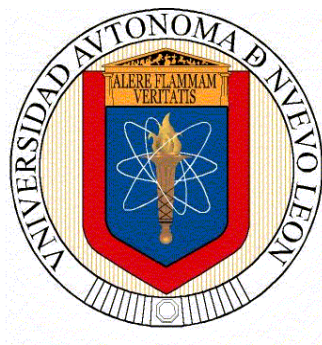


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



TESIS

SÍNTESIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$
PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO

PRESENTADA POR

EDGAR ADOLFO MAGALLÁN HERNÁNDEZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL

2025

“Síntesis de la solución sólida $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$ para la producción fotocatalítica de Hidrógeno”

Aprobación de la tesis

DR. LUIS FELIPE GARAY RODRIGUEZ

NOMBRE Y FIRMA DEL ASESOR

DRA. LETICIA MYRIAM TORRES GUERRA

NOMBRE DEL EVALUADOR 1

DRA. LUZ IDALIA IBARRA RODRIGUEZ

NOMBRE DEL EVALUADOR 2

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

2025/09/05

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE. -

Estimado Dr. Fajardo San Miguel

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **"SÍNTESIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$ PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO"**, que presenta el **ING. EDGAR ADOLFO MAGALLÁN HERNÁNDEZ**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente

Dr. Luis Felipe Garay Rodríguez
Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

2025/09/04

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE. -

Estimado Dr. Fajardo San Miguel

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **"SÍNTESIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$ PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO"**, que presenta el **ING. EDGAR ADOLFO MAGALLÁN HERNÁNDEZ**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente


Dra. Leticia Myriam Torres Guerra
Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx



28 Agosto 2025

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE. -

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es "**SÍNTESIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $K_{2x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$ PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO**", que presenta el **ING. EDGAR ADOLFO MAGALLÁN HERNÁNDEZ**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dra Luz Idalia Ibarra Rdz
Investigador Titular A
CIMAV - Mty



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Comprobante de corrección de escritos

ESTUDIANTE ☒ PROFESOR ☐

NOMBRE: EDGAR ADOLFO MAGALLÁN HERNÁNDEZ

TIPO DE DOCUMENTO: ARTÍCULO ☐ TESIS ☒ PI ☐ OTRO ☐

TÍTULO DEL DOCUMENTO A REVISAR:

SÍNTESIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $K_{2x}Na_xZr_yTi_6O_{13}$
PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO.

RECOMENDACIONES ADICIONALES:

REALIZAR LAS CORRECCIONES QUE APAREZCAN
EN LA TESIS IMPRESA.

*Este documento certifica la corrección DEFINITIVA del trabajo arriba
identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez
Asesor Profesional de Apoyo

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Ciudad Universitaria, 21 de agosto de 2025



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
Tels. (81) 14424400 ext. 4448 | 83294000 ext. 7216, 7234
correo electrónico: spi.fic@uanl.mx

Clave: FOR-SPI-14; Revisión: 02; Página 1 de 1

Resumen

Edgar Adolfo Magallán Hernández

Fecha de graduación: 26-09-25

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del estudio: Síntesis de la solución sólida $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$ para la producción fotocatalítica de Hidrógeno.

Número de páginas: 90

Resumen

El Hidrógeno, un combustible limpio y eficiente, con una capacidad energética casi tres veces mayor que la gasolina, tiene el potencial de reducir la dependencia de los combustibles fósiles. No obstante, su producción actual depende en gran medida de estos mismos recursos. En este contexto, el foto-reformado se presenta como una alternativa sostenible, utilizando energía lumínica para activar un fotocatalizador que, a través de una reacción redox, descompone compuestos orgánicos como alcoholes o azúcares para generar Hidrógeno.

En este trabajo de investigación, el objetivo principal fue analizar cómo la sustitución catiónica de Ti^{4+} y K^+ por Zr^{4+} y Na^+ en la matriz del $K_2Ti_6O_{13}$ influye en las propiedades estructurales y ópticas, y como estas modificaciones afectan la producción fotocatalítica de H_2 a partir del foto-reformado de metanol. Para ello se sintetizaron soluciones sólidas del tipo $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$ mediante el método sol-gel asistido por ultrasonido.

Se generaron tres familias de materiales. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis, espectroscopía de Fotoluminiscencia, espectroscopía electrónica de transmisión, y espectroscopia Raman.

Dentro de los resultados obtenidos se destacan los patrones de difracción de rayos X que confirman la obtención de la fase $K_2Ti_6O_{13}$, mostrando un desplazamiento de los ángulos 2θ en las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$, indicativo de la sustitución catiónica esperada. El análisis UV-vis mostró que la incorporación del Zr^{4+} incrementa la absorción en regiones de mayor energía, mientras que el Na^+ genera subniveles en regiones de menor energía, modificando las propiedades ópticas de las soluciones sólidas. El análisis de fotoluminiscencia mostró un incremento en la intensidad de defectos estructurales del tipo “e⁻ atrapados en estados de Ti^{3+} ” y “vacancias de Oxígeno, en las soluciones sólidas $K_2ZrTi_5O_{13}$, $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ y $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$, dando como resultado diferentes tasas en la producción de Hidrógeno.

Como parte de los resultados principales, se encontró que la sustitución catiónica de Ti^{4+} y K^+ (a concentraciones de 1-0.5 y 0.5-1) por Zr^{4+} y Na^+ , presentaron los mejores rendimientos de H_2 , en comparación con sus soluciones sólidas de referencia, debido al incremento en los defectos estructurales. Por ejemplo, la solución sólida $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$, incremento 1.37 veces la tasa de producción de H_2 (608 a 807 $\mu mol g^{-1} h^{-1}$). El material también demostró una eficiencia fotocatalítica superior, logrando un rendimiento cuántico aparente del 6.22% en el foto-reformado de metanol. Este valor es significativamente mayor al mayor al 0.32% obtenido por el material de referencia $K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ en división de agua.

Se puede destacar que las soluciones sólidas se encuentran en buena posición en cuanto a producción de Hidrógeno. La muestra con el mejor rendimiento superó en un 35, 7.20 y 3.22 veces al material base ($K_2Ti_6O_{13}$) en presencia de co-catalizadores como el RuO_2 , Rh y Pt respectivamente, con tasas de producción de 23, 112 y 250 $\mu mol g^{-1} h^{-1}$. Este hallazgo demuestra un avance significativo hacia la reducción de costos y la mejora de la sustentabilidad en la producción de Hidrógeno, al sustituir metales preciosos por elementos más abundantes y económicos. Estos resultados sugieren que las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$ podría ser candidatas viables para aplicaciones a escala industrial en la producción sostenible de Hidrógeno, sin recurrir a metales preciosos.

Dedicatoria

A mi esposa:

por acompañarme y apoyarme
en todo momento, a pesar de
las adversidades.

A mi hija:

por aparecer en mi vida y
demostrarme un nuevo tipo de
amor.

A mis padres:

por sus enseñanzas, apoyo y
valores inculcados.

A mis abuelos:

por sus grandes enseñanzas,
cariño y cuidados a lo largo de
mi vida.

A mis hermanos:

por todas las vivencias que
tuvimos juntos y por su apoyo
incondicional.

Agradecimientos Institucionales

Agradezco inmensamente al Dr. Felipe Garay Rodríguez por su apoyo, mentoría, paciencia, guía y todas las enseñanzas que fueron de gran ayuda en todo mi trayecto durante estos dos años.

Gracias a la Dra. Leticia Torres, por su asesoría y todos los comentarios asertivos que me ayudaron a mejorar este trabajo. Además, de ser una inspiración para muchos de nosotros.

A la Dra. Edith Luévano, por recibirme en el laboratorio de eco-materiales, darme un pequeño tour y mostrarme todo lo que realizan en el departamento, también por todos sus comentarios en los seminarios y sus enseñanzas en clase, me ayudaron a mirar desde otra perspectiva el trabajo realizado.

Dr. Manuel Mora, Dr. Daniel Sánchez, Dr. Isaías Juárez, Dr. Gilbert, Dra. Rocío Alfaro les agradezco todas sus enseñanzas, consejos y comentarios a lo largo de esta maestría.

Gracias, Barbara, Frank, Julia, Emireth, Rebecca y Adriana, por su amistad y su gran amabilidad y compañerismo que llevamos dentro y fuera de clases.

A Laura, Elizabeth, Javier y Angel por apoyarme en todos mis análisis, por su disposición y tiempo en explicarme las cosas y su compañerismo durante todo este tiempo. En especial, a Elizabeth por su amistad de tantos años.

Agradezco también a la Universidad Autónoma de Nuevo León por permitirme regresar después de tantos años y al SECIHTI por la beca otorgada, que me ayudó a realizar este trabajo.

Índice de contenido

Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Combustibles fósiles	2
1.2 Energía renovable	6
1.3 El Hidrógeno como vector energético	7
1.4 Tecnologías para la división de agua.....	9
1.5 Fotocatálisis para la división de agua.....	10
1.6 Características en un fotocatalizador.....	11
1.7 Foto-reformado de sustratos orgánicos para producir H₂	15
1.8 Impurezas en un fotocatalizador	17
1.9 Fotocatalizadores con base en hexatitanatos	19
1.10 Soluciones sólidas	22
Justificación	24
Hipótesis.....	26
Objetivo general	26
Objetivos específicos.....	26
Capítulo 2: Método.....	27
2.1 Síntesis y caracterización de los materiales puros y soluciones sólidas	27
2.2 Caracterización.....	29
Capítulo 3: Resultados	36
3.1 Familia 1: K₂Ti₆O₁₃ y K₂Zr_xTi_{6-x}O₁₃ (X = 0, 0.5, 1)	36
3.1.1 Difracción de rayos X.....	36
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido	38
3.1.3 Microscopía electrónica de transmisión	40
3.1.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis	41
3.1.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	42
3.1.6 Espectroscopía Raman	44
3.1.7 Producción fotocatalítica de Hidrogeno por división de agua	45

3.1.8	Producción fotocatalítica de hidrógeno por foto-reformado de alcoholes	47
3.2	Familia 2: $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ (X= 0.25, 0.5, 0.75 y 1)	50
3.2.1	Difracción de rayos X.....	50
3.2.2	Microscopía electrónica de barrido	53
3.2.3	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis	55
3.2.4	Espectroscopía de fotoluminiscencia	56
3.2.5	Espectroscopía Raman	58
3.2.6	Producción fotocatalítica de Hidrógeno por foto-reformado de metanol.....	59
3.3	Familia 3: $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$ (X= 0.25, 0.5, 0.75, 1).....	63
3.3.1	Difracción de rayos X.....	63
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido	66
3.3.3	Microscopía electrónica de transmisión	68
3.3.4	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis	68
3.3.5	Espectroscopía de fotoluminiscencia	70
3.3.6	Espectroscopía Raman	73
3.3.7	Producción fotocatalítica de Hidrógeno por foto-reformado de metanol.....	73
Conclusiones y recomendaciones		79
Conclusiones.....		79
Recomendaciones		80
Bibliográficas consultadas		81

Lista de figuras

Número	Título	Paginas
1.1	Emisiones de CO ₂ por combustión en la generación de energía y procesos industriales 1900-2021, expresado en Gigatoneladas (Gt)	3
1.2	Riesgos globales clasificados por gravedad a corto y largo plazo	5
1.3	Capacidad eléctrica renovable por tecnología, de acuerdo con Ren 21	6
1.4	Consumo total de energía final por fuente, 2012 y 2022, Ren 21-2024	7
1.5	Mecanismo para la división de agua mediante fotocátalisis	11
1.6	Propiedades deseables del fotocatalizador para la producción comercial de hidrógeno	12
1.7	Estructura de bandas de algunos fotocatalizadores respecto a ENH	13
1.8	Mecanismo de división de agua (a) vs foto-reformado	16
1.9	Tasa de producción de H ₂ (μmolg ⁻¹ h ⁻¹) para la división de agua y el foto-reformado de metanol y ácido fórmico utilizando diferentes co-catalizadores.	17
1.10	Defectos comunes en fotocatalizadores: (a) impureza intersticial, (b) vacancias, (c) átomo auto-intersticial, (d) impureza sustitucional (dopante), (e) grupo de impurezas, (f) grupo de vacancias	18
1.11	Encuesta de publicaciones Web of Science utilizando “A ₂ Ti ₆ O ₁₃ ” y “fotocatalítico” en los últimos 40 años. Se muestra la tasa de contribución de los registros de publicación de diferentes países/regiones	19
1.12	Modelo esquemático de las soluciones sólidas: a) sustitucional; b) intersticiales	22
2.1	Diagrama de método de síntesis sol-gel asistido con ultrasonido	28
3.1	Difracción de Rayos X de las muestras K ₂ Zr ₂ -xTi ₅ -xO ₁₃ . b) Aproximación a la región 2θ~10 y 2θ~16.	36
3.2	Ajuste del refinamiento Rietveld de la familia 1	37
3.3	a), b) y c) Microscopia electrónica de barrido de las muestras. d), e) y f) Microscopia de barrido de emisión de campo.	38
3.4	Microscopia electronica de transmisión (TEM); a) K ₂ Ti ₆ O ₁₃ ; b) K ₂ ZrTi ₅ O ₁₃ ; c) HRTEM K ₂ Ti ₆ O ₁₃ ; d) HRTEM K ₂ ZrTi ₅ O ₁₃ .	39
3.5	a) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis. B) Grafica Tauc.	41
3.6	Diagrama de la posición de bandas de la familia 1.	42

3.7	Espectroscopia de fotoluminiscencia familia 1.	43
3.8	a) Tiempo de vida media de portadores de carga familia 1. b) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $K_2Ti_6O_{13}$. c) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. d) Tiempo de vida media y ajusta calculado del $K_2ZrTi_5O_{13}$.	44
3.9	Espectroscopia Raman (los “*” representan las señales de Zr-O).	45
3.10	a) Producción de H_2 por división de agua de la familia 1. b) tasa de evolución de H_2 .	46
3.11	a) foto-reformado de alcoholes (metanol, etanol, glicerol) de la solución sólida $K_2ZrTi_5O_{13}$. b) tasa de evolución de H_2 .	47
3.12	Estabilidad fotocatalítica en el foto-reformado de metanol de la solución sólida $K_2ZrTi_5O_{13}$.	48
3.13	a) Difracción de rayos X de la muestra $K_2ZrTi_5O_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) Difracción de Rayos X de la muestra $K_2ZrTi_5O_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.	49
3.14	a) UV-vis de la muestra $K_2ZrTi_5O_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) UV-vis de la muestra $K_2ZrTi_5O_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.	50
3.15	a) Difracción de rayos X de las muestras $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. b) Aproximación a la región $2\theta \sim 10$ y $2\theta \sim 16$.	51
3.16	Parámetros de celda unitaria obtenidos por refinamiento Rietveld para las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$.	52
3.17	Ajuste del refinamiento Rietveld de la familia 2.	53
3.18	a), b) y c) Microscopia electrónica de barrido de las muestras. d), e) y f) Microscopia de barrido de emisión de campo de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$.	54
3.19	a) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis. b) Grafica Tauc.	55
3.20	Diagrama de posición de bandas de la familia 2.	56
3.21	Espectroscopia de fotoluminiscencia familia 2.	57
3.22	a) Tiempo de vida media de portadores de carga familia 2. b) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $K_{1.75}Na_{0.25}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. c) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $K_{1.5}Na_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. d) Tiempo de vida media y ajusta calculado del $K_{1.25}Na_{0.75}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. e) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$.	58

3.23	Espectroscopía Raman Familia 2	58
3.24	a) Foto-reformado de metanol de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. b) tasa de evolución de H_2 .	59
3.25	Estabilidad fotocatalítica en el foto-reformado de metanol de la solución sólida $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$.	60
3.26	a) Difracción de Rayos X de la muestra $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) Difracción de Rayos X de la muestra $K_2ZrTi_5O_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.	61
3.27	a) UV-vis de la muestra $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) UV-vis de la muestra $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.	62
3.28	a) Difracción de Rayos X de las muestras $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$. b) Aproximación a la región $2\theta \sim 10$ y $2\theta \sim 16$.	63
3.29	Parámetros de celda unitaria obtenidos por refinamiento Rietveld para las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$.	64
3.30	Ajuste del refinamiento Rietveld de la familia 3.	65
3.31	a), b) y c) Microscopia electrónica de barrido de las muestras. d), e) y f) Microscopia de barrido de emisión de campo de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$.	66
3.32	Microscopia electronica de transmisión (TEM); a) $K_2ZrTi_5O_{13}$; b) $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$; c) HRTEM $K_2ZrTi_5O_{13}$; d) HRTEM $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$.	67
3.33	a) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis. b) Grafica Tauc	68
3.34	Diagrama de posición de bandas de la familia 3.	69
3.35	Espectroscopia de fotoluminiscencia familia 3.	70
3.36	a) Tiempo de vida media de portadores de carga familia 3. b) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $K_{1.75}Na_{0.25}ZrTi_5O_{13}$. c) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$. d) Tiempo de vida media y ajusta calculado del $K_{1.25}Na_{0.75}ZrTi_5O_{13}$. e) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $KNaZrTi_5O_{13}$.	
3.37	Espectroscopía Raman Familia 3	72
3.38	a) Foto-reformado de metanol de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$. b) tasa de evolución de H_2 .	73
3.39	Estabilidad fotocatalítica en el foto-reformado de metanol en familia 3.	74

3.40	a) Difracción de rayos X de la muestra $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) Difracción de Rayos X de la muestra $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.	75
3.41	a) UV-vis de la muestra $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) UV-vis de la muestra $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.	76
3.42	Comparación de las aportaciones de este trabajo respecto a la bibliografía en producción de Hidrógeno.	77

Lista de tablas

Número	Título	Paginas
1.1	Reservas totales, reservas demostradas y consumo de combustibles fósiles. De acuerdo con <i>Statistical Review of World Energy</i> . Unidad de combustible/gigatonelada de carbono (Combustible/Gt (C)).	5
1.2	Diagrama comparativo con código de colores, para las diferentes tecnologías de producción de Hidrógeno.	8
1.3	Comparación de procesos de producción de hidrógeno.	10
1.4	Diferentes hexatitanatos sintetizados y evaluados para la producción de Hidrógeno.	21
1.5	Tasa de evolución de Hidrógeno de materiales puros Vs, sus soluciones sólidas.	24
2.1	Porcentaje de precursores para la síntesis de los materiales.	28
2.2	Composición de la solución para el foto-reformado de alcoholes	34
3.1	Parámetros de celda unitaria obtenidos por refinamiento Rietveld familia 1.	37
3.2	Rendimiento cuántico aparente (AQY) de la familia 1.	46
3.3	Parámetros de celda unitaria obtenidos por refinamiento Rietveld familia 2.	52
3.4	Rendimiento cuántico aparente (AQY) de la familia 2.	59
3.5	Parámetros de celda unitaria obtenidos por refinamiento Rietveld familia 3.	64
3.6	Rendimiento cuántico aparente (AQY) de la familia 3.	73

Lista de abreviaturas

Å	Amstrong
°C	Grados centígrados
CH ₄	Metanol
C _h O _z	Compuesto orgánico
CO ₂	Dióxido de carbono
Combustible/Gt (C)	Unidad de combustible/gigatonelada de carbono
DRX	Difracción de Rayos X
E	Energía
e ⁻	Electrón
EDS	Espectroscopia de dispersión difusa de energía de rayos X
E _g	Banda prohibida
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
eV	Electronvolts
F(R)	Función de Kubelka-Munk
h ⁺	Huecos
H ⁺	Protones
g	Gramos
h	Horas
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
I _{max}	Intensidad máxima
JCPDS	Join Comittee on Power Diffraction Standards
k	Constante de velocidad de reacción
KTO	Hexatitanato de potasio
m	Metros
M	Concentración molar
ml	Mililitros
mm	Milímetros
Mb	Megabits

Nm	Nanómetros
OPEP	Organización de Países Exportadores de Petróleo
pH	Potencial de Hidrógeno
ppm	Partes por millón
SEM	Microscopia electrónica de barrido
UV	Radiación Ultravioleta
UV-vis	Espectrofotómetro de ultravioleta-visible
V	Volts
Vo	Vacancias de oxígeno
W	Watts
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
λ	Longitud de onda
$\lambda_{\max}$	Longitud de onda máxima
μmol	Micromoles
μmolg^{-1}	Micromoles por gramo
$\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	Micromoles por gramo por hora
1D	Arreglo micro-estructural en 1 dimensión

Capítulo 1: Introducción

El desarrollo tecnológico y energético del último siglo ha dependido directamente del uso de combustibles fósiles. La combustión de petróleo, gas natural y carbón libera energía química que, mediante generadores, produce diversos tipos de energía que es empleada en distintos campos como: procesos productivos, transporte y servicios. Sin embargo, esta combustión libera subproductos a la atmósfera, tales como dióxido de Carbono, óxidos de Azufre, óxidos de Nitrógeno y vapor de agua, conocidos colectivamente como gases de efecto invernadero. Este uso excesivo a lo largo de los años ha generado un impacto ambiental negativo, donde el cambio climático es su manifestación más evidente.

En la actualidad, el mundo se encuentra en una transición hacia un futuro energético más sostenible. Diversas investigaciones y estudios se han centrado en desarrollar tecnologías utilizando fuentes energéticas renovables, como es el caso de la energía hidroeléctrica, la biomasa, los aerogeneradores, la energía geotérmica, y la energía fotovoltaica, por mencionar algunas. Desafortunadamente, la capacidad efectiva de estas tecnologías no ha sido suficiente para sustituir el uso de combustibles fósiles, ya que la energía renovable aportó en 2018 en México, sólo el 9 % de la energía, mientras que los combustibles fósiles representan el 91 % [1].

