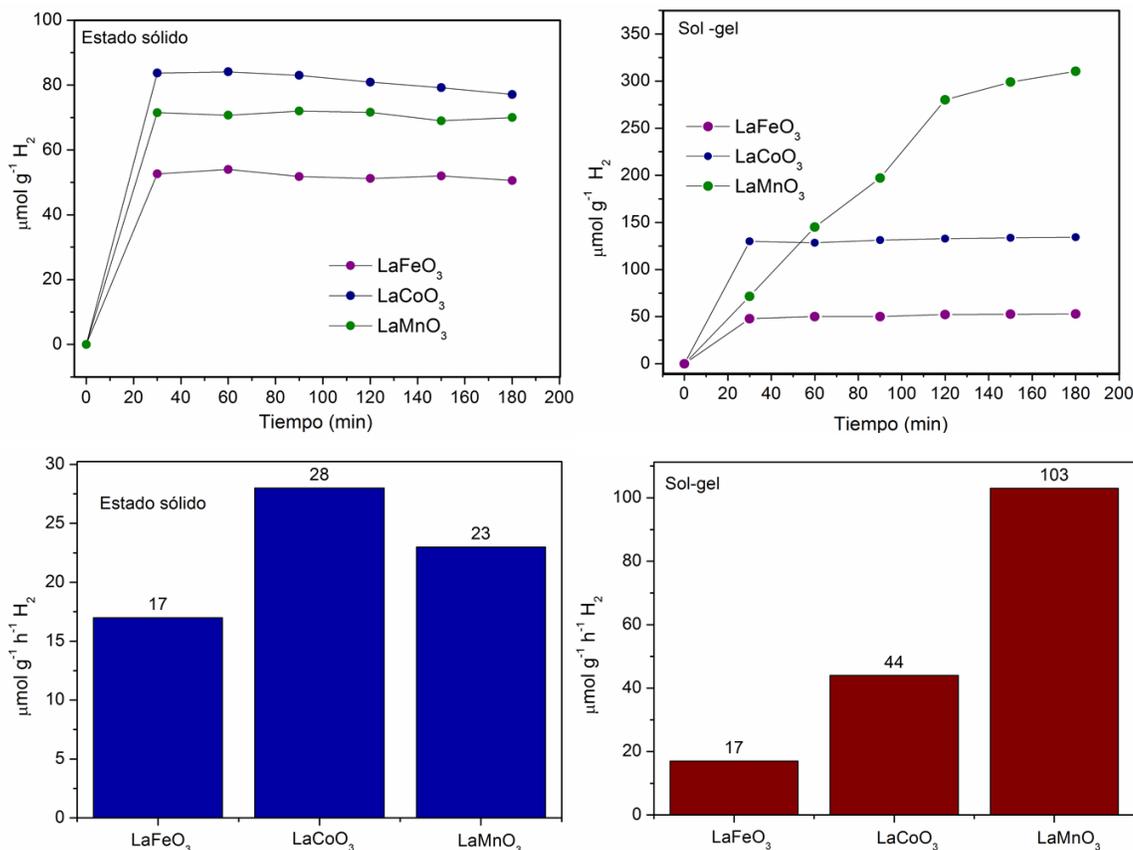


Figura 3.14 Evolución fotocatalítica del hidrógeno de la perovskita LaMO₃ (M: Co, Mn y Fe).

De acuerdo con la **Figura 3.15a**, es posible sugerir que cuando aumenta el área superficial, el número de sitios activos en el fotocatalizador es mayor y se mejora

la adsorción de las moléculas de agua y por consecuencia la evolución de hidrógeno también mejora, con excepción del LaFeO_3 SG el cual presenta crecimiento de grano más acelerado, limitando el área expuesta para las reacciones de interés. Por otro lado, en cuanto al efecto del tamaño de cristalito en la producción de hidrógeno, como se puede observar en la **Figura 3.15b**, no existe una relación evidente, aunque se ha reportado en otros trabajos que un mayor tamaño de cristalito promueve una mayor actividad fotocatalítica [44]. Además, a través del análisis electroquímico, se determinó que al aumentar el área superficial, el número de iones metálicos sobre la superficie del material es mayor y da como resultado una mayor corriente.

De acuerdo con la sección 3.5, los electrodos de las perovskitas de LaMO_3 preparadas por sol-gel muestran una actividad significativamente mejorada para las reacciones de reducción en comparación con los materiales obtenidos por estado sólido, donde se observan pequeñas corrientes catódicas. Los catalizadores LaMnO_3 y LaCoO_3 preparados por sol-gel exhiben las corrientes catódicas más altas, que corresponden a las dos muestras que presentaron las mayores tasas de evolución de H_2 en las pruebas fotocatalíticas, lo que demuestra la relación directa entre la actividad de reducción de los electrodos observada en el análisis de voltametría cíclica con la capacidad de las muestras para la reacción de reducción de agua. Un gran número de iones de transición metálicos expuestos sobre el material de la superficie podría estar promoviendo la generación de cargas parciales en la superficie del material y la mayor adsorción y reducción de las moléculas de agua.

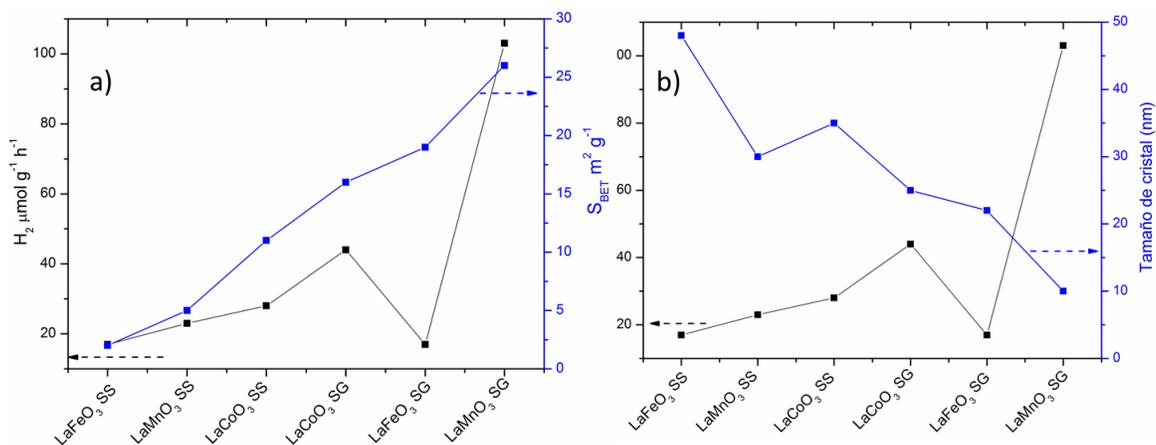


Figura 3.15 a) Evolución del hidrógeno de LaMO_3 (M: Co, Mn y Fe) vs área de superficie. b) Evolución del hidrógeno de LaMO_3 (M: Co, Mn y Fe) frente al tamaño del cristalito.

Entre los materiales mencionados, el LaMnO_3 SG obtuvo la mayor tasa de evolución de H_2 ($103 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$), el cual exhibió el área superficial más alta y la mayor concentración de iones Mn activos en el análisis electroquímico. Además, LaMnO_3 SG presenta una pequeña cantidad de La_2O_3 como fase secundaria. Se informa en trabajos anteriores que la presencia de esta fase aumenta el área de superficie y mejora el transporte de las cargas, debido a que el nivel 4f de lantánido juega un papel importante en la transferencia de carga interfacial y la reducción de la recombinación de los huecos y electrones. Los iones lantánidos podrían actuar como un eficaz eliminador de electrones atrapando éstos en la banda de conducción del material y reducir el proceso de recombinación [78,96,97].

Por otro lado, incluso cuando la actividad exhibida por las perovskitas estudiadas es significativa, solo LaMnO_3 SG muestra una producción ascendente con el tiempo; ya que como se observa, la producción en el resto de las perovskitas no sufrió incremento después de los 30 min. Por esta razón, en la siguiente sección se incluye un análisis de este comportamiento y el mecanismo involucrado en la producción de hidrógeno.

3.7. Mecanismos de Desactivación de los Materiales LaMO_3 (M: Co, Mn, Fe)

Como se observó en la **Figura 3.14**, la producción de hidrógeno se corta después de los primeros 30 minutos para todos los materiales, excepto para el LaMnO_3 SG. Para explicar este comportamiento, se llevaron a cabo diferentes análisis en dos muestras representativas: LaMnO_3 SG, que exhibe una tasa de producción de hidrógeno creciente, y LaMnO_3 SS, cuya producción se mantiene constante después de 30 minutos de reacción.

En la **Figura 3.16** se muestran los espectros XPS para la muestra LaMnO_3 SS y SG antes y después de la reacción fotocatalítica. Como se observa, el espectro de O 1s de los polvos LaMnO_3 SS antes y después de la reacción presenta diferencias apreciables que sugieren cambios en la superficie del material durante el proceso fotocatalítico. Las gráficas deconvolucionadas de los espectros de O 1s muestran varios componentes; por ejemplo, el pico a la energía más baja (528.8 eV) puede asociarse con enlaces La-O, representado como **(1)** en la figura, del compuesto La_2O_3 segregados en la superficie del material [98]. Por el contrario, el pico más prominente a 529.1 eV se asignó al oxígeno de la red O-lattice, representado como **(2)**. La banda localizada a los 531.9 eV está relacionado con los grupos hidroxilo (OH^-) y carbonato (CO_3^{2-}), representados como **(4)**, y la señal a 530.8 eV se atribuyó a los iones $\text{O}^{2-}/\text{O}^{2-}$ adsorbidos, representados como **(3)**. Finalmente, el pico de la energía de unión más alta (533.3 eV) se asignó al agua molecular adsorbida, representado como **(5)** [99,100].

En el caso de los espectros O1 de los polvos LaMnO_3 SG, se encontraron cuatro componentes. La-O se une a 528,6 eV, oxígeno de la red a 529 eV, grupos hidroxilo (OH^-) y carbonato (CO_3^{2-}) a 531,1 eV, y agua molecular adsorbida a 533,3 eV. Para simplificar la información, las principales bandas obtenidas de los espectros O1 se resumen en la **Tabla 3.4**. A partir de esta tabla, es posible observar la relación de O-ads/O-lattice (O-ads = especies oxigenadas adsorbidas) que se pueden utilizar como referencia para notar los cambios sobre la superficie del material. La relación de O-ads/O-lattice es mayor después de la reacción fotocatalítica en ambas muestras; lo cual está asociado con la presencia de una concentración mayor de

especies oxigenadas, principalmente CO₃²⁻/OH⁻ en la superficie, que pueden estar bloqueando los sitios activos del material.

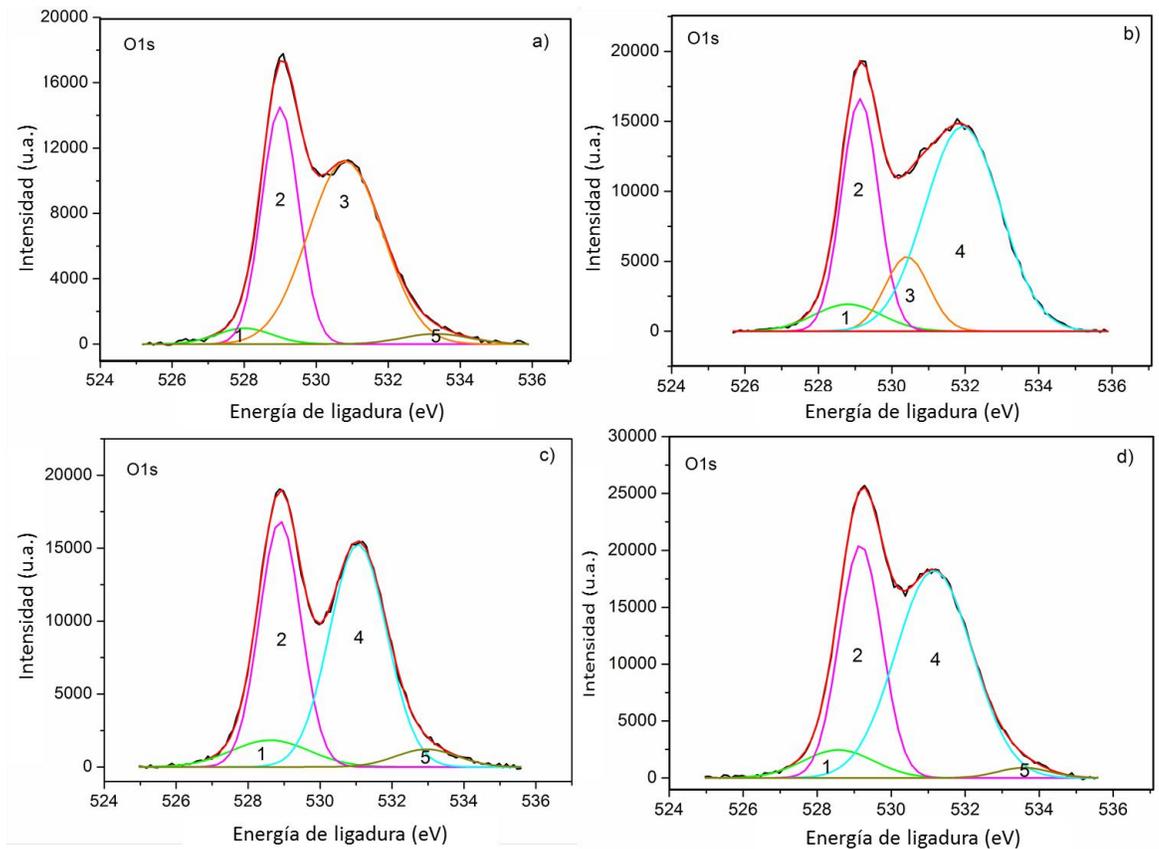


Figura 3.16 XPS de LaMnO₃ antes y después de la reacción fotocatalítica. a) LaMnO₃ SS antes, b) LaMnO₃ SS después, c) LaMnO₃ SG antes, d) LaMnO₃ SG después. Especies oxigenadas identificadas como 1: unión de La-O, 2: O-lattice O, 3: O₂⁻ / O₂²⁻, 4: CO₃²⁻ / OH⁻, 5: H₂

Tabla 3.4 Resumen de los espectros O1s de LaMnO₃ SS y SG

Antes de reacción			
Material	O-lattice (área)	O-ads (área)	O-ads/O-lattice
LaMnO ₃ SG	24366	33076	1.35
LaMnO ₃ SS	18161	30612	1.69
Después de reacción			
LaMnO ₃ SG	29438	49053	1.67
LaMnO ₃ SS	20886	45765	2.19

O-ads (especies adsorbidas) = picos de área de OH⁻ / CO₃²⁻ y O₂⁻ / O₂²⁻

Para corroborar la presencia de iones carbonato e hidroxilo adsorbidos sobre la superficie del material, se realizó el análisis infrarrojo para los polvos LaMnO_3 SG y LaMnO_3 SS (**Figura 3.17**). En el caso de la muestra LaMnO_3 SG, es posible observar dos bandas de vibraciones agudas a 723 y 857 cm^{-1} (modos de curva simétrica) y bandas de estiramiento asimétricas a 1427 y 1485 cm^{-1} , correspondientes a aniones carbonatados [101,102]. Es evidente que estas señales se vuelven más fuertes después de la reacción fotocatalítica, lo cual indica la formación de enlaces carbonatados. Estos resultados podrían atribuirse a la adsorción de dióxido de carbono en la superficie de la perovskita, que se convierte en especies carbonatadas durante la reacción fotocatalítica.

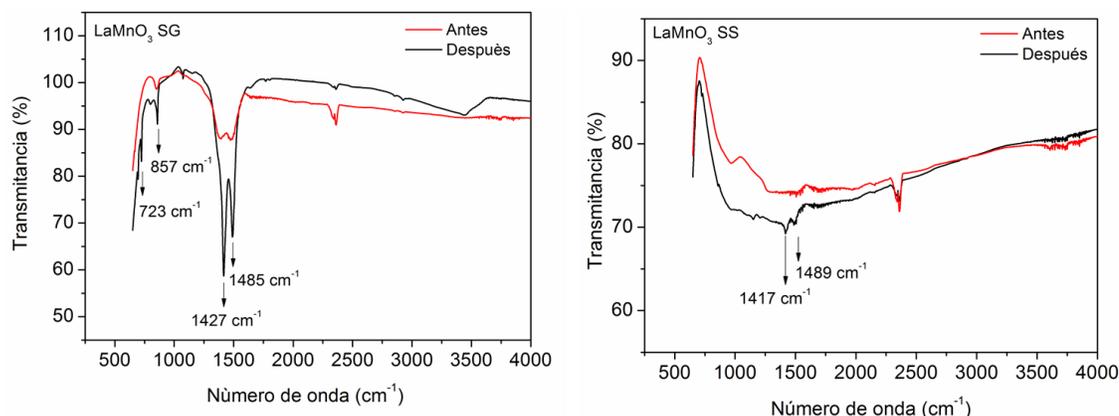


Figura 3.17 Espectroscopía infrarroja de polvos LaMnO_3 antes y después de la reacción.

Zhang y col. [103] reportaron una desactivación catalítica como consecuencia de los iones carbonatados adsorbidos sobre la superficie del fotocatalizador. Estos resultados sugieren que los iones de carbonato (CO_3^{2-}) compiten por los sitios activos disponibles sobre la superficie del material. Para corroborar este fenómeno, se llevó a cabo un proceso de desgasificación en las muestras LaMnO_3 SG y LaMnO_3 SS; con el fin de reducir las especies oxigenadas adsorbidas y observar su comportamiento en el proceso fotocatalítico.

Como se observa en la **Figura 3.18a**, la muestra LaMnO_3 SG, mostró un ligero incremento (1,2 veces mayor) en la producción de hidrógeno comparado con la muestra sin tratamiento de desgasificación; lo que sugiere que el pretratamiento de desgasificación reduce el efecto negativo de las especies oxigenadas

adsorbidas en el material. Esto sugiere que tiempos más largos de desgasificación y temperaturas más altas de tratamiento térmico podrían mostrar mejoras adicionales en la actividad fotocatalítica. Es por ello que se realizó también un pretratamiento de la muestra LaMnO_3 SS a 300°C por 10 h a vacío, obteniendo una actividad fotocatalítica diferente. Como se observa en la **Figura 3.18b**, se puede observar que la producción aumenta con el tiempo. Después de 3 h de reacción, la producción de H_2 es 1,4 veces mayor que la muestra sin pretratamiento de desgasificación. Por lo tanto, estos resultados sugieren que las especies oxigenadas sobre la superficie del material son el factor principal que limita el rendimiento de los materiales de perovskita.

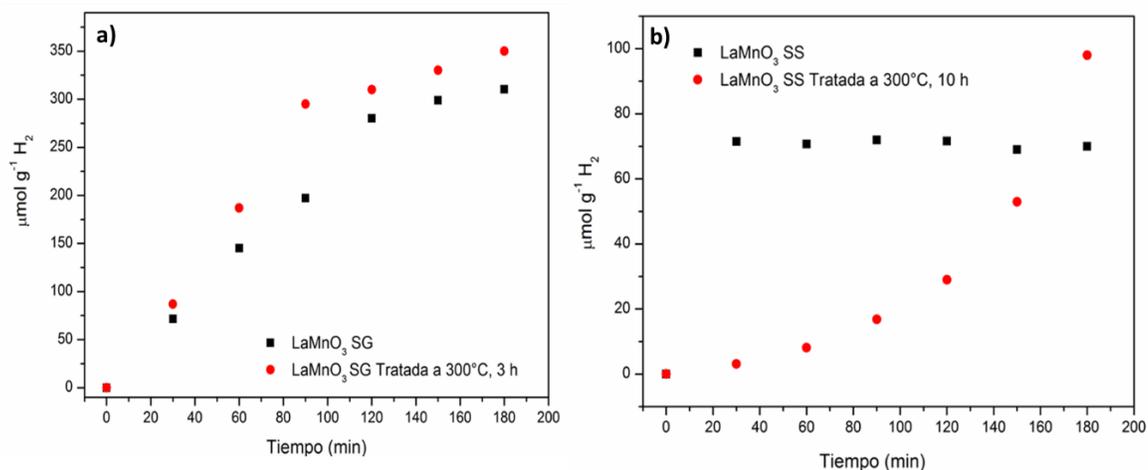


Figura 3.18 Evolución del hidrógeno muestras tratadas por un proceso de desgasificación.

Con base en los resultados de XPS, IR y análisis electroquímicos, en la **Figura 3.19** se propone un mecanismo fotocatalítico que muestra el papel de las especies oxigenadas en el rendimiento del material. Una vez que la energía de la luz solar simulada provoca la generación y separación de las cargas (e^- y h^+) se producen diferentes fenómenos. Los electrones excitados se mueven a la banda de conducción, comúnmente compuesta por los niveles d de los iones de transición metálicos en la perovskita LaMO_3 . Los electrones pueden tomar diferentes vías de transición: desde los orbitales d (La) \rightarrow d (de los niveles t_{2g} de M) o desde los orbitales 2p (O^{2-}) \rightarrow d (M); lo que sugiere que los iones de transición expuestos sobre la superficie promueven la formación de cargas parciales, aumentando los

sitios activos disponibles para las reacciones de interés. Sin embargo, estas cargas parciales atraen no solo moléculas de agua sino también otras especies oxigenadas. Suntivich y col. reportaron una fuerte capacidad de esta familia de compuestos para adsorber especies oxigenadas debido a la presencia de estados localizados en la banda de conducción [104]. Por lo tanto, existe una competencia por los sitios activos disponibles entre los iones carbonados adsorbidos y las moléculas de agua. Sin embargo, la concentración de las especies oxigenadas en la superficie del fotocatalizador se puede reducir mediante un proceso de desgasificación controlado previo al ensayo fotocatalítico, como se describió anteriormente.

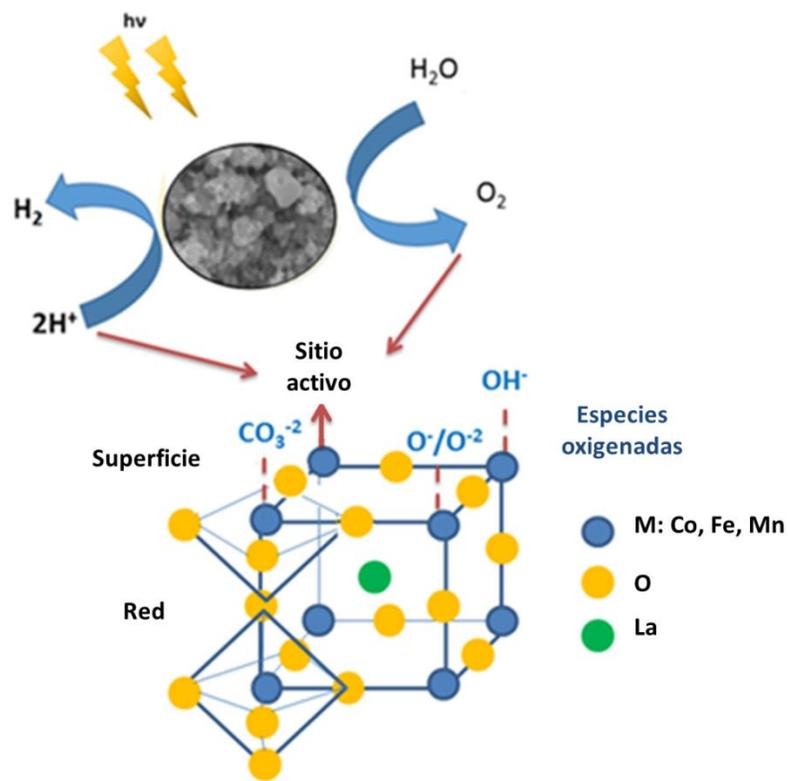


Figura 3.19 Mecanismo de adsorción de especies oxigenadas.

4. Heteroestructuras: g-C₃N₄/LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe)

En la presente sección se presenta un estudio comparativo de la evolución de hidrógeno de las heteroestructuras C₃N₄/LaMO₃ (M, Co, Mn, Fe) (2, 5, 10%) con el objetivo de mejorar al utilizar las partículas de perovskita como sitios de activos que permitan disminuir la recombinación de cargas presente en el material base C₃N₄, así como elucidar los mecanismos involucrados.

4.1. Difracción de Rayos X (DRX) e Infrarrojo (IR)

En la **Figura 4.1a** se muestra el patrón XRD de la muestra C₃N₄, donde es posible observar dos reflexiones principales; un pico intenso a 27.41° relacionado con el apilamiento entre capas del sistema aromático y otro pico pequeño a 13.08° asociado al empaque estructural en el plano de las unidades de tris-triazina. Estas reflexiones son ampliamente aceptadas para identificar la fase gráfica de C₃N₄. A partir de espectros infrarrojos (**Fig. 4.1b**) es posible apreciar diferentes bandas fuertes en el intervalo de 1200-1600 cm⁻¹ correspondientes a los modos de estiramiento típicos de los heterociclos C-N. Además, se observó una señal característica de las unidades de triazina a 800 cm⁻¹. Las vibraciones de estiramiento N≡H se aprecian alrededor de 3000 cm⁻¹. Estos resultados confirman la obtención de la fase C₃N₄ [105–107].

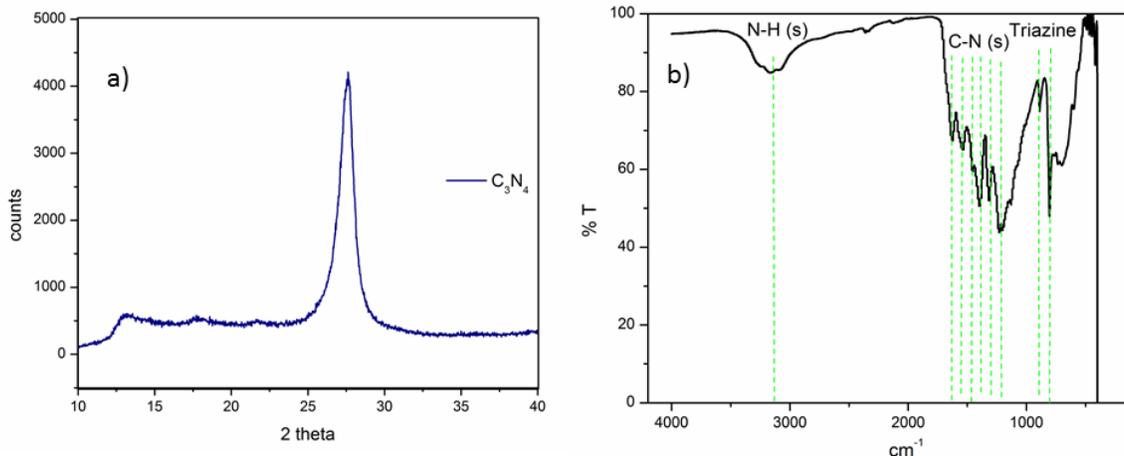


Figura 4.1 a) Patrón XRD del C₃N₄. b) espectro IR.

Los polvos de C₃N₄ se emplearon para preparar composites C₃N₄/X: 2, 5 10% LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe). En la **Figura 3.1** se presentaron los patrones XRD de materiales con estructura tipo perovskita sintetizados por métodos de estado sólido y sol-gel, donde se pueden observar las principales diferencias generadas como resultado del método de síntesis empleado. Los patrones XRD de C₃N₄/2% LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe) se muestran en la **Figura 4.2**, donde es posible observar las principales reflexiones de las Perovskitas señaladas con (*); lo cual confirma su presencia en las muestras. Los materiales preparados con los polvos de perovskita en estado sólido presentan señales más intensas que los compuestos preparados con los polvos sintetizados por el método de sol-gel. Este resultado está asociado con las características intrínsecas que obtienen los materiales LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe) debido al método de síntesis utilizado. Las **figuras 4.3, 4.4 y 4.5** presentan patrones XRD de los compuestos C₃N₄/X: 5, 10% LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe) SS y SG. De manera general, estos patrones de difracción muestran señales intensas conforme se aumenta el porcentaje de óxido agregado.

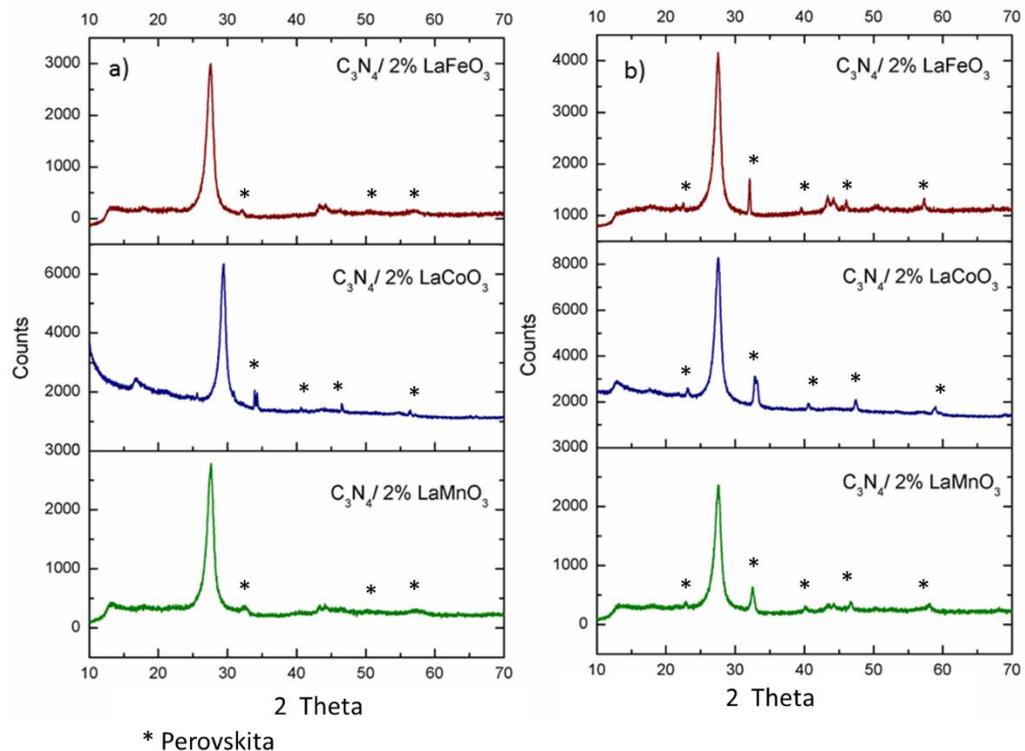


Figura 4.2 Patrones DRX de polvos C₃N₄/2% LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe) preparados por a) sol-gel, b) estado sólido.

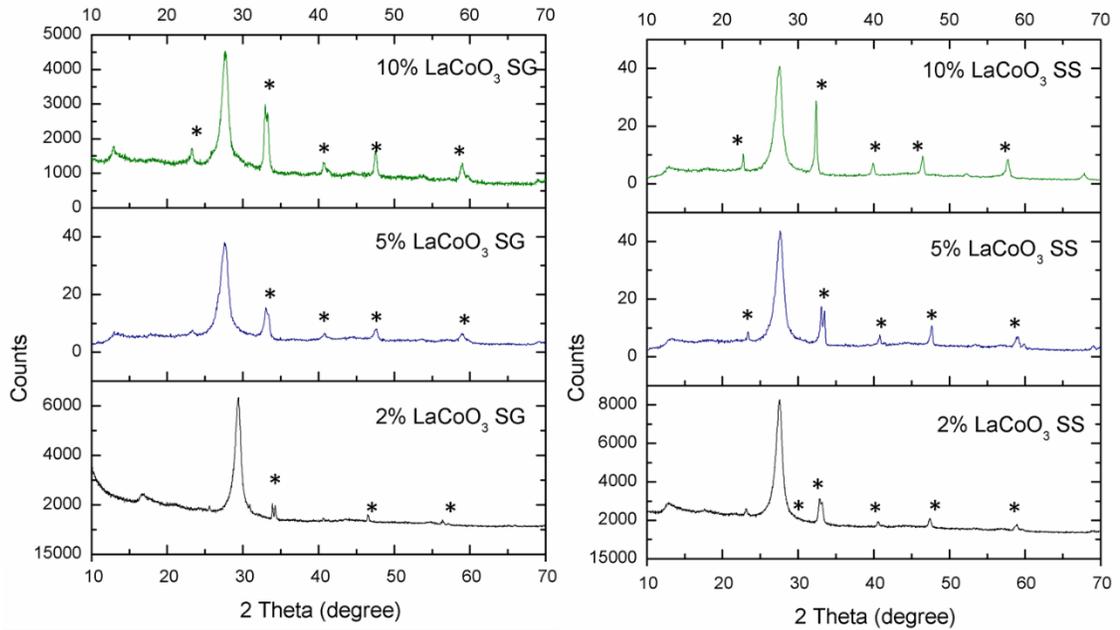


Figura 4.3 Patrones DRX de polvos C₃N₄/2% ,5% y 10% LaCoO₃ preparados por sol-gel (SG), estado sólido (SS).