Una alternativa para la sustitución de los combustibles fósiles es el Hidrógeno, ya que posee mayor energía que la mayoría de los combustibles (2.7 veces más que la gasolina), no genera emisiones de gases de efecto invernadero y genera como subproducto agua. Sin embargo, el Hidrógeno no es un recurso energético directo, es decir, no se puede tomar directamente de la naturaleza, sino que requiere un proceso de obtención. Actualmente, la mayor producción de Hidrógeno se obtiene por medio del reformado del gas natural, por lo que es necesario encontrar fuentes renovables para obtener Hidrógeno más sostenible [2].

En 1974 se estableció la Agencia Internacional de Energía (AIE), como consecuencia de la primera crisis del petróleo, gestionada por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE). Dentro de los objetivos de la AIE se encuentra la colaboración para el desarrollo económico, seguridad energética y el cuidado del medio ambiente. La AIE lanzó el programa "el acuerdo del Hidrógeno" para promover la producción y uso del Hidrógeno, reconociendo la importancia de la investigación y desarrollo a largo plazo en este campo. el objetivo principal para esta transición energética es obtener Hidrógeno más "verde" por medio de la electrolisis del agua, utilizando energías renovables [3].

Las técnicas actuales para generar Hidrógeno involucran el uso de combustibles fósiles y condiciones de procesos severas. Por lo que es necesario explorar métodos alternativos que utilicen fuentes renovables de energía para la producción de Hidrógeno. La fotocatalisis es una técnica que utiliza radiación electromagnética y agua para generar Hidrógeno de manera más sostenible; esta combinación de “luz” y agua se conoce como “*water splitting*” o división de agua. La división fotocatalítica del agua puede ofrecer ciertas ventajas, como costos bajos, buenas eficiencias en la producción de H_2 y flexibilidad en el uso de reactores a pequeña escala [4].

1.1 Combustibles fósiles

Desde sus inicios, la actividad humana ha ocasionado un cambio en las condiciones del planeta. La llegada de la primera revolución industrial en el siglo XVIII trajo consigo una serie de cambios significativos en cuanto al uso de fuentes de energía, pasando de la madera, al carbón y después al petróleo; llevando al ser humano a un desarrollo socioeconómico, tecnológico y cultural que no se había visto. A partir de ese momento, el desarrollo industrial y tecnológico notó un incremento exponencial y se dejaron de lado las posibles consecuencias de la sobreexplotación de este tipo de recursos.

No fue hasta el siglo XIX, que se pudieron notar los efectos negativos del uso de combustibles fósiles. Desde 1950 hasta la actualidad, las emisiones generadas en estos procesos industriales han generado un incremento exponencial de las emisiones de CO_2 , como se muestra en la Figura 1.1 [5]. De igual forma, la temperatura en el planeta ha visto un incremento de 1.1 °C y 1.2 °C desde 1900 [6]. En 1979, se inició una preocupación por el calentamiento global, y fue en el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), donde se publicó un informe en el que se concluía que el calentamiento global era real y era ocasionado por las actividades antropogénicas. A partir de ese momento, el IPCC ha propuesto diversas recomendaciones para mitigar los efectos de la crisis climática, entre las que se destacaba la “reducción en la dependencia de los combustibles fósiles” [7].

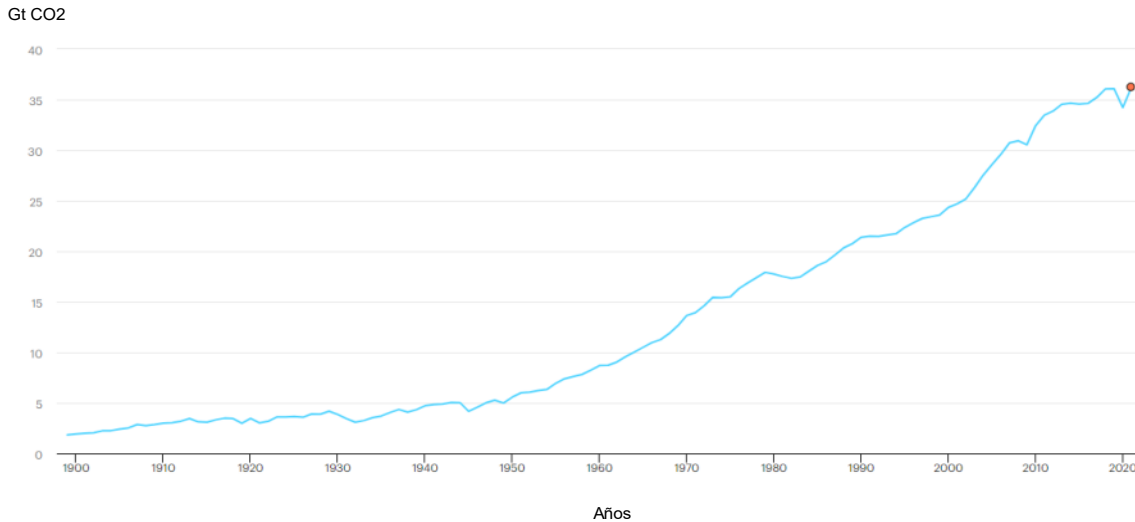


Figura 1.1 Emisiones de CO₂ por combustión en la generación de energía y procesos industriales 1900-2021, expresado en Gigatoneladas (Gt) [5].

Adicional a lo anterior, el uso de combustibles fósiles no solo ha traído problemas al medio ambiente. Por ser un recurso no renovable y no estar disponible de manera equánime por todo el mundo, su uso ha traído diversas crisis en el nivel mundial a largo de la historia. Por mencionar algunas, entre 1973 y 1974, algunos países occidentales tuvieron una crisis debido al incremento en los precios del petróleo generado por la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo), lo que llevó a un colapso económico y social [8]. Por otro lado, en 1978 se presentó una segunda crisis, generada por una huelga en la refinería de Abadán, una de las más importantes del mundo, ocasionando un incremento en los precios del petróleo que iban del 75 al 175 % dependiendo del país [9].

Este problema no solamente se ha presentado por el uso de combustibles fósiles, la infraestructura para el transporte también representa un tema que ha llevado a conflictos. En 2014 Ucrania vivió conflictos con Rusia, ya que después de su separación de la Unión Soviética en 1991, Ucrania se convirtió en un país estratégico, por el que pasan los gasoductos rusos que abastecen a la unión europea. Crimea (estado ucraniano) solicitó su incorporación a Rusia; Ucrania negó la solicitud y Rusia por interés energético y militar apoyó su anexión [10]. Mas recientemente en abril del 2020, el petróleo sufrió una caída jamás vista en su historia, llegando a tener un valor negativo, esto debido a que la demanda se desplomó a causa de la pandemia de COVID-19 [11]. El 24 de febrero de 2022 Rusia declaró la guerra a Ucrania, comenzando uno de los conflictos bélicos más trágicos del siglo XXI, generando la peor crisis energética, desde la década de 1970 [12].

Actualmente se consumen 0.001 Mb (megabits) por segundo de combustibles fósiles, lo que podría considerarse poco, pero la acumulación con el tiempo ha generado un gran impacto al medio ambiente [13]. Para dar frente al incremento del cambio climático, en el 2015 se llevó a cabo la Conferencia de las partes (COP 21) de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), en la cual se buscó realizar esfuerzos por parte de las naciones para abordar la crisis climática y mitigar sus impactos en el denominado “Acuerdo de París”. Dentro de los objetivos se encontraba limitar el incremento de temperatura a menos de 2 °C por encima de los niveles preindustriales, intentando evitar impactos catastróficos del cambio climático. Por lo que cada país se compromete a realizar Contribuciones Nacionales Determinadas (NDCs) que son planes y metas específicas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [14]. Sin embargo, a pesar del establecimiento del acuerdo de París, las temperaturas del planeta han seguido aumentando. En 2018, el IPCC volvió a lanzar una advertencia; esta vez declararon que “las emisiones de CO₂ deben reducirse 45 % por encima de los niveles de 2010 para el 2030 y alcanzar un cero para el 2050”, esto para detener en 1.5 °C el incremento de la temperatura global [6].

A comienzos del año 2023, con el retorno a la normalidad después de haber atravesado la pandemia del COVID-19, *The Global Risk Report 2023* presentó los 10 riesgos globales a corto plazo (2 años) y largo plazo (10 años) (Figura 1.2). Cinco de los diez riesgos a corto plazo y seis de los riesgos a largo plazo presentan un riesgo para el medio ambiente [15]. En el reporte *Net Zero by 2050* de la AIE, refieren que para cumplir con las cero emisiones para 2050, se debieron realizar diversas acciones; la primera fue disminuir la producción de combustibles fósiles, lo cual, puede ocasionar un golpe a la economía global, por lo que es necesario realizar el cambio de manera gradual; aconsejan utilizar energía eléctrica renovable en todos los procesos posibles. El segundo punto se centra en utilizar tecnologías y combustibles que tengan bajas emisiones, utilizando nuevamente, todas las energías renovables a medida de lo posible. Como tercer punto se menciona que se deben desarrollar tecnologías que ayuden a reducir el CO₂ existente en la atmósfera; y, por último, generar combustibles que tengan cero emisiones, como el Hidrógeno, bioenergía y energía hidroeléctrica, los cuales son recursos existentes en las empresas petroleras y de gas natural [16].

	2 años	10 años	Categoría de riesgos
1	Crisis del costo de vida	No lograr mitigar el cambio climático	Medio ambiente
2	Desastres naturales y fenómenos meteorológicos extremos	Fracaso en la adaptación al cambio climático	Social
3	Enfrentamiento Geoeconómico	Desastres naturales y fenómenos meteorológicos extremos	Tecnológico
4	No lograr mitigar el cambio climático	Pérdida de biodiversidad y colapso de los ecosistemas	Geopolítico
5	Erosión de la cohesión social y polarización social	Migración involuntaria a gran escala	
6	Incidentes de daños ambientales a gran escala	Crisis de recursos naturales	
7	Fracaso de la adaptación al cambio climático	Erosión de la cohesión social y polarización social	
8	Cibercrimen generalizado e inseguridad cibernética	Cibercrimen generalizado e inseguridad cibernética	
9	Crisis en los recursos naturales	Enfrentamiento Geoeconómico	
10	Migración involuntaria a gran escala	Incidentes de daños ambientales a gran escala	

Figura 1.2 Riesgos globales clasificados por gravedad a corto y largo plazo [15].

Otro aspecto a considerar sobre los combustibles fósiles, es el hecho de que es un recurso no renovable; es decir, existe en una cantidad finita en el planeta. En la tabla 1.1 se muestran las reservas de combustibles fósiles, así como su consumo de 1965 al 2020. Aunque estas cifras deben tomarse de manera prudente debido a la manera en que fueron estimadas, los datos muestran que a medida que las reservas sean menores, será más difícil su extracción; por lo que la eficiencia y costo se vería incrementado, lo que puede ser contraproducente. Sumado a este problema, se encuentra también el hecho de que la distribución desigual por el planeta de este recurso ha traído problemas geopolíticos y tensiones por el control de su producción [17].

Tabla 1.1 Reservas totales, reservas demostradas y consumo de combustibles fósiles. De acuerdo con *Statistical Review of World Energy*. Unidad de combustible/gigatonelada de carbono (Combustible/Gt (C)) [17].

Combustible/Gt (C)				
Combustible fósil	Reservas totales	Reservas demostradas en 2020	Consumo de 1965-2020	Relación reserva-producción
Gas natural	140	96	60	49
Petróleo	230	208	155	54
Carbón	3510	752	162	139

1.2 Energía renovable

De acuerdo con la AIE, la energía renovable se define como “la energía que se deriva de procesos naturales que se repone constantemente; por ejemplo, la energía solar, eólica, biomasa, geotérmica, hidroeléctrica, océanos (olas y mareas) y biocombustibles, electricidad e hidrógeno derivado de esos recursos renovables” [18]. Actualmente la energía solar fotovoltaica es la energía renovable con mayor generación a nivel mundial. En el 2022 se generaron 220 GW (Giga watts), representando el 65 % del total de la energía renovable generada en ese año [19]. De acuerdo con los datos del *Global Status Report 2023*, del año 2011 al 2021 la generación de energía renovable ha visto un crecimiento del 16 %; sin embargo, los combustibles fósiles siguen representando 80 % total de la energía generada. En la Figura 1.3 se puede observar el crecimiento de las diversas fuentes de energía renovable desde el 2017, siendo la energía fotovoltaica y la hidroeléctrica las que más crecimiento han presentado en los últimos 3 años [20].

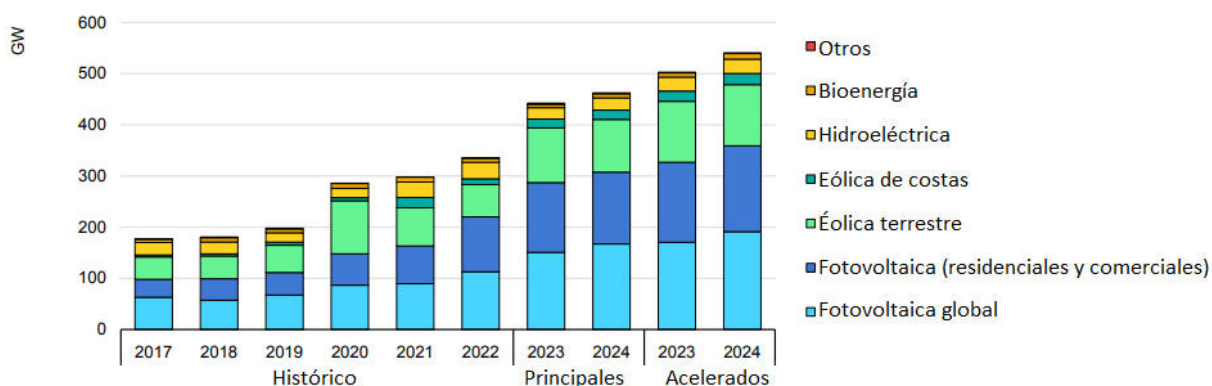


Figura 1.3. Capacidad eléctrica renovable por tecnología, de acuerdo con Ren 21 [20].

Este crecimiento del uso de las fuentes renovables prevé un aumento de cerca del 60% en los sectores de energía, calor y transporte entre 2024 y 2030. Con esto, la proporción de energía limpia en el consumo final podría alcanzar casi el 20%, siendo el sector de generación eléctrica el más beneficiado. Este incremento se atribuye a la disminución de costos de las tecnologías renovables, al mayor uso de electricidad y al apoyo de 130 países que fomentan su uso [21].

1.3 El Hidrógeno como vector energético

Gracias a los constantes procesos de investigación y desarrollo, el uso de las energías renovables ha experimentado un notable incremento en los últimos años; sin embargo, se debe de tener en cuenta que estas tecnologías siguen sin superar la eficiencia de los combustibles fósiles. De acuerdo con la Ren 21, en su reporte “*Renewables 2024 Global Status Report*” menciona que el uso de las energías renovables representó 13 % del consumo total de energía final en el mundo, mientras que los combustibles fósiles representaron el 79 % de consumo, véase figura 1.4, por lo que el combustible fósil continúa siendo la principal fuente de energía a nivel mundial [22].

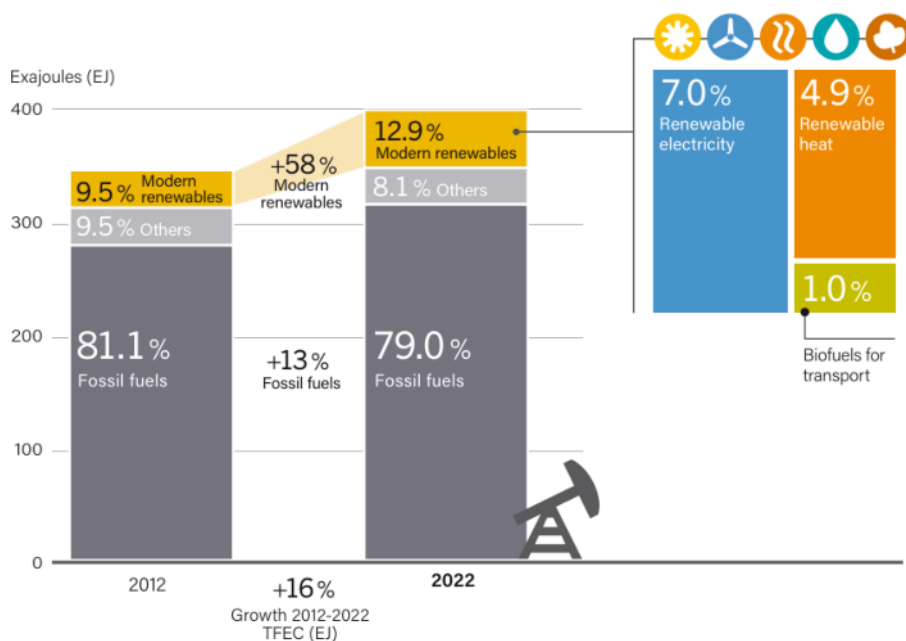


Figura 1.4. Consumo total de energía final por fuente, 2012 y 2022, Ren 21-2024 [22].

Encontrar un reemplazo para los combustibles fósiles es un desafío importante hoy en día para mitigar el cambio climático. El Hidrógeno ha generado interés debido a diversos factores. En primer lugar, por sus propiedades físicas y químicas, ya que es un elemento no tóxico,

inodoro, el cual posee un contenido energético por peso casi 3 veces mayor que la gasolina y es considerado el elemento más abundante en el universo [23]. Por otro lado, la AIE, lo considera un elemento crucial para descarbonización de sectores con emisiones difíciles de reducir, como la industria, el transporte marítimo y la aviación. Asimismo, la reciente crisis energética mundial ha acelerado el impulso del Hidrógeno, debido a su potencial para mejorar la seguridad energética; por lo que los gobiernos han intensificado su compromiso de cero emisiones netas, incorporando al hidrógeno en sus planes estratégicos. Por último, las grandes economías están implementando políticas industriales que dan mucha importancia a las tecnologías del Hidrógeno; sin embargo, estas tecnologías aún enfrentan desafíos significativos para alcanzar y utilizar todo su potencial [24].

Desafortunadamente, el Hidrógeno es un elemento que no se encuentra de forma natural en nuestro medio, por lo que tiene que ser extraído de diversas fuentes. Debido a esto, el Hidrógeno se considera un “vector energético”, esto significa que, si bien no es una fuente de energía en sí mismo, éste se puede almacenar, transportar y puede también liberar energía. Un ejemplo de vectores energéticos que se utilizan de forma cotidiana son las baterías, pilas y biocombustibles [25].

Actualmente el proceso más utilizado para la producción de Hidrógeno es el reformado con vapor de gas natural, debido a la alta eficiencia de gas de síntesis producido (H_2/CO). Puga, A. (2023) muestra diversas tecnologías actuales para la generación de Hidrógeno (véase tabla 1.2), desde las técnicas convencionales que utilizan recursos fósiles, hasta técnicas que utilizan fuentes más renovables que implican bajas o nulas emisiones de Carbono. La tabla cuenta con un código de colores en función de su origen y proceso de producción; se puede observar que entre más “limpia” es la tecnología, más costosa es su producción, esto es porque la infraestructura y desarrollo de las tecnologías sostenibles aún están en proceso; sin embargo, esto puede cambiar en un futuro [17].

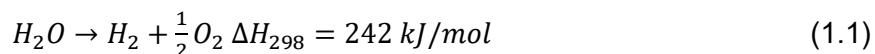
Tabla 1.2. Diagrama comparativo con código de colores, para las diferentes tecnologías de producción de Hidrógeno [17].

	Fosil			Renovable				
	Economía lineal del carbono 			Economía circular del carbono 		Libre de carbono 		
Código de colores para H ₂	Negro	Gris	Azul	Verde Camuflado	Verde Bosque	Verde Estanque	Verde	Agua Marina
Materia prima	Carbón	Gas Natural		Residuo Sólido	Biomasa	Agua Residual	Agua dulce	
Proceso	Gasificación	Reformado	Reformado + Captura de carbono	Gasificación	Gasificación	Foto-Reformado	Electrólisis	Fotocatálisis por water splitting
Costo del hidrógeno (€/kg)	1.5-2.0	0.8-1.5	1.5-2.5	3.0-5.0	2.5-3.0	3.0-20*	2.0-7.0	2.0-20*

Los “*” indican estimaciones basadas en evaluaciones tecno-económicas.

1.4 Tecnologías para la división de agua

La división de agua o “*Water Splitting*” para producir Hidrógeno es una de las técnicas que más interés ha captado, debido a su libre emisión de CO₂. La división de agua consiste en una hidrólisis exotérmica del agua, en donde esta molécula se rompe para producir Hidrógeno y Oxígeno [26]. La reacción global de este proceso es la siguiente [26]:



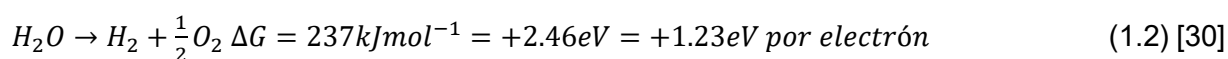
La tabla 1.3 describe, compara y contrasta diversas técnicas de producción de Hidrógeno. Por un lado, están los métodos convencionales que dependen de combustibles fósiles, como el reformado de vapor y la oxidación parcial. Por otro lado, existen técnicas más sostenibles que no los utilizan, como la electrólisis y fotocatálisis. Aunque estas últimas no supera aún a las convencionales en términos de escalas, ofrecen eficiencias prometedoras [27,28]. Es importante mencionar que también hay métodos biológicos para la división de agua, como la producción por fermentación y la fotocatálisis biológica. Estos procesos, que adaptan la fotosíntesis de plantas y algas para producir Hidrógeno, tienen eficiencias notables, pero quedan fuera del alcance del presente trabajo.

Tabla 1.3. Comparación de procesos de producción de hidrógeno [17,28].

Métodos de división de agua				
Método		Ventajas	Desventajas	Eficiencia (%)
Reformado de vapor	Conversión catalítica de hidrocarburo y vapor para realizar la división del agua	- Tecnología mas desarrollada - Infraestructura existente	- Subproductor de CO₂ - Dependencia a los combustibles fósiles	74-85
Oxidación parcial	Conversión de vapor, oxígeno e hidrocarburos en hidrógeno y óxidos de carbono	- Infraestructura existente	- Subproductor de CO₂ - Dependencia a los combustibles fósiles	60-75
Electrólisis	Se utiliza el paso de corriente electrica para realizar la división del agua	- Hidrógeno de alta pureza - Cero emisiones si se utiliza fuentes renovables	- Alto consumo de Energía - Baja eficiencia y altos costos	40-60
Fotocatálisis	Utiliza la luz solar y el paso de corriente para realizar la división de agua	- Libre de emisiones - O₂ es el único subproducto	- Baja eficiencia de conversión - Material fotocatalítico no efectivo	0.06
Fotocatálisis	Se utiliza luz solar o artificial para activar un semiconductor para realizar la división de agua	- Proceso eficiente y de bajo costo - Versatilidad de sustratos	- Baja eficiencia de conversión - Limitaciones termodinámicas - Intensidad de luz	2-32

1.5 Fotocatálisis para la división de agua

Uno de los procesos más conocidos en la naturaleza es el de la fotosíntesis, un proceso biológico esencial en las plantas, las cuales aprovechan la luz solar para sintetizar compuestos orgánicos que les sirven de alimento. Desde el siglo XX se ha intentado imitar este proceso, surgiendo la fotocatálisis como una alternativa artificial para convertir energía solar en combustibles, proyectándose como una tecnología potencial para la producción de Hidrógeno [29]. La fotocatálisis permite dividir el agua usando luz por medio de la activación de partículas semiconductoras que absorben fotones, si la energía supera los 237 kJ/mol (véase ecuación 1.2).



La figura 1.5 muestra un proceso simple de fotocatálisis para descomponer el agua. La luz irradiada en la superficie del semiconductor genera un par electrón-hueco. El electrón (-) se

mueve de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). El hueco (+) fotogenerado, siendo altamente oxidante, oxida la molécula de agua produciendo Oxígeno (O_2) y protones (H^+). Estos protones se reducen al encontrarse con los electrones de la BC, produciendo Hidrógeno. Para que el proceso redox se lleve a cabo, la banda prohibida (EG) del semiconductor debe de ser mayor que la energía de la ruptura del agua (1.23 eV) [30].

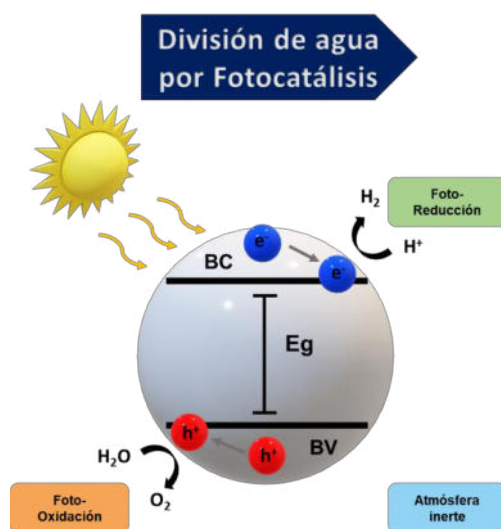


Figura 1.5. Mecanismo para la división de agua mediante fotocatalisis [31].

1.6 Características en un fotocatalizador

Una alta eficiencia fotocatalítica suele estar sujeta a ciertos factores que permitan convertir la energía química solar en Hidrógeno, estos factores pueden incluir: (1) que los portadores de carga fotogenerados tengan una corta distancia de transporte desde su generación hasta la superficie del fotocatalizador; (2) una mayor área superficial específica que favorece la adsorción de moléculas de agua; (3) reducir el tamaño del material para favorecer la separación de cargas; (4) el ajuste de la estructura electrónica del material a través de su banda prohibida o el desplazamiento del borde de las bandas. Como ya se mencionó en la sección anterior, la banda prohibida debe ser mayor que 1.23 eV para abarcar los potenciales de reacción de evolución de Oxígeno e Hidrógeno; por tanto, el potencial de la banda de conducción debe de ser más negativo que la reducción del agua, mientras que el potencial de la banda de valencia debe de ser más positivo que el de su oxidación. Satisfacer todos estos requisitos es un reto, por lo que la investigación existente se dedica a resolver los problemas antes mencionados y realizar avances para obtener una mejor actividad fotocatalítica [32]. El

cumplimiento de estos factores permitirá que el potencial químico en la banda de conducción este entre los 0.5 a -1.5 V, con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), de esta manera se podrá llevar a cabo la reducción de los protones para la generación de H_2 .

La figura 1.6 muestra un resumen de las propiedades deseables en un fotocatalizador para poder ser empleado en el proceso de evolución de Hidrógeno. Los precursores del fotocatalizador deben ser abundantes en la tierra; el fotocatalizador debe ser económico de fabricar; resistente a la auto-corrosión (en fotocatálisis heterogénea resistente en soluciones acuosas); amigable con el medio ambiente (no tóxico); debe reutilizarse (reciclabilidad) y mantener su actividad catalítica durante periodos de tiempo prolongado (tiempo de vida larga); tener un alto porcentaje de conversión de fotones absorbidos e hidrógeno producido, (rendimiento cuántico aparente-AQY) y al ser utilizado en un sistema fotocatalítico debe poseer una alta eficiencia para convertir la energía solar en Hidrógeno (rendimiento de conversión de energía solar en hidrógeno-STH).

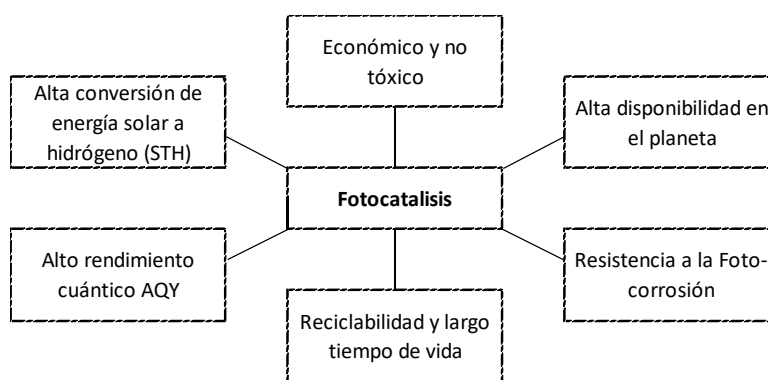


Figura 1.6. Propiedades deseables del fotocatalizador para la producción comercial de hidrógeno [33].

Considerando los criterios anteriores, se han investigado una amplia variedad de fotocatalizadores con la capacidad de producir Hidrógeno, destacando los óxidos metálicos [34], oxinitruros [35], sulfuros [36], fosfatos [37], vanadatos [38], titanatos [39] y materiales orgánicos fotoactivos [40]. Los potenciales en la banda de valencia y conducción de algunos de estos aparecen en la Figura 1.7. Se pueden observar fotocatalizadores con un amplio potencial en sus bandas de valencia, como el WO_3 , SnO_3 , adecuados para llevar a cabo reacciones de oxidación en soluciones acuosas; sin embargo, en la banda de conducción sus potenciales no cumplen los requerimientos para llevar a cabo reacciones de reducción, limitando la capacidad para llevar a cabo la producción fotocatalítica de Hidrógeno. De igual manera, fotocatalizadores como Si, Bi_2S_3 o Cu_2O , cuentan con potenciales en su banda de

conducción suficientes para llevar a cabo la reacción de reducción, pero con potenciales en sus bandas de valencia insuficientes para llevar a cabo reacciones de oxidación [41].

El TiO_2 ha sido el fotocatalizador más estudiado para la división de agua por su abundancia, bajo costo, no corrosividad, estabilidad y respeto por el medio ambiente. Sin embargo, el TiO_2 posee un potencial de banda de conducción en el límite para la producción de hidrógeno, lo que puede llevar a cinéticas de reacción lentas o a procesos de recombinación de cargas foto-generadas que reducen la evolución de Hidrógeno [33].

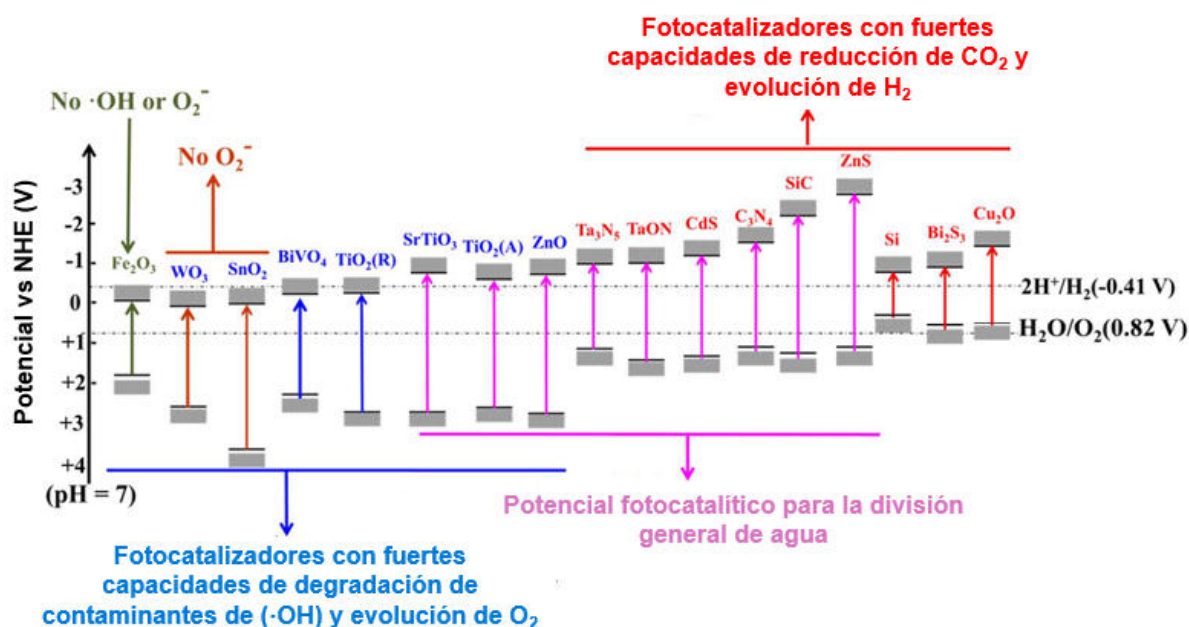


Figura 1.7. Estructura de bandas de algunos fotocatalizadores respecto a ENH [41].

Además de los potenciales de banda de cada material, existe otras propiedades en un fotocatalizador que pueden ejercer una influencia significativa en el proceso de producción de hidrógeno. La estructura cristalina es una de ellas, ya que puede afectar la absorción de fotones, la separación y migración de cargas, así como las reacciones superficiales, dado que en una reacción fotocatalítica las reacciones de oxidación y reducción se llevan a cabo en la superficie del fotocatalizador [42]. Existen diversos ordenamientos estructurales, por ejemplo: el TiO_2 posee tres fases cristalinas, cada uno con su propio arreglo, anatasa y rutilo con un arreglo tetragonal y brookita con un arreglo ortorrómbico. Allen, N. et al. encontraron que la presencia de la fase brookita presenta una mejor actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo, respecto a la fase anatasa, esto debido a que el borde de la banda de

conducción de la fase brookita, tiene un desplazamiento más catódico que el de la anatasa [43].

Precisamente, los métodos de síntesis juegan un papel importante en la determinación de estas propiedades intrínsecas, como la estructura cristalina. Por ejemplo, Puma, Li. et al [44] revisaron la preparación de TiO_2 soportado en carbón activado utilizando diferentes métodos de síntesis; por ejemplo, deposición química de vapor (CVD), deposición química de vapor organometálico (MOCVD), calcinación de resina epóxica, sol-gel, e hidrotermal. Encontraron que los diferentes métodos de preparación pueden alterar la estructura química y física del TiO_2 , incluyendo su estructura cristalina. Métodos como el MOCVD proporciona un mejor control sobre la estructura cristalina, mientras que métodos como sol-gel y la sonicación presentan ventajas en la preparación, y rendimiento catalítico al incrementar la cristalinidad y el área superficial.

La dimensionalidad geométrica y la morfología también son aspectos para considerar dentro de las propiedades de un fotocatalizador. Zhou, B. y colaboradores exploraron la manipulación dimensional de nitruro de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) a través de la variación del tratamiento térmico de precursores supramoleculares formados en agua. Variando el calor lograron que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ con arquitectura porosa tridimensional (3D) se transforman en estructura laminares bidimensionales (2D) y nanotubos unidimensionales (1D). Al evaluar su actividad fotocatalítica para la división del agua, encontraron que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 2D mostro una mejor fotoactividad debido a su mayor área superficial, una estructura porosa con un espesor de 1.6 nm y una alta conductividad nano laminar. Proporcionando más sitios activos y mejorando el transporte y separación de cargas fotogenerada [45].

Zhun, X. y colaboradores sintetizaron cuatro diferentes tipos de hexatitanatos $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) mediante el método de sales fundidas, para el caso del $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ se utilizó el método de estado sólido, y evaluaron su actividad fotocatalítica para la reducción de CO_2 . Las morfologías observadas fueron: de estructuras grandes cristalizadas de varillas para el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; cristales cortos y finos en forma de varilla para $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; cristales en forma de varilla con diferentes tamaños para el $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; y una estructura de forma irregular para el $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Se doparon utilizando 1 wt% de Ag como co-catalizador para los cuatro fotocatalizadores y se evaluó para foto reducción de CO_2 . El $\text{Ag/K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ fue el que presento una mejor actividad fotocatalítica para la evolución de CO ($4.3 \mu\text{molh}^{-1}$) y una mayor selectividad (96 %) hacia la formación de este producto. Aunque los autores no concluyeron una correlación clara entre la relación de aspecto general de los cristales de $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y la actividad fotocatalítica, se observó

que la evolución de H_2 se relaciona positivamente con el tamaño de cristalito a lo largo del plano (200), en donde el tamaño más largo de esta faceta generaba evoluciones más altas de H_2 [46].

Por otro lado, las propiedades ópticas de los materiales fotocatalíticos también juegan un papel fundamental en la actividad fotocatalítica, ya que determinan la capacidad del material para interactuar de manera efectiva con la luz incidente. Ibarra-Rodríguez, et al sintetizaron películas delgadas de $K_2Ti_6O_{13}$ mediante un método hidrotermal y un tratamiento térmico (600, 700 y 800) para la reducción fotocatalítica de CO_2 ; los autores encontraron que la película KTO-600 mostraba una mejor actividad fotocatalítica para la formación de ácido fórmico. En la caracterización óptica se observó que el KTO-600 presentó una foto-absorción ligeramente desplazada hacia longitudes de onda más cortas en comparación con las demás muestras, sugiriendo una banda de conducción con potencial más negativo. De igual manera los resultados del análisis del tiempo de vida media del electrón calculado por fotoluminiscencia mostraron que la película KTO-600 presentó el mayor tiempo de vida (39.9 ms) respecto a las otras películas, lo que mejora su rendimiento debido a una mejor migración de cargas [47].

En otro estudio, Wang, Q. y colaboradores fabricaron foto-ánodos nanoporosos de Ta_3N_5 interconectados tridimensionalmente (3D) con espesor de película controlada para la división electroquímica del agua, encontrando que una película de 900 nm presentaba una mayor eficiencia fotocatalítica debido a la mejor absorción de luz y separación de carga. Los resultados de UV-vis evidenciaron que los bordes de absorción se hacían más pronunciados al aumentar el espesor de la película. Este cambio en las propiedades ópticas mejoró la absorción de luz, siendo uno de los factores en la mejora del rendimiento fotocatalítico del ánodo [48].

1.7 Foto-reformado de sustratos orgánicos para producir H_2

El agua, como compuesto vital para la vida, es un recurso escaso en la actualidad. En el mundo se cuenta con una disponibilidad de agua de 1,386 billones de hectómetros cúbicos (hm^3). De esta agua solamente el 2.5 % es dulce y de ese porcentaje el 70 % no se encuentra disponible, por lo que considerar el uso de este recurso tan valioso para la generación de hidrógeno a nivel mundial mediante *water splitting* debe replantearse [49].

El reformado fotocatalítico o foto-reformado es una alternativa para la producción de H_2 , en el que se emplea un compuesto orgánico que interactúa con los huecos fotogenerados permitiendo la generación de especies de alto valor e Hidrógeno. Los compuestos orgánicos

aprovechan los huecos fotogenerados y comienzan a oxidarse para generar Hidrógeno y subproductos. Los compuestos orgánicos que se han utilizado para realizar foto-reformado son compuestos del tipo C_nO_z ; algunos ejemplos son el metanol, glicerol, glucosa, sacarosa y almidón, así como sustratos de biomasa como alcoholes y carbohidratos obtenidos de material residual [50].

En la figura 1.8, se muestra un mecanismo propuesto por Bie, C., Wang L. & Yu, J. [51]. En la parte a) aparece la división de agua, en donde el fotocatalizador es activado por irradiación de luz y comienza a oxidar la molécula del agua y a reducir los protones generados para producir H_2 , mientras que el lado b) presenta el foto-reformado, en donde se utiliza un compuesto orgánico que aprovecha los huecos fotogenerados para oxidarse y formando especies intermediarias que continuarán oxidándose o que pueden aprovechar la descomposición del compuesto para generar H^+ , los cuales son reducidos por la banda de conducción para generar H_2 y especies de valor. De esta manera se observa que los agentes de sacrificio actúan en los huecos fotogenerados, ayudando a evitar la recombinación de los pares electrón-hueco.

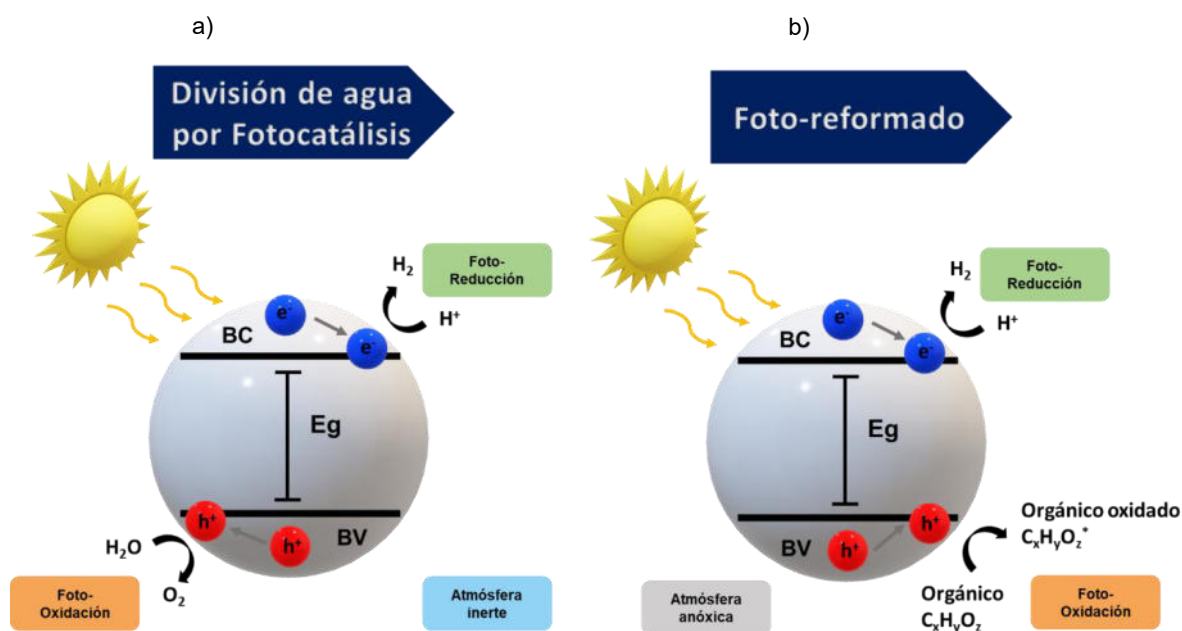


Figura 1.8. Mecanismo de división de agua (a) vs foto-reformado (b).