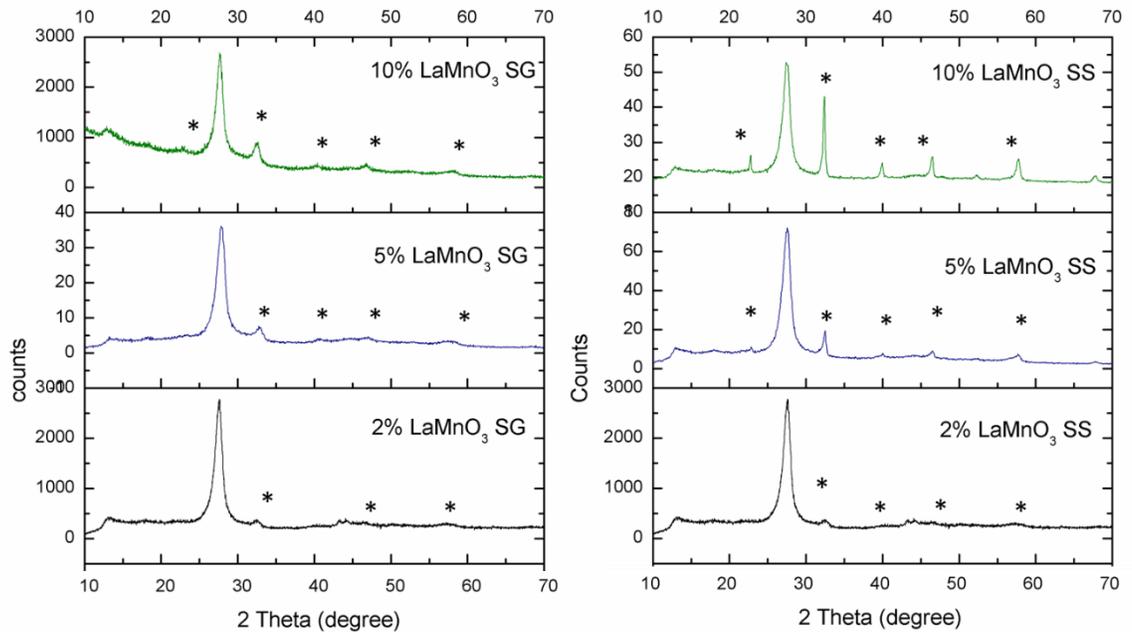


Figura 4.4 Patrones DRX de polvos C₃N₄/2%,5% y 10% LaMnO₃ preparados por sol-gel (SG), estado sólido (SS).

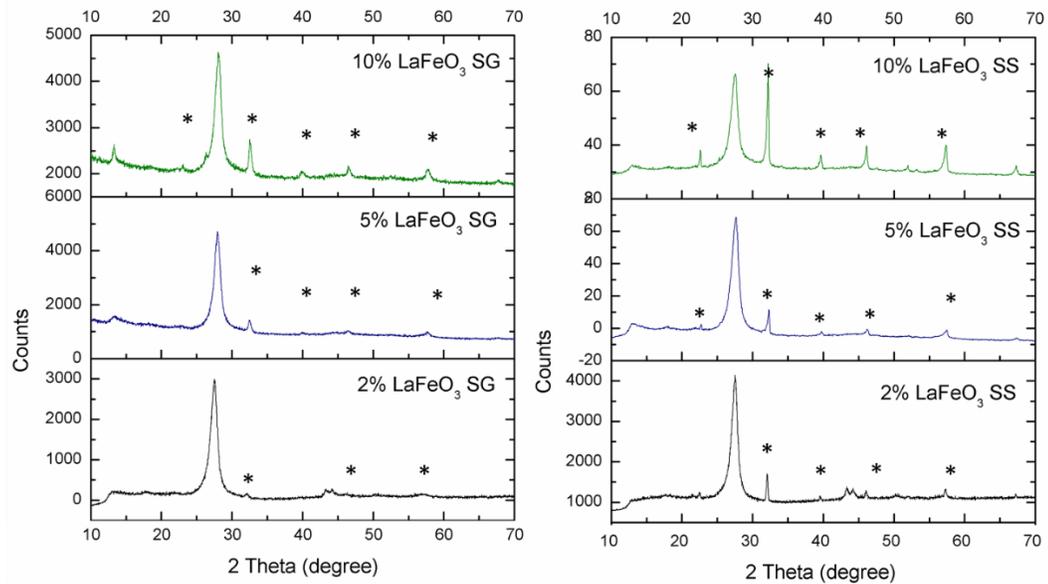


Figura 4.5 Patrones DRX de polvos C₃N₄/2%, 5% y 10% LaFeO₃ preparados por sol-gel (SG), estado sólido (SS).

De la **Tabla 4.1**, es posible observar que las heteroestructuras preparadas con las perovskitas sintetizadas por sol-gel presentan áreas superficiales más altas que las preparadas con los polvos de las perovskitas sintetizadas por estado sólido. Los compuestos g-C₃N₄/2% LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe) SG muestran un área de superficie bastante cercana al nitruro de carbono puro. Mientras tanto, los compuestos g-C₃N₄/2% LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe) SS presentan una disminución en los valores del área superficial, lo cual puede estar relacionado con las características texturales de las perovskitas preparadas por estado sólido. Las perovskitas preparadas por estado sólido, presentan partículas grandes, que pudieran estar bloqueando el área expuesta del nitruro de carbono.

Tabla 4.1 Área superficial Heteroestructuras g-C₃N₄/2% LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe)

Material	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
	SG	SS
LaFeO ₃	19	2
LaCoO ₃	16	11
LaMnO ₃	26	5
g-C ₃ N ₄ pure	19	
g-C ₃ N ₄ / 2% LaFeO ₃	16	13
g-C ₃ N ₄ / 2% LaCoO ₃	23	12
g-C ₃ N ₄ / 2% LaMnO ₃	17	11

4.2. Microscopia Electrónica de Barrido

La **Figura 4.6** muestra las micrografías de los compuestos g-C₃N₄/2% LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe) y g-C₃N₄ puro. En general, todas presentan formas amorfas e irregulares similar a la morfología de nitruro de carbono puro. Es bastante difícil identificar las partículas de perovskita sobre la superficie de g-C₃N₄; sin embargo, la forma y el tamaño de éstas pueden influir en: i) el área superficial, ii) los sitios activos, iii) la capacidad de adsorción de moléculas en los medios de reacción, iv) la distancia de transporte de carga en el semiconductor, e incluso, v) pueden influir en la absorción de luz en los materiales y en el caso de los compuestos, vi) la interacción del fotocatalizador del huésped con el segundo semiconductor [5,108,109]. En la **Figura 3.3**, es posible observar la morfología de los materiales LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe) SG y SS obtenidos en este trabajo. Las muestras de SG LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe) presentan tamaños de partículas más pequeños que las SS LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe), lo que podría promover áreas de superficie más altas y mejores propiedades fotocatalíticas.

Para identificar la composición del óxido agregado, se realizó un análisis EDS. **Las tablas 4.2 y 4.3** muestran el peso real del óxido versus el teórico. Se observa que existen ciertas diferencias entre los valores proporcionados debido a pérdidas durante el método de preparación. Es posible apreciar que las pérdidas son más significativas cuando aumenta el porcentaje de óxido agregado.

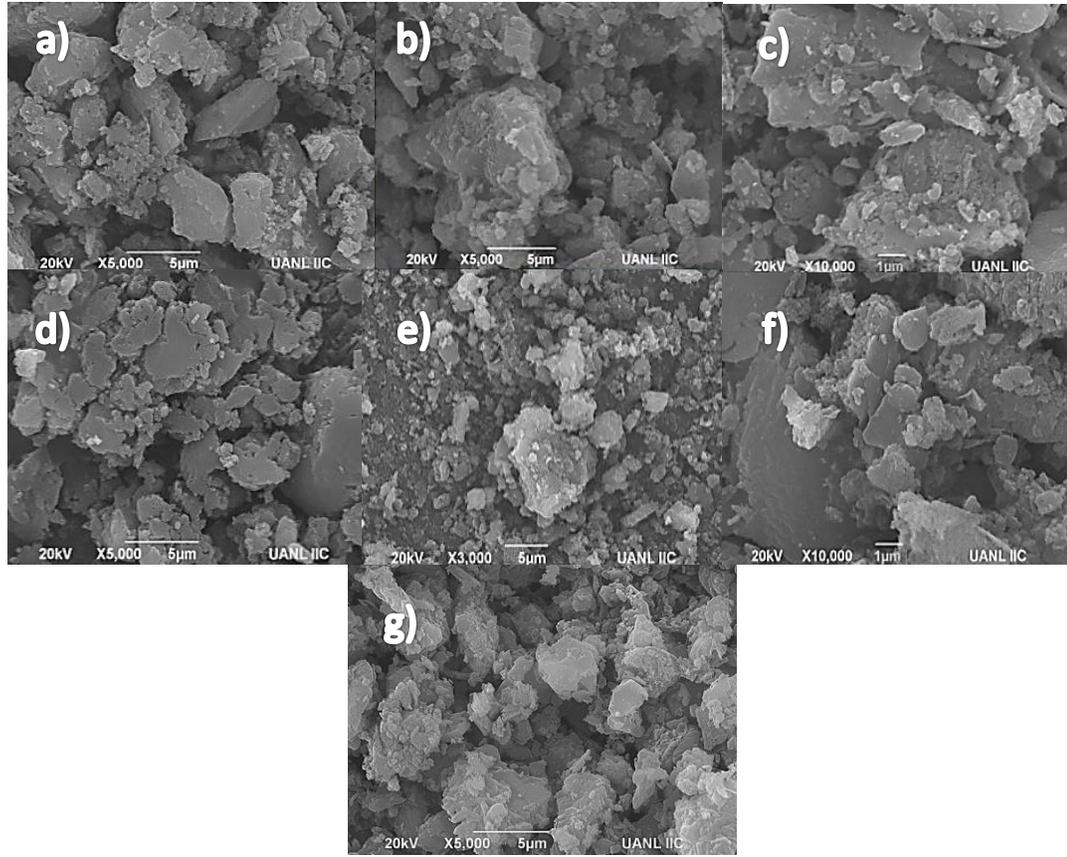


Figura 4.6 Imágenes SEM de polvos $g\text{-C}_3\text{N}_4 / \text{LaMO}_3$ M: Co, Mn, Fe. a) $g\text{-C}_3\text{N}_4/2\%$ LaFeO_3 SG, b) $g\text{-C}_3\text{N}_4/2\%$ LaMnO_3 SG, c) $g\text{-C}_3\text{N}_4/2\%$ LaCoO_3 SG, d) $g\text{-C}_3\text{N}_4/2\%$ LaFeO_3 SS, e) $g\text{-C}_3\text{N}_4/2\%$ LaMnO_3 SS, f) $g\text{-C}_3\text{N}_4/2\%$ LaCoO_3 SS, g) Puro $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Tabla 4.2 Análisis cuantitativo por EDS de LaMO₃ M: Co, Mn, Fe SG

Material		(%) Teórico	(%) Determinado por EDS
2% LaMnO₃	La	1.148	1.91
	Mn	0.452	0.20
5% LaMnO₃	La	2.871	2.93
	Mn	1.135	0.87
10% LaMnO₃	La	5.743	4.84
	Mn	2.271	1.18
2% LaFeO₃	La	1.144	1.42
	Fe	0.460	0.44
5% LaFeO₃	La	2.860	2.80
	Fe	1.150	0.65
10% LaFeO₃	La	5.721	3.51
	Fe	2.300	1.04
2% LaCoO₃	La	1.130	1.84
	Co	0.479	0.82
5% LaCoO₃	La	2.825	2.86
	Co	1.198	1.10
10% LaCoO₃	La	5.650	7.92
	Co	2.397	3.43

Tabla 4.3 Análisis cuantitativo por EDS de LaMO₃ M: Co, Mn, Fe SS

Material		(%) Teórico	(%) Determinado por EDS
2% LaMnO₃	La	1.148	1.82
	Mn	0.452	0.32
5% LaMnO₃	La	2.871	2.70
	Mn	1.135	1.13
10% LaMnO₃	La	5.743	5.01
	Mn	2.271	1.78
2% LaFeO₃	La	1.144	1.28
	Fe	0.460	0.90
5% LaFeO₃	La	2.860	1.37
	Fe	1.150	0.75
10% LaFeO₃	La	5.721	4.63
	Fe	2.300	1.34
2% LaCoO₃	La	1.130	1.22
	Co	0.479	0.30
5% LaCoO₃	La	2.825	2.47
	Co	1.198	0.34
10% LaCoO₃	La	5.650	5.02
	Co	2.397	1.75

Las **Figuras 4.7, 4.8 y 4.9** presentan el mapeo elemental del C₃N₄ modificado con las partículas de perovskita. Es posible observar una distribución similar que en las heteroestructuras formadas con 2% de óxido añadido. Sin embargo, cuando el porcentaje de partículas de perovskita aumenta, las muestras preparadas con los polvos de perovskita sintetizada por sol-gel presentan una mejor distribución atribuida a que éstas presentan tamaños de grano más pequeños.

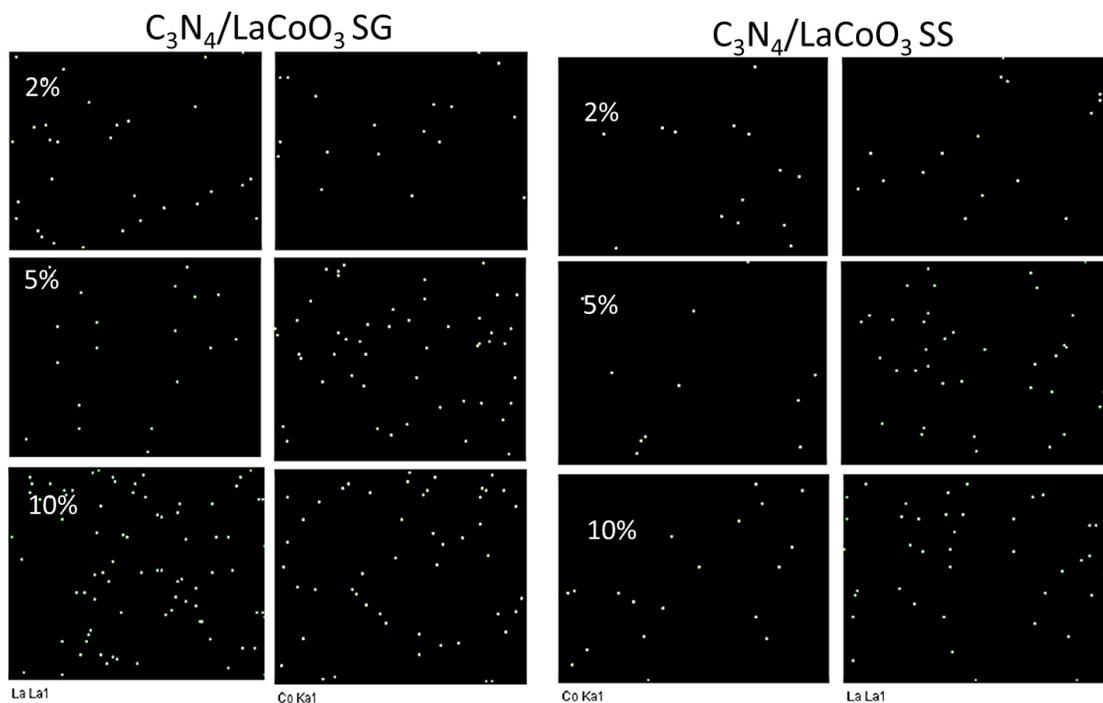


Figura 4.7 Mapeo elemental de C₃N₄/LaCoO₃

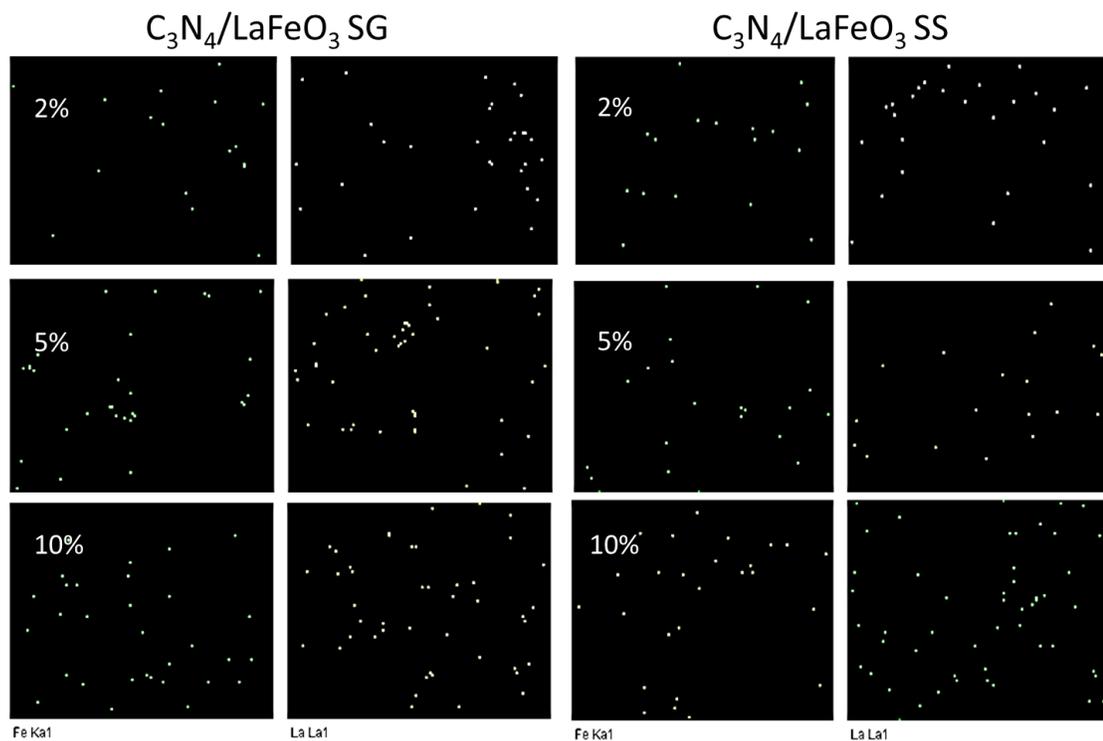


Figura 4.8 Mapeo elemental de C₃N₄/LaFeO₃

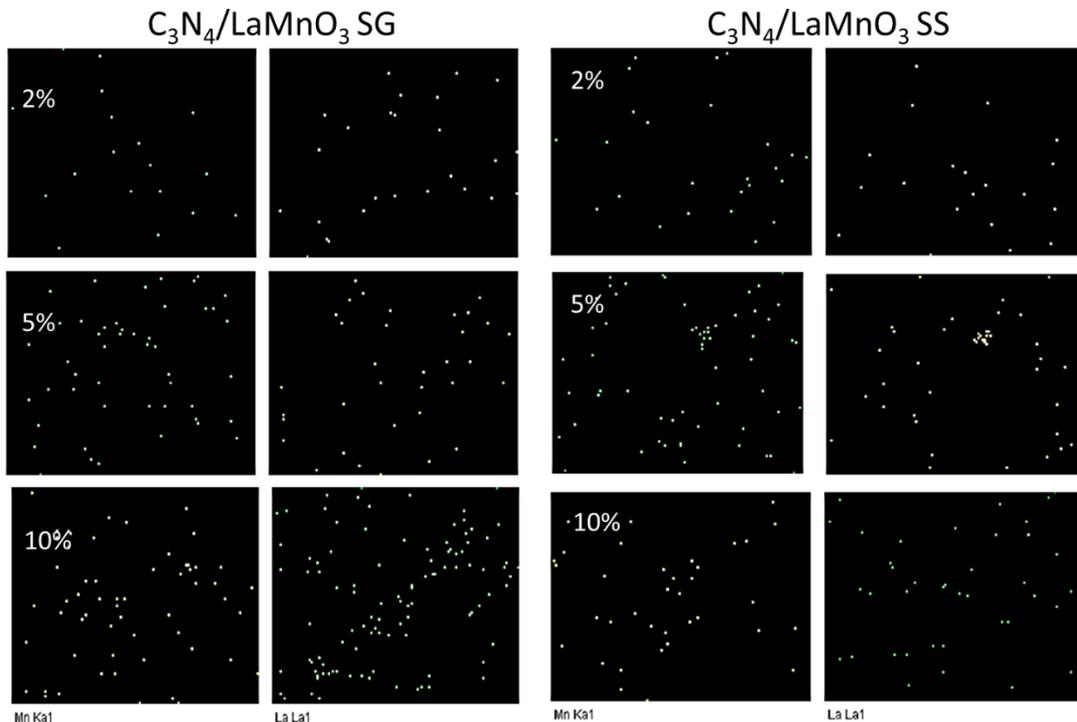


Figura 4.9 Mapeo elemental de C₃N₄/LaMnO₃

4.3. Propiedades Ópticas

La **Figura 4.10** muestra la gráfica de Tauc de las heteroestructuras formadas con C₃N₄. Como se observa, los polvos de C₃N₄ impregnados con perovskita LaCoO₃ y LaMnO₃ mostraron un desplazamiento gradual hacia el rojo; mientras tanto, el C₃N₄ modificado con LaFeO₃ presenta un cambio gradual de absorción hacia el azul. Este comportamiento es más evidente en las muestras impregnadas con partículas de perovskita sol-gel. El C₃N₄ modificado con 10% de LaCoO₃ SG (2.60eV) presenta el valor de separación de banda más pequeño, seguido por la muestra C₃N₄/10% LaMnO₃ SG (2.70eV) y finalmente el C₃N₄/10% LaFeO₃ SG (2.75eV) que posee un valor bastante cercano a C₃N₄ puro. Es importante tener en cuenta que se encontraron valores de separación de banda más pequeños en los materiales C₃N₄ impregnados con partículas de perovskita sol-gel, lo cual está asociado con un mejor acoplamiento debido a los tamaños de partícula más pequeños.

Estos cambios en los bordes de absorción se atribuyen a la presencia de un estado intermedio que cambia el valor de separación de banda del material C₃N₄. Varios autores relacionaron estos fenómenos con defectos en la estructura de C₃N₄ que pueden servir como centros de recombinación para electrones y huecos fotogenerados, mientras que otros podrían promover la separación y transferencia de cargas hacia la en la superficie [110]. Para explicar el comportamiento mostrado por los compuestos estudiados, se realizó un análisis de PL.

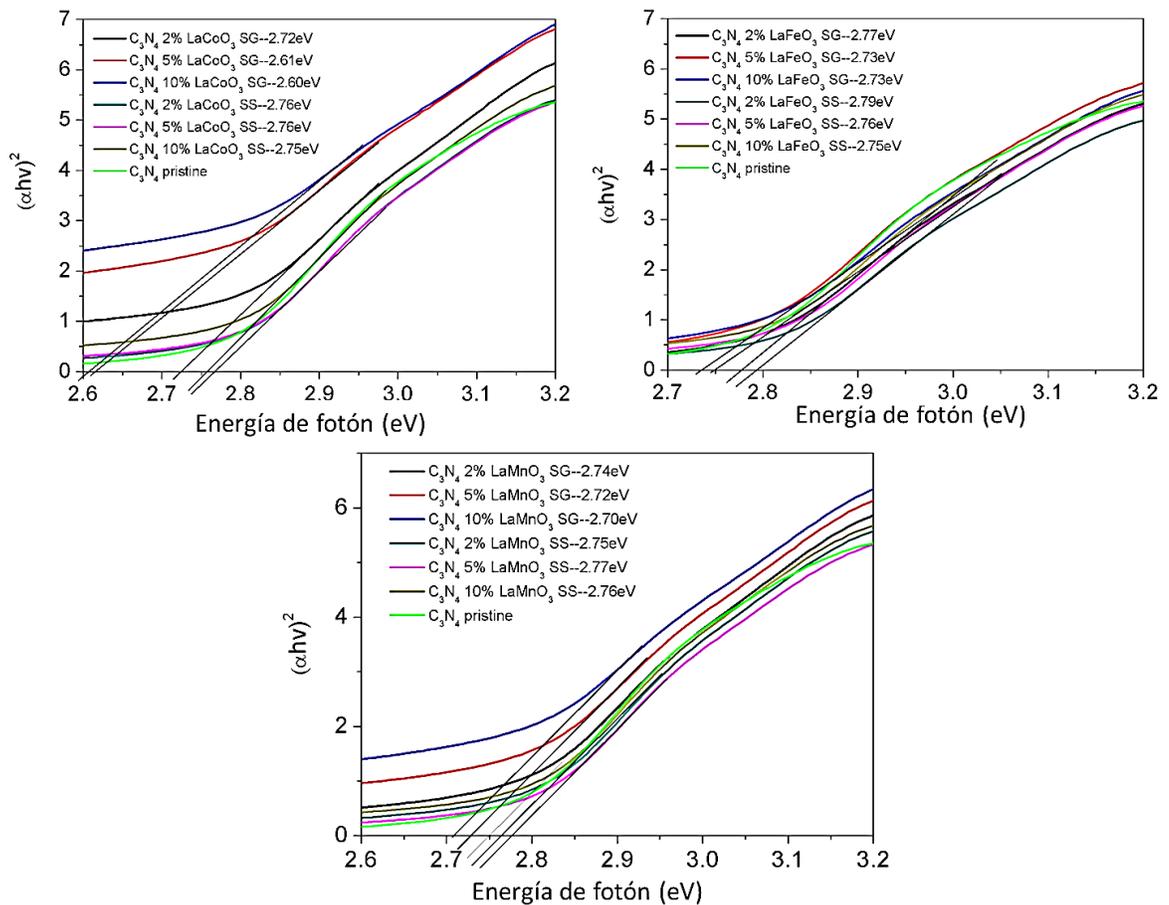


Figura 4.10 Gráfico de Tauc de materiales C₃N₄ / 2% LaMO₃ M: Co, Fe, Mn.

Como se puede observar en la **Figura 4.11a-b**, los polvos impregnados con los materiales de perovskita SS y SG mostraron menos emisión que el C₃N₄ puro. Es posible describir una tendencia de la siguiente manera: sol-gel: C₃N₄ > C₃N₄/2% LaFeO₃ SG > C₃N₄/2% LaMnO₃ SG > C₃N₄/2% LaCoO₃ SG; y para estado sólido: C₃N₄ > C₃N₄/2% LaFeO₃ SS > C₃N₄/2% LaMnO₃ SS, C₃N₄/2% LaCoO₃ SS. La **Figura 4.12** muestra espectros de PL para muestras de 2%, 5%, 10%. Es posible

observar que la emisión se reduce conforme el porcentaje de óxido añadido aumenta en todos los casos. Además, esta tendencia es más notable en las muestras de nitruro de carbono impregnado con los polvos de perovskita sintetizados por sol-gel. Estos fenómenos comúnmente están asociados con una menor recombinación de electrones y huecos; sin embargo, esta interpretación no considera el papel aceptado de los defectos como centros de recombinación no radiativos [111]. Para explicar en detalle el proceso que ocurrió durante el fenómeno de luminiscencia, se realizó un análisis de deconvolución de los espectros de las muestras: C₃N₄/2% LaFeO₃ SG, C₃N₄/2% LaMnO₃ SG y C₃N₄/2% LaCoO₃ SG (**Figura 4.13**).

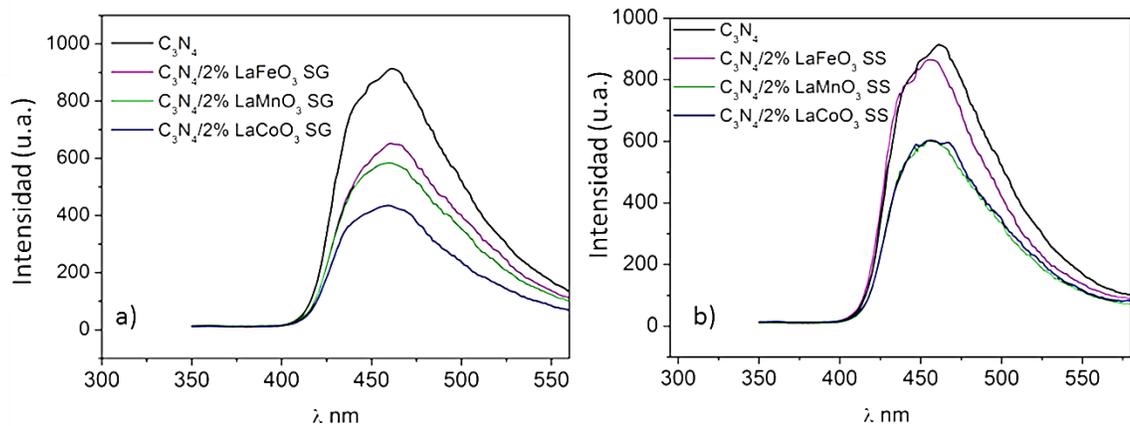


Figura 4.11 Espectros PL de LaMO₃ M: Co, Fe, Mn materiales $\lambda_{exc} = 300\text{nm}$. a) Materiales C₃N₄/2% LaMO₃ (M: Co, Fe, Mn) Sol-gel $\lambda_{exc} = 300\text{ nm}$, b) Materiales C₃N₄/2% LaMO₃ (M: Co, Fe, Mn) Estado sólido $\lambda_{exc} = 300\text{nm}$.

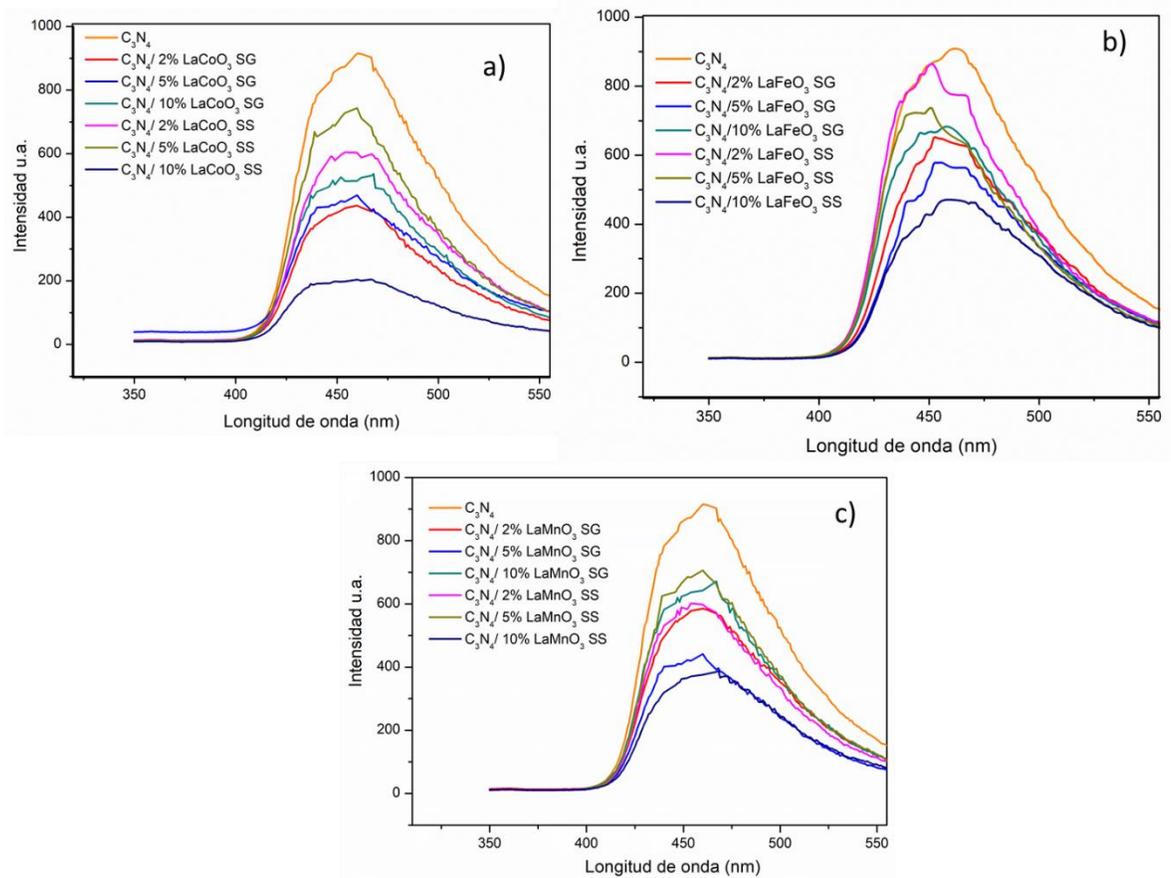


Figura 4.12 Análisis PL de los compuestos C₃N₄/LaMO₃ M: Co, Mn, Fe a) C₃N₄/LaCoO₃, b) C₃N₄/LaFeO₃, c) C₃N₄/LaMnO₃.