En la figura 1.9 se muestra una gráfica comparativa de las tasas de producción de H_2 en el proceso de división de agua, el foto-reformado de metanol y el foto-reformado de ácido fórmico utilizando TiO_2 como fotocatalizador y diferentes tipos de co-catalizadores. Se observa que la

tasa de producción de H_2 incrementa significativamente al utilizar el foto-reformado de compuestos orgánicos, ya que estos actúan como agentes de sacrificio. Vasileia M., et al. [52] reporta el foto-reformado de glicerol empleando Pt/TiO_2 , en donde el rendimiento fotocatalítico depende en gran medida de la concentración del glicerol inicial; además, siendo este un subproducto del biodiesel, se considera un sustrato renovable para la generación de hidrógeno. Por otro lado, Taccardi, N., et al. [53] utilizó glucosa como agente de sacrificio, concluyendo que la producción de un mol de ácido fórmico se generaba por cada mol de glucosa y ese ácido fórmico se descomponía en H_2 y CO_2 utilizando un catalizador de Ru. Guapeng W., et al. [54] proponen un mecanismo para la generación de especies en el foto-reformado de metanol mediante un fotocatalizador de Pt/TiO_2 , en el que los huecos fotogenerados migran a la superficie del TiO_2 y oxidan el CH_3OH generando especies intermedias (CH_3O , CH_2O , $HCOO$). Estas especies son adsorbidas por las vacancias de oxígeno para descomponerse en CO y agua.

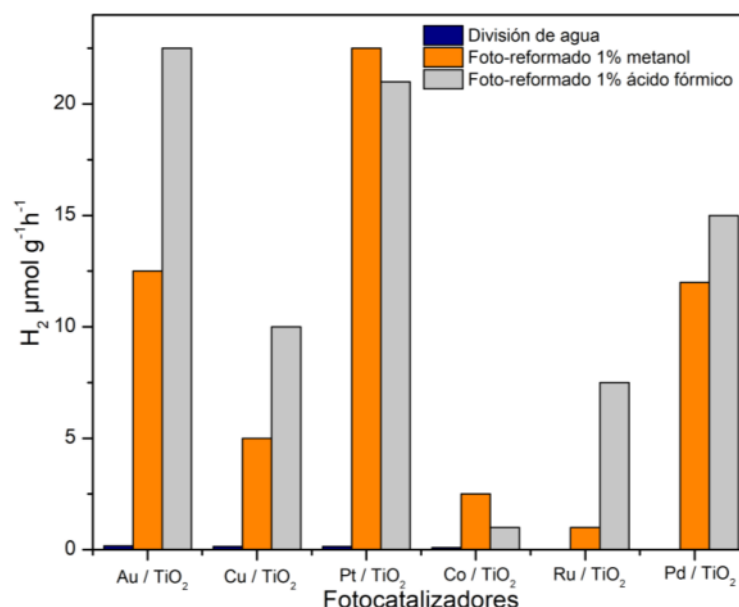


Figura 1.9. Tasa de producción de H_2 ($\mu mol g^{-1} h^{-1}$) para la división de agua y el foto-reformado de metanol y ácido fórmico utilizando diferentes co-catalizadores.

1.8 Impurezas en un fotocatalizador

Un método utilizado para mejorar la actividad fotocatalítica de un material es la generación de defectos estructurales por medio de la adición de impurezas en su estructura. Estas imperfecciones alteran la estructura cristalina del material, ajustando los números de coordinación y la estructura electrónica de los átomos, lo cual permite mejorar la movilidad y

la conductividad de los portadores de carga; además, modifica las propiedades de la superficie; proporcionando sitios activos para la acumulación de cargas fotogeneradas. También puede regular la estructura de bandas del fotocatalizador, eliminar huecos de oxidación o formar parte del ciclo fotocatalítico [55].

Existen diferentes tipos de defectos tales como los defectos puntuales, que comprenden una variedad de imperfecciones relacionadas con átomos individuales; defectos lineales, que consiste en desajustes en la red cristalina como dislocaciones o falta de apilamiento como vacancias, intersticios e impurezas; defectos planares incluyendo desajuste en el plano de la red, como límites de grano, límites de fase y superficies externas [56]. En la figura 1.10 se muestran algunos defectos típicos.

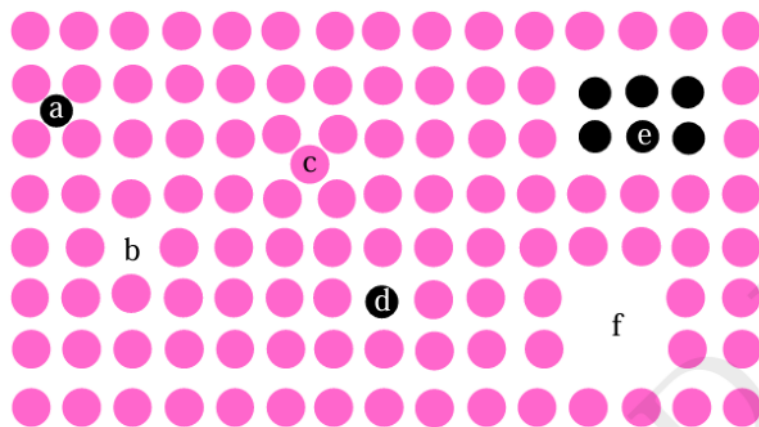


Figura 1.10. Defectos comunes en fotocatalizadores: (a) impureza intersticial, (b) vacancias, (c) átomo auto-intersticial, (d) impureza sustitucional (dopante), (e) grupo de impurezas, (f) grupo de vacancias [56].

En este contexto, diversos autores han realizado modificaciones a materiales comunes buscando provocar la generación de defectos en estos. Por ejemplo, Yang, L. et al. utilizó Fe modificando con Ag para dopar TiO_2 , al sustituir iones Ti^{4+} por Fe^{3+} en la red de TiO_2 induciendo la formación de vacancias de oxígeno en la red cristalina y en la superficie, mejorando la absorción de agua, la generación de grupos hidroxilo (OH) y radicales OH. Los defectos inducidos por el Fe extendieron el rango de respuesta a la luz visible y mejorando la separación de los portadores de carga fotogenerados, lo que condujo a una mayor actividad fotocatalítica para la producción de H_2 [57].

Kai, Y. y colaboradores desarrollaron un nuevo fotocatalizador de CdS/ZnS con defectos de vacancias de Zn para la producción de hidrógeno. La introducción de cationes en el ZnS reguló

1.9 Fotocatalizadores con base en hexatitanatos

625 resultados de búsqueda con el tema: " $A_2Ti_6O_{13}$ (A=Li, Na, K, Rb, and Cs)" y fotocatalítico

Número de publicaciones

China

Japan

India

USA

Korea

1983 1987 1991 1995 1999 2003 2007 2011 2015 2019 2023

Años

Los hexatitanatos monocristalinos tienden a crecer en la dirección (010), formando nanoestructuras unidimensionales como: nano-cinturones [59], nano-varillas [60], nano-hilos, nano-fibras [61], nanotubos [62] y nano-anillos [63]. Los marcos octaédricos de TiO_6 y los cationes encerrados entre los túneles son los que proporcionan a los hexatitanatos de la estructura cristalina unidimensional, mejorando el flujo de electrones en una sola dirección y las cargas transportadas a la superficie; además, promueve una alta cristalinidad y un mejor

proceso de absorción de luz. Por otro lado, es posible generar diferentes tipos de defectos con una amplia variedad de materiales [64].

En la tabla 1.4 se presenta un listado de diversos hexatitanatos, utilizando el material puro o empleando diferentes estrategias para incrementar su actividad fotocatalítica para la producción de H_2 . En la tabla se puede observar que la actividad fotocatalítica mejora con la presencia de dopantes, agentes de sacrificio o co-catalizadores. Ogura, S. y colaboradores combinaron la actividad fotocatalítica de $K_2Ti_6O_{13}$ y el RuO_2 para la descomposición de agua, correlacionaron la estructura de tipo túnel del $K_2Ti_6O_{13}$ con la eficiencia en la generación de cargas. Se concluyó que la incorporación de RuO_2 incrementaba la actividad fotocatalítica y convertía al fotocatalizador en un material útil para la descomposición de agua [65].

Wang, D. et al. sintetizaron nano-cinturones de $H_2Ti_4O_9$ y $Na_2Ti_4O_9$, y los doparon con Zr para analizar la incorporación del Zr en la estructura cristalina y su efecto en la producción fotocatalítica de Hidrógeno. Ellos encontraron un cambio en la estructura electrónica del material, incrementando significativamente la actividad fotocatalítica de los materiales $Na_2(Ti_{0.85}Zr_{0.15})_4O_9$ y $H_2(Ti_{0.85}Zr_{0.15})_4O_9$ en comparación con el material sin dopar. Se concluyó que la incorporación de orbitales Zr 4d jugó un papel importante en la banda de valencia y en la banda de conducción contribuyendo a una mejor actividad fotocatalítica [66].

Tabla 1.4. Diferentes hexatitanatos sintetizados y evaluados para la producción de Hidrógeno [62–78]

Producción de hidrógeno en Hexatitanatos							
Titanato	Dopaje	Co-catalizador	Agente de sacrificio	Producción $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Método de síntesis	Año	Ref.
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	RuO_x	-	29.2	Estado sólido	1991	[63]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	RuO_2	-	70	Estado sólido	1999	[64]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	RuO_2	NaCO_3	55	Estado sólido	1993	[65]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	Pt	NaCO_3	63	Estado sólido	1993	[65]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	RuO_2	-	6.1	Estado sólido	1994	[66]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	RuO_2	-	14.5	Estado sólido	1994	[66]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	RuO_2	-	22.9	Estado sólido	1997	[67]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	RuO_2	-	30	Estado sólido	2011	[68]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	$\text{Rh/Rh}_2\text{O}_3$	-	112.5	Estado sólido	2011	[68]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Sn	Pt	Metanol	250	Hidrotermal asistido por microondas	2011	[69]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	$\text{Rh/Rh}_2\text{O}_3$	Metanol	1132	Estado sólido	2012	[70]
$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	H	-	-	55	Hidrotermal	2012	[71]
$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	Na/Zr	-	-	78	Hidrotermal	2012	[71]
$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	H/Zr	-	-	87	Hidrotermal	2012	[71]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Zr	-	-	15	Sol-Gel	2013	[62]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Zr	RuO_2	-	265	Sol-Gel	2013	[62]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	Rh	Metanol	18	Estado sólido / Sales fundidas	2014	[72]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	-		213	Solvocombustion	2017	[73]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	NiO		389	Solvocombustion	2017	[73]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	CuO		919	Solvocombustion	2017	[73]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Zr	-		1896	Solvocombustion	2017	[73]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Zr	NiO		2482	Solvocombustion	2017	[73]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Zr	CuO		2909	Solvocombustion	2017	[73]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Fe		g-C ₃ N ₄	186.5	Sales fundidas	2018	[74]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	-	Metanol	298.4	Sales fundidas	2018	[75]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	-	Etanol	16.77	Sol-Gel asistido con ultrasonido y	2018	[76]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	Co_3O_4	-	2.7	Sol-Gel asistido con ultrasonido	2020	[77]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	CuO	-	94	Sol-Gel asistido con ultrasonido	2020	[77]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	-	Metanol	48	Estado sólido	2021	[78]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Zr	-	Metanol	72	Estado sólido	2021	[78]

1.10 Soluciones sólidas

Como se mencionó con anterioridad, las impurezas o defectos son estrategias utilizadas para mejorar la actividad fotocatalítica. Un tipo de defecto que puede ser beneficioso para incrementar la producción de Hidrógeno son las disoluciones sólidas. Una solución sólida puede definirse como “un cristal que contiene un segundo componente que encaja y se distribuye en la red cristalina anfitriona” [79]. Existen dos tipos de soluciones sólidas; las sustitucionales, en donde un átomo o ion es sustituido en la estructura por otro con la misma carga, ver figura 1.12 a); y las soluciones sólidas intersticiales, se introducen átomos o iones en donde éstos ocupan sitios en vacancias o en lugares que normalmente estarían vacíos, véase figura 1.12 b) [80].

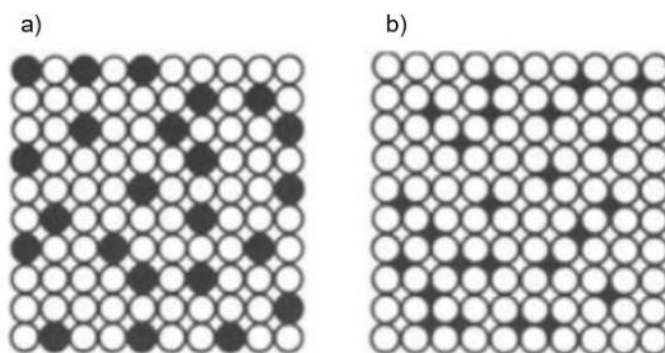


Figura 1.12. Modelo esquemático de las soluciones sólidas: a) sustitucional; b) intersticiales [81].

Para ejemplificar el cambio que puede tener una solución sólida respecto a los materiales puros, Zhao L. y colaboradores combinaron ZnO y GaN, ambos con inactividad bajo luz visible, sin embargo, al generar una solución sólida de GaN:ZnO, evaluando su actividad fotocatalítica para la división de agua, logran obtener evoluciones de oxígeno bajo luz visible de 31.2 μmol [82].

Por otro lado, Qi, L. et al. crearon una solución sólida de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$, con el objetivo de mejorar la producción fotocatalítica de Hidrógeno bajo luz visible, dado que, ZnS presenta bajas tasas de producción de H_2 bajo este tipo de radiación ($140 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$) y el CdS sufre de recombinaciones de los portadores de carga, por lo que es susceptible a la foto-corrosión. Se demostró que una solución sólida con composición $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ generaba eficiencias significativas en la producción de H_2 ($7420 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$). Esto se debe a la optimización en la absorción de luz al incorporar el Cd, ya que la banda prohibida de ZnS se redujo drásticamente

de 3.10 eV a 2.45 eV, lo que le permite absorber una porción más amplia del espectro de luz visible. Por otro lado, se obtuvo un potencial de banda de conducción menos negativo, pasando de -0.369 V a -0.352 V, por lo que la capacidad de reducción de los protones H^+ se vio ligeramente disminuida. A pesar de este cambio, la actividad fotocatalítica mejoró debido a la optimización en la absorción de la luz visible, lo cual demuestra que la eficiencia en la producción de H_2 es el resultado de la combinación de una absorción de luz mejorada y un potencial de banda de conducción adecuado [83].

En otro estudio realizado por Zhonghua L. y colaboradores, evaluaron la producción de hidrógeno empleando una solución sólida de $Na(Bi_xTa_{1-x})O_3$, el Bi se incorporó a la red de $NaTaO_3$ sustituyendo el Ta por Bi. La solución sólida $Na(Bi_{0.08}Ta_{0.92})O_3$ mostró la mayor actividad fotocatalítica ($59.48 \mu mol g^{-1} h^{-1}$) debido a que la sustitución con Bi mejoró la absorción de la radiación en el rango visible, generando la disminución de la banda prohibida, pasando de 3.91 eV a 2.88 eV. Este cambio fue atribuido a la transición de la banda desde los orbitales $O2p$ a un orbital híbrido de $Bi2s + 2p + Ta5d$, por lo que la banda de conducción se desplazó al lado de baja energía, lo que da como resultado una disminución de la banda prohibida [84].

Como estrategia para mejorar la actividad fotocatalítica del $Na_2Ti_6O_{13}$ Huerta, A. Torres, L. & Moctezuma, E. sustituyeron Ti^{4+} por Zr^{4+} con el objetivo de generar ligeras distorsiones en la estructura cristalina y promover un mejor transporte de carga mediante la síntesis de una solución sólida $Na_2Zr_xTi_{6-x}O_{13}$ ($x=0,1$). Se encontró que con la incorporación de Zr^{4+} la evolución de H_2 mejora, ya que se distorsiona los sitios octaédricos del titanato. Adicional a esto, se agregaron co-catalizadores de óxidos metálicos (Ni y Cu), mejorando la separación de carga y la eficiencia general. La solución sólida $Na_2ZrTi_5O_{13}$ modificado con CuO fue la que obtuvo el mejor rendimiento con una tasa de evolución de H_2 13.6 veces más que el fotocatalizador base ($2909 \mu mol g^{-1} h^{-1}$). La mejor separación de carga entre la solución sólida y el co-catalizador, la menor tasa de recombinación de cargas fotogeneradas hacia el CuO, una mayor densidad de donadores, así como el mecanismo de transferencia de carga, en donde los huecos fotogenerados se transfieren del $Na_2ZrTi_5O_{13}$ a la banda de valencia del CuO, fueron los factores que contribuyeron a este incremento en la actividad fotocatalítica [75].

Continuando con los reportes del grupo de investigación, Ibarra, L. et al. sintetizaron una solución sólida $K_2Ti_{6-x}Zr_xO_{13}$ ($x=0-1$) como estrategia para mejorar la actividad fotocatalítica mediante el intercambio iónico de iones Ti^{4+} por Zr^{4+} . Se observó que la incorporación de Zr^{4+} causó una distorsión en la estructura cristalina y una disminución en el tamaño de la partícula, el cual generó cambios en el rendimiento fotocatalítico. La introducción de Zr^{4+} generó defectos

del tipo vacancias de Oxígeno, lo que mejoró la actividad fotocatalítica. La solución sólida $\text{K}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ fue la que mostró el rendimiento más alto ($72 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$), por lo cual, concluyeron que la incorporación del Zr^{4+} promovió un cambio en la distribución de las cargas dentro de la estructura, lo que provocó la generación de defectos como estados de valencia mixta de $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, lo que a su vez aumenta significativamente los defectos aniónicos como las vacancias de Oxígeno. Estos defectos actúan como trampas de electrones, lo que reduce la recombinación de cargas fotogeneradas y volviendo a las vacancias de oxígeno sitios reactivos para la producción de Hidrógeno, lo que resulta en una mejor actividad fotocatalítica [47]. En la tabla 1.5 se muestra la tasa de evolución de H_2 de diferentes soluciones sólidas y se comparan con los materiales puros. Se puede observar de manera general, que la formación de soluciones sólidas ayuda a incrementar la producción de Hidrógeno.

Tabla 1.5. Tasa de evolución de Hidrógeno de materiales puros Vs, sus soluciones sólidas [85] [86].

Soluciones sólidas				
Material puro	$\text{H}_2 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Solución solida	$\text{H}_2 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Ref.
ZnS	140	$\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$	7420	[83]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	213	$\text{NaZrTi}_5\text{O}_{13}$	2909	[85]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	48	$\text{K}_2\text{ZrTi}_6\text{O}_{13}$	72	[45]
NaTaO_3	0	$\text{NaBi}_{0.08}\text{Ta}_{0.92}\text{O}_3$	59.48	[84]
NaTaO_3	0	$\text{Na}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	4.34	[86]
SrTiO_3	0	$\text{SrTiO}_3\text{-Ba}_2\text{FeNbO}_6$	7.15	[87]

Justificación

En consumo de energía a nivel mundial incrementa cada año. Es un hecho que actualmente se continúa dependiendo de los combustibles fósiles para generar la mayor parte de esa demanda energética. Esta demanda genera grandes emisiones de CO_2 a la atmósfera, lo que contribuye con el calentamiento global.

El uso de combustibles provenientes de fuentes renovables para sustituir a los combustibles fósiles es una alternativa que podría permitir terminar con esta dependencia energética. El Hidrógeno es un combustible limpio y eficiente con el potencial de realizar esta sustitución. Sin embargo, actualmente la mayoría de la producción de Hidrógeno proviene de estos

combustibles fósiles, por lo que encontrar una alternativa para la producción de Hidrógeno de manera sustentable es un desafío que se está abordando hoy en día.

El foto-reformado de alcoholes es un proceso prometedor para la producción de Hidrógeno renovable. En este proceso, la energía lumínica se utiliza para activar a un fotocatalizador y romper las moléculas de sustancias orgánicas como alcoholes o azúcares y producir hidrógeno y oxígeno.

Los fotocatalizadores son materiales que pueden absorber la energía luminosa y mediante una reacción redox, oxidan moléculas orgánicas y reducen protones para producir Hidrógeno. Dentro de estos fotocatalizadores, se encuentran los hexatitanatos ($A_2Ti_6O_{13}$, $A=Li, Na, K, Rb$ y Cs), los cuales poseen una estructura unidimensional (1D) lo que significa que pueden crecer formando nanotubos, nano-barras, nano-cinturones, nano-fibras y nano-anillos. Esta dimensionalidad 1D, le permite un transporte de cargas en una sola dirección, lo que reduce la recombinación de estas y aumenta el transporte de e^- , por lo que los hace buenos fotocatalizadores [36].

Sin embargo, los hexatitanatos poseen una baja eficiencia cuántica debido a la recombinación electrón-hueco fotogenerada, por lo que resolver esto dos problemas en los hexatitanatos podrían mejorar su rendimiento fotocatalítico. El cambio en su morfología y el dopaje del hexatitanato se han propuesto como una solución para estos problemas. Por lo tanto, en este trabajo se propone la modificación del hexatitanato de Potasio mediante una solución sólida con forma $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$ buscando incrementar la actividad fotocatalítica al reemplazar iones de Ti por Zr para generar distorsiones en la estructura y generar una mejora en el transporte de carga.

Con este trabajo se pretende contribuir al desarrollo de una tecnología limpia y eficiente para la producción de Hidrógeno, que pueda reducir los costos de producción de este gas mediante un método de síntesis utilizado en la industria y promover la utilización de fuentes de energía renovable. En este contexto, se busca viabilizar una futura aplicación a gran escala de esta tecnología, lo que podría tener un impacto significativo en la producción de Hidrógeno en el nivel industrial. De esta manera, adaptarse hacia fuentes de energía más sostenibles, abordando los desafíos del cambio climático y la contaminación ambiental.