Según estudios previos, los estados de separación de banda de C₃N₄ consisten en la banda sp³ C-N σ, la banda sp² C-N π y el estado del par solitario (LP) del átomo de nitrógeno. Por lo tanto, este compuesto presenta 3 centros principales de emisión (P1, P2 y P3) que originan 3 diferentes transiciones: σ* → LP, π* → LP, π* → π [110,112,113]. A partir de la **Tabla 4.4**, es posible observar la contribución relativa de cada transición observada en las gráficas deconvolucionadas de los espectros PL. El material C₃N₄/2% LaFeO₃ SG promueve el proceso π* → π (P3), lo que significa que los electrones migraron desde la banda σ* por una transición no radiativa, posiblemente ayudada por estados intermedios generados por el acoplamiento de partículas de perovskita (**Figura 4.14**). Este resultado podría atribuirse a un acoplamiento adecuado entre ambos materiales. En el caso de C₃N₄/2% LaMnO₃ SG y C₃N₄/2% LaCoO₃ SG, sus componentes muestran una

contribución relativa similar en comparación con el material puro C₃N₄, lo que podría indicar un acoplamiento no adecuado entre ellos. Teniendo en cuenta el desplazamiento hacia el rojo presentado en las gráficas de Tauc mostradas en estos compuestos y la intensidad notablemente disminuida en los espectros de PL. Los materiales de perovskita LaMnO₃ y LaCoO₃ actúan como sensibilizadores de luz visible, lo que significa que atrapan los electrones generados durante el proceso de iluminación, pero podrían sufrir la acumulación de cargas y actuar como centros de recombinación.

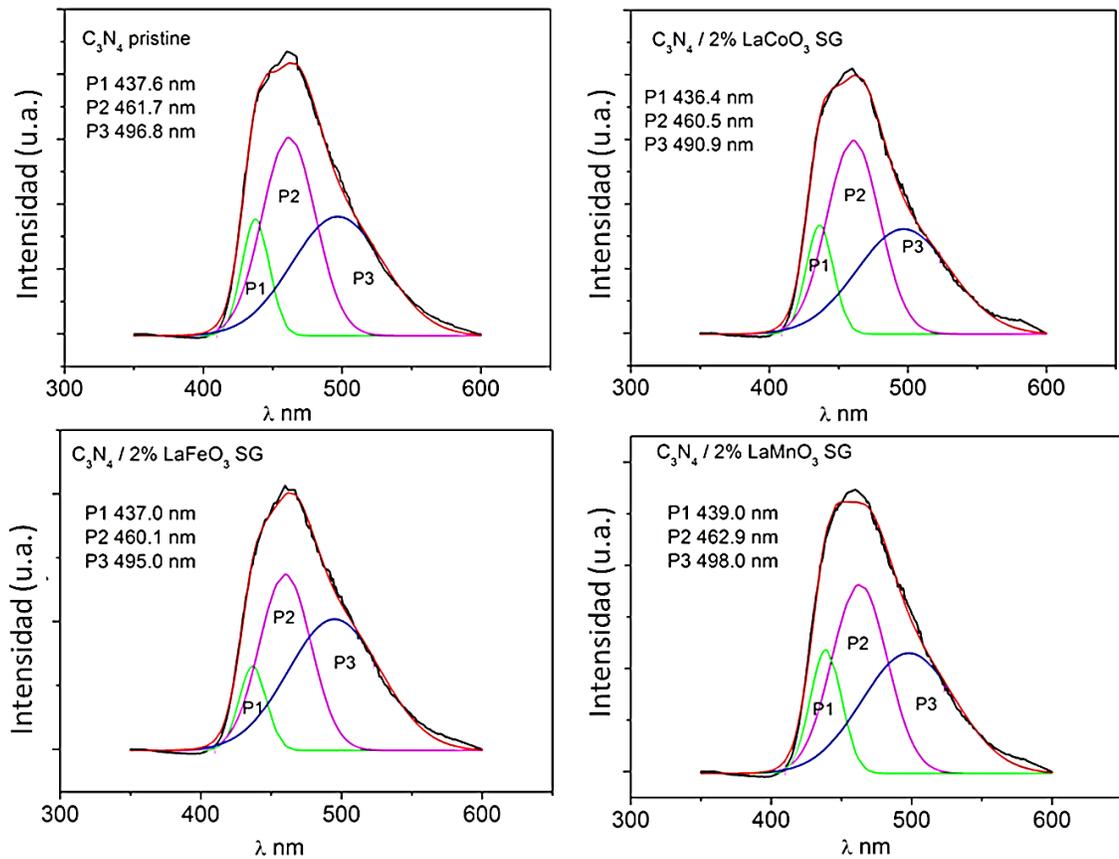


Figura 4.13 Espectros PL de materiales C₃N₄ / 2% LaMO₃ M: Co, Fe, Mn SG.

Tabla 4.4 Resumen de los Datos observados en PL.

	% Relativo			
Proceso	C ₃ N ₄	C ₃ N ₄ / 2% LaFeO ₃	C ₃ N ₄ / 2% LaCoO ₃	C ₃ N ₄ / 2% LaMnO ₃
P1	13	10	13	15
P2	43	38	44	41
P3	44	52	43	44

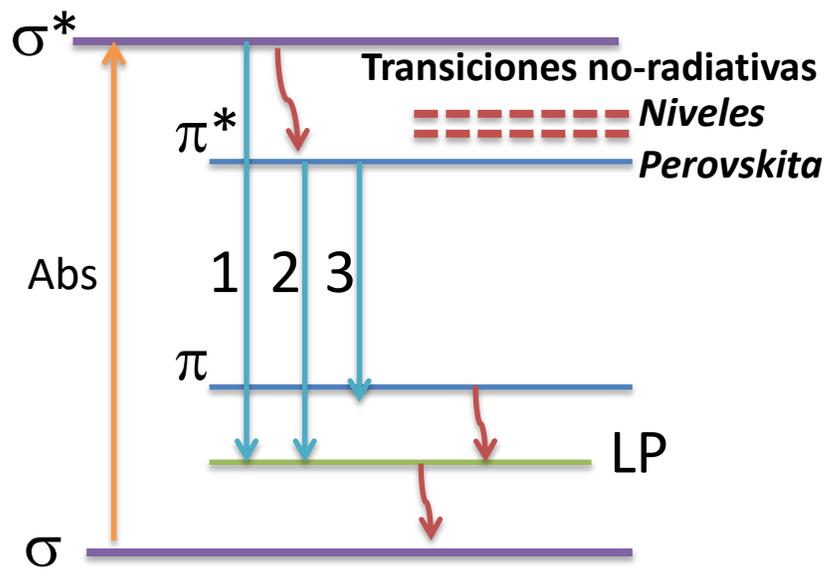


Figura 4.14 Diagrama de banda C₃N₄, a) C₃N₄ / 2% LaFeO₃ SG

4.4. Caracterización Electroquímica

La **Figura 4.15a** muestra las mediciones de fotocorriente de los materiales de interés. En esta figura es posible observar que el C₃N₄ puro y modificado con un 2% de los polvos de LaMnO₃ SG y LaCoO₃ SG exhiben una respuesta de fotocorriente positiva, característica del material de tipo n. C₃N₄ / 2% LaMnO₃ SG y C₃N₄ / 2% LaCoO₃ SG muestran una fotocorriente ligeramente mayor que el nitruro de carbono, posiblemente, debido a la mejora en la transferencia de carga por la formación de la heteroestructura entre C₃N₄ y los polvos de perovskita. Solo el C₃N₄ / 2% de la muestra LaFeO₃ SG presenta una fotorrespuesta significativamente mayor. Sin embargo, la naturaleza de esta muestra es de tipo p. El compuesto C₃N₄ ha sido ampliamente reportado como semiconductor de tipo n [107,114,115]. Sin embargo, varios autores informan un cambio en el comportamiento de C₃N₄ utilizando diferentes tratamientos. Jinmin Luo y col. cambió la naturaleza de C₃N₄ a tipo p usando un tratamiento ácido, donde los iones incorporados en Cl formaron un nivel por encima de la banda de valencia que genera defectos en la estructura de C₃N₄ [116]. Por otro lado, Guigao Liu et al. preparó C₃N₄ usando un agente reductor (NaBH₄) mezclado con un precursor de nitruro de carbono. Durante el tratamiento con NaBH₄, introdujo un radical H⁺ en la

terminal ciano de la estructura del nitruro, lo que hizo que el material C₃N₄ exhibiera conductividades de tipo n y p [117]. Con base a esos estudios, es posible que el material de perovskita LaFeO₃ genere defectos estructurales en el borde de la lámina del material C₃N₄. Por lo tanto, podemos considerar una mezcla íntima entre ambos materiales. Estos resultados están de acuerdo con la sección óptica discutida anteriormente. El material LaFeO₃ presenta un mejor acoplamiento con el compuesto C₃N₄. De manera general, los materiales mostraron una fotorrespuesta eficiente y rápida ya que la corriente se produce y se reduce instantáneamente cuando se enciende y apaga la luz, respectivamente. Además, la corriente fotogenerada de los materiales fue similar después de varios ciclos de encendido y apagado, lo que demuestra la estabilidad de los compuestos. Para determinar la resistencia de transferencia de carga de los materiales estudiados, se analizaron las gráficas de Nyquist. Estas gráficas se muestran en la **Figura 4.15b**, donde es posible observar el semicírculo capacitivo característico para cada material. Todos los compuestos poseen una resistencia de transferencia de carga más baja que el material puro, lo que podría indicar mejores interacciones entre la superficie y el medio y una resistencia de transferencia de carga más baja en los materiales compuestos en comparación con el nitruro de carbono puro. LaFeO₃ SG exhibió la menor resistencia y correspondió a la mayor fotocorriente presentada en las mediciones de encendido y apagado, lo que sugiere que este compuesto podría exhibir la mayor actividad fotocatalítica debido a las propiedades eléctricas mejoradas.

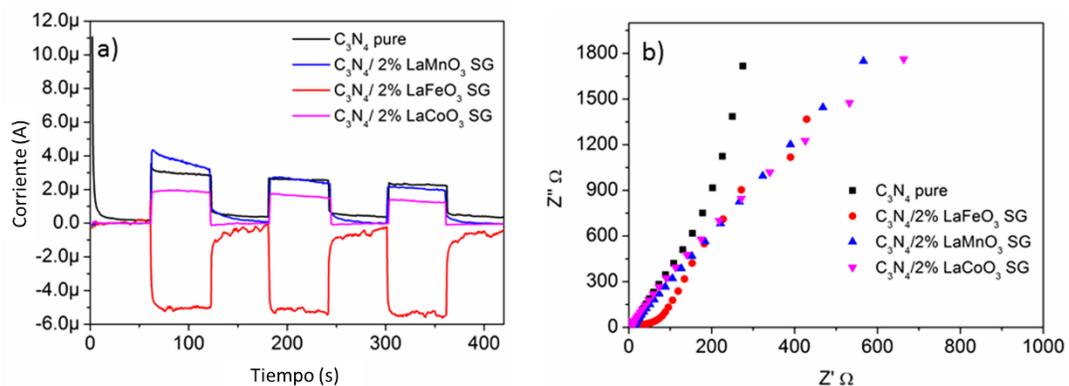


Figura 4.15 a) Fotocorriente de C₃N₄/2% LaMO₃ M: Co, Fe, Mn SG, b) Gráfico de Nyquist C₃N₄/2% LaMO₃ M: Co, Fe, Mn SG

4.5. Actividad Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las heteroestructuras de nitruro de carbono estudiadas en este trabajo, fueron evaluadas en la reacción de conversión de agua para producir hidrógeno bajo luz solar simulada. La **Figura 4.16** mostró que, en la mayoría de los casos, un porcentaje superior al 2% afecta negativamente el rendimiento del compuesto. Cabe señalar que, entre las muestras modificadas con partículas de perovskita sol-gel; los compuestos con 2% exhibieron la mayor evolución de hidrógeno. Este fenómeno podría estar relacionado con una saturación de la superficie (**Figura 4.17**), donde las partículas de perovskita obstaculizan los sitios activos de C₃N₄. Por lo general, hay una tendencia de tipo volcán en la actividad fotocatalítica de un sistema con la adición de un segundo componente para mejorar el rendimiento. La incorporación de un segundo componente puede mejorar la actividad fotocatalítica aumentando la separación y transferencia de las cargas hasta alcanzar el valor óptimo de cocatalizador añadido. Una vez que se supera el valor óptimo de cocatalizador, éste puede cubrir los sitios activos del material base, reducir la absorción de luz, aumentar la recombinación y reducir la actividad catalítica [118]. Para el caso de este trabajo, el valor óptimo se encontró en un 2% de cocatalizador. Además, analizado desde el punto de vista del diagrama de banda de energía, cuando ambos materiales se acoplan, los electrones se transfieren desde la banda de conducción de nitruro de carbono a la banda de conducción de las perovskitas LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe). Dicha transferencia de electrones continúa hasta que las energías de Fermi de ambos compuestos estén en equilibrio, lo que mejora la separación de cargas. A medida que aumenta el porcentaje en peso del cocatalizador de perovskita, la región de carga espacial se vuelve muy estrecha y la profundidad de penetración de la luz en el nitruro de carbono excede enormemente la capa de carga espacial. Por lo tanto, la recombinación del par electrón-hueco se vuelve más fácil [119].

Las heteroestructuras que presentaron mayor producción fueron C₃N₄ / 2% LaFeO₃ SG y SS con 140 μmol g⁻¹ h⁻¹ y 40 μmol g⁻¹ h⁻¹, respectivamente. La diferencia de velocidad de producción de hidrógeno, entre estas muestras, podría asociarse con

una mejor distribución de las particulares de perovskita preparada por sol-gel debido a los tamaños de partícula más pequeños. Cabe señalar que la muestra C₃N₄/2% LaFeO₃ SG mejora significativamente la fotoactividad en comparación con el material puro C₃N₄, que presenta un rendimiento de alrededor de 10 μmol g⁻¹ h⁻¹ en las mismas condiciones. Este resultado es asociado a un eficiente acoplamiento entre ambos materiales, lo que mejora el flujo de cargas.

Como se discutió previamente en PL y análisis electroquímicos, LaFeO₃ presenta un mejor acoplamiento con el compuesto C₃N₄ y este compuesto exhibe la menor recombinación de cargas y la menor resistencia al transporte de cargas. En el caso de los compuestos C₃N₄/LaMnO₃ y C₃N₄/LaCoO₃, las partículas de perovskita pueden actuar como trampas de electrones, donde las cargas tienen una alta probabilidad de recombinarse. Además, los potenciales de las bandas de conducción y valencia de la perovskita acoplada a C₃N₄ afectan la eficiencia de la transferencia de carga.

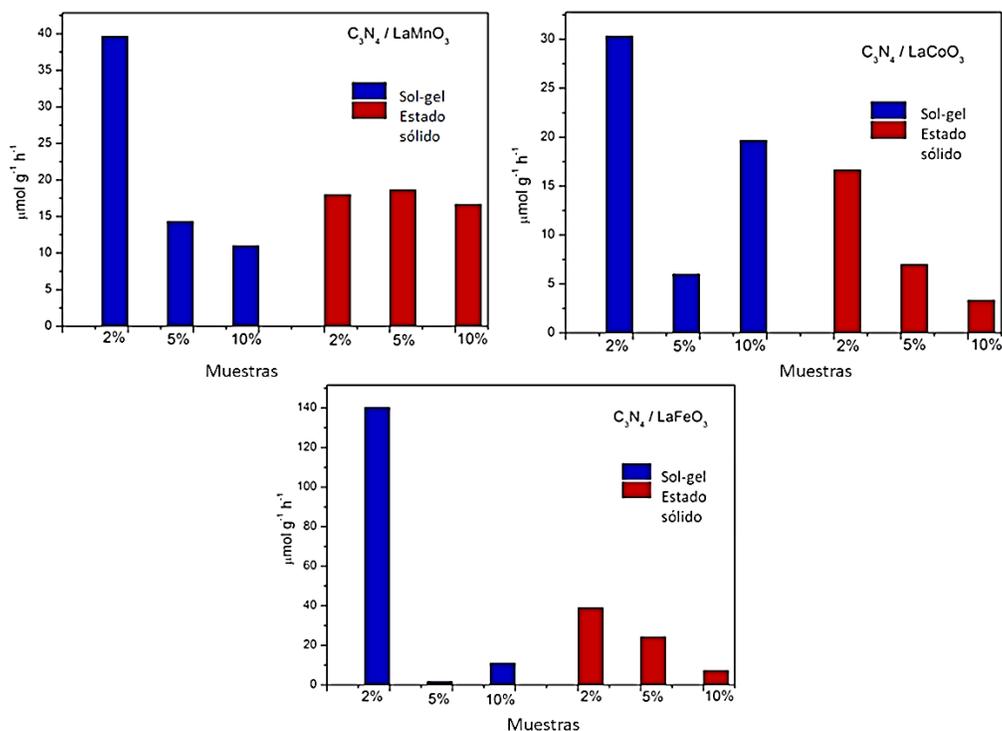


Figura 4.16 Producción de hidrógeno clasificada por el tipo de material agregado

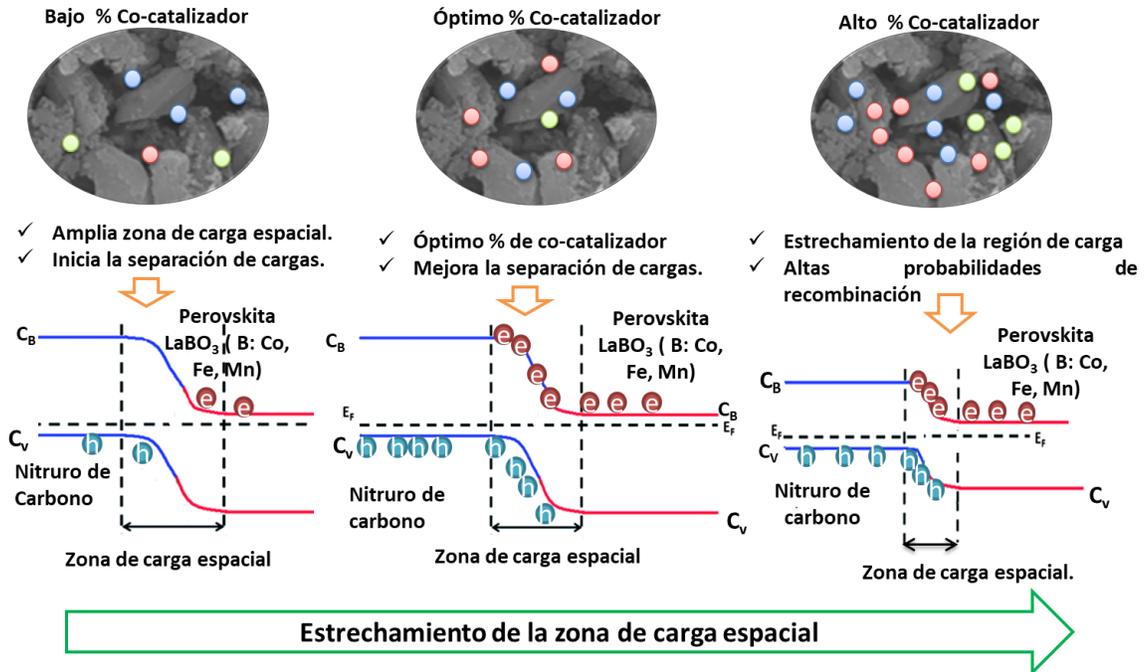


Figura 4.17 Diagrama de saturación de la superficie.

Para analizar el acoplamiento entre estos materiales, se construyó un diagrama de banda (**Figura 4.18**). Los potenciales de la banda de conducción y la banda de valencia de los semiconductores se calcularon utilizando la ecuación empírica 4.1:

$$E_{VB} = EN - E_e + 0.5xE_g \quad (4.1),$$

donde E_{VB} es la parte superior de la banda de valencia; EN es la media geométrica de la electronegatividad de los átomos constituyentes del semiconductor; E_e es la energía de los electrones libres en la escala de hidrógeno (4.5 eV); E_g es la energía de banda prohibida del semiconductor; y E_{CB} es la banda de conducción, la cual puede determinarse por la ecuación 4.2 [37].

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (4.2)$$

Dependiendo de las posiciones de banda de los semiconductores utilizados, las heteroestructuras formadas se pueden clasificar en diferentes tipos. En una heteroestructura de tipo I, las bandas de conducción y valencia de un material se colocan dentro del espacio del segundo fotocatalizador. Por lo tanto, todos los portadores de carga se acumulan en uno de los semiconductores. En una heteroestructura tipo II, la alineación de la banda es adecuada: la banda de conducción del primer semiconductor es más negativa y la banda de valencia del

segundo semiconductor es más positiva, lo que permite una migración eficiente de electrones y huecos en direcciones opuestas y promueve la separación espacial de las cargas, reduciendo la probabilidad de recombinación y aumentando la vida útil de las cargas [63,120]. A partir del diagrama de bandas (**Figura 4.18**), es posible observar que solo el compuesto con la perovskita LaFeO₃ posee una separación de cargas apropiada. Según el diagrama, la muestra C₃N₄ / LaFeO₃ se clasifica como una heteroestructura de tipo II. Para el C₃N₄ junto con el LaCoO₃ y LaMnO₃, el tipo de heteroestructura formada es I. Además, como se discutió previamente en las propiedades ópticas, las muestras de C₃N₄ / 2% LaFeO₃ presentan un ligero cambio azul en los espectros Uv-vis y PL. Este desplazamiento está relacionado con la formación de heteroestructura tipo II, como lo informaron varios autores [46-49] [121–123]. Por otro lado, los materiales modificados con las perovskitas LaMnO₃ y LaCoO₃ actúan como sensibilizadores de luz visible, ya que como fue posible observar en la sección óptica, presentan ligeros desplazamientos hacia el rojo. Esta mejora en la absorción de luz no se aprovecha para el proceso fotocatalítico debido a que el transporte de carga no es lo suficientemente eficiente como en el caso de la heteroestructura tipo II. En los compuestos C₃N₄ / 2% LaCoO₃ y C₃N₄ / 2% LaMnO₃, las cargas se acumulan en los materiales LaCoO₃ y LaMnO₃, lo que aumenta el proceso de recombinación.

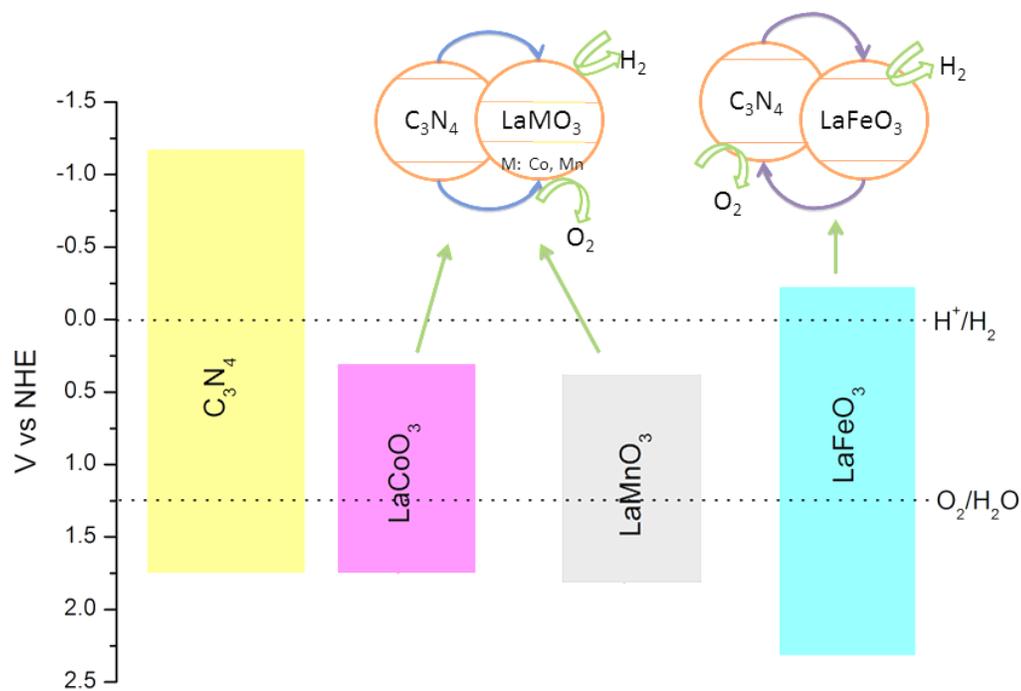


Figura 4.18 Diagrama de banda esquemática de los semiconductores y las heteroestructuras preparadas en este trabajo.

5. Resultados: Materiales con estructura tipo túnel rectangular: $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

En esta sección se estudia, se estudia el efecto de la presencia de Cu_2O y CuO en diferentes proporciones como cocatalizadores para la conversión fotocatalítica de H_2O y CO_2 . Para esto se prepararon las heteroestructuras de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ mediante el método de impregnación.

5.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La **Figura 5.1** muestra el patrón de difracción del hexatitanato de sodio puro sintetizado por estado sólido. El material fue tratado térmicamente a 800°C , con el objetivo de obtener la fase pura a la menor temperatura. El patrón muestra los picos principales del material a 11° y 14° grados aproximadamente, correspondiente a una fase monoclinica (JCPDS 01-077-9461). En general las reflexiones se presentan bien definidas atribuido a una buena cristalinidad. Posteriormente, estos polvos fueron impregnados con una solución de etanol que contiene diferentes cantidades de acetato cúprico y se calcinó en aire para obtener partículas de CuO como cocatalizador sobre su superficie. La **Figura 5.2** muestra los patrones XRD de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ con diferentes proporciones de cocatalizador (CC).

Se puede observar que las muestras $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ cargadas con 2 y 5% de CC exhiben picos amplios y de baja intensidad que podrían estar relacionadas con la presencia de partículas de cocatalizador (**Figura 5.3a**); mientras que para los materiales con pequeñas cantidades de cocatalizador resulta difícil observar señales de óxido de cobre. Varios autores han encontrado cambios en los picos principales de los materiales cuando se modifican con diferentes compuestos; tales como menor intensidad, desplazamiento, picos asimétricos, entre otros [124,125]. Además, en la **Figura 5.3b** es posible apreciar que los picos de la fase monoclinica de CuO (JCPDS 00-002-1040) a $2\theta = 35.4^\circ$ y $2\theta = 38.8^\circ$ están presentes. Estas señales son anchas y amorfas, asociadas con la presencia del CuO como nanopartículas.

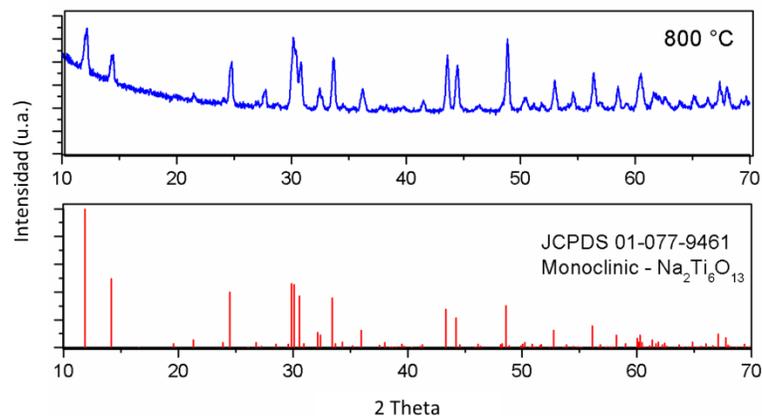


Figura 5.1 DRX $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ puro

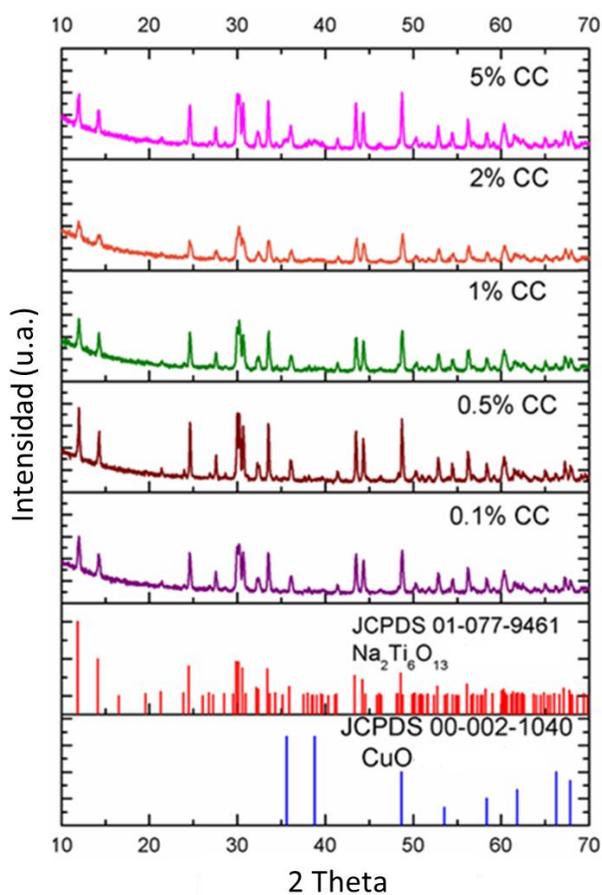


Figura 5.2 Patrones de DRX de polvos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ impregnados con diferentes porcentajes de cocatalizador.

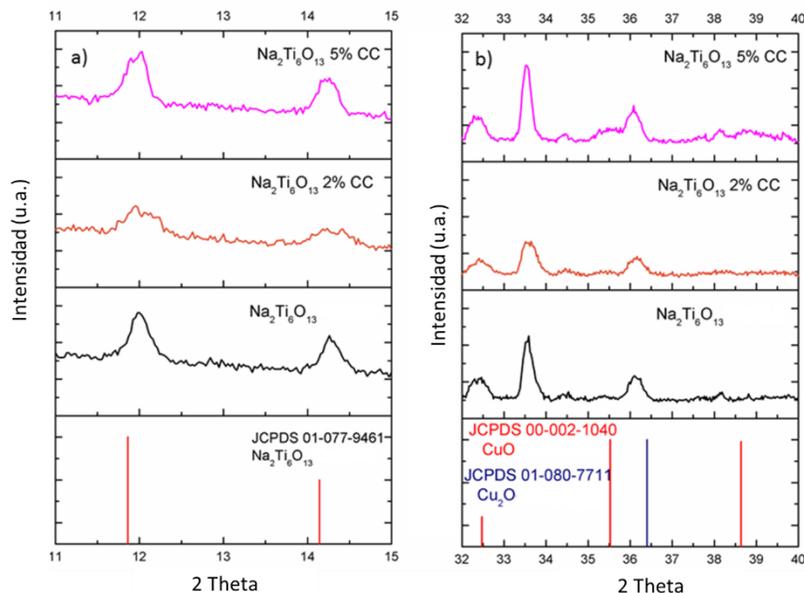


Figura 5.3 Patrones XRD de polvos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ impregnados con partículas de cocatalizador: a) Zoom a $11^\circ - 15^\circ$, y b) $32^\circ - 40^\circ$.

La **Tabla 5.1** muestra los tamaños de cristalito y los valores de área superficial para cada muestra obtenida después del proceso de impregnación. Las muestras de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ con 2 y 5% de CC presentan tamaños de cristalito ligeramente más pequeños que el resto. Estos resultados podrían estar relacionados con los cambios de las principales reflexiones observadas en los patrones de DRX debido a la presencia de partículas de cocatalizador como se discutió anteriormente. Por otro lado, las propiedades de la superficie no mostraron cambios significativos; comúnmente los polvos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ calcinados a alta temperatura poseen un área superficial pequeña, y se espera que no cambie fácilmente [76].

Tabla 5.1 Propiedades fisicoquímicas de los materiales $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$

Material	(%) Peso CC	Band gap (eV)	Tamaño de cristal (nm)	BET (m^2/g)
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	0.1	3.61	32	< 20
	0.5	3.59	38	
	1	3.59	30	
	2	3.58	25	
	5	3.58	29	

5.2. Microscopia Electrónica de Barrido

La **Figura 5.4** muestra las micrografías de los polvos preparados, éstos exhibieron una morfología de tipo barra con tamaños de alrededor de $1\ \mu\text{m}$. Esta es una característica común para el material $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ porque exhibe una estructura de túnel [48]. Sin embargo, es posible observar partículas grandes con una forma rectangular. Este hecho está relacionado con el método de síntesis que utiliza tiempos más largos, lo que permite un mayor crecimiento de grano.

Es posible observar en las micrografías que sólo en las muestras con mayor porcentaje de cocatalizador, se aprecian pequeñas partículas sobre las barras de hexatitanato de sodio. Con el objetivo de identificar estas partículas se llevó a cabo un análisis EDS. La **Tabla 5.2** muestra los resultados cuantitativos del análisis químico por EDS. Es posible observar que los valores son ligeramente menores a los teóricos debido a las pérdidas de masa durante el método de impregnación.

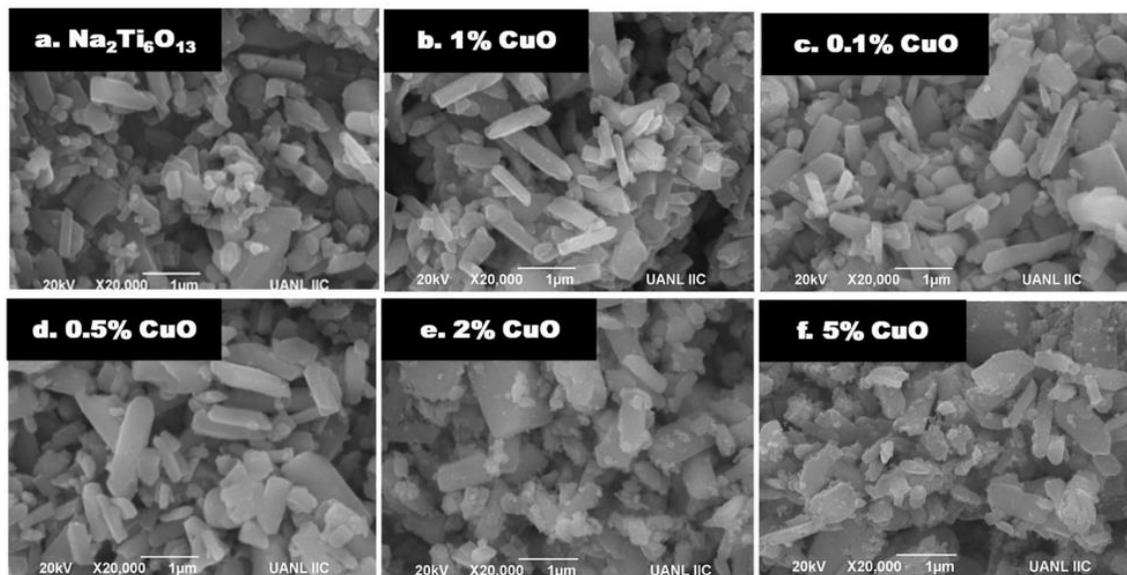


Figura 5.4 Imágenes SEM de polvos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ impregnados con cocatalizador. a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ puro, b) 1% CC, c) 0.1% CC, d) 0.5% CC, e) 2% CC, f) 5% CC.

Tabla 5.2 Análisis cuantitativo de las muestras por EDS.

Partículas depositadas	Peso Teórico (%)	Peso (%) determinado por EDS
	0.1	0.1
	0.5	0.4
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$-CC	1	0.9
	2	1.6
	5	3.4

Para observar la distribución de las partículas de óxido de cobre, se realizó un análisis de mapeo elemental para las muestras con un mayor porcentaje de cocatalizador (**Figura 5.5**). Las partículas de Cu_xO se encuentran dispersas sobre los bordes y caras de las barras rectangulares de hexatitanato de sodio. Es bien sabido que los bordes poseen mayor energía, por lo que pueden actuar como sitios activos donde tiene lugar las reacciones de interés. Por lo tanto, es posible que las partículas del material impregnado que decoran los bordes de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ayuden a aumentar la actividad fotocatalítica del material [126].

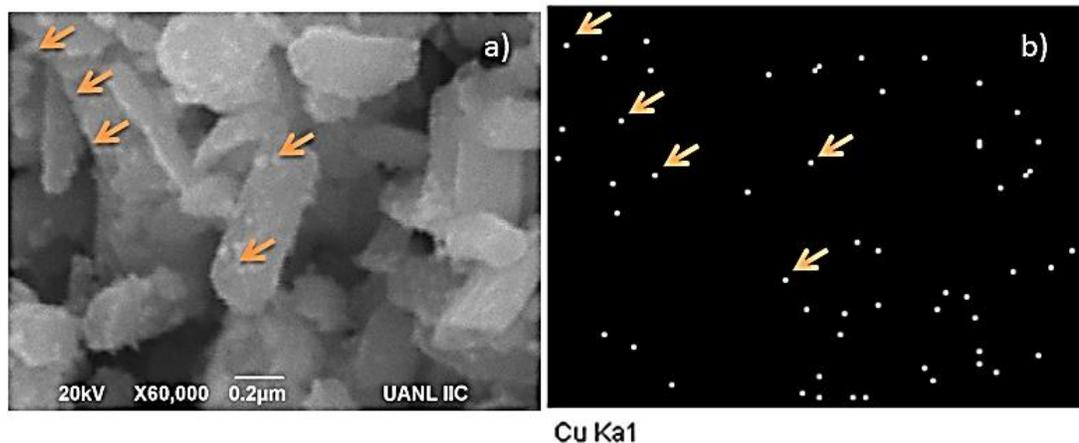


Figura 5.5 a) SEM y b) mapeo elemental de polvos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ impregnados con 5% de CC.

5.3. Análisis XPS

Para obtener información química de las nanopartículas de óxido metálico, se realizaron análisis XPS. La **Figura 5.6** muestra los espectros XPS Cu 2p para polvos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ modificados con partículas de cocatalizador. Se puede observar que el nivel de energía de Cu2p para todas las muestras presentan los picos dobles característicos correspondientes a $\text{Cu}2p_{1/2}$ y $\text{Cu}2p_{3/2}$ a ~ 952.3 eV y ~ 932.7 eV [127]. Además, se observa estructuras de satélites a energías más altas

(8 eV) que el pico principal $\text{Cu}2p$. Cabe señalar que cuando se aumenta la cantidad de cocatalizador agregado al compuesto del túnel, los satélites son más intensos, lo que podría indicar un porcentaje mayor de fase CuO [128]. Para identificar las especies presentes sobre la superficie de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, se descompusieron las señales de $\text{Cu}2p_{3/2}$ para todas las muestras (**Figura 5.7**). Se observaron dos señales en todos los materiales, el primero entre 932.4-932.8 eV asociado a la fase Cu_2O [129,130] y el segundo pico a 933.9-934.9 eV relacionado con el compuesto CuO [131,132]

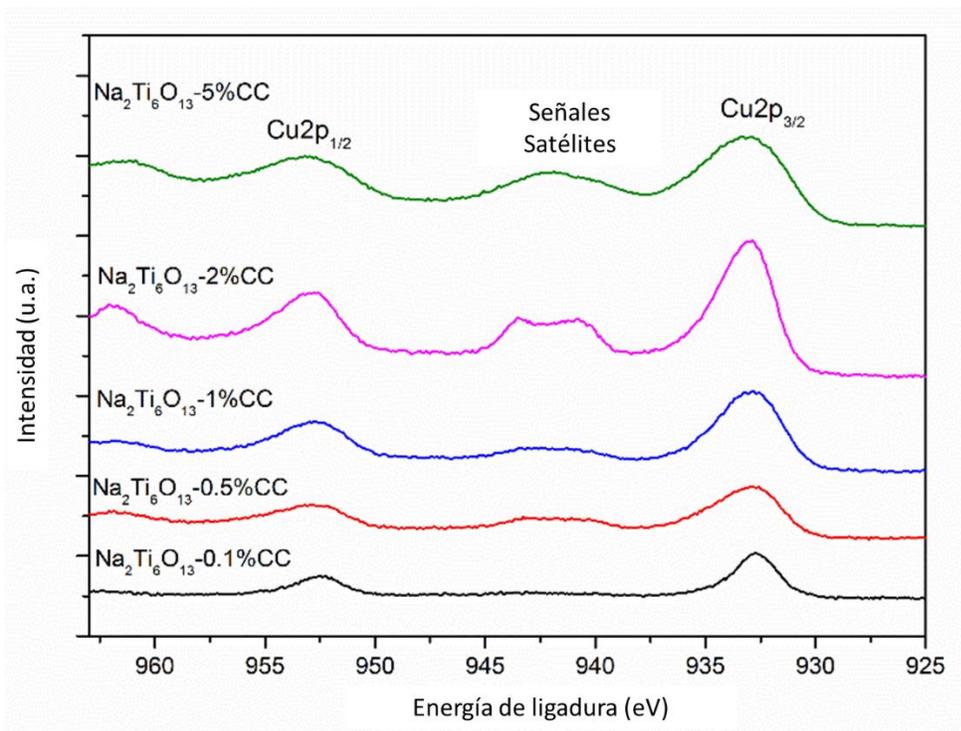


Figura 5.6 Espectros XPS $\text{Cu} 2p$ de polvos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ modificados con cocatalizador.

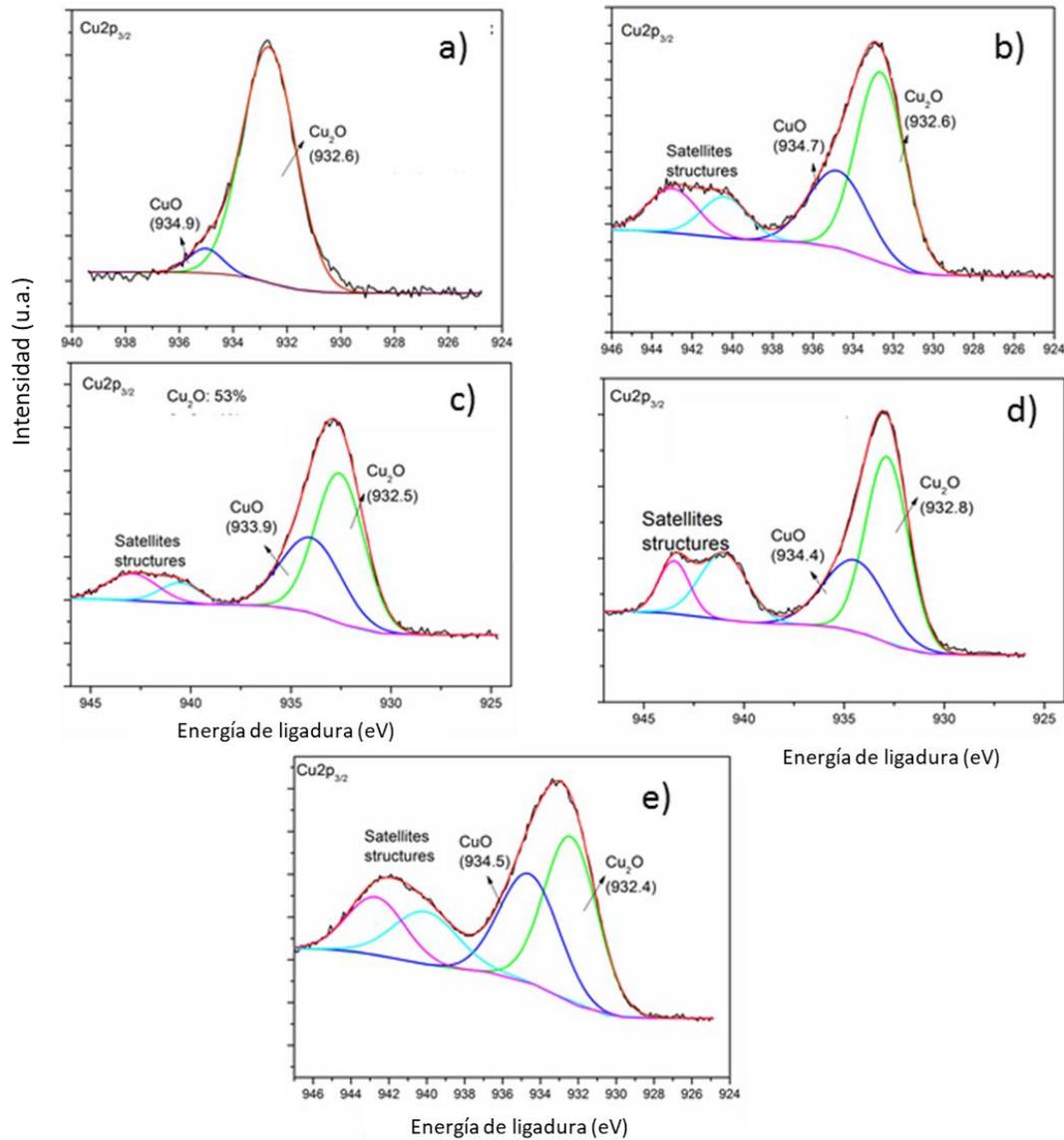


Figura 5.7 Espectros XPS Cu 2p_{3/2} de polvos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ modificados con cocatalizador.

a) 0.1% CC, b) 0.5% CC, c) 1% CC, d) 2% CC, e) 5% CC

Es posible apreciar cambios en áreas relativas y estructuras de satélites que sugieren una diferencia en la cantidad de fases CuO y Cu_2O . Para cuantificar la concentración relativa de Cu_2O y CuO presente en las muestras se utilizaron las áreas de fotoemisión directa en la siguiente ecuación [128]:

$$\% \text{Cu}^{+2} = \frac{A_{\text{CuO}} + A_{\text{satellites}}}{A_{\text{CuO}} + A_{\text{Cu}_2\text{O}} + A_{\text{satellites}}} \quad (5.1)$$

$$\% \text{Cu}^{+1} = \frac{A_{\text{Cu}_2\text{O}}}{A_{\text{CuO}} + A_{\text{Cu}_2\text{O}} + A_{\text{satellites}}} \quad (5.2)$$

Los parámetros de ajuste de la curva y la concentración relativa calculada se presentan en la **Tabla 5.3**. Es posible observar que los polvos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ impregnados con una pequeña proporción de cocatalizador presentan un alto porcentaje de la fase Cu_2O ; mientras tanto, las muestras de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ con una mayor proporción de acetato cúprico impregnado exhiben la fase CuO en mayor proporción. Este comportamiento podría estar asociado con una mejora en el proceso de oxidación debido a una gran cantidad de precursor acetato en la superficie expuesta. Es posible observar que en las micrografías SEM, las partículas de cocatalizador aparecen en los bordes de las barras de las partículas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Las partículas más pequeñas de precursor de acetato pueden estar ocultas por barras grandes de los polvos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, causando un proceso de oxidación parcial.

Tabla 5.3 Análisis cuantitativo de especies de cobre por XPS.

Muestras	Energía de ligadura $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (eV)	FWHM $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (eV)	Concentración Relativa/ $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (%)
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -0.1%CC	934.9/932.6	1.5/2.3	6/94
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -0.5%CC	934.7/932.6	3.4/2.8	47/53
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -1%CC	933.9/932.5	3.5/2.8	48/52
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -2%CC	934.4/932.8	3.6/2.5	54/46
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -5%CC	934.5/932.4	3.6/3.3	60/40

5.4. Propiedades Ópticas (Uv vis y espectroscopiad de luminiscencia)

Los espectros de absorbancia y las gráficas de Tauc de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ modificado con nanopartículas de cocatalizador se presentan en la **Figura 5.8**. En estas figuras, el rango de absorción de los materiales se observa a 350 nm, que corresponde a una absorción UV. En todas las muestras, los valores de E_g se vuelven ligeramente más bajos cuando $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ se modifica con nanopartículas de cocatalizador, siendo esto asociado con una mejor capacidad de absorción de luz visible. Los óxidos metálicos de transición promovieron una absorción en el rango visible

debido a la naturaleza de su configuración electrónica y sus características transiciones $d \rightarrow d$ [133].

A partir de los espectros UV-vis (**Figura 5.8a**), debe observarse que $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ puro presenta una pequeña banda de absorción alrededor de 380 nm. La aparición de este hombro está asociada a la presencia de TiO_2 restante que poseen rangos de absorción diferentes [134,135]. En el caso del resto de las muestras, es posible apreciar un desplazamiento de esta banda de absorción ya que cerca de esta región, alrededor de 370 nm comúnmente se reportan transiciones de Cu-O-Cu de las especies de Cu_2O . El desplazamiento observado podría ser causado por una mezcla de ambas señales (TiO_2 y Cu_2O). Por otro lado, una amplia absorción en la región de 600-800 nm está asociada con las transiciones electrónicas $d-d$ de Cu^{+2} [136–138] Estos resultados confirman la presencia de ambas fases (CuO / Cu_2O) en las muestras impregnadas como se discutió previamente en la sección 5.3.

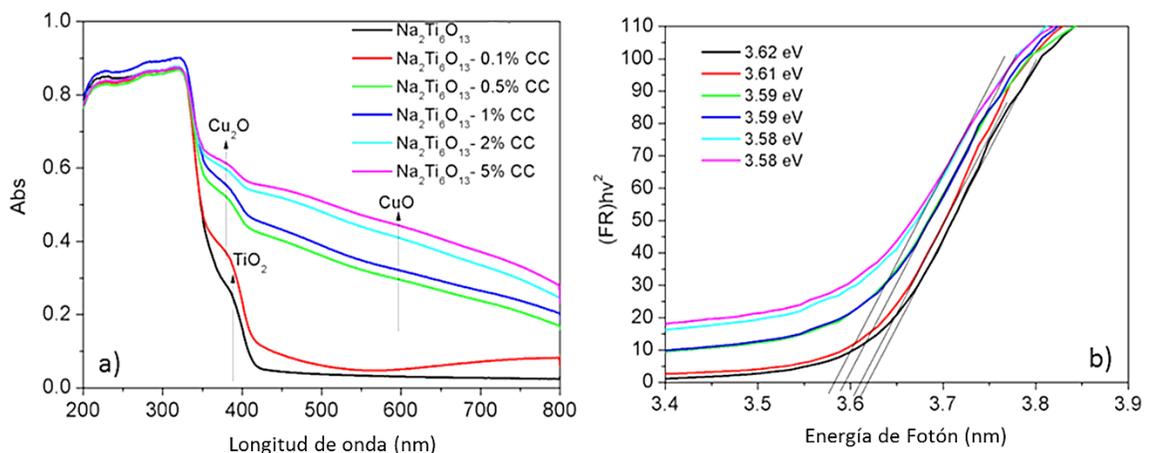


Figura 5.8 a) Espectros de absorbancia y b) Gráfico de Tauc de polvos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ impregnados con cocatalizador.

Para estudiar la eficiencia de la separación de cargas y el efecto de las partículas de cocatalizador depositadas sobre la superficie del material $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, se realizó un análisis de fotoluminiscencia a una longitud de onda de excitación de 254 nm (**Figura 5.9**). Se observó una emisión a 420 nm que se puede atribuir a la

recombinación de banda prohibida de pares electrón-hueco del hexatitanato de sodio [139]. Es posible observar que la emisión es menor cuando el compuesto se modifica con partículas de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$; la muestra con 5% de cocatalizador presenta la menor emisión comparada con el resto. Esto implica que las partículas de cocatalizador promueven una mejor separación de carga y transporte en la interfaz de los titanatos y las partículas de óxido de cobre. Promoviendo de esta manera la disponibilidad de cargas sobre su superficie para que se lleven a cabo las reacciones de interés.

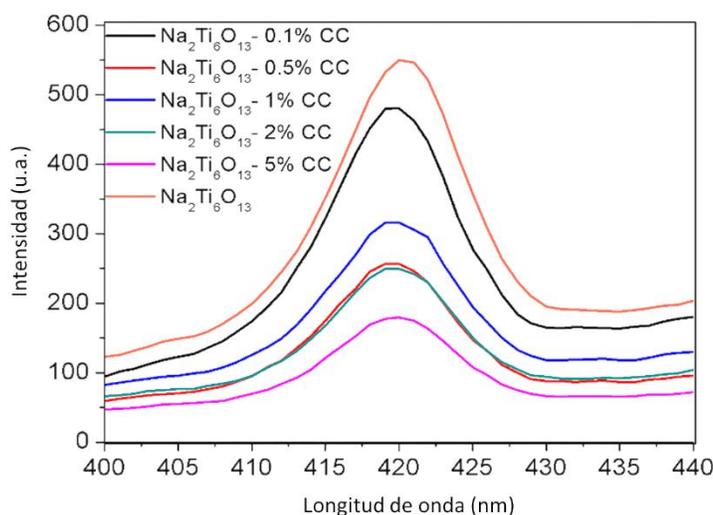


Figura 5.9 Espectros de fotoluminiscencia de polvos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ impregnados con cocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$.

5.5. Caracterización Electroquímica

La respuesta electroquímica de los materiales por efecto de la iluminación con luz UV se evaluó midiendo el OCP en función del tiempo. La **Figura 5.10a** muestra los diagramas del análisis OCP para el estudio de materiales en este trabajo. Es posible observar que todos los polvos cambiaron su valor potencial inicial a rangos más negativos cuando se encendió la iluminación. Este comportamiento es característico de los semiconductores de tipo n, y está relacionado con la acumulación de cargas negativas en la banda de conducción [140].

La **Figura 5.10b** muestra las mediciones de fotocorriente de los materiales de interés, es posible observar que la muestra con 0.1% de partículas CC presentó

una mejor respuesta cuando se encendió la iluminación. Los materiales mostraron una respuesta fotocatalítica eficiente ya que generaron y eliminaron la fotocorriente en muy poco tiempo. Sin embargo, presentan una fluctuación actual durante el tiempo de iluminación; solo $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -0.1% CC muestra estabilidad. Para determinar la resistencia de transferencia de carga de los materiales estudiados, se analizaron las gráficas de Nyquist. Estas gráficas se muestran en la **Figura 5.10c**, donde es posible observar el semicírculo capacitivo característico para cada material. Los polvos con 0.1% CC muestran la menor resistencia a la transferencia de carga. Estos resultados están de acuerdo con la corriente observada en el análisis de cronoamperometría. La adición de cocatalizador permitió la formación de un campo interno entre $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$. Estas características mejoran la transferencia de carga sobre la superficie aumentando las probabilidades de interactuar con el medio.

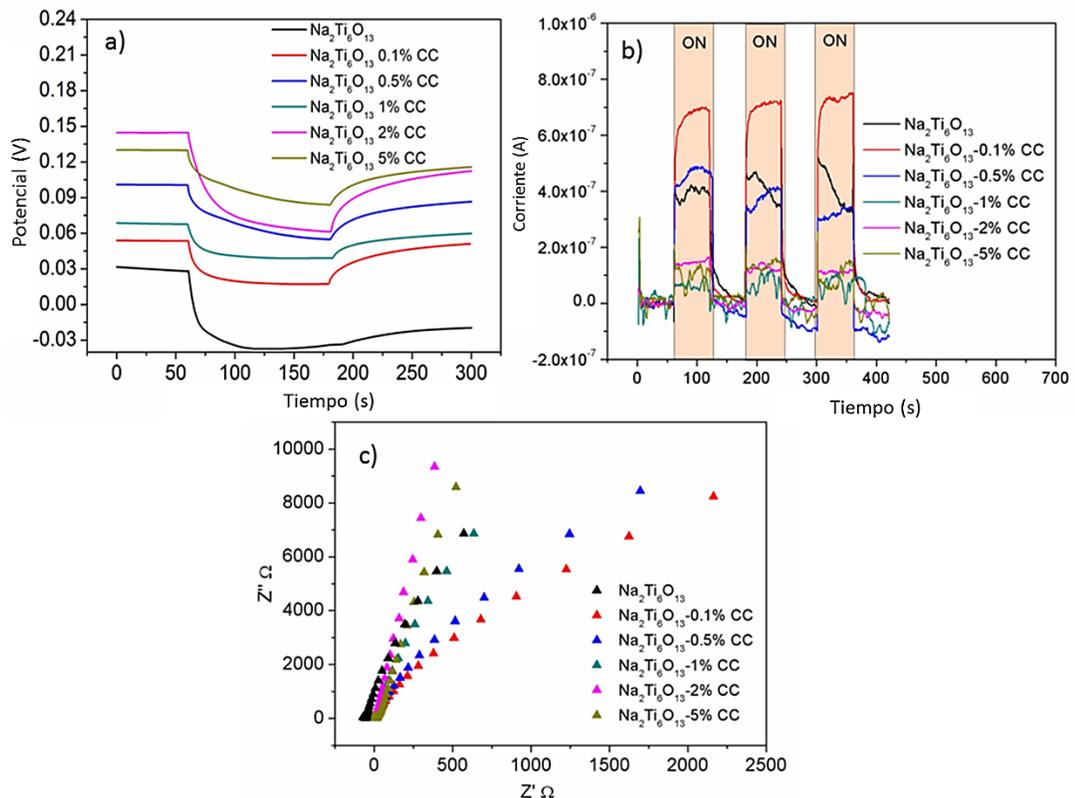


Figura 5.10 Caracterización electroquímica de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -% CC a) OCP, b) Mediciones de fotocorriente, y c) Gráficos de Nyquist.

5.6. Pruebas Fotocatalíticas Para la Producción de Combustibles Solares

En la **Figura 5.11** es posible observar la producción de formaldehído y metanol para los materiales estudiados en este trabajo. Las muestras con bajas porcentajes de cocatalizador añadido presentaron producciones bajas ($<1 \mu\text{molg}^{-1}$). Mientras que las muestras con 2% CC y 5% CC mostraron un mejor rendimiento, lo que nos indica que el Cu_xO añadido tiene un efecto positivo en la reacción de fotoconversión de CO_2 . Aunque todas las muestras presentan una mezcla de las fases $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, la muestra con 5% CC mostró un porcentaje mayor de fase CuO en comparación con el resto de materiales. A su vez ésta exhibe la producción más alta de formaldehído ($25 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$) y la producción más alta de metanol ($4.6 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$). Por lo que, su actividad fotocatalítica puede estar asociada con la presencia de fase CuO . Varios investigadores han modificado diferentes fotocatalizadores con CuO mejorando el rendimiento de varios productos de la foto-reducción de CO_2 [141]. Wan Nor Rosman y col. reportó que CuO es mucho mejor adsorbente de CO_2 en comparación con Cu_2O en términos de propiedades y capacidad de adsorción. Además, la alta electronegatividad de CuO en comparación con Cu_2O promueve la formación de enlaces $\text{CuO-O-C}=\text{O}$ en la superficie del metal, lo que aumenta la reactividad y la conversión de CO_2 [142]. Por otra parte, André E. Nogueira et al. discutió el papel del CuO en las reacciones de fotorreducción, sugiriendo que el paso principal para producir hidrocarburos ligeros está relacionado con la formación de $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$, que luego facilita las reacciones de foto-reducción [143]. Con base a estos estudios, la presencia de la fase CuO en las muestras es un factor determinante en la fotorreducción de CO_2 . Por esta razón, las muestras con un mayor porcentaje de CuO (2% CC y 5% CC) exhibieron las mayores producciones de formaldehído y metanol.

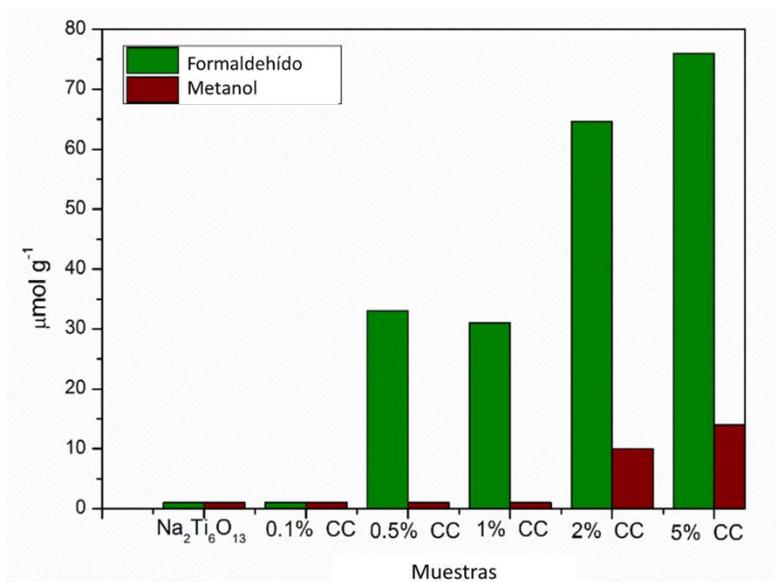


Figura 5.11 Resumen de los productos de foto-reducción de CO_2 sobre materiales $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{-CuO} / \text{Cu}_2\text{O}$.

Además, se evaluó el rendimiento en la producción fotocatalítica de hidrógeno (**Figura 5.12**) de las heteroestructuras de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{-Cu}_x\text{O}$ preparadas en este proyecto. En este caso, la muestra $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{-0.1% CC}$ mostró el mejor rendimiento como resultado de una menor resistencia a la transferencia de carga, que a su vez promueve una mayor fotocorriente en comparación con el hexatitanato puro. Lo cual es atribuido al acoplamiento entre $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{-CuO/Cu}_2\text{O}$, que reduce el proceso de recombinación y mejora el flujo de carga en la interfaz de los semiconductores. En todos los casos, la adición del cocatalizador en diferentes porcentajes aumentó la producción de hidrógeno, y la muestra con un mayor contenido de la fase Cu_2O (0.1% CC) mostró la mayor eficiencia. Esto podría atribuirse al carácter más negativo de la banda de conducción de Cu_2O , acelerando la cinética de la reacción de reducción de H^+ a H_2 .

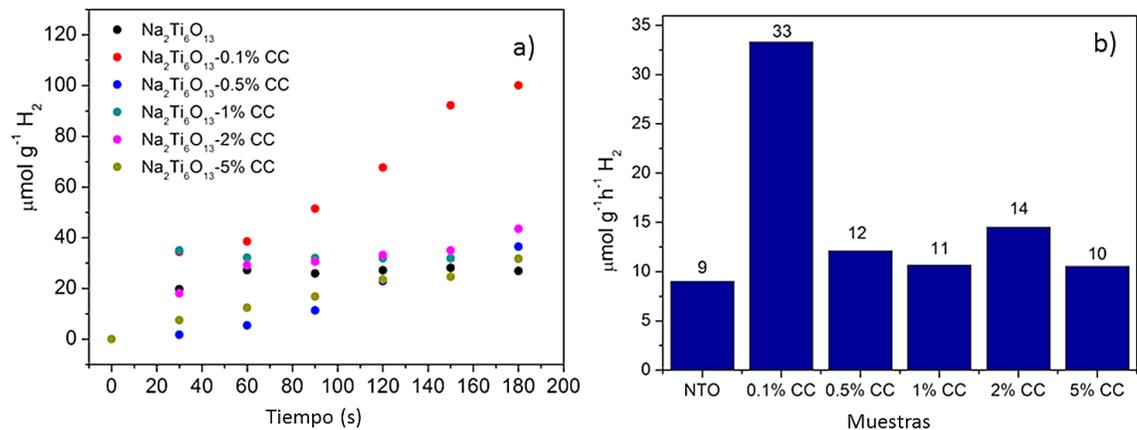


Figura 5.12 a) Producción de hidrógeno sobre polvos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ impregnados con cocatalizador versus tiempo, b) Resumen de la producción de H_2 en $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

La **Figura 5.13** muestra un mecanismo sugerido para la conversión fotocatalítica de CO_2 . Para esto, se construyeron los diagramas de banda esquemáticos de acuerdo con los potenciales de banda de conducción y valencia reportados en la literatura [144–147]. Como se discutió anteriormente, las muestras exhibieron un comportamiento diferente para la producción de H_2 y la reducción de CO_2 . La muestra con mayor proporción de la fase Cu_2O ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -0.1% CC) mostró la mayor producción de hidrógeno, formando un esquema Z entre Cu_2O y $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (**Figura 5.13a**). En esta heteroestructura los electrones migran desde la banda de conducción del el hexatitanato de sodio a la banda de valencia del Cu_2O y finalmente fluyen hacia la banda de conducción del óxido cuproso para realizar la reacción de foto-reducción de H^+/H_2 . Mientras tanto, en el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ se lleva a cabo el proceso de fotooxidación del agua. De esta manera, las reacciones tuvieron lugar en espacios separados mejorando el campo eléctrico interno y reduciendo el proceso de recombinación.

Con respecto a la fotorreducción de CO_2 , las muestras con un mayor contenido de CuO (2% CC y 5% CC) mostraron la mayor formación de formaldehído y metanol, que se adjudica a la mejor capacidad de adsorción de CO_2 sobre CuO , además de la transferencia de carga mejorada por la formación de una heteroestructura de p-n entre los materiales $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, donde los electrones fluyen desde la banda de conducción de las fases de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ a la banda de conducción del

túnel. De esta manera, el potencial de la banda de conducción del compuesto $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ se posiciona adecuadamente para la reducción de CO_2 a formaldehído y metanol. Como la producción de formaldehído requiere una menor cantidad de electrones, este producto es favorecido termodinámicamente y su producción es mayor en comparación con el metanol [141]. Además, el potencial requerido para el formaldehído (0.48 V vs NHE) es menor en comparación con el requerido para metanol (-0.38 V vs NHE). Debido a esta diferencia de potencial, la formación de formaldehído ocurre primero y si hay electrones adicionales disponibles, se usan para la formación de metanol [148].