Hipótesis

La formación de una solución sólida sustitucional en el $K_2Ti_6O_{13}$ intercambiando átomos de Potasio y Titanio por Sodio y Circonio promoverá la formación de defectos estructurales que actuarán como sitios reactivos incrementando la producción fotocatalítica de Hidrogeno a partir del foto-reformado de alcoholes.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar la solución sólida $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ y 1) ($y = 0, 0.5$ y 1) empleando el método sol-gel asistido por ultrasonido para evaluar el efecto de la concentración de los diferentes cationes en las propiedades fisicoquímicas del material, y su efecto en la eficiencia fotocatalítica en la producción de Hidrógeno, a partir del foto-reformado de alcoholes.

Objetivos específicos

- Sintetizar por el método de sol-gel asistido con ultrasonido los materiales $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ y $K_2ZrTi_5O_{13}$ y las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$ ($x = 0 - 1$); $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ ($x = 0 - 1$)
- Caracterizar las soluciones sólidas del tipo $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$ y los materiales puros $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ y $K_2ZrTi_5O_{13}$, mediante microscopia electrónica de barrido (SEM); difracción de rayos X (DRX); espectroscopia ultravioleta (UV-vis); espectroscopia de fotoluminiscencia (PL); espectroscopia Raman; espectroscopia de energía dispersiva (EDS); y microscopia electrónica de transmitancia (TEM).
- Evaluar el efecto de la sustitución catiónica en las variaciones de la producción fotocatalítica de Hidrógeno empleando agua y alcoholes.

Capítulo 2: Método

2.1 Síntesis y caracterización de los materiales puros y soluciones sólidas

La síntesis de materiales se dividió en tres familias; en la familia 1 se prepararon los materiales puros que servirían de referencia: $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2ZrTi_5O_{13}$ y $K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$; en la familia 2 se sintetizó la solución sólida con forma $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ ($x=0-1$); y para la familia 3 se preparó la solución $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$ ($x=0-1$).

Para sintetizar 1 gr de material, se realizaron cálculos estequiométricos para cada uno de los precursores (véase la tabla 2.1). En 50ml de isopropanol (en agitación), se agregó butóxido de Titanio; y en el caso de las soluciones sólidas, también se agregó butóxido de Circonio. Por otro lado, 10ml de agua destilada (en agitación) se agregó acetato de Potasio, y para las muestras de las familias 2 y 3 también se agrega terbutóxido de Sodio. Se mezclan las dos soluciones hasta obtener un solo color blanco. La solución se pasa al ultrasonido a 150 W durante 2 horas, y una vez transcurrido ese tiempo, se pasa a secar por 24 horas a 65 °C en una plancha y posteriormente se calcina a 700 °C durante 12 horas, para obtener el material en forma de polvo. La figura 2.1 muestra los pasos que se llevaron a cabo para realizar la reacción.

Tabla 2.1 Porcentaje de precursores para la síntesis de los materiales.

Precursores				
Solución sólida	Butóxido de Titanio (gr)	Butóxido de Circonio (gr)	Acetato de potasio (gr)	Terbutóxido de sodio (gr)
Familia 1				
$K_2Ti_6O_{13}$	4.189	-	0.342	-
$K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$	3.146	0.322	0.329	-
$K_2ZrTi_5O_{13}$	2.759	0.622	0.329	-
Familia 2				
$K_{1.75}Na_{0.25}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$	3.168	0.325	0.291	0.040
$K_{1.5}Na_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$	3.189	0.327	0.251	0.082
$K_{1.25}Na_{0.75}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$	3.211	0.329	0.210	0.124
$KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$	3.234	0.331	0.170	0.166
Familia 3				
$K_{1.75}Na_{0.25}ZrTi_5O_{13}$	2.770	0.626	0.280	0.039
$K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$	2.790	0.630	0.241	0.241
$K_{1.25}Na_{0.75}ZrTi_5O_{13}$	2.814	0.634	0.200	0.119
$KNaZrTi_5O_{13}$	2.832	0.638	0.163	0.159

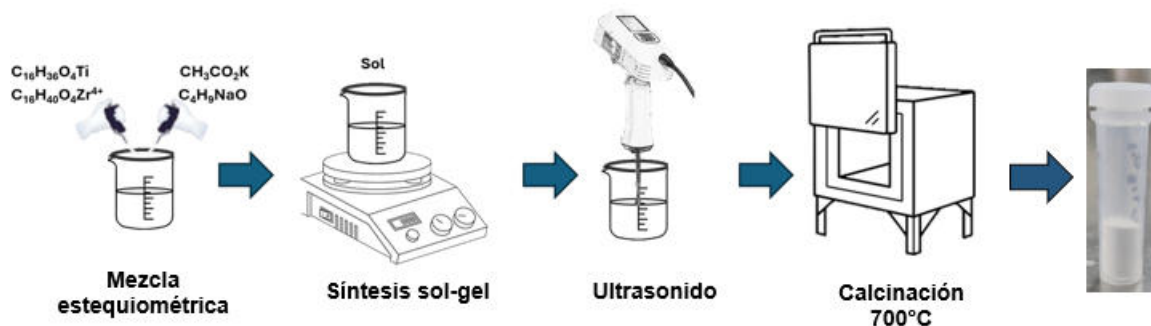


Figura 2.1 Diagrama de método de síntesis sol-gel asistido con ultrasonido.

2.2 Caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Se llevo a cabo un análisis de difracción de rayos X para confirmar la estructura cristalina de los materiales. Esta técnica se fundamenta en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos dispersados por los planos atómicos de la muestra en ángulos particulares. Los picos de difracción obtenidos se producen cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg (ecuación 2.1) [87]. Se utilizó un equipo PANalytical Empyrian con una radiación $CuK\alpha$ que trabaja a 45 kV y 40 mA a una longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, ejecutando corridas de 2θ de 10° a 70° .

(2.1)

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:

n = es un número entero

λ = es la longitud de onda de los rayos X

d = es el espacio interplanar que genera la difracción

θ = es el ángulo de difracción

A partir de estos datos y para la determinar el tamaño de cristalito se utilizó la ecuación de Scherrer (ecuación 2.2), basada en la teoría cinemática de la difracción de rayos X [88].

(2.2)

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

L= tamaño de cristalito en nm

k= es la constante de proporcionalidad, en este caso la constante de Scherrer

λ = longitud de onda de la radiación de rayos X

β = ancho de la mitad del pico de difracción con mayor intensidad (FWHM) 2θ

θ = ángulo de difracción del pico más intenso

2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para determinar la morfología de los materiales se empleó microscopía electrónica de barrido. Un método de análisis avanzado que permite, mediante la aplicación de un haz de electrones de alta energía, interactuar con la superficie de la muestra, y mediante un detector de electrones, captar las señales principales para utilizarlas y formar imágenes parcialmente tridimensionales que permiten observar la forma, tamaño (cualitativo) y textura superficial del material [89]. Se empleó un microscopio electrónico de barrido Hitachi SU3500, sometido a alto vacío de 5 kV.

2.2.3 Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)

Para la determinación de los defectos estructurales generados se empleó un análisis de espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL), ya que esta técnica permite obtener información sobre los sitios activos de la superficie, la estructura de bandas superficiales y los estados de excitación de transferencia de cargas, por medio del fenómeno radiación emitida que sufre el fotocatalizador pasando de un estado electrónico de excitación a su estado fundamental después de absorber luz. Además, se puede medir el tiempo de vida media de los electrones del fotocatalizador [90].

Para este propósito, la obtención del tiempo de vida medio de los portadores de carga se realizó a través de las curvas de decaimiento de la intensidad medidas en función del tiempo. El análisis se llevó a cabo utilizando el espectrofotómetro de fluorescencia Agilent

Technologies Cary Eclipse. La muestra se excitó con una longitud de onda de 210 nm, que corresponde al pico de excitación banda a banda del material, lo que permite monitorear de forma directa la recombinación de los portadores de carga foto-generados. Los datos de decaimiento se analizaron utilizando la ecuación 2.3.

(2.3)

$$I(t) = A_1 \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) + A_2 \left(-\frac{t}{\tau_2} \right)$$

Donde:

A_1 = Amplitud 1

A_2 = Amplitud 2

τ_1 = Tiempo de vida de emisión 1

τ_2 = tiempo de vida de emisión 2

2.2.4 Espectroscopia Raman

Para determinar las interacciones entre los enlaces químicos formados en los materiales se realizó un análisis de espectroscopia Raman. Éste se basa en el fenómeno de la interacción de la radiación electromagnética (luz) con el material, específicamente a través del mecanismo de dispersión. Cuando el fotón interactúa con la red cristalina, induce una distorsión en su nube electrónica, cambiando la polarización e involucrando estados virtuales de corta duración en donde el electrón regresa a un nivel electrónico real mientras que el fotón se dispersa. La diferencia de energía entre el fotón incidente y el saliente se denomina “desplazamiento Raman”. El equipo utilizado para el análisis Raman fue el Xplora Plus Raman microscope Horiba scientific [91].

2.2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Se utilizó un análisis de Microscopia Electrónica de Transmisión para determinar la distancia interplanar de los materiales. El análisis TEM permite generar imágenes a escalas nanométricas e incluso atómicas en algunos casos. Esto se realiza mediante la generación de haces de electrones a partir de un cañón de electrones, los electrones se comportan como

ondas y partículas cargadas negativamente, y son desviados por campos magnéticos o eléctricos. Los electrones transmitidos son reenocados y magnificados por un sistema de lentes electromagnéticos, y proyectados en una pantalla de fósforo que convierte la información de la imagen electrónica a una forma visible [92]. Se empleo un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEM-2200FS Jeol.

2.2.6 Espectroscopia de reflectancia difusa por UV-vis

Con el fin de determinar un intervalo de absorbancia de los materiales, así como la determinación de la banda prohibida a través de la fórmula de conversión de energía y longitud de onda, se realizó un análisis de espectroscopia difusa UV-vis. El análisis se basa en la interacción de la radiación electromagnética de la región Ultravioleta-Visible con los electrones de valencia de un material. Al incidir la luz sobre la muestra, ésta puede ser transmitida, reflejada, absorbida o remitida. La absorción, en particular, ocurre cuando la energía de los fotones incidentes coincide con la diferencia de energía entre los niveles electrónicos del material, provocando una transición electrónica resonante. Estas transiciones dan lugar a las bandas de absorción características que se observan en el espectro UV-Vis y que proporcionan información valiosa sobre la estructura electrónica del material. Esta técnica también nos permite determinar el ancho de banda prohibida de los materiales. Utilizando la reflectancia difusa (R) de los espectros para calcular la función de Kubelka-Munk (ecuación 2.4) [93].

(2.4) [94]

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Donde:

$F(R)$ = Factor de absorción

R = Reflectancia difusa

Posteriormente, se construyó una gráfica Tauc para una transición directa, donde se graficó la ecuación 2.5, en función de la energía del fotón ($h\nu$), calculada con la ecuación 2.6 (en donde el factor numérico es 1240). El espectrofotómetro utilizado fue el Agilent Technologies Cary Series UV-VIS-NIR con un rango de radiación de 200-800 nm.

(2.5)

$$[F(R) * hv]^2$$

Donde:

$F(R)$ = Función de Kubelka-Munk

h = Constante de Plank (6.62×10^{-34} J*s)

ν = Frecuencia ($\frac{c}{\lambda}$)

(2.6)

$$Eg = \frac{hc}{\lambda}$$

$$Eg = \frac{1240}{\lambda}$$

Donde:

F = constante de Plank

c = velocidad de la luz

λ = Longitud de onda

2.2.7 Determinación de la posición de banda de valencia y banda de conducción

La posición de la banda de conducción y banda de valencia puede determinarse experimentalmente con base en sus espectros de reflectancia difusa UV-vis utilizando las ecuaciones empíricas 2.6, 2.7 y 2.8 [95].

(2.6)

$$E_{BC} = X_M + E^0 - \frac{1}{2}Eg$$

(2.7)

$$E_{BV} = E_{BC} + Eg$$

(2.8)

$$X_M = (X_{(A)}^a * X_{(B)}^b * X_{(C)}^c)^{1/(a+b+c)}$$

Donde:

E_{BC} = Banda de conducción

E_{BV} = Banda de valencia

E^0 = Constante (-4.5eV) que relaciona el nivel normal de electrodo (NHE) con la escala de vacío absoluto (ASV)

X_M = Electronegatividad absoluta del material, que se define como como la media geométrica de los constituyentes (es decir, X_A , X_B , X_C).

2.2.8 Producción fotocatalítica de H₂ para la división de agua

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron mediante la división de agua (solo para la familia 1) y el foto-reformado de alcoholes en un reactor Pyrex de 250 ml utilizando 0.1 gr de fotocatalizador en 200 ml de agua con 10 % en volumen de alcohol. Los alcoholes utilizados se detallan en la tabla 2.2. Previo al inicio de la reacción se purgó el sistema con gas argón durante 15 minutos para tener una atmosfera anóxica. Se introdujo una lámpara de mercurio tipo pluma UV ($\lambda = 254$ nm, $I_{\max} = 2.2$ mW/cm²). La solución se mantuvo en agitación durante un tiempo de reacción de 4 horas. Se realizaron muestreos cada 30 minutos, con una jeringa cromatográfica y fueron inyectados en un cromatógrafo de gases Varian CP-800 con detector TDC. A partir de los datos obtenidos, se procedió a realizar los cálculos de rendimiento cuántico aparente (AQY), aplicando la fórmula 2.9:

(2.9)

$$AQY = \frac{N_e}{N_p} * 100\% = \frac{(v * N_A * K) * (h * c)}{(I * A * \lambda)} * 100\%$$

Donde:

N_e = Número de electrones que participan en la reacción.

N_p = Número de fotones incidentes.

v = Tasa de reacción.

N_A = Constante de Avogadro.

K = Número de electrones transferidos.

h = Constante de Plank.

c = Velocidad de la luz.

I = Densidad de potencial de luz.

A = Área de luz incidente (nm).

λ = Longitud de onda de luz incidente.

Tabla 2.2. Composición de la solución para el foto-reformado de alcoholes.

Foto-reformado de alcoholes		
Alcoholes	% Agua destilada	% Alcohol
Agua destilada	100	-
Etanol	90	10
Metanol	90	10
Glicerol	90	10

Capítulo 3: Resultados

El presente capítulo muestra los resultados de la síntesis, caracterización y producción fotocatalítica de H_2 de la solución sólida con fórmula $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$. Estos se dividieron en tres familias, como se mostró en la tabla 2.1, empleando una síntesis sol-gel asistida por ultrasonido. La familia 1 corresponde a la muestra del material puro $K_2Ti_6O_{13}$, y la solución con formula $K_2Zr_xTi_{6-x}O_{13}$ ($x= 0, 0.5$ y 1). La familia 2 toma al material de referencia $K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ basándose en la solución con formula $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1). Mientras que la familia 3, los materiales $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1). Las muestras fueron caracterizadas mediante técnicas de Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido, Microscopia Electrónica de Transmisión, Espectroscopia de Reflectancia difusa UV-vis, Espectroscopia de Fotoluminiscencia, Espectroscopia Raman. Con el objetivo de comprender de manera integral cómo las propiedades físicas, morfológicas, químicas, estructurales y ópticas de los materiales impactan en la producción fotocatalítica de H_2 en el foto-reformado de alcoholes.

3.1 Familia 1: $K_2Ti_6O_{13}$ y $K_2Zr_xTi_{6-x}O_{13}$ ($x = 0, 0.5, 1$)

3.1.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de la familia 1 se muestran en la figura 3.1 a). Se observan señales definidas que corresponden con la tarjeta del $K_2Ti_6O_{13}$ (JCPDS 01-74-0275), indicativo de que se logró obtener la fase deseada. Las soluciones sólidas con " Zr^{4+} " no mostraron impurezas, pero sí se observó una disminución de la intensidad de los picos, lo cual puede ser indicativo de formación de defectos estructurales [75]. Analizando la región de 10° - 16° en 2θ (figura 3.1 b), se observó un desplazamiento de los planos (200) y (-201) hacia la izquierda, esto se debe a la incorporación del Zr^{4+} , ya que posee un mayor radio iónico ($0.86\text{\AA}$) respecto al Ti^{4+} ($0.74\text{\AA}$), lo que incrementa el tamaño de la celda unitaria [96], [47].

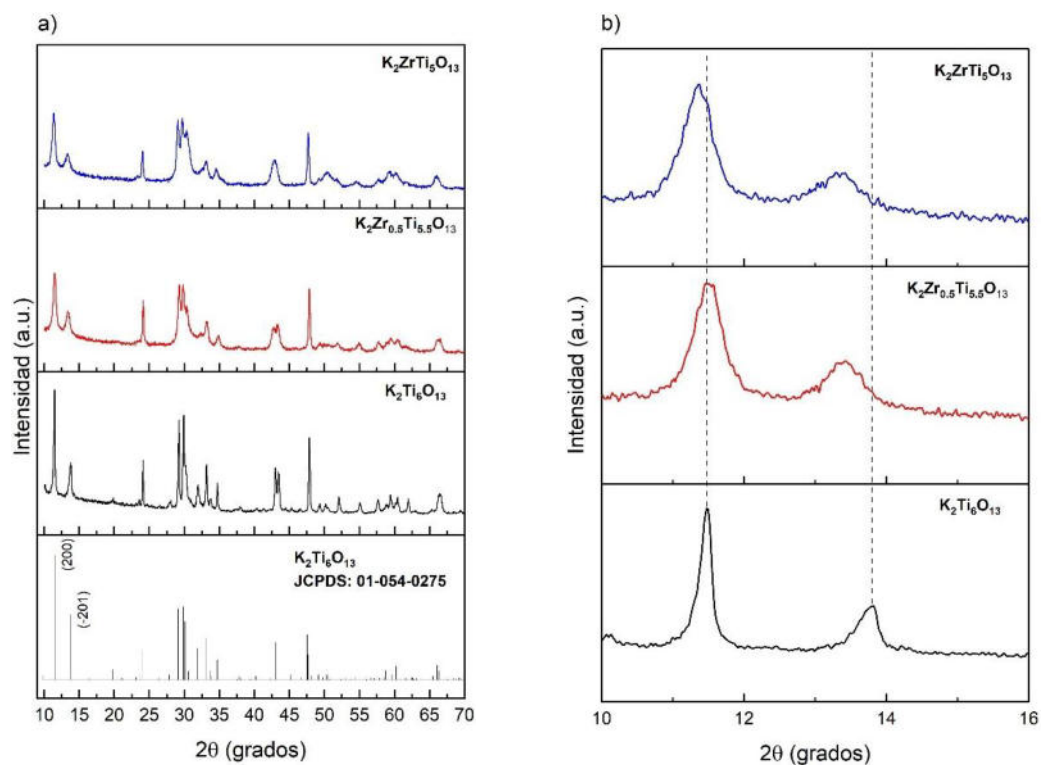


Figura 3.1. a) Difracción de Rayos X de las muestras $K_2Zr_{2-x}Ti_{5-x}O_{13}$. b) Aproximación a la región $2\theta \sim 10$ y $2\theta \sim 16$.

Se realizó un análisis de Refinamiento Rietveld para determinar los parámetros de celda de las muestras. Para este propósito se utilizó el programa MAUD. El refinamiento se llevó a cabo tomando como referencia la tarjeta JCPDS 01-74-0275, que corresponde al $K_2Ti_6O_{13}$, el cual presenta una estructura monoclinica con un grupo espacial C2/m y parámetros de celda: $a = 15.582 \text{ \AA}$, $b = 3.82 \text{ \AA}$ y $c = 9.112 \text{ \AA}$. Buscando optimizar el ajuste de las muestras $K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ y $K_2ZrTi_5O_{13}$ se reemplazaron los iones de Ti^{4+} por Zr^{4+} . La tabla 3.1 presenta los resultados del refinamiento y sus residuales. Se observó un incremento en las dimensiones de la celda unitaria, lo cual sugiere la formación de defectos estructurales, como lo mencionó Huerta-Flores, A. et al. (2017), en un trabajo previo [75]. También se notó un incremento en el volumen de la celda y en la micro deformación de la misma (strain), así como una reducción en el tamaño de cristalito, lo cual puede ser causado por el intercambio del Ti^{4+} por el Zr^{4+} que es un átomo de mayor tamaño. En la figura 3.2 se muestra el ajuste del refinamiento de las tres muestras realizadas por el programa MAUD.

Tabla 3.1. Parámetros de celda unitaria obtenidos por refinamiento Rietveld familia 1.