Estos resultados resaltan el hecho de que la fotoconversión de CO_2 involucra varios factores que influyen en la eficiencia del proceso de foto-reducción, como la afinidad de la molécula de CO_2 sobre la superficie del fotocatalizador, que es un paso importante para iniciar la reducción- fotocatalítica.

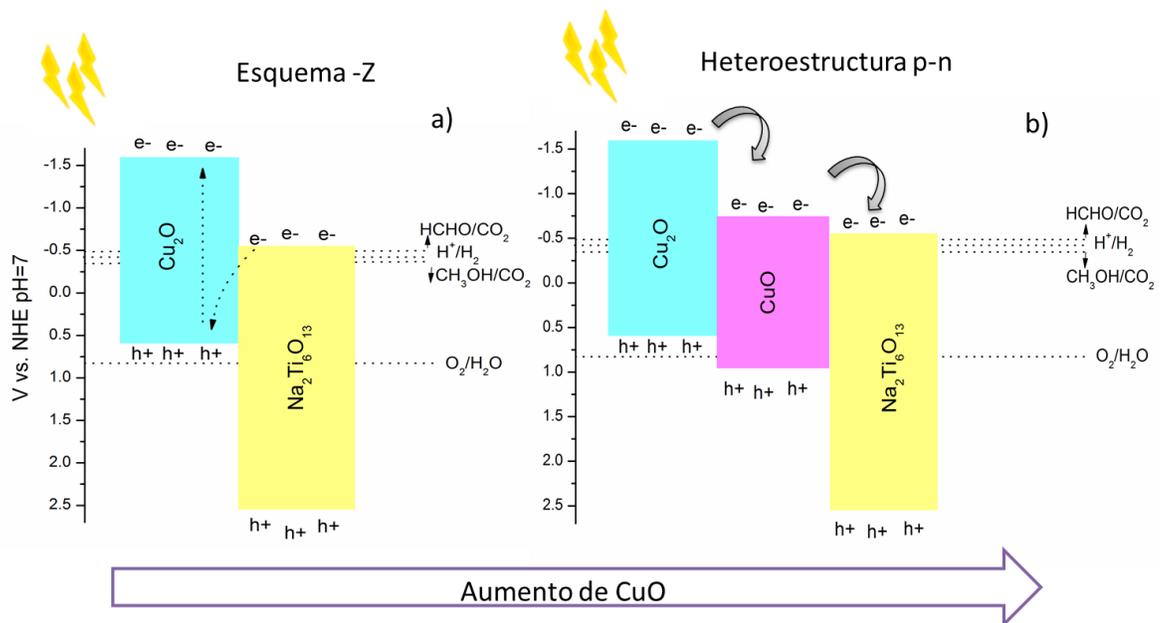


Figura 5.13 Mecanismo de la conversión fotocatalítica de H_2O y CO_2 sobre heteroestructuras de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$. a) Esquema Z, b) p-n Heteroestructura

6. Resultados: Túneles $K_2Ti_6O_{13}$

En esta sección se presentarán los resultados de la síntesis de la solución sólida $K_2Zr_xTi_{6-x}O_{13}$ por el método tradicional de estado sólido, sus características fisicoquímicas y su desempeño en la producción fotocatalítica hidrógeno.

6.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La **Figura 6.1** muestra los patrones de difracción de todas las soluciones sólidas preparadas. Todas las muestras presentan señales bien definidas, que indican una alta cristalinidad. Como se ve, la mayoría de los picos se ajustan a la fase monoclinica del compuesto $K_2Ti_6O_{13}$ (JCPDS 01-074-0275). A pesar de esto, se detectaron algunos picos adicionales como impurezas pertenecientes a las fases rutilo del TiO_2 (JCPDS 00-002-0494) y ZrO_2 (JCPDS 00-037-1484), lo que sugiere una pérdida de K como resultado de la alta temperatura de calcinación. El porcentaje de estas impurezas se calculó en función de las relaciones normalizadas de intensidades relativas de acuerdo con la ecuación (6.1) [149], resumiéndose estos resultados en la tabla 6.1.

$$w_{impureza} = \frac{A_{impureza}}{A_{solución\ sólida} + \sum A_{impurezas}} \quad (6.1)$$

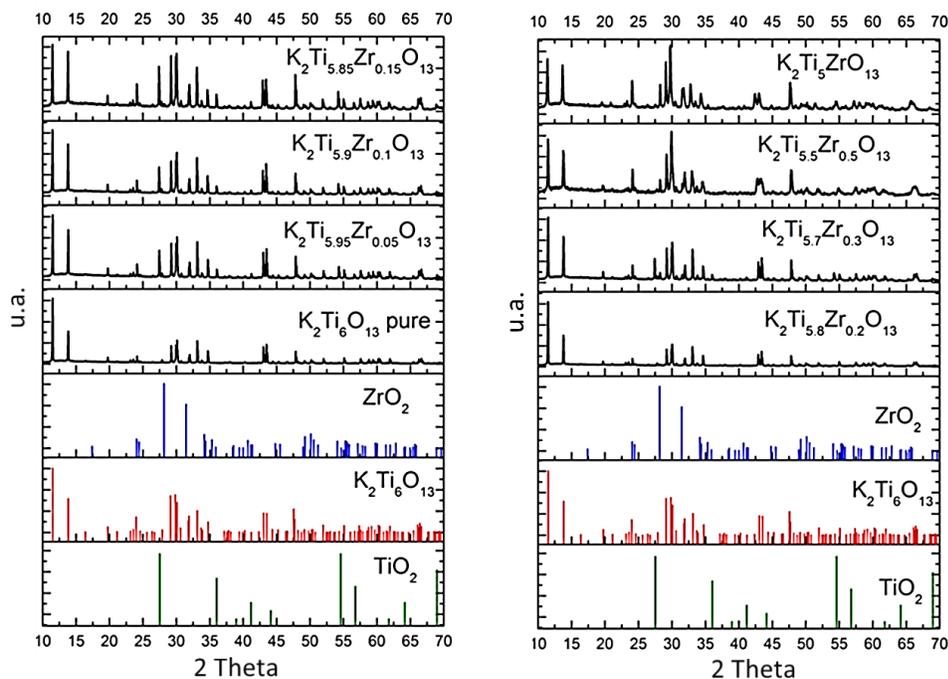


Figura 6.1 Patrones DRX de las muestras de la solución sólida $K_2Ti_{6-x}Zr_xO_{13}$.

La mayoría de las muestras de soluciones sólidas con menor concentración de Zr presentaron la fase de rutilo (TiO_2), debido a la evidente volatilización de K durante la síntesis. En contraste, las muestras con una alta concentración de Zr exhibieron óxido de circonio como una impureza como consecuencia del exceso de ZrO_2 en las mezclas sin reaccionar.

Tabla 6.1 Resumen de la información estructural de $K_2Ti_{6-x}Zr_xO_{13}$

Muestra	Fases identificadas			Tamaño de cristal (nm)	Distorsión
	Solución sólida (w%)	TiO_2 Rutilo (w%)	ZrO_2 (w%)		
$K_2Ti_6O_{13}$	100	--	--	70.36	0.0024
$ZrO_2(.05)$	75.5	24.5	--	70.39	0.0024
$ZrO_2(.1)$	67.7	32.3	--	72.32	0.0024
$ZrO_2(.15)$	89.1	10.1	0.8	69.34	0.0025
$ZrO_2(.2)$	98	--	2.0	74.68	0.0023

ZrO₂(.3)	87.9	9.0	3.1	69.10	0.0025
ZrO₂(.5)	94.2	--	5.8	49.96	0.0034
ZrO₂(1)	57.6	--	42.4	41.55	0.0041

La **Figura 6.2**, presenta una vista más cercana de la reflexión principal de todas las soluciones sólidas ($\approx 11.5^\circ$, (2 0 0)). Según algunos autores [150–152], el espacio entre las capas de octaedros se puede calcular con el primer pico observado en los patrones DRX. En las muestras analizadas se puede observar un ligero cambio a ángulos más pequeños en las soluciones sólidas en comparación con $K_2Ti_6O_{13}$ puro; lo que indica la posibilidad de la intercalación de partículas de TiO_2 y ZrO_2 en las capas de titanato y la distorsión de la red cristalina [150]. En este contexto, la distorsión de la estructura también se calculó a través de la ecuación 6.2, siendo los resultados obtenidos de este parámetro presentado en la **Tabla 6.1**.

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (6.2)$$

De los resultados obtenidos es posible observar un ligero aumento en este parámetro (ε) como resultado del incremento de la concentración de Zr debido a la introducción de este catión en la estructura cristalina de $K_2Ti_6O_{13}$ y la formación de la solución sólida. La Tabla 6.1 también presenta la cristalinidad de las muestras, observando una disminución en su cristalinidad debido a la presencia de los cationes Zr. Aparentemente este comportamiento está relacionado con la distorsión en la estructura cristalina como resultado del aumento del espacio entre capas de octaedros causado por las partículas de TiO_2 y ZrO_2 .

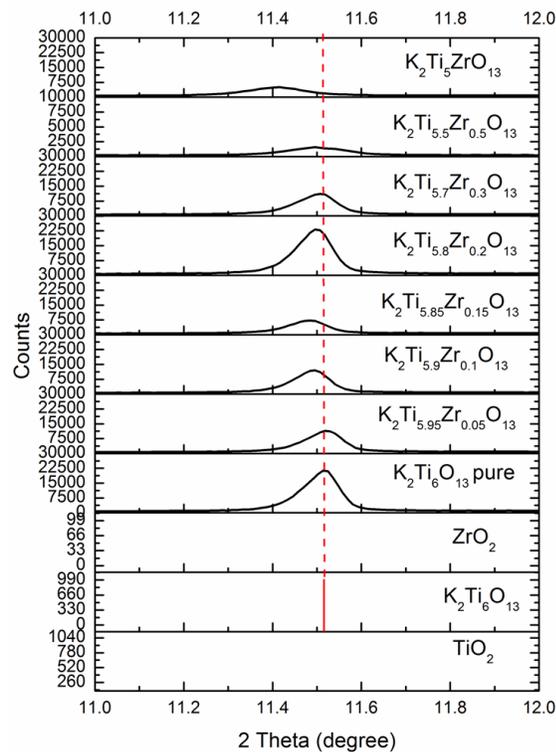


Figura 6.2 Acercamiento (2 0 0) $K_2Ti_6O_{13}$ reflexión.

Para obtener más información estructural, se realizó un análisis de Rietveld utilizando el software MAUD a dos muestras representativas ($K_2Ti_6O_{13}$ y $K_2Ti_5ZrO_{13}$). Estos resultados se presentan en la **tabla 6.2**. Para fines de ajuste, los iones Ti^{4+} fueron reemplazados por Zr^{4+} en la muestra $K_2Ti_5ZrO_{13}$ en el sitio 4i, obteniendo un buen ajuste ($r_{wp} / r_{exp} \approx 1$), confirmando la introducción de Zr^{4+} en la estructura cristalina. A partir del análisis, fue posible calcular los parámetros de celda, observando un ligero aumento en todos ellos en comparación con la muestra $K_2Ti_6O_{13}$ pura, confirmando la formación de la solución sólida.

Tabla 6.2 Resumen Rietveld análisis

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volumen de celda (Å ³)	r_{wp}	r_{exp}
$K_2Ti_6O_{13}$	15.62	3.80	9.10	99.75	540.13	4.65	3.83
$K_2Ti_5ZrO_{13}$	15.73	3.80	9.22	99.87	551.11	11.04	7.73

6.2. Microscopia Electrónica de Barrido

La **figura 6.3** muestra las micrográficas de todas las soluciones sólidas. Éstas exhibieron una morfología rectangular con tamaños que van de 2 a $7\mu\text{m}$. Esta microestructura es característica de los hexatitanatos [58,153,154]. Sus tamaños son relativamente largos siendo esto atribuido al método de síntesis empleado; el cual, utiliza largos tiempos de calcinación permitiendo un gran crecimiento de grano. Las muestras con una mayor proporción de ZrO_2 mostraron tamaños de grano más pequeños, siendo esto congruente con los tamaños de cristalitas calculados en la sección 3.1. Esto puede indicar que las pequeñas partículas de ZrO_2 se presentan entre los límites de grano del material huésped, lo que limita el proceso de crecimiento de grano de las partículas [78].

Se realizó un análisis de EDS a las muestras preparadas con el objetivo de verificar la composición de las soluciones sólidas. La **Tabla 6.3** muestra los resultados cuantitativos del análisis químico por esta técnica. Los resultados obtenidos son muy cercanos a los porcentajes teóricos. Sin embargo, es posible notar que las cantidades calculadas por EDS muestran una ligera pérdida de potasio debido a las altas condiciones de síntesis térmica.

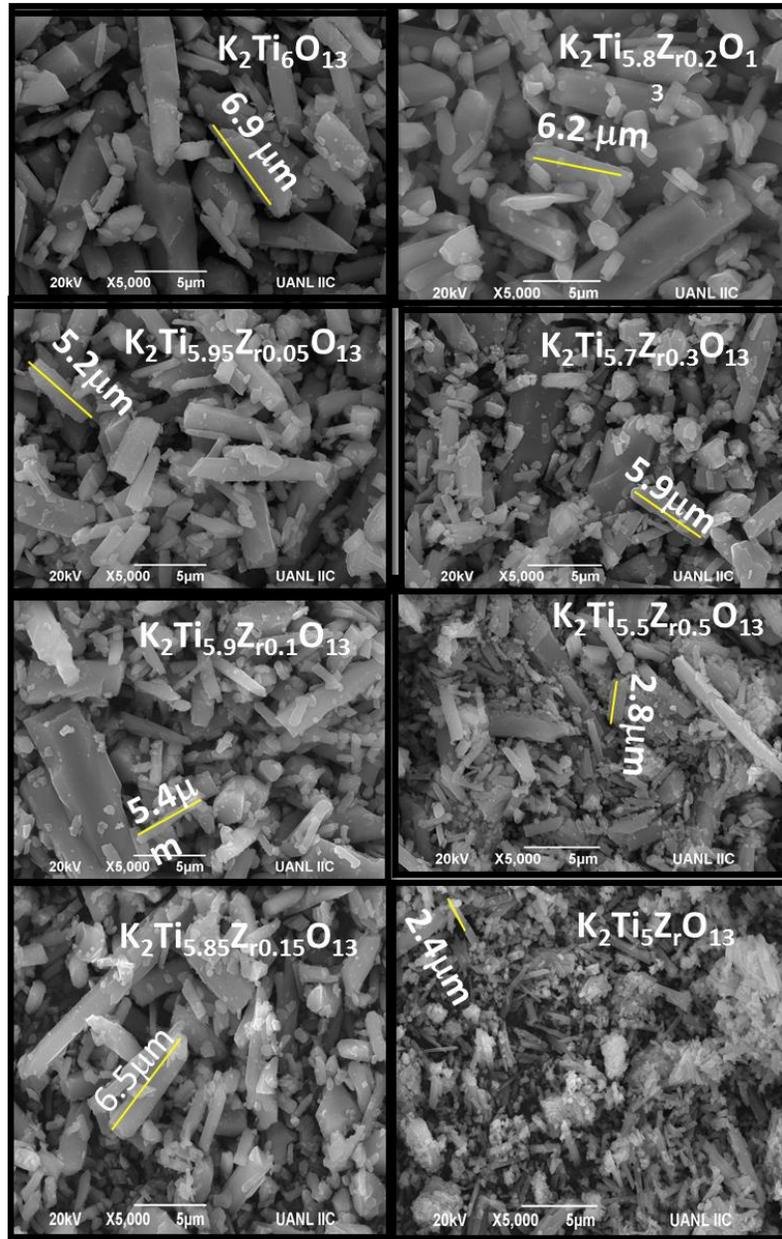


Figura 6.3 Micrografías de $K_2Ti_{6-x}Zr_xO_{13}$

Tabla 6.3. Resumen del porcentaje atómico calculado por EDS.

Elemento	KTO	Zr0.05	Zr0.1	Zr0.15	Zr0.2	Zr0.3	Zr0.5	Zr
Datos calculados por EDS								
O	63	67	68	68	63	61	62	67
K	9	7	7	7	9	8	8	8
Ti	27	25	24	24	26	29	25	21
Zr	0	0.41	0.66	0.75	1.3	1.3	2.1	4.3
Datos teóricos								
O	62	62	62	62	62	62	62	62
K	9	9	9	9	9	9	9	9
Ti	28	28	28	28	28	27	26	24
Zr	0	0.23	0.48	0.71	0.95	1.4	2.4	4.8

6.3. Caracterización Óptica

La **Figura 6.4a** muestra los espectros de absorción de las soluciones sólidas estudiadas en este trabajo. Como se puede apreciar, todas las muestras presentaron su máxima fotoabsorción en la región UV, cercana a 370 nm; sin embargo, este valor aumenta como consecuencia del incremento de la concentración de Zr^{4+} . En el caso de las soluciones sólidas con baja concentración de Zr^{4+} , se puede observar la presencia de una banda centrada a 390 nm, asociada con la fase de TiO_2 (rutilo) [43,155]. De los gráficos de Tauc (**Figura 6.4b**) se observa que los valores del “band gap” aumentaron proporcionalmente con la concentración de Zr^{4+} , lo que sugiere que la incorporación de este catión en la estructura del túnel afecta principalmente la banda de conducción, promoviendo un cambio hacia valores más negativos y, por lo tanto, un intervalo de banda más amplio.

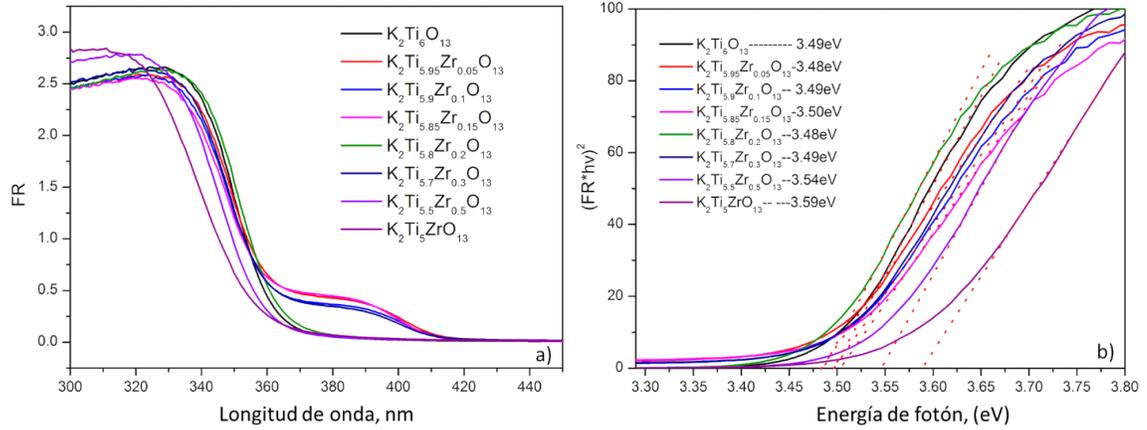


Figura 6.4 a) Espectros de absorbancia y b) Gráficos de Tauc de muestras de solución sólida $K_2Ti_{6-x}Zr_xO_{13}$.

La **figura 6.5** presenta el análisis de fotoluminiscencia. Con base en la teoría, una emisión más baja indica una disminución en la tasa de recombinación de cargas fotogeneradas [121,156]. Sin embargo, hay muchas transiciones involucradas que podrían disminuir la intensidad de emisión [111,157,158]. Las soluciones sólidas presentan diferentes intensidades a lo largo de todo el rango del espectro; por esa razón, para dilucidar las diferentes transiciones involucradas en cada muestra, los espectros PL se descompusieron (**Figura 6.6**). El pico 1, posicionado a ~ 360 nm se atribuye a la emisión directa de banda prohibida de cada muestra, relacionada con la transición $O_{2p} \rightarrow dTi^{4+}$ [159]. El pico 2 a ~ 377 nm está asociado con la emisión indirecta de banda prohibida asistida por fonones [160]; los picos 3 y 4 se han asignado como electrones atrapados en estados Ti^{3+} o vacías de oxígeno ubicadas debajo de la banda de conducción [161]. Los picos 5 y 6 se han relacionado con diferentes transiciones en el compuesto ZrO_2 . El primero se atribuye a la banda prohibida directa ($O_{2p} \rightarrow dZr^{4+}$); mientras tanto, el pico a ~ 475 nm, se debe a la participación de mid-gap trap states, como defectos en la superficie y vacantes de oxígeno [162,163]. Los picos 7 y 8 se atribuyen a las vacantes de oxígeno superficiales en el material $K_2Ti_6O_{13}$ [160]. En la **Tabla 6.4** se presenta un resumen de los datos observables en las gráficas PL.

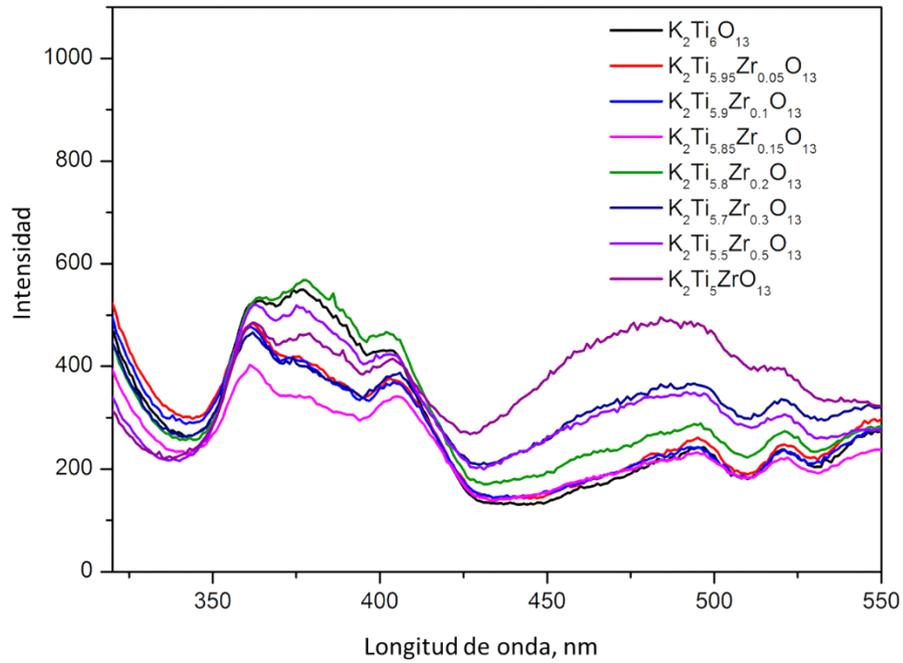


Figura 6.5 Gráfico PL de muestras de solución sólida $K_2Ti_{6-x}Zr_xO_{13}$

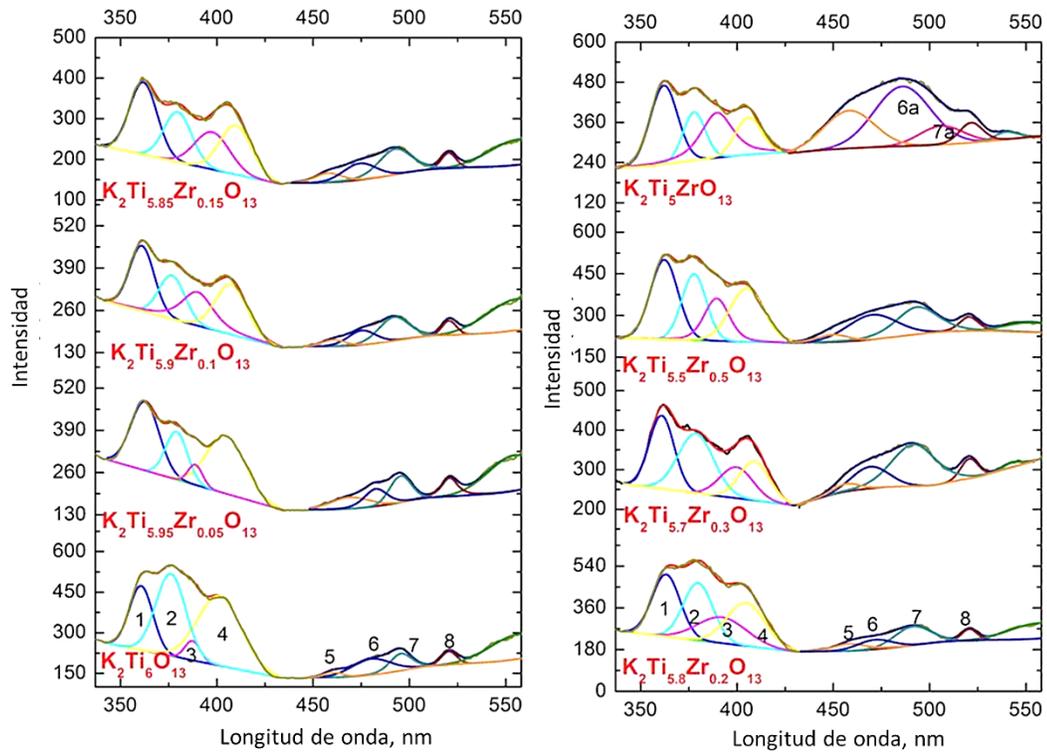


Figura 6.6 Gráficos desconvolucionados de análisis de fotoluminiscencia de las muestras de soluciones sólidas.

Conforme aumenta la cantidad de ZrO_2 , es posible observar un aumento en el porcentaje de los picos 5 y 6 como consecuencia de la presencia de óxido de circonio. Además, los picos 6a y 7a en la muestra $K_2Ti_5ZrO_{13}$ sufren un desplazamiento hacia el rojo, lo que puede explicarse por la falta de homogeneidad entre los estados provocados por defectos superficiales debido a la presencia de un alto contenido de fase ZrO_2 sobre el hexatitanato de potasio. Es bastante interesante observar una alta contribución de defectos superficiales / vacancias de oxígeno (P6) en comparación con la transición principal $O_{2p} \rightarrow dZr^{4+}$ (P5). Estos resultados podrían estar asociados con la inserción de iones Zr en la estructura del túnel, generando así esta emisión característica relacionada con la creación de defectos como vacancias. Además, los defectos en el hexatitanato de potasio (pico 7) sufren un ligero incremento consistente con el aumento del porcentaje de ZrO_2 , a excepción de la muestra con 1 mol de óxido de circonio, donde es posible ver una emisión diferente posiblemente atribuida a trampas superficiales más profundas.

Tabla 6.4 Resumen PL información

Material		P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8
Transición		$O_{2p} \rightarrow Ti^{4+}$	Fonon	Ti^{3+}	Ti^{3+}	$O_{2p} \rightarrow Zr^{4+}$	Vo^b in ZrO_2	Vo^b in KTO	Vo^b in KTO
KTO	Nm	360.75	376.13	387.40	401.33	460.45	480.20	495.50	520.48
	%	17.31	28.25	3.45	34.96	1.10	7.59	4.92	2.41
ZrO_2 (0.05)	Nnm	362.72	379.11	388.85	404.74	469.06	482.57	495.41	520.89
	%	18.71	10.06	2.81	21.44	4.23	4.51	5.49	3.84
ZrO_2 (0.1)	Nm	361.14	376.733	390.05	407.50	460.66	475.35	491.99	520.64
	%	15.38	10.82	13.27	15.22	1.37	4.07	7.31	1.99
ZrO_2 (0.15)	Nm	361.89	379.79	397.63	409.86	458.10	474.20	492.65	520.40
	%	15.38	10.74	9.96	12.01	2.15	4.33	7.22	1.75
ZrO_2 (0.2)	Nm	363.25	379.83	392.20	404.69	458.51	471.61	491.30	520.63
	%	23.40	22.78	17.12	22.26	3.76	4.66	9.16	2.39
ZrO_2 (0.3)	Nm	360.95	378.73	399.76	409.12	456.37	469.24	491.80	520.74
	%	14.33	16.93	8.13	9.25	1.63	6.37	15.80	2.69
ZrO_2 (0.5)	nm	362.28	377.73	389.49	405.09	459.62	470.17	493.42	520.12
	%	24.62	18.24	13.55	21.08	2.63	14.16	15.07	3.42
ZrO_2 (1)	nm	362.05	377.75	389.64	405.97	458.30	485.09 ^c	506.12 ^d	521.76
	%	20.15	9.98	17.44	9.06	17.67	31.29	7.72	4.73

b: vacancias de oxígeno, c: Pico 6a, d: Pico 7

6.4. Producción Fotocatalítica de Hidrógeno

La **Figura 6.7** muestra la tasa de evolución de hidrógeno obtenida para todas las muestras bajo irradiación UV y una solución de metanol al 20% v/v. La actividad del $K_2Ti_6O_{13}$ puro mejoró debido a la introducción de iones Zr en la estructura cristalina. Esto pudo ser debido a que la diferencia de longitudes de enlace entre Ti-O y Zr-O promueve diferentes cargas distribuidas alrededor del dopante Zr, desencadenando un campo eléctrico interno dentro de la estructura de manera que se obtiene una valencia mixta de metal en los sitios octaédricos M^{3+} , (Ti^{+3}) M^{4+} (Ti^{+4}) , generando así vacantes de oxígeno en la red. Estas vacancias generadas actúan como trampas de electrones y reducen la recombinación de cargas.

Es importante notar que la solución sólida $K_2Ti_5ZrO_{13}$ obtuvo el mayor rendimiento; así mismo, esta muestra es la que presenta mayor cantidad de vacancias de oxígeno, las cuales actúan como aceptores de electrones. En contraparte, los huecos reaccionan con los iones de hidróxido sobre la superficie para producir $\bullet OH$, que puede oxidar el metanol. En resumen, los electrones se separan y transfieren de manera efectiva, lo que es beneficioso para mejorar el rendimiento fotocatalítico (**figura 6.8**) [164–167]

Por otro lado, las muestras que presentan un alto porcentaje de fase residual de rutilo mostraron menos producción. Este resultado está relacionado con la interacción de $K_2Ti_5ZrO_{13}$ y la fase secundaria de TiO_2 , que promueve un flujo de cargas entre ellos. Contrariamente a la estructura del túnel, el rutilo no tiene un eje largo donde las cargas migraran fácilmente a la superficie. Por lo tanto, la fase de TiO_2 podría actuar como un centro o recombinación, reduciendo así la fotoactividad (**Figura 6.9**).

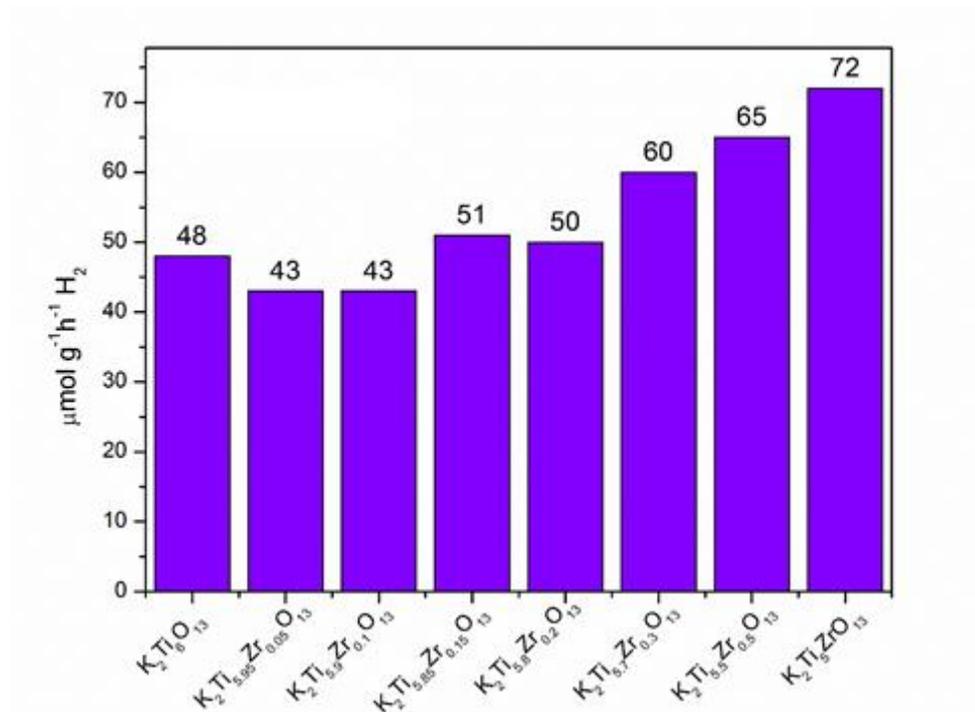


Figura 6.7 Producción de hidrógeno de las muestras de solución sólida $K_2Ti_{6-x}Zr_xO_{13}$.

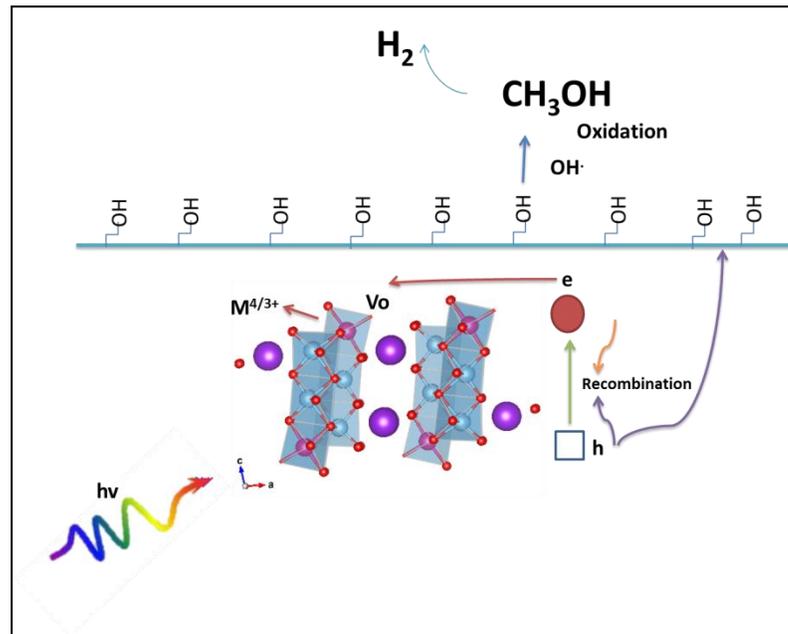


Figura 6.8 Mecanismo de producción de hidrógeno de muestras de solución sólida $K_2Ti_{6-x}Zr_xO_{13}$

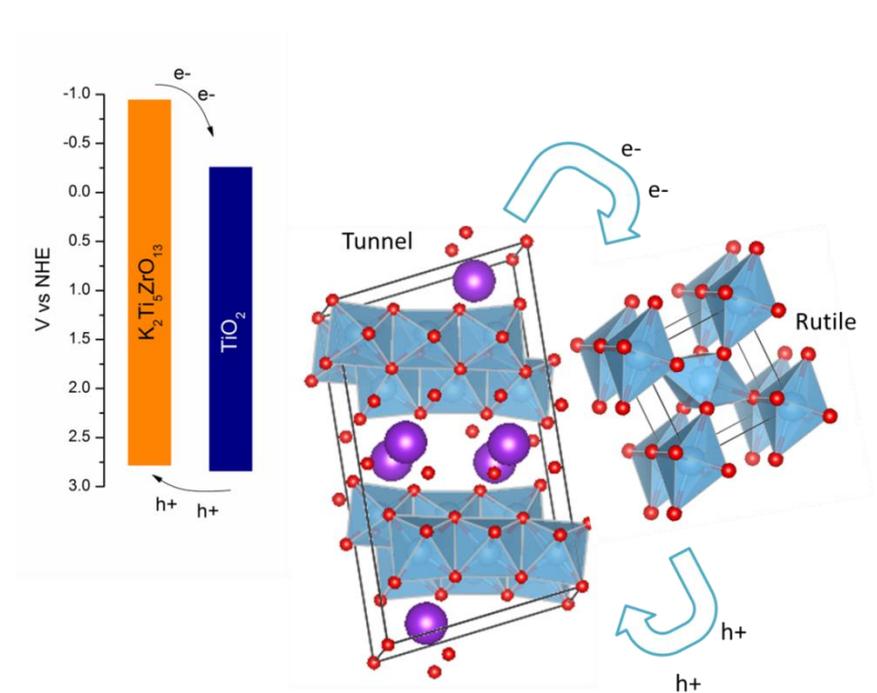


Figura 6.9 Heteroestructura $K_2Ti_{6-x}Zr_xO_{13}$ y TiO_2

7. Resultados: Crecimiento de películas $K_2Ti_6O_{13}$

En la presente sección se presentan los resultados de la síntesis de películas de $K_2Ti_6O_{13}$ utilizando la técnica de hidrotérmal. Se estudia su morfología a diferentes temperaturas de calcinación (600°C, 800°C). Así como su rendimiento en la reacción de fotoconversión de CO_2 ; encontrando una selectividad hacia la producción de formaldehído.

7.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La **Figura 7.1** muestra los patrones de difracción de las películas de KTO crecidas por medio de la técnica de hidrotérmal sobre láminas de Ti metálico sin calentar y tratadas térmicamente a 600 ° C y 800 ° C. Como se observa, las muestras preparadas y calcinadas a 600 ° C se observan reflexiones anchas correspondientes a los planos (200), (110), (-203) y (020) de la fase $K_2Ti_6O_{13}$ (JCPDS 00-013-0574) con estructura monoclinica. También se pueden ver algunos picos bastante definidos que coinciden bien con el patrón de Ti metálico (JCPDS 00-001-1197). Por otro lado, la muestra calcinada a 800 ° C mostró picos bastante intensos y definidos como resultado del crecimiento del grano debido a la alta temperatura empleada durante la calcinación. Además, en esta muestra también crece la fase de TiO_2 rutilo (JCPDS 00-002-0494 marcado con *) como resultado de la volatilización de Potasio.

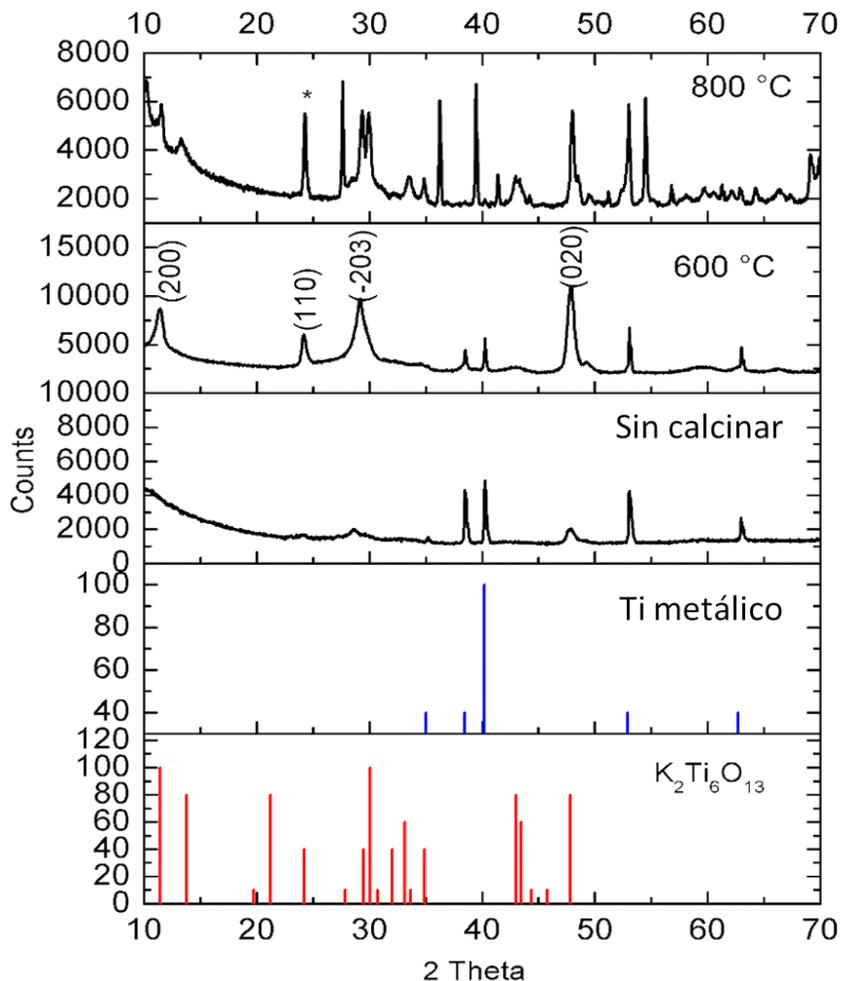


Figura 7.1 Patrones DRX de las películas de $K_2Ti_6O_{13}$ preparadas bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico. (*) Rutilo de TiO_2 (JCPDS 00-002-0494)

De los patrones DRX del KTO se puede notar una orientación preferencial en las muestras sin calcinar y calcinada a $600^\circ C$, por lo que se puede deducir que las partículas de titanato se encuentran formadas por cristales que principalmente tienen expuestos los planos observados en el patrón de difracción [168–170]. La **figura 7.2** muestra una representación del cristal generado por los planos identificados en los patrones de difracción obtenidos por el software VESTA. Este cristal tiene forma rectangular, con el plano (020) como cara frontal y el crecimiento de partículas se da sobre la dirección (-203). En varios estudios se han obtenido resultados similares, logrando el crecimiento de cristales con orientaciones preferenciales cuando sintetizaron nanoestructuras como nanocables [171], nanotubos [168] o nanocinturones [153].

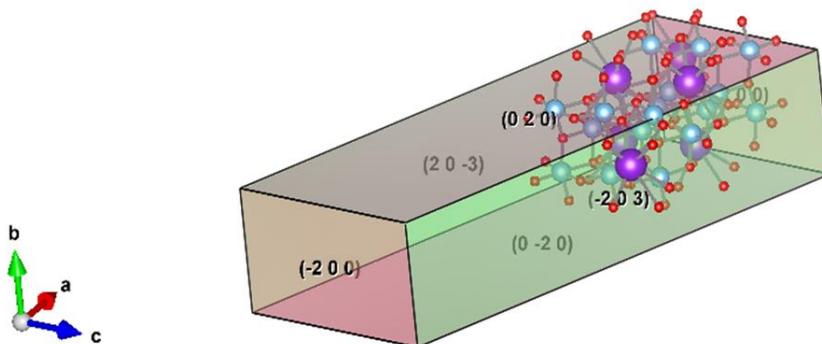


Figura 7.2 Representación esquemática de un cristal de $K_2Ti_6O_{13}$

La **figura 7.3** muestra una vista de cada plano identificado en el patrón de rayos X. A diferencia de los planos (020) y (200), los planos (-203) y (110) revelan un corte de cristal más irregular debido al ángulo de cada uno. Estas diferencias podrían indicar la posible presencia de defectos que generen mayores energías en los bordes y esquinas de la microestructura. Estos defectos pueden resultar atractivos y actuar como sitios de reducción. Las reacciones catalíticas comúnmente exhiben mejores rendimientos cuando el catalizador presenta una superficie expuesta con gran número de sitios activos.

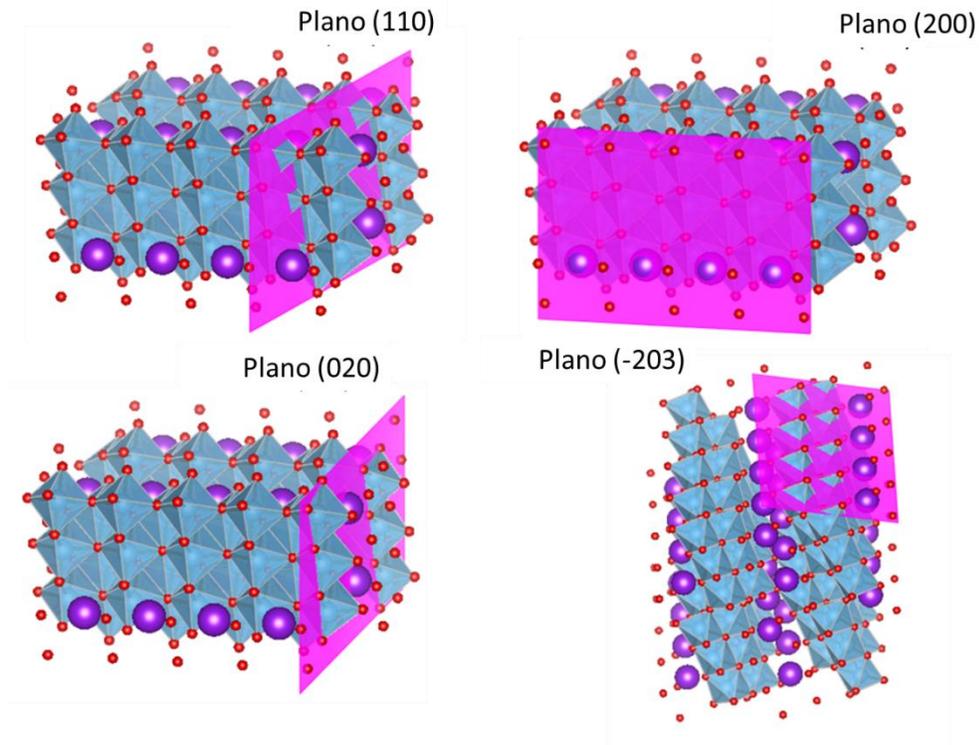


Figura 7.3 Vista de planos identificados en patrón KTO.

7.2. Microscopia Electrónica de Barrido

La **figura 7.4** muestra las micrografías de las películas obtenidas. Es posible observar que presentan una morfología 1D con forma de nanocables. Cabe señalar que las muestras tratadas a 600°C presentaron nanoestructuras más definidas con poco más de 100 nm de ancho y longitudes de varios μm . Por otro lado, las películas calcinadas a 800°C crecieron como nanoestructuras más anchas y más aglomeradas, como resultado del proceso de crecimiento del grano.

Es posible observar que los nanocables en la muestra sin calcinar son un poco más anchas que en la muestra calcinada a 600°C , y vuelven a ser más anchas una vez que la película se trata a 800°C . Estos resultados podrían atribuirse diferentes mecanismos de crecimientos de grano. En general, la maduración de Ostwald es bien aceptada como teoría del crecimiento del grano para materiales sintetizados desde soluciones. En esta teoría, los cristales grandes crecen a expensas de los más pequeños. Esta descripción confirma la morfología aglomerada de la muestra sin calcinar y la película calcinada a 800°C , razón por la que es posible observar

nanoestructuras más amplias. Sin embargo, en el caso de película calcinada a 600°C ; es posible sugerir un mecanismo diferente. Estas muestras presentan un orden mayor y nanoestructuras bien definidas, lo que indica un crecimiento de apego orientado. Eso quiere decir que los nanocristales se orientan en una dirección con base en la reducción superficial de energía dando lugar a una morfología 1D [172,173].

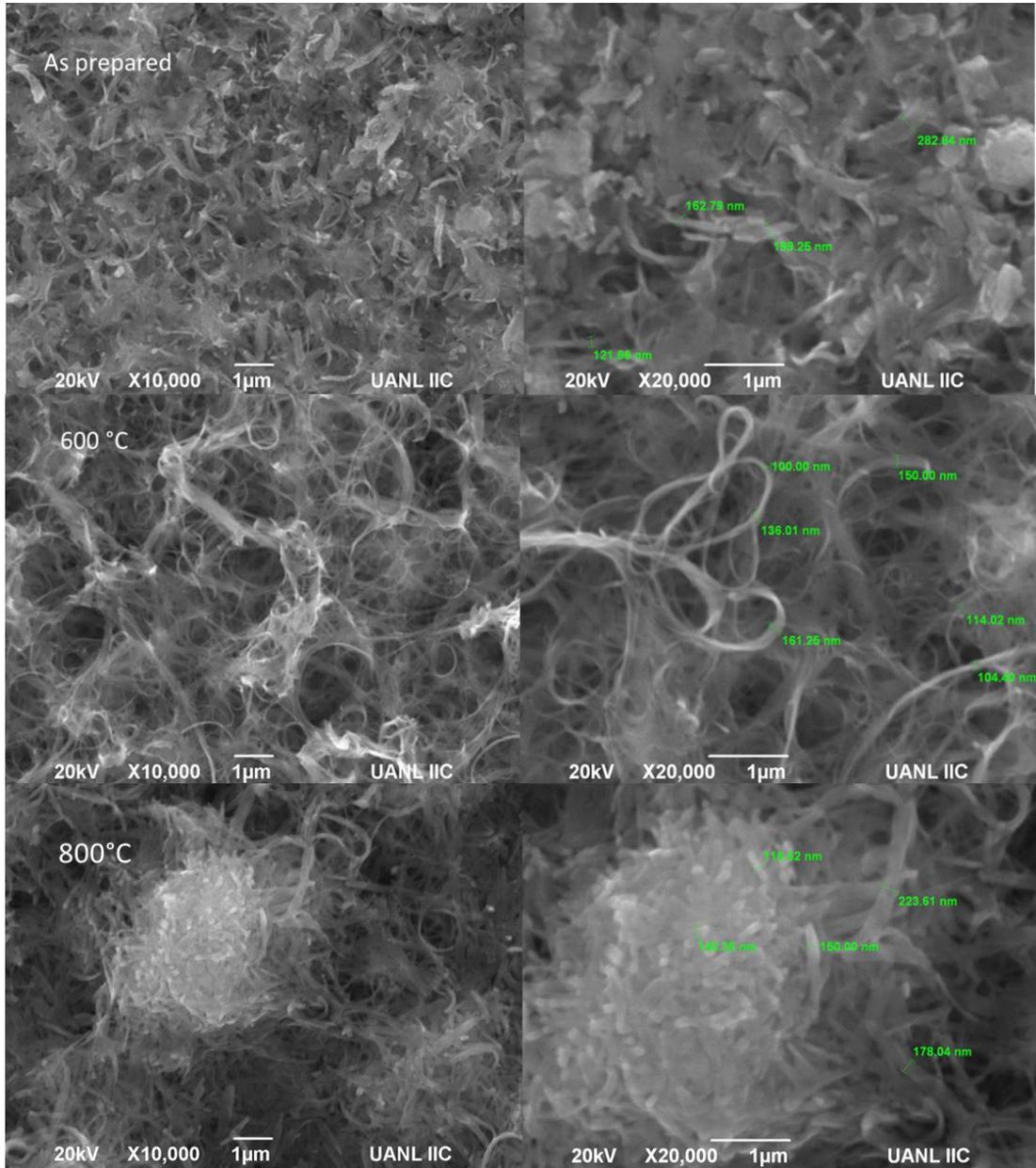


Figura 7.4 Imágenes de SEM de KTO Film.

La **Figura 7.5** muestra el análisis TEM de las películas KTO preparadas. Es posible observar que ambos nanocables (600 ° C y 800 ° C) poseen una forma rectangular, lo que confirma que el cristal de KTO previamente simulado en el software VESTA fue acertado. Además, el análisis HRTEM (Figura 7.6) mostró los planos característicos (200), (110) y (020) que se utilizaron en la simulación de los cristales. Es importante notar que una sección individual de los nanocables de la película calcinada a 800 ° C presenta el plano (020) como la cara frontal. Mientras tanto, la sección individual de nanocables de la película a 600 ° C presenta diversas caras, lo que podría indicar más defectos superficiales que podrían promover más sitios activos y de esta manera mejorar su fotoactividad.

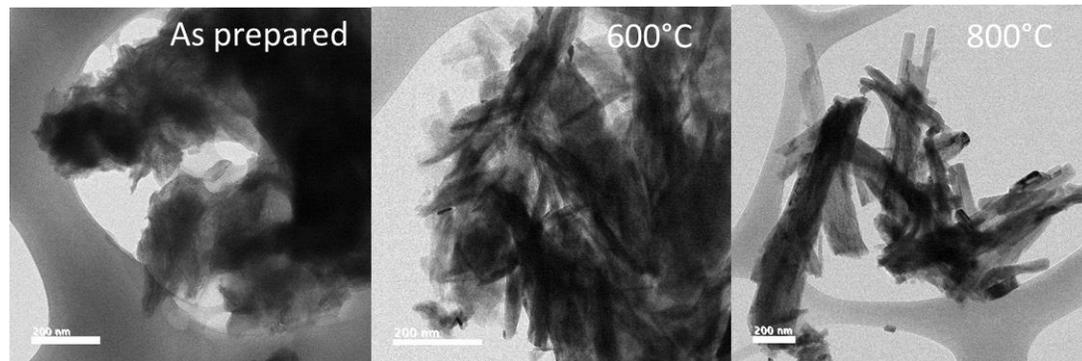


Figura 7.5 TEM images de KTO Film

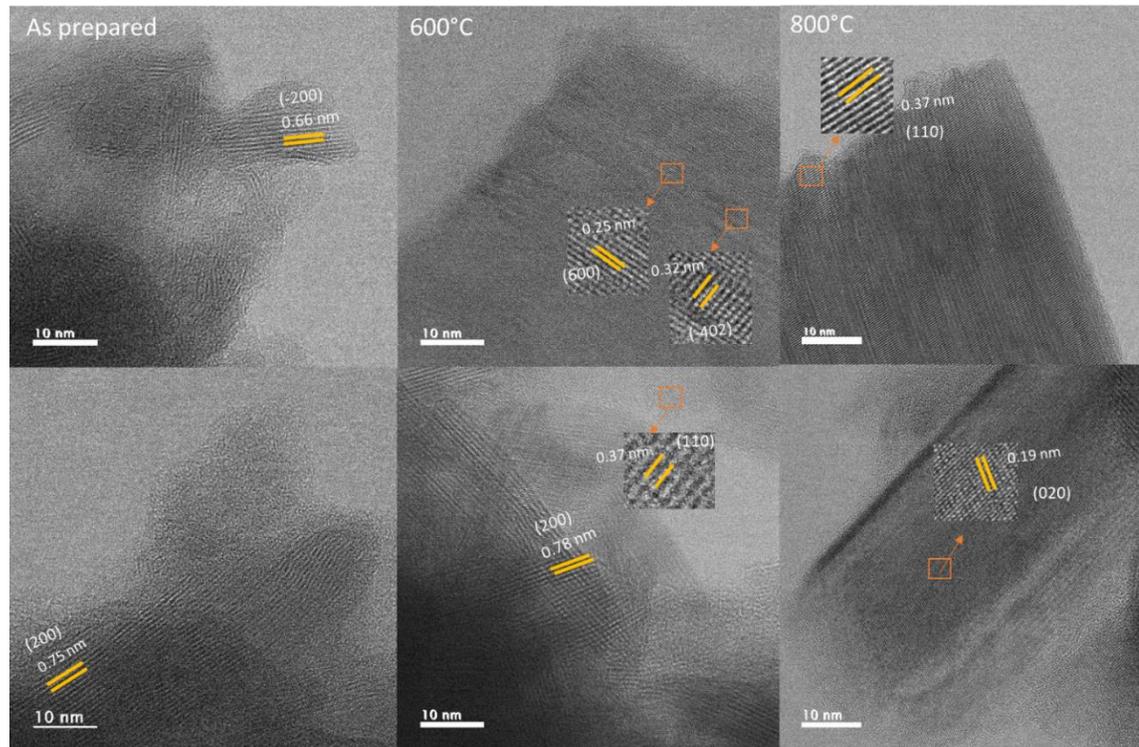


Figura 7.6 HRTEM de KTO Film

7.3. DR Uv-vis

La **figura 7.7a** muestra los espectros UV-vis de las películas estudiadas en este trabajo. Como se ve, todas las muestras presentaron su máxima fotoabsorción en la región UV, cercana a los 370 nm. La película calcinada a 600°C muestra un desplazamiento ligeramente hacia el azul, lo que indica una separación importante entre la banda de conducción y la banda de valencia, dando lugar a un mayor valor de band gap. Este resultado sugiere una banda de conducción más negativa que con la cual es posible facilitar las reacciones de interés (Producción de hidrógeno y reducción de CO_2). Por el contrario, la película tratada a 800 ° C presenta un desplazamiento al rojo, lo que indica una mayor absorción de la luz y a su vez una banda de conducción no posicionada adecuadamente para una eficiente fotoreducción de CO_2 .

Para comprender los procesos de separación de las cargas involucradas en la fotoactivación de las películas preparadas, se llevaron a cabo análisis de fotoluminiscencia utilizando una longitud de onda de excitación de 250 nm. En la

Figura 7.7b, es posible observar una emisión cercana a los 420 nm que se atribuye a excitones libres, como se observa frecuentemente en diferentes estructuras de TiO_2 [156]. La película-tratada a 800 °C muestra la mayor emisión asociada a su superior cristalinidad [174]. Es importante señalar que, aunque las películas sin calcinar y a 600 °C presentan una emisión cercana relacionada con una cristalinidad similar; ambas crecieron con diferente morfología, lo cual les confiere propiedades interesantes.

La **Figura 7.7c**, muestra el ajuste de las curvas de decaimiento de la vida útil de PL utilizando un modelo exponencial presentado en la ecuación:

$$I(t) = e^{-t/\tau} \quad (7.1)$$

Donde $I(0)$ es la intensidad de fluorescencia inicial, y τ es el tiempo característico (es decir, vida útil). Según los cálculos, la película sin calcinar exhibió una vida útil de 36.05 ms; mientras tanto, las vidas útiles calculadas para las películas tratadas a 600 y 800 °C son 39.91 y 32.32 ms respectivamente. A partir de estos datos, es posible notar que la muestra a 600°C presenta mayor tiempo de vida media, lo que implica mayor disponibilidad para que las cargas fotogeneradas interactúen con los medios de reacción debido a que permanecen mayor tiempo sobre la superficie.

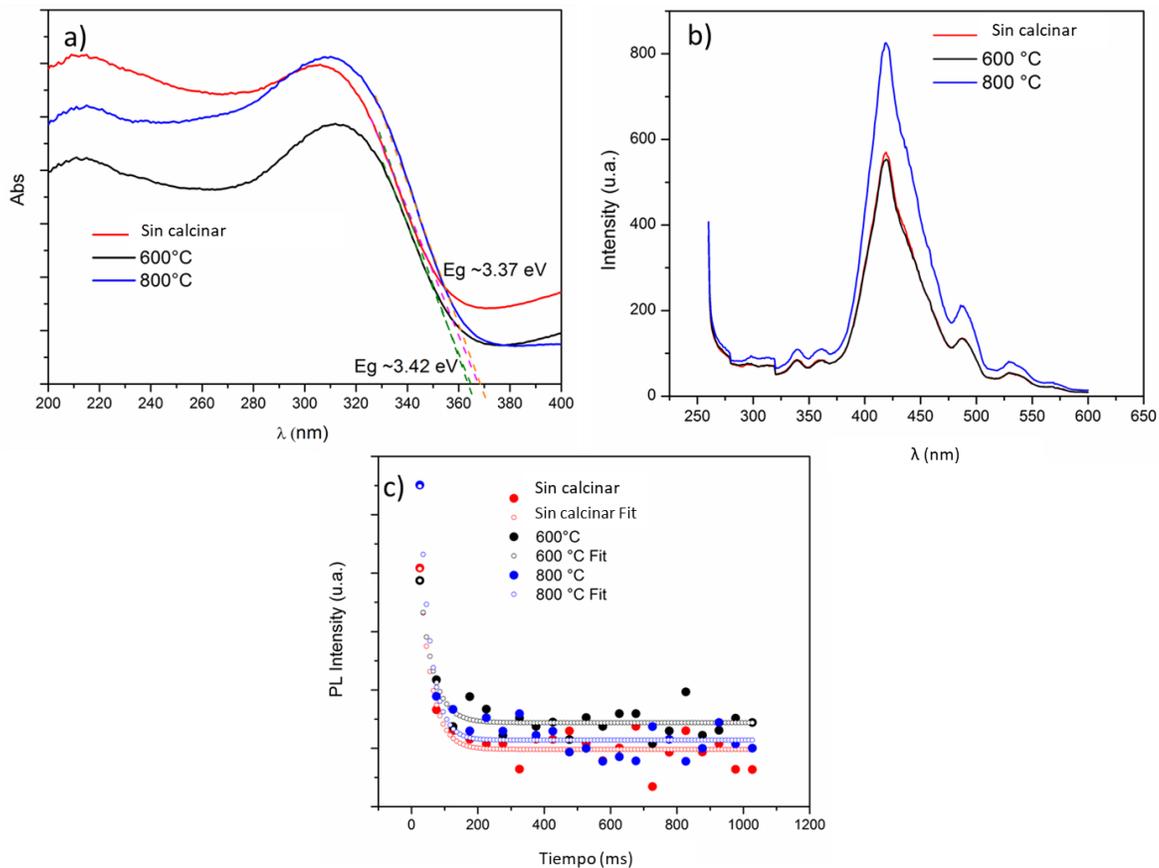
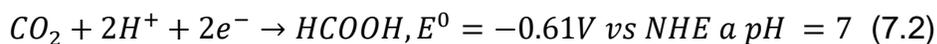


Figura 7.7 a)Uv-vis, b) PL a λ : 250 nm c)Tiempo de vida media de KTO Films.

7.4. Pruebas Fotocatalíticas

La **Figura 7.8** muestra los productos generados de la reacción de foto-reducción de CO_2 . Como se puede observar, las muestras favorecieron la producción de ácido fórmico. Estos resultados indican que el material KTO presenta selectividad para la obtención de este combustible, lo cual es indicativo de que este material tiene una banda de conducción muy próxima al potencial de reducción del CO_2 a éste producto. Además, la reacción representada por la ecuación 7.2 requiere de menos electrones para proceder, característica que también beneficia su producción.



Como se observa en la figura, la muestra calcinada a 600 °C presenta el mejor desempeño. Estos resultados se atribuyen a la morfología con la que creció, la cual es diferente de las demás muestras. Comúnmente, el tamaño de las partículas, las formas y la geometría influyen en el área de superficial de los semiconductores, el

transporte de electrones y el mecanismo de transferencia de masa [9], [148,175]. Los tamaños y la forma de los nanocables promueven que los electrones migren fácilmente a la superficie, y la geometría rectangular da como resultado diferentes defectos superficiales. Tales como escalones, dobleces y enlaces incompletos, que promueven altas energías sobre la superficie expuesta al medio, facilitando así la adsorción de CO_2 . Las cargas en los átomos necesitan vías para una migración eficiente a la superficie, y la organización de los nanocristales debido al crecimiento orientado, facilitan este proceso. Aunque la muestra calcinada a $800^\circ C$ muestra una cristalinidad superior, se pensaría que tiene un orden mayor; sin embargo, las nanoestructuras generadas presentan una aglomeración que podría ser un obstáculo para la migración de cargas, aumentando la recombinación. Además, esta fina película presenta la formación de la fase rutilo como impureza, el cual tiene una banda de conducción no adecuado para llevar a cabo la producción de combustibles solares. Así, los electrones del KTO pueden migrar hacia la banda de conducción de la fase rutilo, inhibiendo así la producción de combustibles [58].

Las pruebas fotocatalíticas muestran que a medida que nos acercamos a un diseño más nanoestructurado mejora la migración de las cargas; sin embargo, esta morfología debe definirse y ordenarse para crear caminos por donde las cargas fluyan hacia la superficie (**Figura 7.9**). Además, es importante destacar que el proceso de maduración del grano de Ostwald está presente en diferentes momentos de preparación de película fina. Primero en el crecimiento de granos a partir de la solución y luego en el crecimiento de las nanoestructuras a alta temperatura; lo que sugiere que los nanocables formados en la muestra tratada a $600^\circ C$ se aglomeraron para formar la morfología de la muestra tratada a $800^\circ C$.

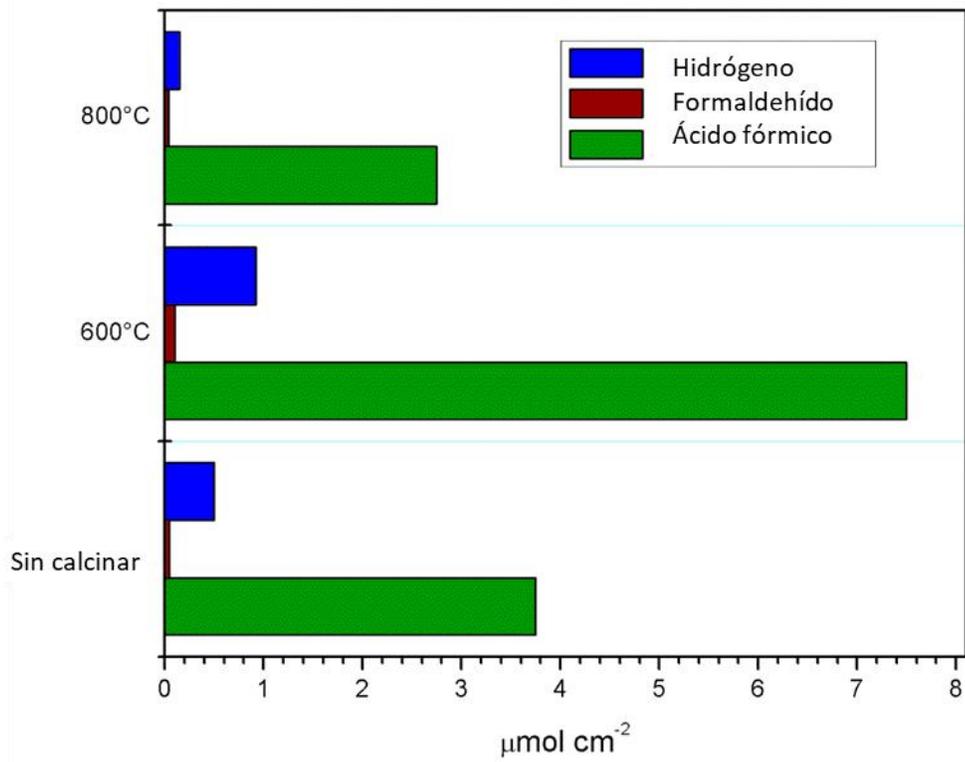


Figura 7.8 Productos de la fotoreducción de CO₂.