Parametros de celda									
Familia 1									
Muestra	Dimensiones de celda unitaria				Volumen de celda (Å ³)	Cristalito (nm)	Strain	R _{wp}	R _{exp}
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β					
K ₂ Ti ₆ O ₁₃	15.57	3.80	9.11	99.34	532.80	388	0.0028	14.92	7.69
K ₂ Zr _{0.5} Ti _{5.5} O ₁₃	15.72	3.81	9.16	99.97	540.75	211	0.0050	10.62	6.52
K ₂ ZrTi ₅ O ₁₃	15.59	3.81	9.24	99.21	541.36	186	0.0060	8.41	6.33

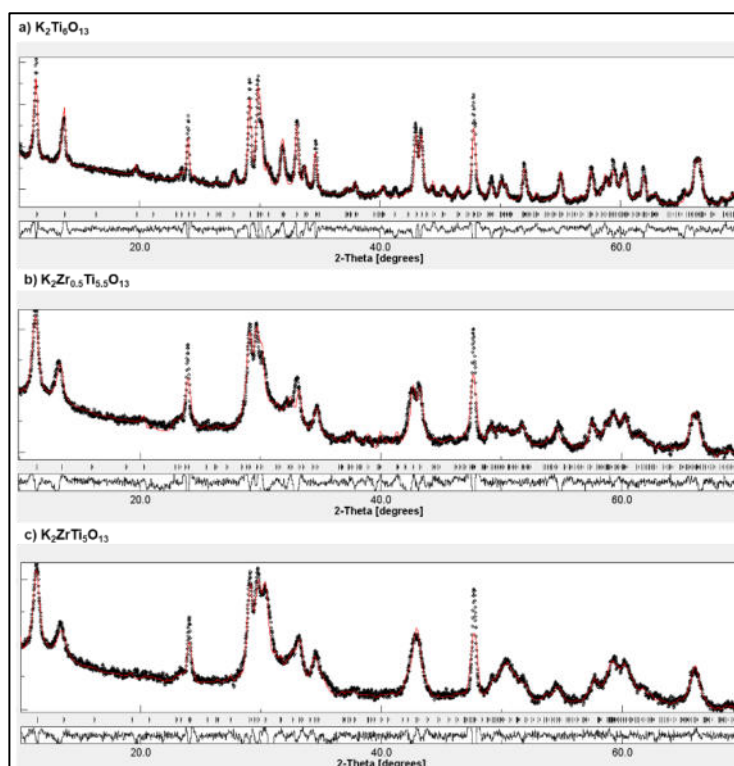


Figura 3.2. Ajuste del refinamiento Rietveld de la familia 1.

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido

Para determinar la morfología de las muestras se realizó el análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.3 a) el K₂Ti₆O₁₃ puro presenta una morfología típica de varillas o rods 1D. Sin embargo, al introducir el Zr⁴⁺ se observó un cambio. La figura 3.3 b) y c) muestra las soluciones sólidas K₂Zr_xTi_{6-x}O₁₃, las cuales, aunque también crecieron en forma de varillas o rods, estos son mucho más pequeños y se aglomeran en comparación con el K₂Ti₆O₁₃. Para una visualización más detallada, se llevó a cabo un análisis FE-SEM. Las figuras 3.3 d), e) y f), confirman que las aglomeraciones están compuestas por varillas de menor tamaño. La sustitución del Ti⁴⁺ por Zr⁴⁺ puede estar interrumpiendo el crecimiento de las varillas, resultando en la formación de varillas más pequeños. Esta reducción en el tamaño de partícula

puede ser indicativo de formación de defectos estructurales, como vacancias, dislocaciones o dispersión en los límites de grano [97].

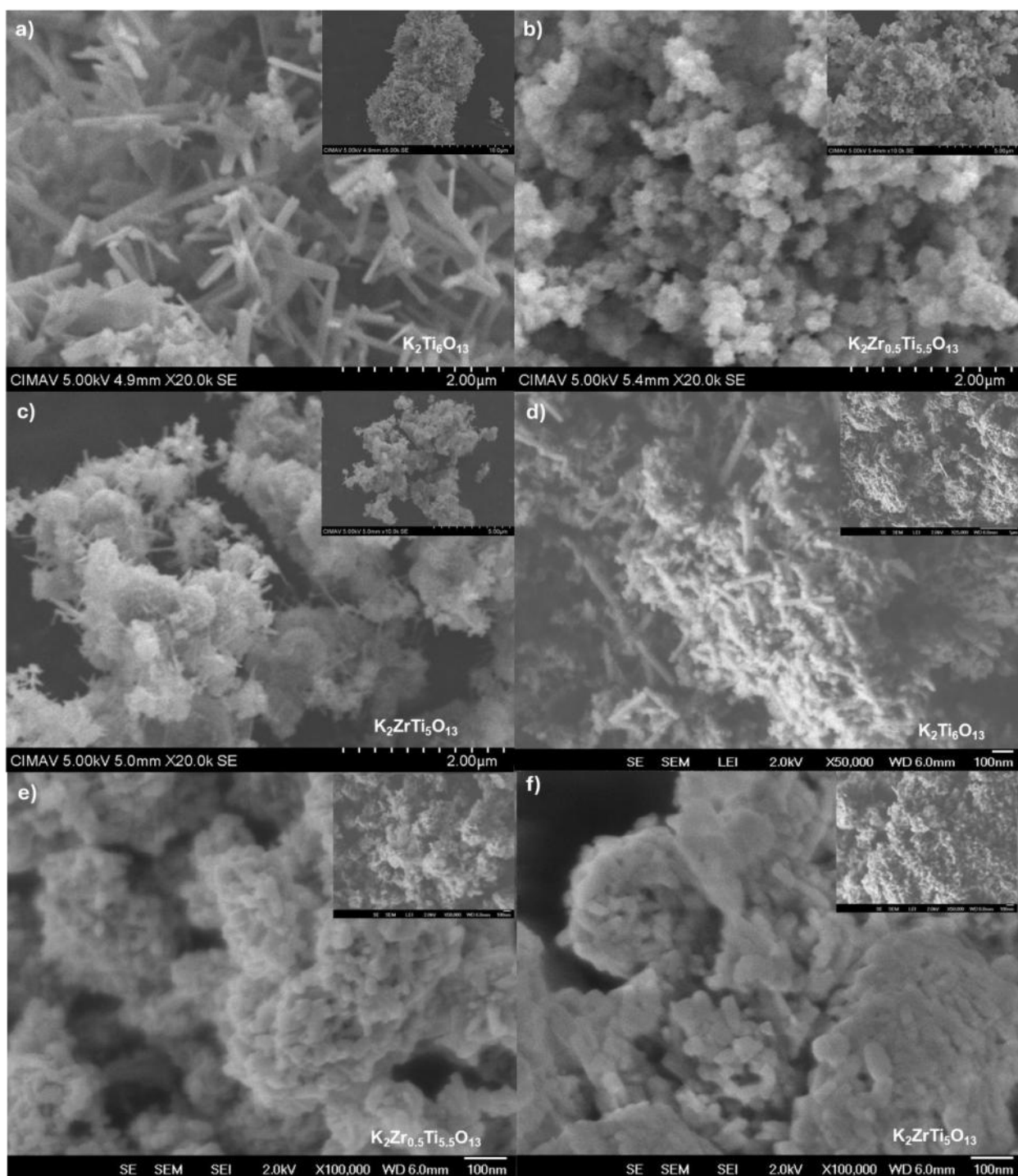


Figura 3.3. a), b) y c) Microscopia electrónica de barrido de las muestras. d), e) y f) Microscopia de barrido de emisión de campo.

3.1.3 Microscopia electrónica de transmisión

Se realizó un análisis de microscopia electrónica de transmisión (TEM) para las muestras $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$. En la figura 3.4 a) se observa la formación de rods o varillas con morfología 1D características del $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. De acuerdo con la imagen TEM se estima un tamaño que oscila entre 99 nm a 129 nm. La figura 3.4 b) corresponde al $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$, donde se aprecia una formación de rods más definida, probablemente generada por la incorporación del Zr^{4+} que posiblemente reduce el tamaño de partícula, ya que oscila entre los 55 nm a los 132 nm [78]. En la figura 3.4 c) y d) se visualizan las imágenes HRTEM de ambas muestras, se distingue un crecimiento preferencial del plano (200) y en donde se observar un crecimiento interplanar de la solución sólida $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ respecto al $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, pasando de 0.7468 nm a 0.7811 nm, generado por la incorporación del Zr^{4+} , como se observó en la difracción de rayos X.

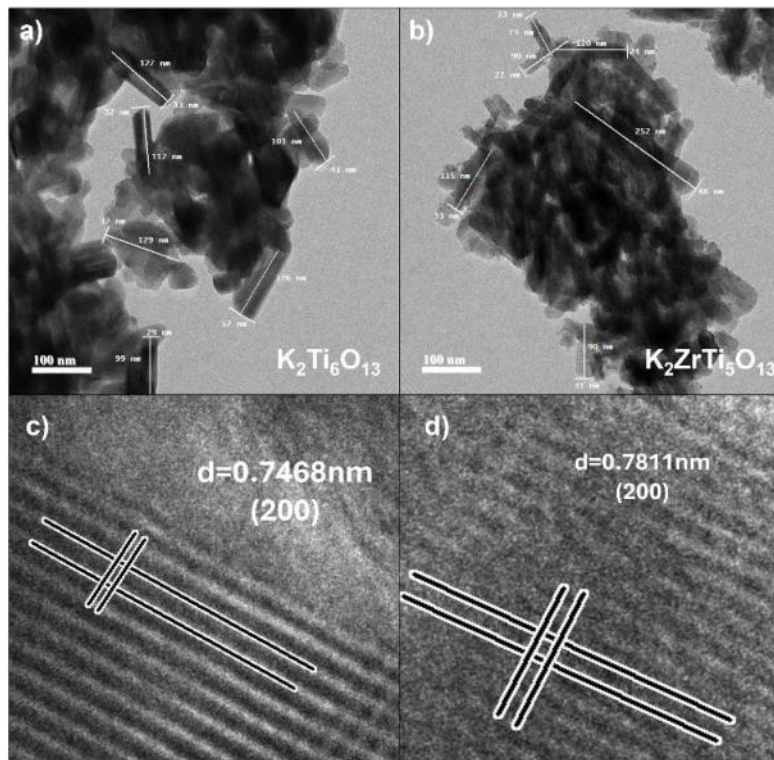


Figura 3.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM); a) $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; b) $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$; c) HRTEM $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; d) HRTEM $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$.

3.1.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis

Los espectros de absorbancia UV-vis de las muestras se presentan en la figura 3.5. Se observa que los materiales exhiben una absorción significativa en el intervalo ultravioleta (UV) presentando su máxima absorción entre 300 y 400 nm, como se ha reportado para estos materiales [46], [97], [98]. La incorporación del Zr^{4+} generó un desplazamiento en la absorción hacia longitudes de onda más cortas, como se ilustra en la figura 3.5 a). Para determinar la banda prohibida, se empleó el método Tauc (véase Figura 3.5 b), a partir de los datos de reflectancia difusa, los cuales fueron transformados con la función Kubelka-Munk. La adición del catión Zr^{4+} incrementó la energía de banda prohibida de las soluciones sólidas. Esto concuerda con la predicción de Diquarto, et al., tal como lo cita y respalda Allen, M. y colaboradores [99]. Ambos estudios demuestran que la banda de óxidos metálicos tiende a aumentar con el cuadrado de la diferencia de electronegatividad de Pauling (EN) entre los componentes metálicos y Oxígeno. Al aplicarlo a los titanatos encontraron que la sustitución del Potasio en el $K_2Ti_6O_{13}$ por Hidrógeno ($H_2Ti_4O_9$) resultaba en la reducción de la banda prohibida. Comparativamente con este trabajo, la sustitución catiónica del Ti^{4+} (1.54EN) por Zr^{4+} (1.33EN) predeciría y de hecho resultó en un incremento en la banda prohibida.

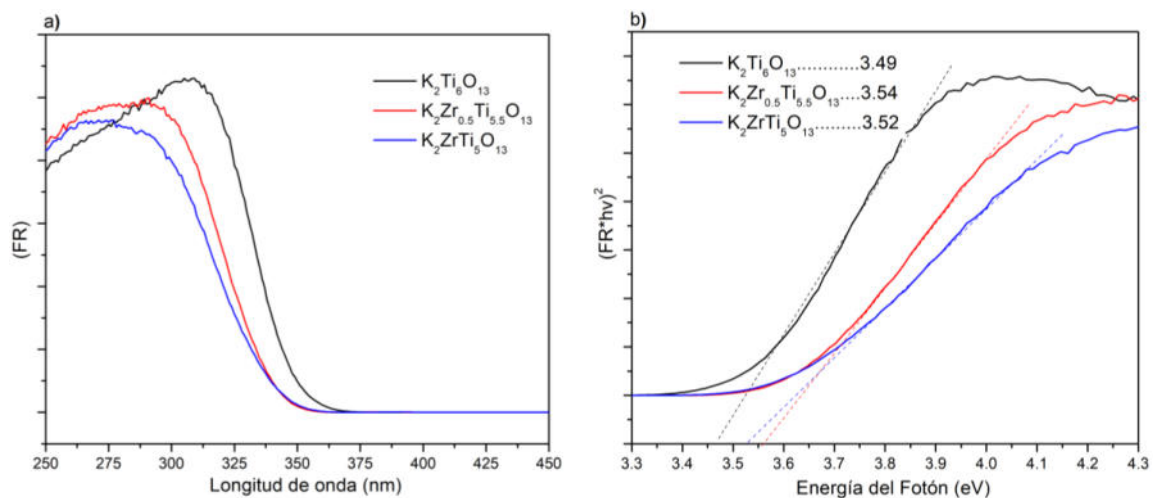


Figura 3.5. a) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis. B) Grafica Tauc.

Posterior al análisis de espectroscopia UV-vis, se determinó la posición de la banda de valencia y banda de conducción mediante la ecuación 2.6, 2.7 y 2.8 mostrada en la sección anterior. En la figura 3.6 se muestra un diagrama construido a partir de la posición de las

bandas para las 3 muestras. Se observa que los materiales satisfacen los requisitos termodinámicos para la división de agua y el foto-reformado de alcoholes. Adicionalmente, la incorporación del Zr^{4+} afectó a la estructura de túnel generando un incremento en la banda de valencia y banda de conducción. Este efecto influyó directamente en el incremento de la banda prohibida, promoviendo un ligero desplazamiento hacia valores y hacia energías más negativas en la banda de conducción, y más positivos en la banda de valencia, como se ha observado en trabajos anteriores del grupo [75], [100].

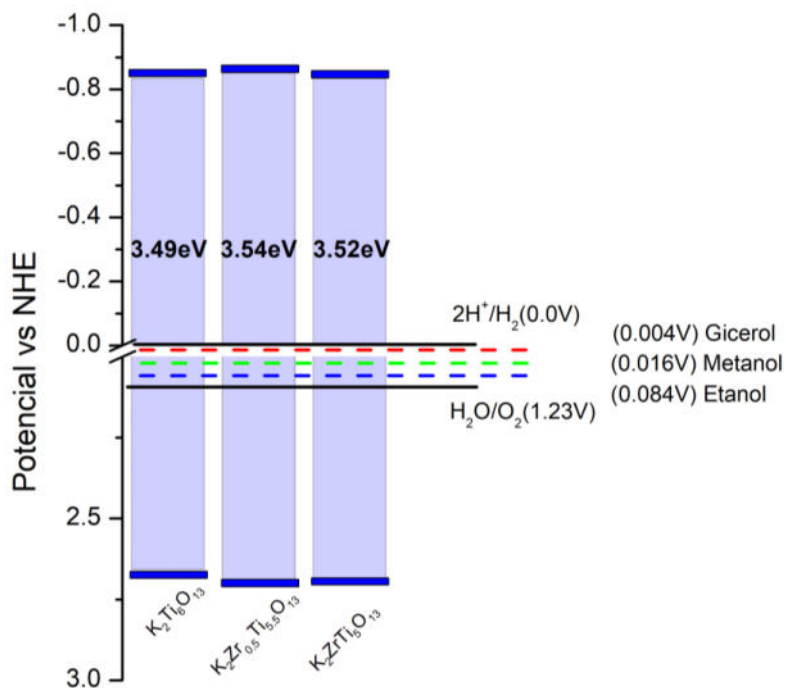


Figura 3.6. Diagrama de la posición de bandas de la familia 1.

3.1.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) se muestran en la figura 3.7, y los materiales fueron excitados a 281 nm. Los materiales mostraron 5 bandas anchas; alrededor de los 363, 392, 421, 446 y 488 nm. La banda presente alrededor de los 360 nm está relacionada con la banda prohibida de los materiales, la solución sólida $K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ presenta una menor intensidad en esta región, lo cual suele relacionarse con una menor recombinación de cargas [101]. De acuerdo con la bibliografía la banda 392 nm está relacionada con Ti^{4+} reducidos Ti^{3+} [102]. Por otro lado, la banda a los 421 nm puede asociarse a e^- atrapados en estados de Ti^{3+} , los cuales pueden funcionar como sitios activos. La banda 446 nm suele atribuirse a excitones atrapados

en octaedros de TiO_6 ; y la banda 485 nm, se relacionan con vacancias de Oxígeno [103]. Este tipo de defectos, muchas veces subestimados, pueden mejorar el rendimiento fotocatalítico. Por ejemplo; se ha observado que las vacancias de Oxígeno pueden ajustar las propiedades electrónicas del material, creando sitios activos, favoreciendo la transferencia electrónica [104]; introducir átomos diferentes en la red cristalina puede modificar la distribución de cargas y la densidad de estados electrónicos, lo que a su vez altera la energía de los enlaces afectando la velocidad o la dirección, optimizando la actividad fotocatalítica. Las impurezas controladas dentro de la estructura pueden generar deformaciones en la red o modificar las propiedades electrónicas generando sitios activos, por mencionar algunas [105].

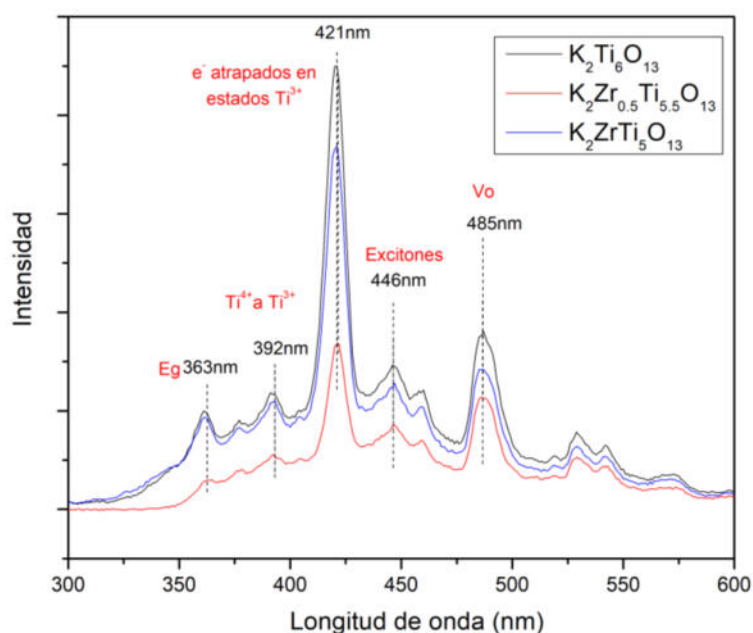


Figura 3.7. Espectroscopia de fotoluminiscencia familia 1.

Mediante el análisis de fotoluminiscencia, se determinó el tiempo de vida media de los portadores de carga, utilizando las curvas de decaimiento de la intensidad media en función del tiempo, con una longitud de onda de excitación de 210 nm, analizando el pico a los 363 nm relacionado con la recombinación a través de la banda prohibida, de acuerdo con la ecuación 2.3 mencionada en la sección anterior. En la figura 3.8 a) se presentan los espectros de fotoluminiscencia de los materiales, y se observa que los tres materiales poseen un tiempo de vida media similar. Sin embargo, la solución sólida $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ (figura 3.8 d)) mantiene por más tiempo los portadores de carga ($4.63 \mu\text{s}$), lo que indica que los e^- se mantienen por más tiempo en la banda de conducción. Por otro lado, la solución sólida $\text{K}_2\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$ (figura 3.1.7

b)), presentó el menor tiempo de vida de portadores de carga ($3.46 \mu\text{s}$). Estos resultados coinciden con la intensidad de las bandas en el análisis de fotoluminiscencia, en donde el $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ presentó mayor cantidad de defectos, lo cual podría indicar que los defectos generan subniveles que retienen electrones o huecos por más tiempo.