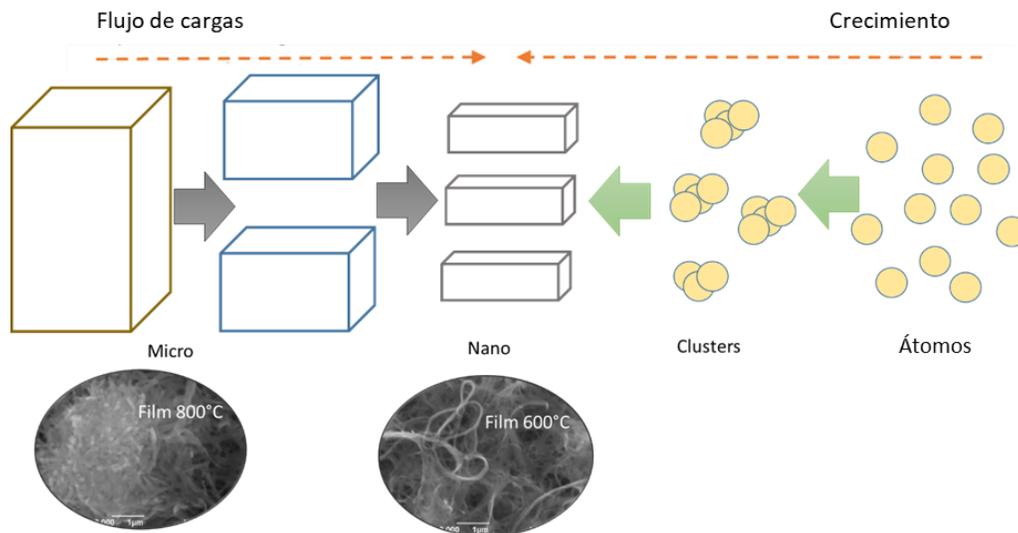


Figura 7.9 Mecanismo de crecimiento de nanoestructuras

8. Contribuciones

La **Tabla 8.1** presenta un resumen de la actividad fotocatalítica para la producción de combustibles de base solar sobre los materiales preparados en este trabajo, comparados con informes de la literatura de compuestos similares. Cabe señalar, que las pruebas reportadas por diversos autores generalmente son evaluadas utilizando agentes de sacrificio y metales nobles (Pt) como cocatalizadores para incrementar la eficiencia de las reacciones de interés. En contraparte, las heteroestructuras preparadas en este trabajo con nitruro de carbono y las perovskitas de la familia LaMO_3 (M: Co, Fe, Mn) fueron evaluadas en la evolución de H_2 sin agentes de sacrificio; además se utilizó un método de impregnación sencillo y de bajo impacto al ambiente para la mezcla de ambos materiales. La heteroestructura $\text{C}_3\text{N}_4/2\% \text{LaFeO}_3$ SG ($140 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) presentó un rendimiento comparable con lo reportado en literatura, haciéndola un material competitivo para la producción de hidrógeno. A pesar de que las muestras $\text{C}_3\text{N}_4/2\% \text{LaMnO}_3$ SG y $\text{C}_3\text{N}_4/2\% \text{LaCoO}_3$ SG presentan una producción más baja, estas perovskitas funcionan como sensibilizadores de luz visible que pueden usarse en sistemas de degradación de colorantes. Estas heteroestructuras son el resultado de la mezcla física de dos materiales, que estando en íntimo contacto mejoran sus propiedades. Por otro lado, en la solución sólida $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ el circonio entra dentro de la estructura de hexatitanato de potasio, desplazando un mol de titanio. Este cambio generó distorsiones dentro del cristal que promueven defectos, tales como vacancias de oxígeno. Estas vacancias actúan como trampas de electrones permitiendo una mejor separación de cargas; de esta manera la solución sólida produjo 1.5 veces más hidrógeno que el compuesto puro. Sin embargo, estos resultados comparados con literatura representan bajas producciones atribuido a la baja área superficial debido al método de síntesis. Sin embargo, es importante resaltar que el uso de esta estrategia, brinda conocimiento preciso sobre los mecanismos involucrados en el flujo y transporte de cargas.

Por otro lado, en el caso de los productos de fotorreducción de CO₂, los polvos de Na₂Ti₆O₁₃/CuO/Cu₂O preparados en este trabajo mostraron mayores tasas de producción de formaldehído (25 μmolg⁻¹h⁻¹) en comparación con el TiO₂ que ha sido ampliamente estudiado. Estos resultados destacan el uso de óxidos de cobre como una alternativa prometedora para mejorar la producción fotocatalítica de combustibles basados en energía solar. El CuO es un compuesto de bajo costo y abundante en el planeta. Finalmente, el desempeño de las películas de K₂Ti₆O₁₃ hasta ahora estudiadas para fotoreducción de CO₂, presenta un desempeño comparable a películas de TiO₂. Sin embargo, se debe resaltar que las películas de TiO₂ fueron evaluadas en un reactor electroquímico tipo H, que incluye la aplicación de un potencial de trabajo. Por lo que, las películas preparadas en este trabajo presentan una ventaja sobre éstas, ya que no utilizan energía externa más que la luz UV. En consecuencia, estos resultados abren caminos para seguir escalando la aplicación de este tipo de materiales a diferentes sistemas de fotocatalisis heterogénea.

Tabla 8.1 Resumen de actividades relacionadas con materiales relacionados para la evolución del hidrógeno y fotoreducción de CO₂.

	Fotocatalizador	Fuente	Condiciones experimentales	(μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Ref.
Producción de Hidrógeno	NiS/C ₃ N ₄		0.05 g dispersado en TEOA (10 vol.%)	84	[176]
	Cu/g-C ₃ N ₄		0.05 g dispersado en metanol (25 vol.%)	20	[177]
	MoS ₂ /g-C ₃ N ₄		0.01 g dispersado en TEOA (10 vol.%)	252	[178]
	rGO/WO ₃ /g-C ₃ N ₄	Luz solar simulada	0.02 g dispersado en agua. Se depositaron nanopartículas de Pt.	142	[179]
	C ₃ N ₄ /LaFeO ₃		0.1 g dispersado en TEOA (10%). Se depositaron nanopartículas de Pt.	158	[31]
	C ₃ N ₄ /2%LaMnO ₃ SG		0.1 g dispersado en agua pura.	40	Trabajo actual
	C ₃ N ₄ /2%LaCoO ₃ SG			30	
	C ₃ N ₄ /2%LaFeO ₃ SG			140	
	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	Uv lamp 254 W	Catalizador 0.1g, solución de etanol al 50% v/v	3355	[58]
	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	Uv lamp		48	Trabajo actual
K ₂ ZrTi ₅ O ₁₃	254 W		72		

		Catalizador 0.1g, solución de metanol al 20% v/v			
Fotoreducción de CO₂	K₂Ti₆O₁₃	Uv lamp 254 W	Catalizador 0.1g, agua DI 200 mL, 2 Psi CO ₂	HCHO (8.3)	[180]
	Pt-K ₂ Ti ₆ O ₁₃ coupled Cu/ZnO	150 W Hg-lamp	Catalizador 0.15g Pt- K ₂ Ti ₆ O ₁₃ and 0.15 Cu/ZnO, 77 kPa CO ₂ , agua 4 mL,	H ₂ (17) CH ₄ (0.27) HCHO (0.56) HCOOH (3)	[59]
	Cu doped-TiO ₂ monoliths	200 W Hg-lamp	Monolitos cubiertos de Cu-TiO ₂ , CO ₂ Ultrapuro saturado con vapor de agua fue introducido (4 mL min ⁻¹)	H ₂ (12.55) CH ₃ OH (3.92)	[181]
	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ /2% RuO ₂ -Zr	400W Hg-lamp	Catalizador 1g, agua 300 mL	H ₂ (265)	[182]
	Na₂Ti₆O₁₃			H₂ (9),HCHO (< 1), CH₃OH (<1)	
	Na₂Ti₆O₁₃/0.1% w CuO/Cu₂O	Uv lamp 254 W	Catalizador 0.1g, agua DI 200 mL	H₂ (33.3),HCHO (< 1),CH₃OH (< 1)	Trabajo actual
	Na₂Ti₆O₁₃/5% w CuO/Cu₂O			H₂ (10),HCHO (25),CH₃OH (4.6)	
	TiO ₂	300W Xe lamp	Se llevó acabo en un reactor tipo H, con 50 ml de agua y se burbujeo CO ₂	2 μmol cm ⁻² h ⁻¹ HCOOH	[183]
	CuO/Cu ₂ O	Luz solar simulada	Fotoelectrodos sumergidos en 0.1 M KHCO ₃	0.231 μmol cm ⁻² h ⁻¹ HCOOH	[184]
K₂Ti₆O₁₃ films	Uv lamp 254 W	2 films, agua DI 80 mL	2.33 μmol cm⁻² h⁻¹ HCOOH	Trabajo actual	

9. Conclusiones

9.1. Conclusiones generales

- En este trabajo se estudiaron diversos métodos para la preparación de fotocatalizadores en polvo (estado sólido y sol-gel) con estructura de túnel rectangular ($A_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (A: Na, K)) y de la familia de Perovskitas LaMO_3 (M: Co, Fe, Mn).
- Se utilizaron diferentes estrategias con el objetivo de incrementar la actividad fotocatalítica de los materiales, tales como: i) la modificación superficial con la incorporación de partículas de óxidos metálicos abundantes como cocatalizadores, ii) así como el estudio de un cocatalizador no-metálico (C_3N_4)
- Se logró incrementar la actividad fotocatalítica de los semiconductores estudiados utilizando una técnica sencilla de impregnación. En el caso de la familia de perovskitas, éstas se usaron como cocatalizadores para modificar la superficie de nitruro de carbono; y en caso de la familia con estructura tipo túnel se depositó $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ sobre los bordes de las partículas rectangulares de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.
- Las heteroestructuras tipo II donde sus bandas se alinean de forma escalonada presentaron mejor desempeño. Por ejemplo, la muestra $\text{C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ en el caso de la familia de perovskitas y $\text{CuO/Cu}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ en el caso de la familia con estructura tipo túnel.
- Se lograron determinar las propiedades involucradas en los mecanismos de reacción en el proceso fotocatalítico de los materiales estudiados. Por ejemplo, se observó que tanto la estructura cristalina como las características superficiales poseen un impacto importante en el desarrollo de las reacciones de interés, de manera que el diseño de un fotocatalizador debe incluir una estructura que facilite el flujo de cargas, así como un área expuesta con especies activas que promuevan las reacciones de interés.

9.2. Conclusiones específicas

- Se determinó que el área superficial juega un papel importante en la actividad fotocatalítica en la familia de las Perovskitas LaMO_3 (M: Co, Fe, Mn), el donde el material LaMnO_3 preparado por sol-gel con una mayor área superficial presentó la más alta producción de hidrógeno.
- En la familia de las Perovskitas se observó una desactivación como resultado del bloqueo de los sitios activos por especies oxigenadas que se encuentran en el medio. Esta familia tiene la característica de mostrar afinidad de adsorber moléculas de CO_2 , las cuales durante la reacción fotocatalítica son convertidas en carbonatos que se adsorben químicamente sobre la superficie del material y compiten por los sitios activos en las reacciones de interés.
- Los diferentes acoplamientos de los compositos $\text{C}_3\text{N}_4/\text{LaMO}_3$ M: Fe, Co, Mn dieron como resultado diferentes comportamientos de absorción óptica. Los compositos con las Perovskitas de cobalto y manganeso presentan un desplazamiento hacia el rojo, mientras que el composito con hierro presenta un desplazamiento hacia el azul, como resultado de la naturaleza de los materiales. El cobalto y manganeso presentan su band gap en el rango del rojo, mientras que el hierro presenta un band gap de mayor energía.
- La heteroestructura que exhibió la actividad fotocatalítica más alta para la evolución de hidrógeno corresponde a $\text{C}_3\text{N}_4/ 2\% \text{LaFeO}_3$. Esta actividad se logró debido a la construcción de una heteroestructura tipo II con el co-catalizador no-metálico C_3N_4 .
- Los compositos preparadas con nitruro de carbono y las perovskitas de cobalto y manganeso exhiben una heteroestructura tipo I donde es posible el acumulamiento de cargas, por lo que la recombinación se hace más fácil y su rendimiento es menor.
- Se estudió el mecanismo de transporte de cargas en la heteroestructura ternaria $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, encontrando la formación de un esquema Z cuando el porcentaje CuO añadido es menor, y una heteroestructura tipo II cuando el contenido de CuO es mayor de acuerdo al diagrama de bandas teórico de los compuestos.

- La heteroestructura ternaria CuO/Cu₂O/Na₂Ti₆O₁₃ presentó una producción de formaldehído prometedora, incluso mayor comparada con materiales similares de literatura. Este resultado es asociado a la presencia de CuO, el cual muestra una afinidad por la adsorción de la molécula de CO₂.
- Se estudió la estrategia de dopado con Zr para generar distorsión en la estructura K₂Ti₆O₁₃, y mejorar sus propiedades fotocatalíticas.
- Fue posible mejorar la producción de hidrógeno hasta 1,5 veces en comparación con K₂Ti₆O₁₃ como resultado de un aumento significativo de vacancias de oxígeno debido a las distorsiones generadas por la inserción de circonio en la estructura del hexatitanato de potasio. Estos defectos actúan como trampas de electrones reduciendo la recombinación de las cargas.
- Se logró crecer nanocables de K₂Ti₆O₁₃ sobre láminas de Ti metálico utilizando la técnica de hidrotermal en medio básico.

La película calcinada a 600 ° C presentó el mejor desempeño (8 μmol cm⁻² HCOOH, 0,5 μmol cm⁻² HCHO, 1,5 μmol cm⁻² H₂). Este resultado es atribuido a su característica morfología de nanocables bien definidos, que promueven un mejor transporte de cargas sobre la superficie de titanato

10. Producción científica

Artículos publicados

1.- *“Facile synthesis of g-C₃N₄/LaMO₃ (M: Co , Mn , Fe) composites for enhanced visible-light-driven photocatalytic water splitting”*, L.I. Ibarra-rodriguez, A.M. Huerta-flores, L.M. Torres-martínez, U. Autónoma, D.N. León, F.D.I. Civil, D. De Ecomateriales, A. Universidad, S.N.C. Universitaria, S.N. De, Materials Science in Semiconductor Processing, 103 (2019).

2.- *“Photocatalytic evolution of H₂ over visible-light active LaMO₃ (M: Co, Mn, Fe) perovskite materials: Roles of oxygenated species in catalytic performance”*, L.I. Ibarra-Rodriguez, A.M. Huerta-Flores, J.M. Mora-Hernandez, L.M. Torres-Martínez, , J. Phys. Chem. Solids. 136 (2020) 109189.
doi:10.1016/j.jpcs.2019.109189.

3.- *“Development of Na₂Ti₆O₁₃/CuO/Cu₂O heterostructures for solar photocatalytic production of low-carbon fuels”*, L.I. Ibarra-Rodriguez, A.M. Huerta-Flores, L.M. Torres-Martínez, Research Bulletin. (2020) 109189.
doi:10.1016/j.jpcs.2019.109189.

Artículos en revisión:

Study of the K₂Ti_{6-x}Zr_xO₁₃ (x = 0 - 1) solid solution for enhancing the photocatalytic hydrogen production: oxygen vacancies playing an important role in the catalytic performance

Photocatalytic reduction of CO₂ over K₂Ti₆O₁₃ Thin Films

11. Referencias

1. E. Tzimas, C. Filiou, S. D. Peteves, and J. Veyret, *Hydrogen Storage : State-of-the-Art and Future Perspective* (2003).
2. E. Rivard, M. Trudeau, and K. Zaghbi, *Materials* (Basel). **12**, (2019).
3. H. P. Castillo, D. A. Mendoza, and M. P. Caballero, *Ing. Investig. y Tecnol.* **XIII**, 293 (2012).
4. T. Norgate, S. Jahanshahi, and W. Rankin, *Proc. Tenth Int. Ferroalloys Congr.* **1**, 4 (2004).
5. S. Y. Tee, K. Y. Win, W. S. Teo, L. D. Koh, S. Liu, C. P. Teng, and M. Y. Han, *Adv. Sci.* **4**, (2017).
6. S. E. Hosseini and M. A. Wahid, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **57**, 850 (2016).
7. J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, *Catal. Today* **139**, 244 (2009).
8. R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **11**, 179 (2010).
9. S. Zeng, P. Kar, U. K. Thakur, and K. Shankar, *Nanotechnology* **29**, (2018).
10. U. Ulmer, T. Dingle, P. N. Duchesne, R. H. Morris, A. Tavasoli, T. Wood, and G. A. Ozin, *Nat. Commun.* **10**, 1 (2019).
11. E. Barton Cole, P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev, and A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11539 (2010).
12. P. Kanhere and Z. Chen, *Molecules* **19**, 19995 (2014).
13. X. Li, J. Yu, and M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 2603 (2016).
14. Y. Y. D. Xudong Wang, Zhaodong Li, Jian Shi, *Chem. Rev.* **114**, 9346 (2014).
15. N. L. Lakshmana Reddy, D. P. Praveen Kumar, and M. V. Shankar, *J. Chem. Sci.* **128**, 649 (2016).
16. W. Zhou, H. Liu, R. I. Boughton, G. Du, J. Lin, J. Wang, and D. Liu, *J. Mater. Chem.* **20**, 5993 (2010).
17. A. J. Bard, *J. Photochem.* **10**, 59 (1979).

18. A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
19. B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, and C. P. Kubiak, *Annu. Rev. Phys. Chem* **63**, 541 (2012).
20. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **114**, 9919 (2014).
21. C. Song, *Catal. Today* **115**, 2 (2006).
22. W. H. Koppenol, *FEBS Lett.* **264**, 165 (1990).
23. B. A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, and R. I. Masel, *Science* (80-.). **334**, 643 (2011).
24. W. Li, *Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Small* (2010).
25. K. Hara, A. Kudo, and T. Sakata, *J. Electroanal. Chem.* **391**, 141 (1995).
26. G. T. Pan, S. Chong, K. L. Pan, M. B. Chang, T. C. K. Yang, and P. Shukla, *Clean Technol. Environ. Policy* **19**, 1557 (2017).
27. J. Guo, Y. zhi Dai, X. juan Chen, L. lu Zhou, and T. hua Liu, *J. Alloys Compd.* **696**, 226 (2017).
28. J. Yang, R. Hu, W. Meng, and Y. Du, *Chem. Commun.* **52**, 2620 (2016).
29. S. Farhadi, M. M. Amini, and F. Mahmoudi, *RSC Adv.* **6**, 102984 (2016).
30. F. Parrino, E. García-López, G. Marci, L. Palmisano, V. Felice, I. N. Sora, and L. Armelao, *J. Alloys Compd.* **682**, 686 (2016).
31. K. Xu and J. Feng, *RSC Adv.* **7**, 45369 (2017).
32. J. Hu, J. Men, Y. Liu, H. Huang, and T. Jiao, *RSC Adv.* **5**, 54028 (2015).
33. M. Shaterian, M. Enhessari, D. Rabbani, M. Asghari, and M. Salavati-Niasari, *Appl. Surf. Sci.* **318**, 213 (2014).
34. D. Meziani, A. Reziga, G. Rekhila, B. Bellal, and M. Trari, *Energy Convers. Manag.* **82**, 244 (2014).
35. K. Xu, H. Xu, G. Feng, and J. Feng, *New J. Chem.* **41**, 14602 (2017).
36. T. Kida, G. Guan, Y. Minami, T. Ma, and A. Yoshida, *J. Mater. Chem.* **13**,

1186 (2003).

37. A. M. Huerta-Flores, L. M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, and O. Ceballos-Sanchez, *Fuel* **181**, 670 (2016).

38. I. S. Cho, S. T. Bae, D. H. Kim, and K. S. Hong, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 12954 (2010).

39. M. Ge, Q. Li, C. Cao, J. Huang, S. Li, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S. S. Al-Deyab, and Y. Lai, *Adv. Sci.* **4**, 1 (2017).

40. Y. Yamashita, M. Tada, M. Kakihana, M. Osada, and K. Yoshida, *J. Mater. Chem.* **12**, 1782 (2002).

41. O. Vázquez-Cuchillo, R. Gómez, A. Cruz-López, L. M. Torres-Martínez, and R. Zanella, *J. Pf Photochem. Photobiol. A Chem.* **266**, 6 (2013).

42. A. M. Huerta-Flores, L. F. Garay-Rodríguez, E. Moctezuma, and L. M. Torres-Martínez, *Hydrog. Energy* **3**, 2148 (2018).

43. L. I. Ibarra-rodríguez, A. M. Huerta-flores, and L. M. Torres-martínez, *Mater. Res. Bull.* 110679 (2019).

44. E. M. Ali M. Huerta-Flores, Leticia M. Torres-Martínez, *Hydrog. Energy* **42**, 14547 (2017).

45. A. M. Huerta-flores, L. F. Garay-rodri, E. Moctezuma, and L. M. Torres-marti, **3**, (2017).

46. Z. Jian, S. Huang, and Y. Zhang, *Int. J. Photoenergy* **2013**, 1 (2013).

47. J. Yang, B. Liu, and X. Zhao, *Chinese J. Catal.* **38**, 2048 (2017).

48. Y. Inoue, T. Kubokawa, and K. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1298 (1990).

49. D. Liu, Y. Fernández, O. Ola, S. Mackintosh, M. Maroto-Valer, C. M. A. Parlett, A. F. Lee, and J. C. S. Wu, *Catal. Commun.* **25**, 78 (2012).

50. S. Xu, A. J. Du, J. Liu, J. Ng, and D. D. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 6560 (2011).

51. H. Kato and A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4285 (2001).

52. A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253 (2009).
53. S. C. Tjong and Y. Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.* **70**, 431 (1998).
54. Y. Zhang, W. Fu, H. Yang, M. Li, Y. Li, W. Zhao, P. Sun, M. Yuan, D. Ma, B. Liu, and G. Zou, *Sensors Actuators B Chem.* **135**, 317 (2008).
55. Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, *J. Adv. Nanomater.* **1**, 39 (2016).
56. M. Wu, M. Luo, M. Guo, and L. Jia, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 11558 (2017).
57. S. Acharya, S. Mansingh, and K. M. Parida, *Inorg. Chem. Front.* **4**, 1022 (2017).
58. L. F. Garay-Rodríguez, L. M. Torres-Martínez, and E. Moctezuma, *J. Energy Chem.* (2019).
59. G. Guan, T. Kida, T. Harada, M. Isayama, and A. Yoshida, *Appl. Catal. A Gen.* **249**, 11 (2003).
60. M. Yada, Y. Inoue, I. Noda, T. Morita, T. Torikai, T. Watari, and T. Hotokebuchi, *J. Nanomater.* **2013**, (2013).
61. K. Teshima, S. Lee, S. Murakoshi, S. Suzuki, M. Kiyohara, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, and S. Oishi, *Cryst. Growth Des.* **10**, 2533 (2010).
62. A. Rambabu, B. Senthilkumar, K. Sada, S. B. Krupanidhi, and P. Barpanda, *J. Colloid Interface Sci.* **514**, 117 (2018).
63. R. Marschall, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2421 (2014).
64. S. Hotchandani and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **96**, 6834 (1992).
65. J. Resasco, H. Zhang, N. Kornienko, N. Becknell, H. Lee, J. Guo, A. L. Briseno, and P. Yang, *ACS Cent. Sci.* **2**, 80 (2016).
66. R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 3581 (2013).
67. L. Huang, H. Xu, Y. Li, H. Li, X. Cheng, J. Xia, Y. Xu, and G. Cai, *Dalt. Trans.* **42**, 8606 (2013).
68. D. Jiang, J. Zhu, M. Chen, and J. Xie, *J. Colloid Interface Sci.* (2013).

69. A. Tayyebi, B. Lee, and L. B-kyu, *Catal. Today* (2018).
70. A. C. Gigante, M. A. Gotardo, J. O. Tognolli, L. Pezza, and H. R. Pezza, *Microchem. J.* **77**, 47 (2004).
71. D. X.-Z. Zhan Yan-yan, Zhang Yan, Li Quan-Min, *J. Ofthe Chinese Chem. Soc.* **57**, 230 (2010).
72. Q. Huang, A. Santoro, J. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **55**, 14987 (1997).
73. J. Hu, Y. Liu, J. Men, L. Zhang, and H. Huang, *Solid State Sci.* **61**, 239 (2016).
74. E. Ghiasi, A. Malekzadeh, and M. Ghiasi, *J. Rare Earths* **31**, 997 (2013).
75. H. Shen, Y. Lu, Y. Wang, Z. Pan, G. Cao, X. Yan, and G. Fang, *J. Adv. Ceram.* **5**, 298 (2016).
76. A. Kudo and H. Kato, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 373 (2000).
77. C. P. Siby, S. Rajesh Kumar, P. Mukundan, and and K. G. K. Warriar*, *Chem. Mater.* **14**, 2876 (2002).
78. S. Z. Yangyang Zhang , Jing Zhang , Qian Xu , Song Yan and C. L. Genxiang Luo, *Mater. Res. Bull.* **53**, 107 (2014).
79. I. Dubois, S. Holgersson, S. Allard, and M. E. Malmstrom, *Water-Rock Interact.* 717 (2010).
80. Y. Zhou, L. Zhang, and S. Tao, *RSC Adv.* **8**, 3433 (2018).
81. and A. F. T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, *Phys. Rev. B* **51**, 13942 (1995).
82. S. Fu, H. Niu, Z. Tao, J. Song, C. Mao, S. Zhang, C. Chen, and D. Wang, *J. Alloys Compd.* **576**, 5 (2013).
83. Y. Ortega López, H. Medina Vázquez, J. Salinas Gutiérrez, V. Guzmán Velderrain, A. López Ortiz, and V. Collins Martínez, *J. Nanomater.* **2015**, 1 (2015).
84. S. Gong and B. G. Liu, *Phys. Lett. A* **375**, 1477 (2011).
85. L. V. Nomerovannaya, A. A. Makhnev, S. V. Streltsov, I. A. Nekrasov, M. A. Korotin, S. V. Shiryayev, G. L. Bychkov, S. N. Barilo, and V. I. Anisimov, *J. Phys.*

- Condens. Matter **16**, 5129 (2004).
86. M. D. Scafetta, A. M. Cordi, J. M. Rondinelli, and S. J. May, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 1 (2014).
87. U. Mountains, G. Rose, C. L. Alexevich, I. Wo, and M. Reo, in *Electron. Opt. Prop. d-Band Perovskites*, edited by S. E. Thomas Wolfram (Cambridge University Press, 2006), pp. 1–26.
88. L. Martín-Carrón and A. De Andrés, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 1 (2004).
89. D. A. Stevens and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **150**, 770 (2003).
90. Y. Wang, J. Cao, Y. Li, X. Xia, and X. Xu, in *2010 Int. Conf. Mech. Autom. Control Eng. MACE2010* (2010), pp. 3656–3659.
91. L. Shao, J. Shu, R. Ma, M. Shui, L. Hou, K. Wu, D. Wang, and Y. Ren, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 1170 (2013).
92. V. Celorrio, L. Calvillo, C. A. M. VandenBosch, G. Granozzi, A. Agüadero, A. E. Russell, and D. J. Fermín, *ChemElectroChem* **5**, 1 (2018).
93. J. K. Nørskov, T. Bligaard, B. Hvolbæk, F. Abild-Pedersen, I. Chorkendorff, and C. H. Christensen, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2163 (2008).
94. C. K. Costello, M. C. Kung, H. S. Oh, Y. Wang, and H. H. Kung, *Appl. Catal. A Gen.* **232**, 159 (2002).
95. J. Xing, H. B. Jiang, J. F. Chen, Y. H. Li, L. Wu, S. Yang, L. R. Zheng, H. F. Wang, P. Hu, H. J. Zhao, and H. G. Yang, *J. Mater. Chem. A* **1**, 15258 (2013).
96. T. Jia, W. Wang, F. Long, Z. Fu, H. Wang, and Q. Zhang, *J. Alloys Compd.* **484**, 410 (2009).
97. V. H. T. Thi and B. K. Lee, *Mater. Res. Bull.* **96**, 171 (2017).
98. C. V. Ramana, R. S. Vemuri, V. V. Kaichev, V. A. Kochubey, A. A. Saraev, and V. V. Atuchin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 4370 (2011).
99. X. Zhao, Q. Yang, and J. Cui, *J. Rare Earths* **26**, 511 (2008).
100. N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Eloy, and L. E. Cadús, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 1489 (2006).

101. X. H. Zhang, C. He, L. Wang, Z. Q. Li, and Q. Feng, *J. Therm. Anal. Calorim.* **119**, 1713 (2015).
102. H. Hu, J. Y. Xu, H. Yang, J. Liang, S. Yang, and H. Wu, *Mater. Res. Bull.* **46**, 1908 (2011).
103. C. Zhang, C. Wang, W. Hua, Y. Guo, G. Lu, S. Gil, and A. Giroir-Fendler, *Appl. Catal. B Environ.* **186**, 173 (2016).
104. J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.* **3**, 546 (2011).
105. S. C. Yan, Z. S. Li, and Z. G. Zou, *Langmuir* **25**, 10397 (2009).
106. Y. Tian, B. Chang, J. Fu, B. Zhou, J. Liu, F. Xi, and X. Dong, *J. Solid State Chem.* **212**, 1 (2014).
107. M. Fan, C. Song, T. Chen, X. Yan, D. Xu, W. Gu, W. Shi, and L. Xiao, *RSC Adv.* **6**, 34633 (2016).
108. T. Jafari, E. Moharreri, A. S. Amin, R. Miao, W. Song, and S. L. Suib, *Molecules* **21**, (2016).
109. (n.d.).
110. P. Wu, J. Wang, J. Zhao, L. Guo, and F. E. Osterloh, *J. Mater. Chem. A* **2**, 20338 (2014).
111. A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **50**, 1 (2001).
112. J. A. and Q. X. Yanwen Yuan, Lulu Zhang, Jun Xing, M. Iqbal Bakti Utama, Xin Lu, a Kezhao Du, Yongmei Li, Xiao Hu, Shijie Wang, Aziz Genç, Rafal Dunin-Borkowski, *Nano Energy* **7**, 12343 (2015).
113. A. Sharma, M. Varshney, K. H. Chae, and S. O. Won, *Curr. Appl. Phys.* **18**, 1458 (2018).
114. A. T. Martha, Satyabadi, Sriram Mansingh, K.M. Parida, *Mater. Chem.* **1**, 1641 (2017).
115. C. H. Wang, D. D. Qin, D. L. Shan, J. Gu, Y. Yan, J. Chen, Q. H. Wang, C. H. He, Y. Li, J. J. Quan, and X. Q. Lu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 4507 (2017).

116. Z. Y. C.W. Jianmin Luo, Guohui Dong, Yunqing Zhu, *Appl. Catal. B.* **214**, 46 (2017).
117. G. Liu, G. Zhao, W. Zhou, Y. Liu, H. Pang, H. Zhang, D. Hao, X. Meng, P. Li, T. Kako, and J. Ye, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 6822 (2016).
118. J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7787 (2014).
119. F. Ling, O. C. Anthony, Q. Xiong, M. Luo, X. Pan, L. Jia, J. Huang, D. Sun, and Q. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 6115 (2016).
120. S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z.-X. Guo, and J. Tang, *Energy Environ. Sci.* **8**, 731 (2015).
121. M. Jo, M. Sato, S. Miyamura, H. Sasakura, H. Kumano, and I. Suemune, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1 (2012).
122. D. B. F. Hatami, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, F. Heinrichsdorff, R. Heitz, J. Bohrer, *Phys. Rev. B* **57**, 4635 (1998).
123. K. Suzuki, R. A. Hogg, and Y. Arakawa, *J. Appl. Phys.* **85**, 8349 (1999).
124. S. Sehati and M. H. Entezari, *Ultrason. Sonochem.* **32**, 348 (2016).
125. S. P. M. Vithal, S. Rama Krishna, G. Ravi, Suresh Palla, Radha Velchuri, *Ceram. Int.* **39**, 8429 (2013).
126. D. Arney, L. Fuoco, J. Boltersdorf, and P. A. Maggard, *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 1158 (2012).
127. S. Poulston, P. M. Parlett, P. Stone, and M. Bowker, *Surf. Interface Anal.* **24**, 811 (1996).
128. F. A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. E. Unalan, and R. Turan, *Mater. Chem. Phys.* **147**, 987 (2014).
129. L. Liu, W. Yang, Q. Li, S. Gao, and J. K. Shang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 5629 (2014).
130. Z. Jin, C. Liu, K. Qi, and X. Cui, *Sci. Rep.* **7**, 1 (2017).
131. A. A. Ogwu and T. H. Darma, *J. Appl. Phys.* **113**, 183522 (2013).