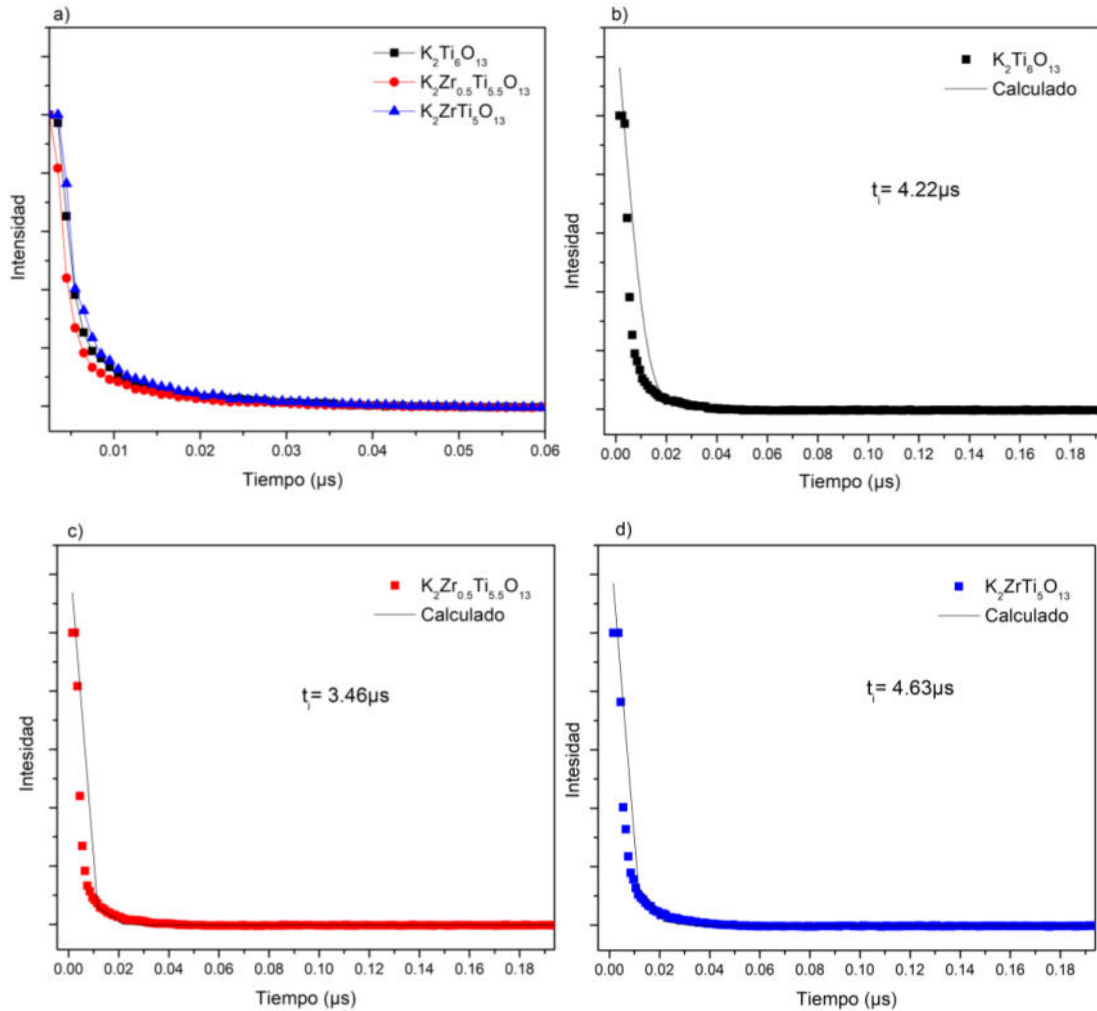


Figura 3.8. a) Tiempo de vida media de portadores de carga familia 1. b) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. c) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $\text{K}_2\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$. d) Tiempo de vida media y ajusta calculado del $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$.

3.1.6 Espectroscopía Raman

Con el fin obtener información de posibles cambios estructurales o de enlaces químicos, se realizó un análisis de espectroscopia Raman para la familia 1. El $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ suele considerar un material complejo debido a su estructura monoclinica laminar Ti-O-Ti, por lo que un análisis Raman suele presentar gran número de bandas. Como se muestra en la figura 3.9, los

materiales mostraron diez bandas definidas. Sin embargo, de acuerdo con la bibliografía, no es posible asignar cada una de las bandas a estados vibracionales específicos, por lo que se suele generalizar en regiones de números de ondas [106]. Las bandas menores que 500 cm^{-1} se relacionan con vibraciones Ti-O-catión, las bandas de entre $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con los estiramientos de las vibraciones Ti-O-Ti del borde y esquinas del TiO_6 compartido y las bandas $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. Al introducir el Zr^{4+} en las soluciones sólidas se observó un incremento en la intensidad de las bandas. Se utilizó “*” para identificar las señales típicas del espectro Raman del ZrO_2 , las cuales coinciden con hombro o incremento en intensidad en algunas bandas de las soluciones sólidas, evidenciando la integración del Zr^{4+} a la estructura monoclinica de los materiales [107].

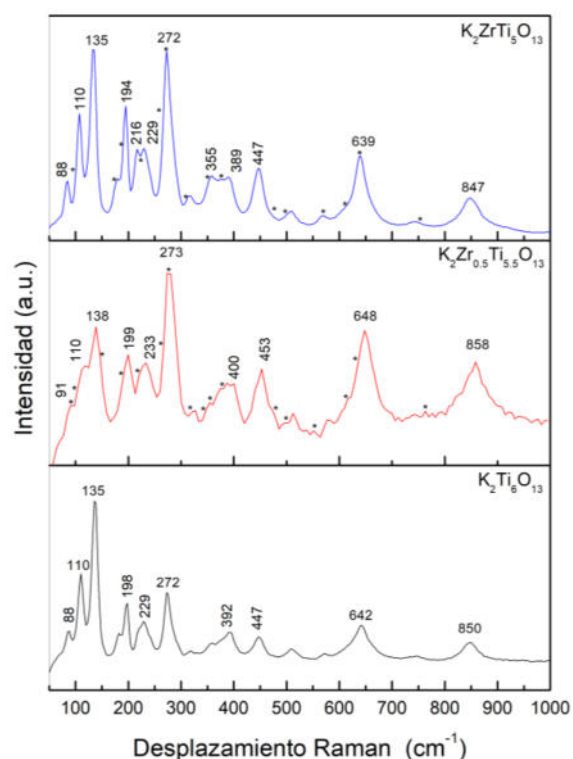


Figura 3.9. Espectroscopia Raman (los “*” representan las señales de Zr-O).

3.1.7 Producción fotocatalítica de Hidrogeno por división de agua

Se evaluaron los tres materiales para la producción fotocatalítica de H_2 , a través de división de agua (water splitting). En la figura 3.10 a) se muestra su producción de Hidrógeno en $\mu\text{mol/g}$. La evolución H_2 comenzó a partir de los 30 minutos, excepto en el $\text{K}_2\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$, que comenzó a partir de los 60 minutos, esto puede deberse a que esta solución presentó un menor tiempo

de vida de sus portadores de carga, lo que significaría que está ocurriendo otro tipo de recombinación no radiativa que actúa con mayor eficiencia, retrasando así la actividad fotocatalítica. La solución sólida $K_2ZrTi_5O_{13}$ mantiene ventaja respecto al $K_2Ti_6O_{13}$ y $K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. Mientras que el $K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ superó al $K_2Ti_6O_{13}$, a partir de los 120 minutos. La tasa de producción de H_2 se muestra en la figura 3.10 b), en donde la solución sólida $K_2ZrTi_5O_{13}$ obtuvo la mejor tasa de producción de H_2 con $96 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, cuatro veces mejor que el material puro ($K_2Ti_6O_{13}$). El incremento en la actividad fotocatalítica puede deberse a una mayor cantidad de portadores de carga en la banda de conducción del material, generado por los defectos presentes, sobre todo el de los e^- atrapados en estados Ti^{3+} , defecto que presentó una mayor intensidad en el análisis de fotoluminiscencia. La incorporación del Zr^{4+} parece incrementar la distribución de las cargas, ocasionando una menor recombinación de los portadores, incrementando la producción de H_2 , como se mencionó en un estudio anterior [100].

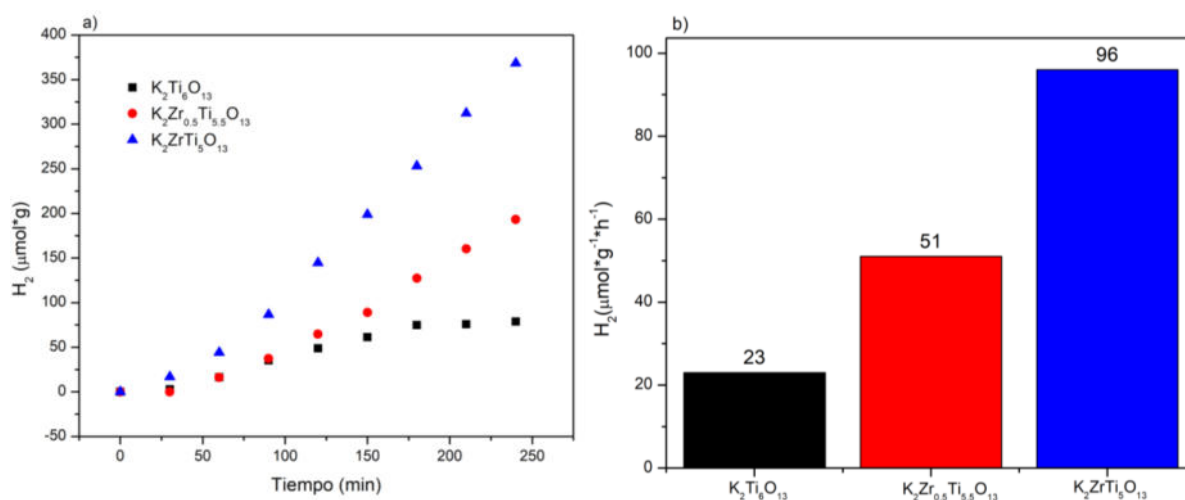


Figura 3.10. a) Producción de H_2 por división de agua de la familia 1. b) tasa de evolución de H_2 .

Con el fin de comprender mejor la eficiencia real de conversión de energía lumínica en H_2 , se realizó el cálculo del rendimiento cuántico aparente (AQY) para los materiales de la familia 1, utilizando la ecuación 2.9 mostrada en el apartado 2.2.8. En la tabla 3.2 se muestra el porcentaje de AQY de los materiales. El cálculo fue realizado con los datos obtenidos de la división de agua, por lo que los rendimientos pueden parecer bajos. Conforme se incrementó la concentración de Zr^{4+} el rendimiento cuántico aumento. la solución sólida $K_2ZrTi_5O_{13}$, que presento la mejor respuesta, incremento 2.5 veces el rendimiento fotocatalítico del material.

Tabla 3.2. Rendimiento cuántico aparente (AQY) de la familia 1.

Rendimiento Cuántico Aparente (%)		
$K_2Ti_6O_{13}$	$K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$	$K_2ZrTi_5O_{13}$
0.17	0.32	0.44

3.1.8 Producción fotocatalítica de hidrógeno por foto-reformado de alcoholes

Al ser la solución sólida $K_2ZrTi_5O_{13}$ la que presento mejor evolución de H_2 en división de agua, se eligió este material para evaluarlo en el foto-reformado de alcoholes como alternativa, ya que no solo produce Hidrógeno de manera más eficiente, sino que además contribuye a la reducción de la recombinación de cargas. Los alcoholes utilizados fueron: metanol, etanol y glicerol. Para el análisis, se compararon los resultados obtenidos con los de la reacción de referencia. En la figura 3.11 a) se muestran las producciones de H_2 de los diferentes alcoholes. El mejor resultado lo obtuvo el metanol con una tasa de producción de $302 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ (véase la figura 3.11 b). Esta mejor respuesta del metanol puede atribuirse a que la cantidad de H_2 producido se genera en función del número de hidrógenos tipo α ($\alpha\text{-H}$) generadas en la molécula de alcohol, como lo propone Chen, W.et al. [108]. El metanol y etanol al ser alcoholes primarios pueden proporcionar $3\alpha\text{-H}$ y $2\alpha\text{-H}$ respectivamente, mientras que el glicerol, a pesar de contar con $5\alpha\text{-H}$, posee una mayor cantidad de grupos OH, lo que la convierte en una molécula más compleja. Tomando en cuenta el mecanismo propuesto por Estahbanati y colaboradores, se asume que el glicerol solamente liberaría $2 H^+$ por producto generado, lo que incrementa el tiempo en que el H^+ es generado, reduciéndose así la tasa de producción del glicerol [109].

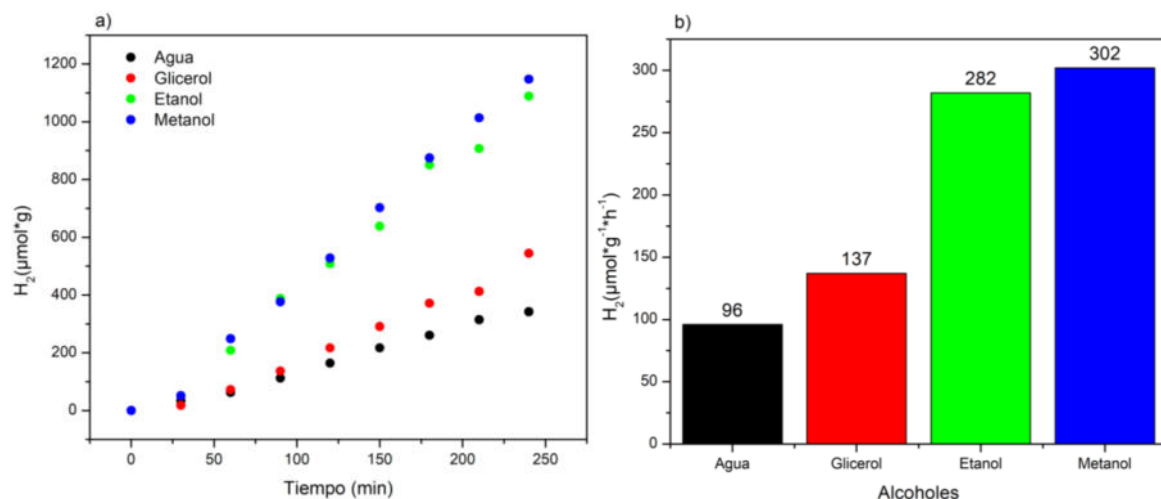


Figura 3.11. a) Foto-reformado de alcoholes (metanol, etanol, glicerol) de la solución sólida $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$. b) tasa de evolución de H_2 .

Con el objetivo de evaluar la estabilidad de la solución sólida $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$, se realizó una prueba de reciclabilidad por cuatro ciclos, a través del foto-reformado de metanol. Como se muestra en la figura 3.12, el material mantuvo su actividad fotocatalítica después de los cuatro ciclos de reacción, lo anterior es un indicativo de gran estabilidad de la solución sólida.

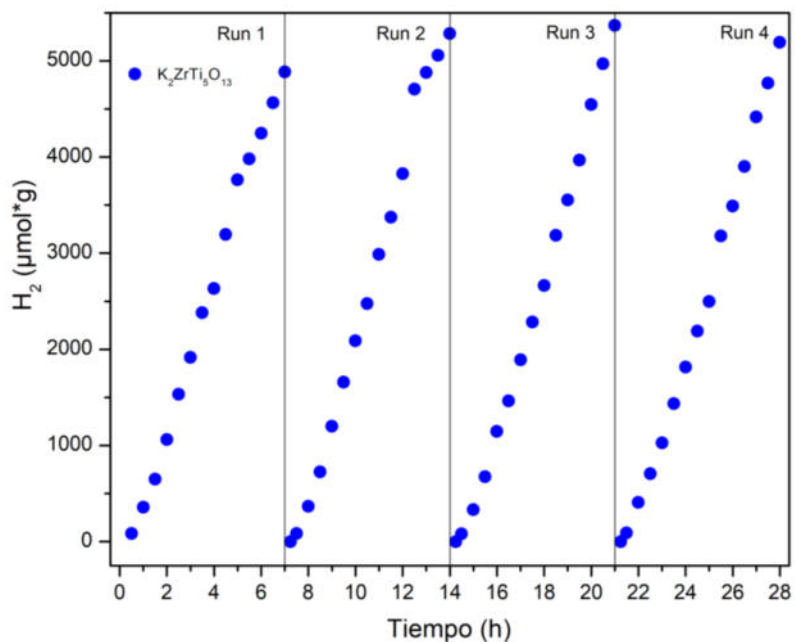


Figura 3.12. Estabilidad fotocatalítica en el foto-reformado de metanol de la solución sólida $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$.

En la figura 3.13 se muestra los rayos X del material antes y después de la evaluación fotocatalítica de estabilidad. Tras los ciclos de reacción, se observó una drástica disminución

en la intensidad de los picos del difractograma, lo cual sugiere una degradación y pérdida de su cristalinidad en el bulk del material durante la actividad fotocatalítica. No obstante, la producción de H_2 se mantuvo estable a lo largo de los cuatro ciclos. Este resultado sugiere que, a pesar de la alteración en la estructura cristalina, la actividad fotocatalítica se mantiene en la superficie del material. Esto podría deberse a que la estructura superficial y los sitios activos para la reacción conservan su estabilidad, o incluso que la formación de defectos estructurales esté compensando la actividad, a pesar de la pérdida de cristalinidad.

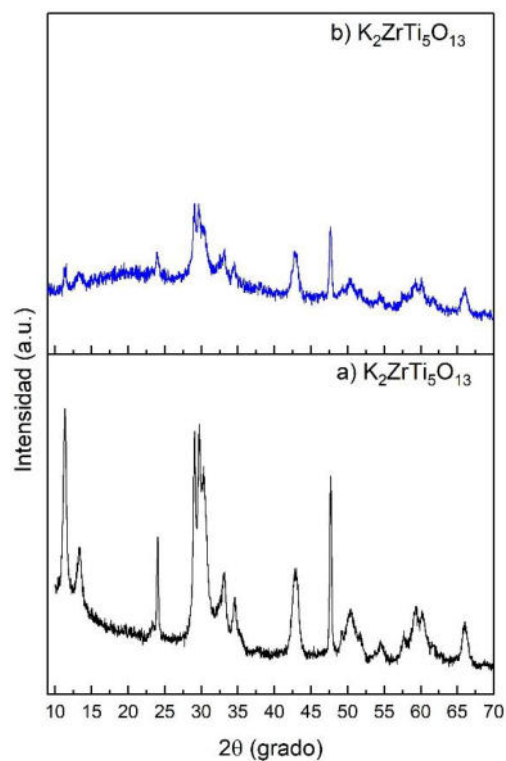


Figura 3.13. a) Difracción de rayos X de la muestra $K_2ZrTi_5O_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) Difracción de Rayos X de la muestra $K_2ZrTi_5O_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.

En esta misma línea, se realizó un análisis UV-vis de la muestra $K_2ZrTi_5O_{13}$ antes y después de la evaluación de estabilidad (véase figura 3.14). Se observó que el material sigue absorbiendo en el intervalo UV de espectro entre los 280 y 360 nm después de cuatro ciclos. Sin embargo, se aprecia un ligero desplazamiento hacia zonas de menor energía. Esto puede ser ocasionado por la alteración en la estructura cristalina del material, el cual puede estar formando estados intermedios en la banda prohibida.

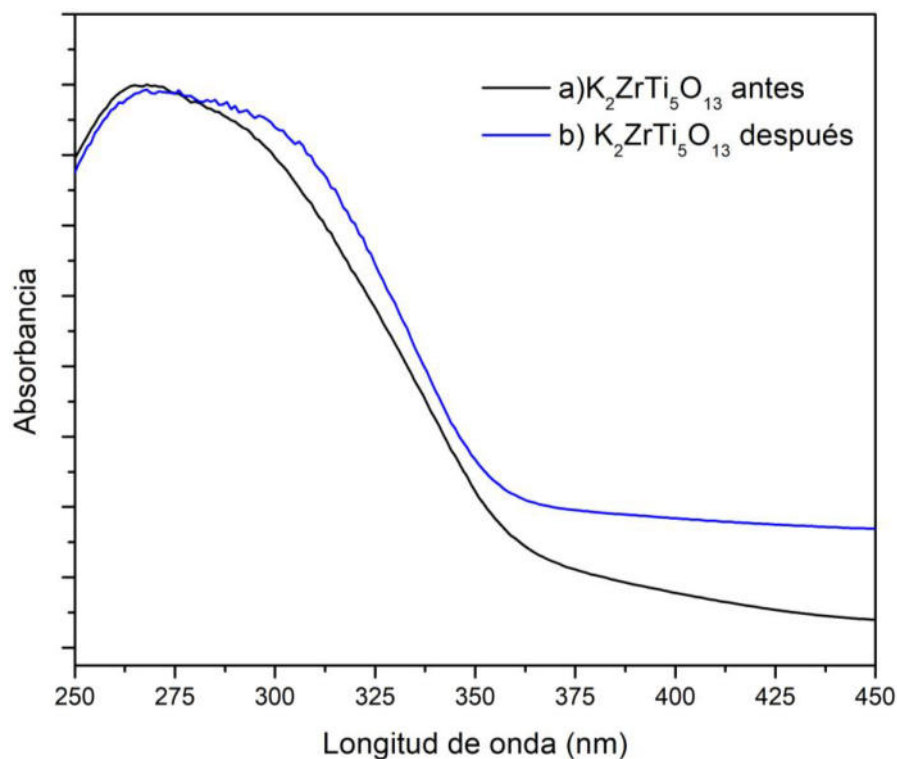


Figura 3.14. a) UV-vis de la muestra $K_2ZrTi_5O_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) UV-vis de la muestra $K_2ZrTi_5O_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.

3.2 Familia 2: $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ ($X= 0.25, 0.5, 0.75$ y 1)

3.2.1 Difracción de rayos X

Los análisis de difracción de rayos X para las muestras $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ se presentan en la figura 3.15 a). Comparando con la solución sólida de referencia $K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$, se observa que todos los picos Bragg corresponden con éstas, presentando señales definidas indicando gran cristalinidad. Realizando un acercamiento a la región $2\theta \sim 10$ y $2\theta \sim 16$ (Figura 3.15 b), se aprecia que al agregar concentraciones bajas de Na^+ , no ocurren desplazamientos de los picos, como se observó en la familia 1, pero si ocurre una reducción en la intensidad de éstos, generado por la sustitución de iones K^+ por iones Na^+ , como lo menciona Wang, Q. y colaboradores. [59]. A concentraciones mayores de Na^+ entre 0.75 y 1, se comienzan a observar desplazamientos de los picos, y en la solución sólida con composición $K_{1.25}Na_{0.75}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$, el desplazamiento se genera hacia la derecha, causado por la incorporación de un catión más pequeño del Na^+ ($2.27\text{\AA}$) respecto al K^+ ($2.80\text{\AA}$).