132. C. Zhu, A. Osherov, and M. J. Panzer, *Electrochim. Acta* **111**, 771 (2013).
133. W. T. Hong, M. Risch, K. A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, and Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **8**, 1404 (2015).
134. D. C. Manfroí, A. Dos Anjos, A. A. Cavaleiro, L. A. Perazolli, J. A. Varela, and M. A. Zaghete, *Ceram. Int.* **40**, 14483 (2014).
135. X. Zhou, D. Zhong, H. Luo, J. Pan, and D. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **427**, 1183 (2018).
136. K. Leistner, K. Xie, A. Kumar, K. Kamasamudram, and L. Olsson, *Catal. Letters* **147**, 1882 (2017).
137. C. Wang, J. Wang, J. Wang, X. Li, Z. Chen, M. Shen, W. Yan, X. Kang, and Z. Wang, *Catalysts* **8**, 593 (2018).
138. Z. Matěj, M. Skoglundh, H. Härelind, A. Shishkin, F. J. Martínez-Casado, O. Balmes, P.-A. Carlsson, and A. K. S. Clemens, *ACS Catal.* **5**, 6209 (2015).
139. J. Chen, C. Liu, L. Wu, Q. Huang, W. Hou, J. Liang, and T. Sun, *Appl. Catal. B Environ.* **170–171**, 17 (2015).
140. A. Soto-Arreola, A. M. Huerta-Flores, J. M. Mora-Hernández, and L. M. Torres-Martínez, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **357**, 20 (2018).
141. K. Li, X. An, K. Hyeon, M. Khraisheh, and J. Tang, *Catal. Today* **224**, 3 (2014).
142. R. M. Yusop, M. A. Yarmo, W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, Z. A. C. Ramli, M. W. Ismail, and K. Ismail, *J. CO2 Util.* **2**, 8 (2013).
143. A. E. Nogueira, J. A. Oliveira, G. T. S. T. da Silva, and C. Ribeiro, *Sci. Rep.* **9**, 1316 (2019).
144. Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. V. Weber, *Catal. Today* **101**, 315 (2005).
145. J. Y. Zheng, G. Song, C. W. Kim, and Y. S. Kang, *Electrochim. Acta* **69**, 340 (2012).
146. S. M. Park, A. Razzaq, Y. H. Park, S. Sorcar, Y. Park, C. A. Grimes, and S. Il In, *ACS Omega* **1**, 868 (2016).

147. G. Ghadimkhani, N. R. De Tacconi, W. Chanmanee, C. Janaky, and K. Rajeshwar, *Chem. Commun.* **49**, 1297 (2013).
148. S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, and J. K. Stolarczyk, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 7372 (2013).
149. M. A. Ávila-lópez, E. Luévano-hipólito, and L. M. Torres-martínez, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **382**, 111933 (2019).
150. S. Sehati and M. H. Entezari, *Appl. Surf. Sci.* **399**, 732 (2017).
151. S. Sehati and M. H. Entezari, *Sep. Purif. Technol.* **174**, 482 (2017).
152. Y. Wei, X. Zhang, J. Xu, J. Wang, Y. Huang, L. Fan, and J. Wu, *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 920 (2014).
153. Q. Wang, B. Zhang, X. Lu, X. Zhang, H. Zhu, and B. Li, *Catal. Sci. Technol.* **8**, 6180 (2018).
154. X. Zhu, A. Anzai, A. Yamamoto, and H. Yoshida, *Appl. Catal. B Environ.* **243**, 47 (2019).
155. L. F. Garay-Rodríguez and L. M. Torres-Martínez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **93**, 428 (2020).
156. L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, and J. Baran, *J. Lumin.* **146**, 199 (2014).
157. M. Lannoo, C. Delerue, and G. Allan, *J. Lumin.* **70**, 170 (1996).
158. R. Govindaraj, R. Govindan, M. Geetha, and P. M. Anbarasan, *Optik (Stuttg).* **126**, 1555 (2015).
159. A. Sarkar, K. Karmakar, A. K. Singh, K. Mandal, and G. G. Khan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 26900 (2016).
160. A. Sarkar and G. G. Khan, *Nanoscale* **11**, 3414 (2019).
161. A. Sarkar, K. Karmakar, and G. G. Khan, *J. Phys. Chem. C* **121**, 25705 (2017).
162. A. K. Singh and U. T. Nakate, *Sci. World J.* **2014**, (2014).
163. L. X. Lovisa, J. Andrés, L. Gracia, M. S. Li, C. A. Paskocimas, M. R. D.

- Bomio, V. D. Araujo, E. Longo, and F. V. Motta, *J. Alloys Compd.* **695**, 3094 (2017).
164. Y. Liu, Y. Li, S. Yang, Y. Lin, J. Zuo, H. Liang, and F. Peng, *ChemSusChem* **11**, 2766 (2018).
165. X. Pan, M. Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, and Y. J. Xu, *Nanoscale* **5**, 3601 (2013).
166. H. Tian, X. Cui, L. Zeng, L. Su, Y. Song, and J. Shi, *J. Mater. Chem. A* **7**, 6285 (2019).
167. G. Wang, L. Zhang, B. Yan, J. Luo, X. Su, and F. Yue, *ChemCatChem* **11**, 1057 (2019).
168. Y. Zhang, L. Guo, and S. Yang, *Chem. Commun.* **50**, 14029 (2014).
169. L. Luo, Y. Zhen, Y. Lu, K. Zhou, J. Huang, Z. Huang, S. Mathur, and Z. Hong, *Nanoscale* **12**, 230 (2020).
170. P. Gu, S. Zhang, C. Zhang, X. Wang, A. Khan, T. Wen, B. Hu, A. Alsaedi, T. Hayat, and X. Wang, *Dalt. Trans.* **48**, 2100 (2019).
171. Z. Yang, J. Sun, Y. Xie, P. Kaur, J. Hernandez, Y. Ni, Y. Yu, O. K. Varghese, Y. Huang, and S. Chen, *J. Mater. Chem. A* **6**, 22037 (2018).
172. F. A. Taher and E. Abdeltwab, *Chemical Approaches for 1D Oxide Nanostructures* (Elsevier Inc., 2019).
173. J. Zhang, F. Huang, and Z. Lin, *Nanoscale* **2**, 18 (2010).
174. M. S. Kim, T. H. Kim, D. Y. Kim, G. S. Kim, H. Y. Choi, M. Y. Cho, S. M. Jeon, J. S. Kim, J. S. Kim, D. Y. Lee, J. S. Son, J. I. Lee, J. H. Kim, E. Kim, D. W. Hwang, and J. Y. Leem, *J. Cryst. Growth* **311**, 3568 (2009).
175. N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, and M. Hussain, *J. CO2 Util.* **26**, 98 (2018).
176. Y. Lu, D. Chu, M. Zhu, Y. Du, and P. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 17355 (2015).
177. M. Fan, C. Song, T. Chen, X. Yan, D. Xu, W. Gu, W. Shi, and L. Xiao, *RSC*

1. E. Tzimas, C. Filiou, S. D. Peteves, and J. Veyret, *Hydrogen Storage : State-of-the-Art and Future Perspective* (2003).
2. E. Rivard, M. Trudeau, and K. Zaghbi, *Materials* (Basel). **12**, (2019).
3. H. P. Castillo, D. A. Mendoza, and M. P. Caballero, *Ing. Investig. y Tecnol.* **XIII**, 293 (2012).
4. T. Norgate, S. Jahanshahi, and W. Rankin, *Proc. Tenth Int. Ferroalloys Congr.* **1**, 4 (2004).
5. S. Y. Tee, K. Y. Win, W. S. Teo, L. D. Koh, S. Liu, C. P. Teng, and M. Y. Han, *Adv. Sci.* **4**, (2017).
6. S. E. Hosseini and M. A. Wahid, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **57**, 850 (2016).
7. J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, *Catal. Today* **139**, 244 (2009).
8. R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **11**, 179 (2010).
9. S. Zeng, P. Kar, U. K. Thakur, and K. Shankar, *Nanotechnology* **29**, (2018).
10. U. Ulmer, T. Dingle, P. N. Duchesne, R. H. Morris, A. Tavasoli, T. Wood, and G. A. Ozin, *Nat. Commun.* **10**, 1 (2019).
11. E. Barton Cole, P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev, and A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11539 (2010).
12. P. Kanhere and Z. Chen, *Molecules* **19**, 19995 (2014).
13. X. Li, J. Yu, and M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 2603 (2016).
14. Y. Y. D. Xudong Wang, Zhaodong Li, Jian Shi, *Chem. Rev.* **114**, 9346 (2014).
15. N. L. Lakshmana Reddy, D. P. Praveen Kumar, and M. V. Shankar, *J. Chem. Sci.* **128**, 649 (2016).
16. W. Zhou, H. Liu, R. I. Boughton, G. Du, J. Lin, J. Wang, and D. Liu, *J. Mater. Chem.* **20**, 5993 (2010).
17. A. J. Bard, *J. Photochem.* **10**, 59 (1979).
18. A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
19. B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, and C. P. Kubiak,

- Annu. Rev. Phys. Chem **63**, 541 (2012).
20. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann, Chem. Rev. **114**, 9919 (2014).
21. C. Song, Catal. Today **115**, 2 (2006).
22. W. H. Koppenol, FEBS Lett. **264**, 165 (1990).
23. B. A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, and R. I. Masel, Science (80-.). **334**, 643 (2011).
24. W. Li, *Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Small* (2010).
25. K. Hara, A. Kudo, and T. Sakata, J. Electroanal. Chem. **391**, 141 (1995).
26. G. T. Pan, S. Chong, K. L. Pan, M. B. Chang, T. C. K. Yang, and P. Shukla, Clean Technol. Environ. Policy **19**, 1557 (2017).
27. J. Guo, Y. zhi Dai, X. juan Chen, L. lu Zhou, and T. hua Liu, J. Alloys Compd. **696**, 226 (2017).
28. J. Yang, R. Hu, W. Meng, and Y. Du, Chem. Commun. **52**, 2620 (2016).
29. S. Farhadi, M. M. Amini, and F. Mahmoudi, RSC Adv. **6**, 102984 (2016).
30. F. Parrino, E. García-López, G. Marci, L. Palmisano, V. Felice, I. N. Sora, and L. Armelao, J. Alloys Compd. **682**, 686 (2016).
31. K. Xu and J. Feng, RSC Adv. **7**, 45369 (2017).
32. J. Hu, J. Men, Y. Liu, H. Huang, and T. Jiao, RSC Adv. **5**, 54028 (2015).
33. M. Shaterian, M. Enhessari, D. Rabbani, M. Asghari, and M. Salavati-Niasari, Appl. Surf. Sci. **318**, 213 (2014).
34. D. Meziani, A. Reziga, G. Rekhila, B. Bellal, and M. Trari, Energy Convers. Manag. **82**, 244 (2014).
35. K. Xu, H. Xu, G. Feng, and J. Feng, New J. Chem. **41**, 14602 (2017).
36. T. Kida, G. Guan, Y. Minami, T. Ma, and A. Yoshida, J. Mater. Chem. **13**, 1186 (2003).
37. A. M. Huerta-Flores, L. M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, and O. Ceballos-

- Sanchez, Fuel **181**, 670 (2016).
38. I. S. Cho, S. T. Bae, D. H. Kim, and K. S. Hong, Int. J. Hydrogen Energy **35**, 12954 (2010).
39. M. Ge, Q. Li, C. Cao, J. Huang, S. Li, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S. S. Al-Deyab, and Y. Lai, Adv. Sci. **4**, 1 (2017).
40. Y. Yamashita, M. Tada, M. Kakihana, M. Osada, and K. Yoshida, J. Mater. Chem. **12**, 1782 (2002).
41. O. Vázquez-Cuchillo, R. Gómez, A. Cruz-López, L. M. Torres-Martínez, and R. Zanella, J. Pf Photochem. Photobiol. A Chem. **266**, 6 (2013).
42. A. M. Huerta-Flores, L. F. Garay-Rodríguez, E. Moctezuma, and L. M. Torres-Martínez, Hydrog. Energy **3**, 2148 (2018).
43. L. I. Ibarra-rodríguez, A. M. Huerta-flores, and L. M. Torres-martínez, Mater. Res. Bull. 110679 (2019).
44. E. M. Ali M. Huerta-Flores, Leticia M. Torres-Martínez, Hydrog. Energy **42**, 14547 (2017).
45. A. M. Huerta-flores, L. F. Garay-rodri, E. Moctezuma, and L. M. Torres-marti, **3**, (2017).
46. Z. Jian, S. Huang, and Y. Zhang, Int. J. Photoenergy **2013**, 1 (2013).
47. J. Yang, B. Liu, and X. Zhao, Chinese J. Catal. **38**, 2048 (2017).
48. Y. Inoue, T. Kubokawa, and K. Sato, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1298 (1990).
49. D. Liu, Y. Fernández, O. Ola, S. Mackintosh, M. Maroto-Valer, C. M. A. Parlett, A. F. Lee, and J. C. S. Wu, Catal. Commun. **25**, 78 (2012).
50. S. Xu, A. J. Du, J. Liu, J. Ng, and D. D. Sun, Int. J. Hydrogen Energy **36**, 6560 (2011).
51. H. Kato and A. Kudo, J. Phys. Chem. B **105**, 4285 (2001).
52. A. Kudo and Y. Miseki, Chem. Soc. Rev. **38**, 253 (2009).
53. S. C. Tjong and Y. Z. Meng, J. Appl. Polym. Sci. **70**, 431 (1998).

54. Y. Zhang, W. Fu, H. Yang, M. Li, Y. Li, W. Zhao, P. Sun, M. Yuan, D. Ma, B. Liu, and G. Zou, *Sensors Actuators B Chem.* **135**, 317 (2008).
55. Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, *J. Adv. Nanomater.* **1**, 39 (2016).
56. M. Wu, M. Luo, M. Guo, and L. Jia, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 11558 (2017).
57. S. Acharya, S. Mansingh, and K. M. Parida, *Inorg. Chem. Front.* **4**, 1022 (2017).
58. L. F. Garay-Rodríguez, L. M. Torres-Martínez, and E. Moctezuma, *J. Energy Chem.* (2019).
59. G. Guan, T. Kida, T. Harada, M. Isayama, and A. Yoshida, *Appl. Catal. A Gen.* **249**, 11 (2003).
60. M. Yada, Y. Inoue, I. Noda, T. Morita, T. Torikai, T. Watari, and T. Hotokebuchi, *J. Nanomater.* **2013**, (2013).
61. K. Teshima, S. Lee, S. Murakoshi, S. Suzuki, M. Kiyohara, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, and S. Oishi, *Cryst. Growth Des.* **10**, 2533 (2010).
62. A. Rambabu, B. Senthilkumar, K. Sada, S. B. Krupanidhi, and P. Barpanda, *J. Colloid Interface Sci.* **514**, 117 (2018).
63. R. Marschall, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2421 (2014).
64. S. Hotchandani and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **96**, 6834 (1992).
65. J. Resasco, H. Zhang, N. Kornienko, N. Becknell, H. Lee, J. Guo, A. L. Briseno, and P. Yang, *ACS Cent. Sci.* **2**, 80 (2016).
66. R. Dagherir, P. Drogui, and D. Robert, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 3581 (2013).
67. L. Huang, H. Xu, Y. Li, H. Li, X. Cheng, J. Xia, Y. Xu, and G. Cai, *Dalt. Trans.* **42**, 8606 (2013).
68. D. Jiang, J. Zhu, M. Chen, and J. Xie, *J. Colloid Interface Sci.* (2013).
69. A. Tayyebi, B. Lee, and L. B-kyu, *Catal. Today* (2018).
70. A. C. Gigante, M. A. Gotardo, J. O. Tognolli, L. Pezza, and H. R. Pezza,

Microchem. J. **77**, 47 (2004).

71. D. X.-Z. Zhan Yan-yan, Zhang Yan, Li Quan-Min, J. Ofthe Chinese Chem. Soc. **57**, 230 (2010).

72. Q. Huang, A. Santoro, J. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **55**, 14987 (1997).

73. J. Hu, Y. Liu, J. Men, L. Zhang, and H. Huang, Solid State Sci. **61**, 239 (2016).

74. E. Ghiasi, A. Malekzadeh, and M. Ghiasi, J. Rare Earths **31**, 997 (2013).

75. H. Shen, Y. Lu, Y. Wang, Z. Pan, G. Cao, X. Yan, and G. Fang, J. Adv. Ceram. **5**, 298 (2016).

76. A. Kudo and H. Kato, Chem. Phys. Lett. **331**, 373 (2000).

77. C. P. Sibin, S. Rajesh Kumar, P. Mukundan, and K. G. K. Warriar*, Chem. Mater. **14**, 2876 (2002).

78. S. Z. Yangyang Zhang , Jing Zhang , Qian Xu , Song Yan and C. L. Genxiang Luo, Mater. Res. Bull. **53**, 107 (2014).

79. I. Dubois, S. Holgersson, S. Allard, and M. E. Malmstrom, Water-Rock Interact. 717 (2010).

80. Y. Zhou, L. Zhang, and S. Tao, RSC Adv. **8**, 3433 (2018).

81. and A. F. T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, Phys. Rev. B **51**, 13942 (1995).

82. S. Fu, H. Niu, Z. Tao, J. Song, C. Mao, S. Zhang, C. Chen, and D. Wang, J. Alloys Compd. **576**, 5 (2013).

83. Y. Ortega López, H. Medina Vázquez, J. Salinas Gutiérrez, V. Guzmán Velderrain, A. López Ortiz, and V. Collins Martínez, J. Nanomater. **2015**, 1 (2015).

84. S. Gong and B. G. Liu, Phys. Lett. A **375**, 1477 (2011).

85. L. V. Nomerovannaya, A. A. Makhnev, S. V. Streltsov, I. A. Nekrasov, M. A. Korotin, S. V. Shiryaev, G. L. Bychkov, S. N. Barilo, and V. I. Anisimov, J. Phys. Condens. Matter **16**, 5129 (2004).

86. M. D. Scafetta, A. M. Cordi, J. M. Rondinelli, and S. J. May, J. Phys. Condens.

Matter **26**, 1 (2014).

87. U. Mountains, G. Rose, C. L. Alexevich, I. Wo, and M. Reo, in *Electron. Opt. Prop. d-Band Perovskites*, edited by S. E. Thomas Wolfram (Cambridge University Press, 2006), pp. 1–26.

88. L. Martín-Carrón and A. De Andrés, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 1 (2004).

89. D. A. Stevens and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **150**, 770 (2003).

90. Y. Wang, J. Cao, Y. Li, X. Xia, and X. Xu, in *2010 Int. Conf. Mech. Autom. Control Eng. MACE2010* (2010), pp. 3656–3659.

91. L. Shao, J. Shu, R. Ma, M. Shui, L. Hou, K. Wu, D. Wang, and Y. Ren, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 1170 (2013).

92. V. Celorrio, L. Calvillo, C. A. M. VandenBosch, G. Granozzi, A. Agüadero, A. E. Russell, and D. J. Fermín, *ChemElectroChem* **5**, 1 (2018).

93. J. K. Nørskov, T. Bligaard, B. Hvolbæk, F. Abild-Pedersen, I. Chorkendorff, and C. H. Christensen, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2163 (2008).

94. C. K. Costello, M. C. Kung, H. S. Oh, Y. Wang, and H. H. Kung, *Appl. Catal. A Gen.* **232**, 159 (2002).

95. J. Xing, H. B. Jiang, J. F. Chen, Y. H. Li, L. Wu, S. Yang, L. R. Zheng, H. F. Wang, P. Hu, H. J. Zhao, and H. G. Yang, *J. Mater. Chem. A* **1**, 15258 (2013).

96. T. Jia, W. Wang, F. Long, Z. Fu, H. Wang, and Q. Zhang, *J. Alloys Compd.* **484**, 410 (2009).

97. V. H. T. Thi and B. K. Lee, *Mater. Res. Bull.* **96**, 171 (2017).

98. C. V. Ramana, R. S. Vemuri, V. V. Kaichev, V. A. Kochubey, A. A. Saraev, and V. V. Atuchin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 4370 (2011).

99. X. Zhao, Q. Yang, and J. Cui, *J. Rare Earths* **26**, 511 (2008).

100. N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Eloy, and L. E. Cadús, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 1489 (2006).

101. X. H. Zhang, C. He, L. Wang, Z. Q. Li, and Q. Feng, *J. Therm. Anal. Calorim.* **119**, 1713 (2015).

102. H. Hu, J. Y. Xu, H. Yang, J. Liang, S. Yang, and H. Wu, *Mater. Res. Bull.* **46**, 1908 (2011).
103. C. Zhang, C. Wang, W. Hua, Y. Guo, G. Lu, S. Gil, and A. Giroir-Fendler, *Appl. Catal. B Environ.* **186**, 173 (2016).
104. J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.* **3**, 546 (2011).
105. S. C. Yan, Z. S. Li, and Z. G. Zou, *Langmuir* **25**, 10397 (2009).
106. Y. Tian, B. Chang, J. Fu, B. Zhou, J. Liu, F. Xi, and X. Dong, *J. Solid State Chem.* **212**, 1 (2014).
107. M. Fan, C. Song, T. Chen, X. Yan, D. Xu, W. Gu, W. Shi, and L. Xiao, *RSC Adv.* **6**, 34633 (2016).
108. T. Jafari, E. Moharreri, A. S. Amin, R. Miao, W. Song, and S. L. Suib, *Molecules* **21**, (2016).
109. (n.d.).
110. P. Wu, J. Wang, J. Zhao, L. Guo, and F. E. Osterloh, *J. Mater. Chem. A* **2**, 20338 (2014).
111. A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **50**, 1 (2001).
112. J. A. and Q. X. Yanwen Yuan, Lulu Zhang, Jun Xing, M. Iqbal Bakti Utama, Xin Lu, a Kezhao Du, Yongmei Li, Xiao Hu, Shijie Wang, Aziz Genç, Rafal Dunin-Borkowski, *Nano Energy* **7**, 12343 (2015).
113. A. Sharma, M. Varshney, K. H. Chae, and S. O. Won, *Curr. Appl. Phys.* **18**, 1458 (2018).
114. A. T. Martha, Satyabadi, Sriram Mansingh, K.M. Parida, *Mater. Chem.* **1**, 1641 (2017).
115. C. H. Wang, D. D. Qin, D. L. Shan, J. Gu, Y. Yan, J. Chen, Q. H. Wang, C. H. He, Y. Li, J. J. Quan, and X. Q. Lu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 4507 (2017).
116. Z. Y. C.W. Jianmin Luo, Guohui Dong, Yunqing Zhu, *Appl. Catal. B.* **214**, 46 (2017).

117. G. Liu, G. Zhao, W. Zhou, Y. Liu, H. Pang, H. Zhang, D. Hao, X. Meng, P. Li, T. Kako, and J. Ye, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 6822 (2016).
118. J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7787 (2014).
119. F. Ling, O. C. Anthony, Q. Xiong, M. Luo, X. Pan, L. Jia, J. Huang, D. Sun, and Q. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 6115 (2016).
120. S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z.-X. Guo, and J. Tang, *Energy Environ. Sci.* **8**, 731 (2015).
121. M. Jo, M. Sato, S. Miyamura, H. Sasakura, H. Kumano, and I. Suemune, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1 (2012).
122. D. B. F. Hatami, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, F. Heinrichsdorff, R. Heitz, J. Bohrer, *Phys. Rev. B* **57**, 4635 (1998).
123. K. Suzuki, R. A. Hogg, and Y. Arakawa, *J. Appl. Phys.* **85**, 8349 (1999).
124. S. Sehati and M. H. Entezari, *Ultrason. Sonochem.* **32**, 348 (2016).
125. S. P. M. Vithal, S. Rama Krishna, G. Ravi, Suresh Palla, Radha Velchuri, *Ceram. Int.* **39**, 8429 (2013).
126. D. Arney, L. Fuoco, J. Boltersdorf, and P. A. Maggard, *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 1158 (2012).
127. S. Poulston, P. M. Parlett, P. Stone, and M. Bowker, *Surf. Interface Anal.* **24**, 811 (1996).
128. F. A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. E. Unalan, and R. Turan, *Mater. Chem. Phys.* **147**, 987 (2014).
129. L. Liu, W. Yang, Q. Li, S. Gao, and J. K. Shang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 5629 (2014).
130. Z. Jin, C. Liu, K. Qi, and X. Cui, *Sci. Rep.* **7**, 1 (2017).
131. A. A. Ogwu and T. H. Darma, *J. Appl. Phys.* **113**, 183522 (2013).
132. C. Zhu, A. Osherov, and M. J. Panzer, *Electrochim. Acta* **111**, 771 (2013).
133. W. T. Hong, M. Risch, K. A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, and Y.

- Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **8**, 1404 (2015).
134. D. C. Manfroï, A. Dos Anjos, A. A. Cavalheiro, L. A. Perazolli, J. A. Varela, and M. A. Zaghete, *Ceram. Int.* **40**, 14483 (2014).
135. X. Zhou, D. Zhong, H. Luo, J. Pan, and D. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **427**, 1183 (2018).
136. K. Leistner, K. Xie, A. Kumar, K. Kamasamudram, and L. Olsson, *Catal. Letters* **147**, 1882 (2017).
137. C. Wang, J. Wang, J. Wang, X. Li, Z. Chen, M. Shen, W. Yan, X. Kang, and Z. Wang, *Catalysts* **8**, 593 (2018).
138. Z. Matěj, M. Skoglundh, H. Härelind, A. Shishkin, F. J. Martínez-Casado, O. Balmes, P.-A. Carlsson, and A. K. S. Clemens, *ACS Catal.* **5**, 6209 (2015).
139. J. Chen, C. Liu, L. Wu, Q. Huang, W. Hou, J. Liang, and T. Sun, *Appl. Catal. B Environ.* **170–171**, 17 (2015).
140. A. Soto-Arreola, A. M. Huerta-Flores, J. M. Mora-Hernández, and L. M. Torres-Martínez, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **357**, 20 (2018).
141. K. Li, X. An, K. Hyeon, M. Khraisheh, and J. Tang, *Catal. Today* **224**, 3 (2014).
142. R. M. Yusop, M. A. Yarmo, W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, Z. A. C. Ramli, M. W. Ismail, and K. Ismail, *J. CO2 Util.* **2**, 8 (2013).
143. A. E. Nogueira, J. A. Oliveira, G. T. S. T. da Silva, and C. Ribeiro, *Sci. Rep.* **9**, 1316 (2019).
144. Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. V. Weber, *Catal. Today* **101**, 315 (2005).
145. J. Y. Zheng, G. Song, C. W. Kim, and Y. S. Kang, *Electrochim. Acta* **69**, 340 (2012).
146. S. M. Park, A. Razzaq, Y. H. Park, S. Sorcar, Y. Park, C. A. Grimes, and S. Il In, *ACS Omega* **1**, 868 (2016).
147. G. Ghadimkhani, N. R. De Tacconi, W. Chanmanee, C. Janaky, and K. Rajeshwar, *Chem. Commun.* **49**, 1297 (2013).

148. S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, and J. K. Stolarczyk, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 7372 (2013).
149. M. A. Ávila-lópez, E. Luévano-hipólito, and L. M. Torres-martínez, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **382**, 111933 (2019).
150. S. Sehati and M. H. Entezari, *Appl. Surf. Sci.* **399**, 732 (2017).
151. S. Sehati and M. H. Entezari, *Sep. Purif. Technol.* **174**, 482 (2017).
152. Y. Wei, X. Zhang, J. Xu, J. Wang, Y. Huang, L. Fan, and J. Wu, *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 920 (2014).
153. Q. Wang, B. Zhang, X. Lu, X. Zhang, H. Zhu, and B. Li, *Catal. Sci. Technol.* **8**, 6180 (2018).
154. X. Zhu, A. Anzai, A. Yamamoto, and H. Yoshida, *Appl. Catal. B Environ.* **243**, 47 (2019).
155. L. F. Garay-Rodríguez and L. M. Torres-Martínez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **93**, 428 (2020).
156. L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, and J. Baran, *J. Lumin.* **146**, 199 (2014).
157. M. Lannoo, C. Delerue, and G. Allan, *J. Lumin.* **70**, 170 (1996).
158. R. Govindaraj, R. Govindan, M. Geetha, and P. M. Anbarasan, *Optik (Stuttg.)* **126**, 1555 (2015).
159. A. Sarkar, K. Karmakar, A. K. Singh, K. Mandal, and G. G. Khan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 26900 (2016).
160. A. Sarkar and G. G. Khan, *Nanoscale* **11**, 3414 (2019).
161. A. Sarkar, K. Karmakar, and G. G. Khan, *J. Phys. Chem. C* **121**, 25705 (2017).
162. A. K. Singh and U. T. Nakate, *Sci. World J.* **2014**, (2014).
163. L. X. Lovisa, J. Andrés, L. Gracia, M. S. Li, C. A. Paskocimas, M. R. D. Bomio, V. D. Araujo, E. Longo, and F. V. Motta, *J. Alloys Compd.* **695**, 3094 (2017).

164. Y. Liu, Y. Li, S. Yang, Y. Lin, J. Zuo, H. Liang, and F. Peng, *ChemSusChem* **11**, 2766 (2018).
165. X. Pan, M. Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, and Y. J. Xu, *Nanoscale* **5**, 3601 (2013).
166. H. Tian, X. Cui, L. Zeng, L. Su, Y. Song, and J. Shi, *J. Mater. Chem. A* **7**, 6285 (2019).
167. G. Wang, L. Zhang, B. Yan, J. Luo, X. Su, and F. Yue, *ChemCatChem* **11**, 1057 (2019).
168. Y. Zhang, L. Guo, and S. Yang, *Chem. Commun.* **50**, 14029 (2014).
169. L. Luo, Y. Zhen, Y. Lu, K. Zhou, J. Huang, Z. Huang, S. Mathur, and Z. Hong, *Nanoscale* **12**, 230 (2020).
170. P. Gu, S. Zhang, C. Zhang, X. Wang, A. Khan, T. Wen, B. Hu, A. Alsaedi, T. Hayat, and X. Wang, *Dalt. Trans.* **48**, 2100 (2019).
171. Z. Yang, J. Sun, Y. Xie, P. Kaur, J. Hernandez, Y. Ni, Y. Yu, O. K. Varghese, Y. Huang, and S. Chen, *J. Mater. Chem. A* **6**, 22037 (2018).
172. F. A. Taher and E. Abdeltwab, *Chemical Approaches for 1D Oxide Nanostructures* (Elsevier Inc., 2019).
173. J. Zhang, F. Huang, and Z. Lin, *Nanoscale* **2**, 18 (2010).
174. M. S. Kim, T. H. Kim, D. Y. Kim, G. S. Kim, H. Y. Choi, M. Y. Cho, S. M. Jeon, J. S. Kim, J. S. Kim, D. Y. Lee, J. S. Son, J. I. Lee, J. H. Kim, E. Kim, D. W. Hwang, and J. Y. Leem, *J. Cryst. Growth* **311**, 3568 (2009).
175. N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, and M. Hussain, *J. CO2 Util.* **26**, 98 (2018).
176. Y. Lu, D. Chu, M. Zhu, Y. Du, and P. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 17355 (2015).
177. M. Fan, C. Song, T. Chen, X. Yan, D. Xu, W. Gu, W. Shi, and L. Xiao, *RSC Adv.* **6**, 34633 (2016).
178. H. Zhao, Y. Dong, P. Jiang, H. Miao, G. Wang, and J. Zhang, *J. Mater.*

Chem. A **3**, 7375 (2015).

179. G. Z. and J. T. S. I. Guixia Zhao, Xiubing Huang, Federica Fina, Catal. Sci. Technol. **5**, 3416 (2015).

180. L. F. Garay-Rodríguez, L. M. Torres-Martínez, and E. Moctezuma, J. Energy Chem. **37**, 18 (2019).

181. O. Ola and M. Mercedes Maroto-Valer, Catal. Sci. Technol. **4**, 1631 (2014).

182. O. Vázquez-Cuchillo, R. Gómez, A. Cruz-López, L. M. Torres-Martínez, and R. Zanella, J. Photochem. Photobiol. A Chem. **266**, 6 (2013).

183. G. Qin, Y. Zhang, X. Ke, X. Tong, Z. Sun, M. Liang, and S. Xue, "Applied Catal. B, Environ. **129**, 599 (2013).

184. D. H. Won, C. H. Choi, J. Chung, and S. I. Woo, Appl. Catal. B Environ. **158–159**, 217 (2014).