-SD

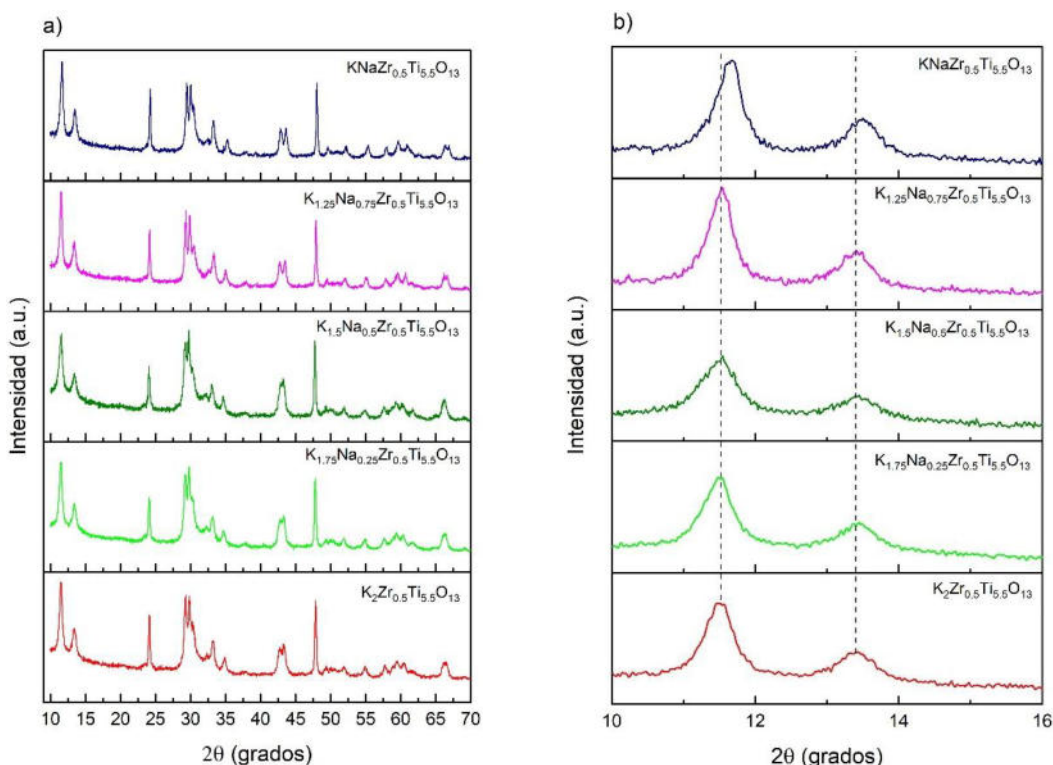


Figura 3.15. a) Difracción de rayos X de las muestras $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. b) Aproximación a la región $2\theta \sim 10$ y $2\theta \sim 16$.

Con el objetivo de determinar los parámetros de celda se realizó un refinamiento Rietveld, realizando los ajustes pertinentes reemplazando los iones Ti^{4+} por Zr^{4+} y K^+ por Na^+ . En la figura 3.16 se presentan los resultados del refinamiento. Al incorporar el Na^+ se aprecia un cambio en los parámetros de la celda; por ejemplo, la longitud de la arista “a” y “b” se ve disminuido de manera general al agregar el Na^+ , contrario a la arista “c” que presenta un incremento. Estos resultados podrían concordar con lo encontrado por Wang, Q. et al., en donde observaron crecimiento preferencial en el ancho del cristal de $Na_2Ti_6O_{13}$, respecto al $K_2Ti_6O_{13}$, que presentaban un crecimiento anisotrópico preferencial hacia lo largo del nanocinturón. Esto podría explicar la disminución de las aristas “a” y “b” y el incremento en la arista “c”. Por otro lado, el volumen de la celda unitaria se vio disminuido de manera general al agregar el Na^+ . En la tabla 3.3 se muestra el tamaño de cristalito y los residuales del refinamiento Rietveld; se observó un incremento en el tamaño del cristalito, así como un incremento en las micro deformaciones. Esto puede deberse a que la incorporación del Na^+ podría estar generando distorsiones en la red y una reducción de la energía en los límites de grano facilitando de sinterización [110]. En la figura 3.17 se muestra el ajuste del refinamiento de las soluciones sólidas de la familia 2 realizadas por el programa MAUD.

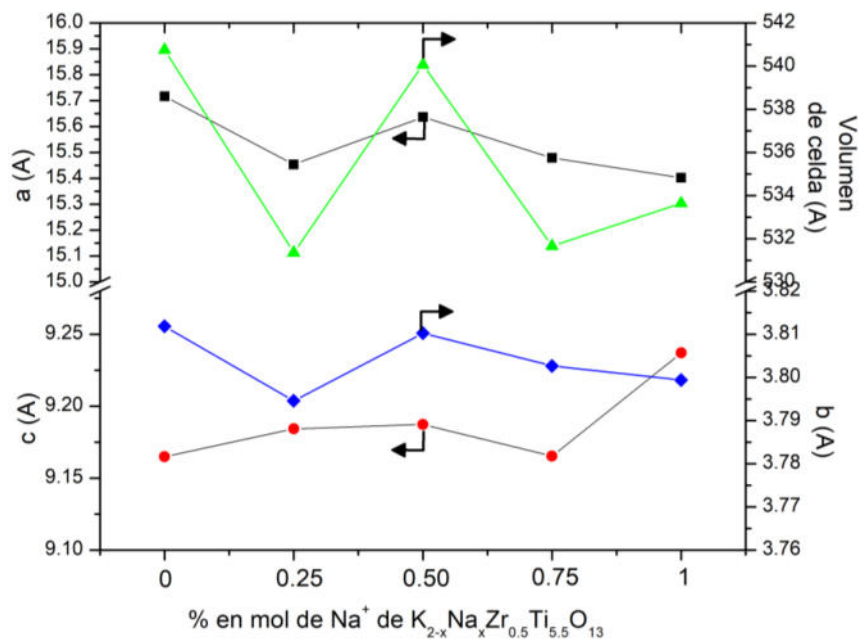


Figura 3.16. Parámetros de celda unitaria obtenidos por refinamiento Rietveld para las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$.

Tabla 3.3. Parámetros de celda unitaria obtenidos por refinamiento Rietveld familia 2.

Familia 2				
Muestra	Cristalito (nm)	Strain	R _{wp}	R _{exp}
K _{1.75} Na _{0.25} Zr _{0.5} Ti _{5.5} O ₁₃	213	0.0061	11.50	6.62
K _{1.5} Na _{0.5} Zr _{0.5} Ti _{5.5} O ₁₃	227	0.0052	9.25	6.63
K _{1.25} Na _{0.75} Zr _{0.5} Ti _{5.5} O ₁₃	248	0.0058	13.54	6.55
KNaZr _{0.5} Ti _{5.5} O ₁₃	218	0.0085	10.85	6.54

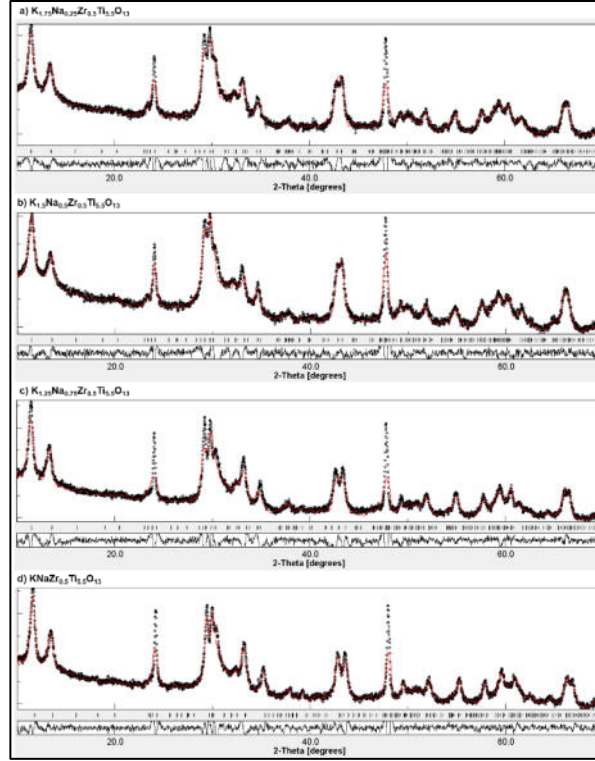


Figura 3.17. Ajuste del refinamiento Rietveld de la familia 2.

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido

Se realizaron análisis SEM y FE-SEM para los materiales $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}O_{13}$. En la figura 3.18 a), b) y c) se muestran las imágenes SEM de estos. Al incorporar el Na^+ a bajas concentraciones se observa que las aglomeraciones de rods pierden su forma, mientras que, a altas concentraciones se apreció la formación de rods más definidas. En las imágenes c) y d) se observó una varilla de un tamaño considerable, la cual es rodeada por los rods del material, esta puede ser una contaminación del portamuestras. En las imágenes FE-SEM que se muestran en la figura 3.18 c), d), g) y h)), se puede apreciar mejor el cambio. El incremento en la concentración de Na^+ podría estar fomentando un crecimiento predominante distinto, debido a la diferencia de tamaños de los cationes, lo que llevaría a un ensanchamiento de las varillas [110].

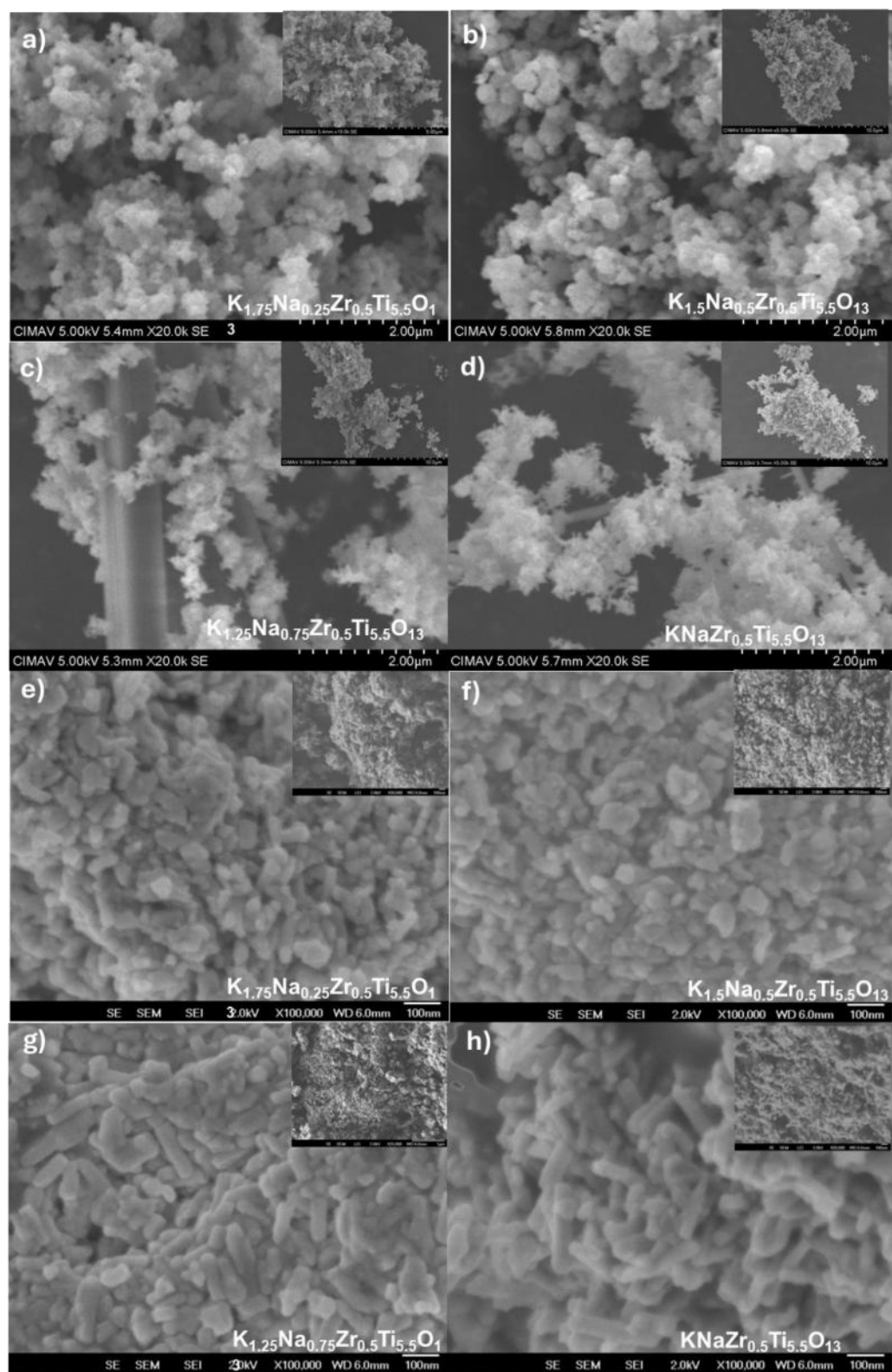


Figura 3.18. a), b) y c) Microscopia electrónica de barrido de las muestras. d), e) y f) Microscopia de barrido de emisión de campo de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$.

3.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis

Para identificar la longitud de onda máxima de absorción de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$, se realizó un análisis UV-vis. En la figura 3.19 a) se muestran las bandas de absorción. Los materiales presentan un rango de absorción de 300 nm a los 350 nm, lo que mantiene su absorción en el rango ultravioleta. Al agregar concentraciones del catión Na^+ se observa un desplazamiento general hacia regiones de mayor energía, esto podría ser generada por una mayor electronegatividad absoluta del Na^+ , lo que permite absorber en una región de mayor energía. La solución sólida $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$, no siguió esta tendencia, absorbiendo en un rango de menor energía. Esto podría ser resultado de una mayor cantidad de defectos estructurales, lo que generaría capas intermedias entre la banda de valencia y banda de conducción que permita absorber fotones de menor energía [111]. De igual manera, se determinó la banda prohibida de los materiales a partir de los datos de reflectancia difusa (Figura 3.18 b). Se encontró una disminución de las bandas prohibidas al agregar el Na^+ . La sustitución del $K^+(0.82EN)$ por el catión de $Na^+(0.93EN)$, continúa respaldando la predicción de Diquarto, et al., citado por Allen, M. y colaboradores, al disminuir la banda prohibida con el incremento de la concentración del catión Na^+ .

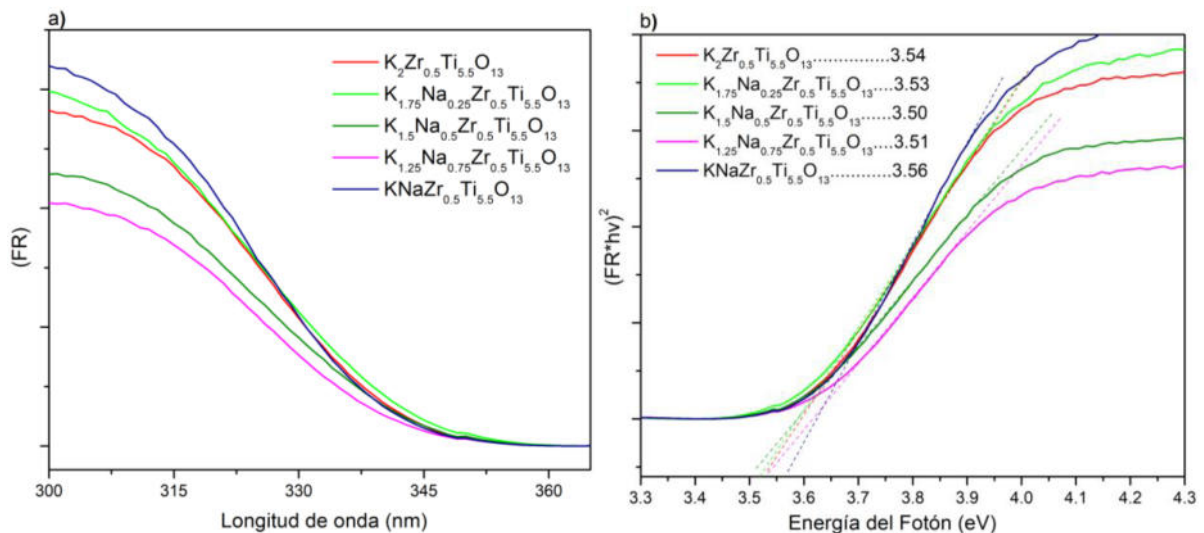


Figura 3.19. a) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis. b) Grafica Tauc.

Asimismo, igual que con la familia 1, se determinó la posición de las bandas utilizando las ecuaciones 2.6, 2.7 y 2.8. En la figura 3.20, se muestra el diagrama generado a partir de la posición de las bandas. Los materiales mantienen los requisitos termodinámicos para el foto-

reformado de alcoholes. Al agregar el Na^+ , se observa una reducción en la banda de conducción, generado por la sustitución catiónica. En el caso de la solución sólida $\text{KNaZr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$, se aprecia un ligero crecimiento de la banda de valencia, posiblemente generado por el incremento de los defectos estructurales, lo que le permite absorber una mayor cantidad de fotones.

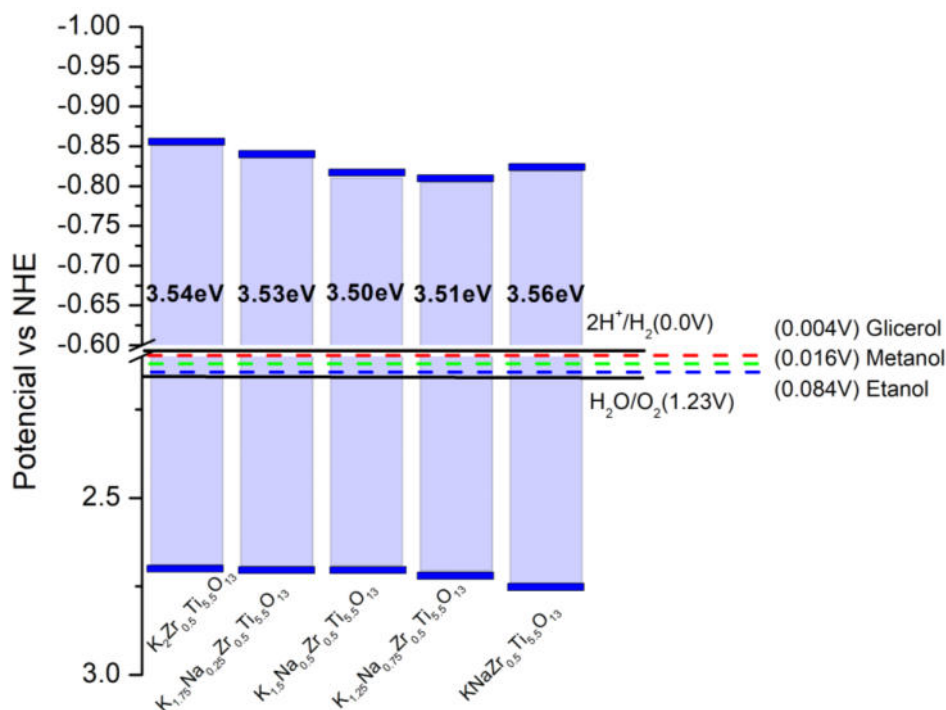


Figura 3.20. Diagrama de posición de bandas de la familia 2.

3.2.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia para las soluciones sólidas $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$, se presentan en la figura 3.21. El análisis reveló las mismas 5 bandas a los 363 nm, 392 nm, 421 nm, 446 nm, 485 nm. Los defectos relacionados con cada banda se mencionaron en la sección de la familia 1. Conforme aumenta la concentración de Na^+ , la intensidad de las bandas incrementa. Esto sugiere que a mayor cantidad de Na^+ se presenta una mayor cantidad de defectos estructurales, lo que podría sugerir una mejor actividad fotocatalítica para las soluciones sólidas $\text{K}_{1.25}\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$ y $\text{KNaZr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$.

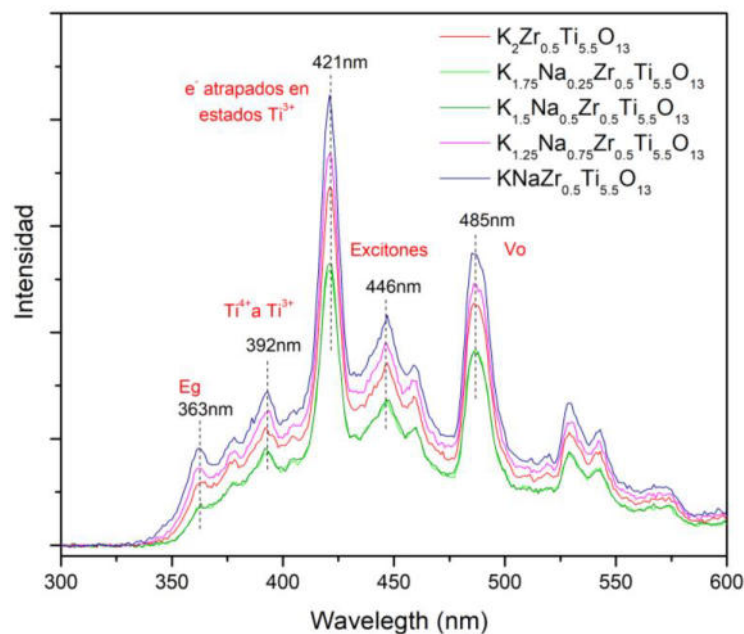
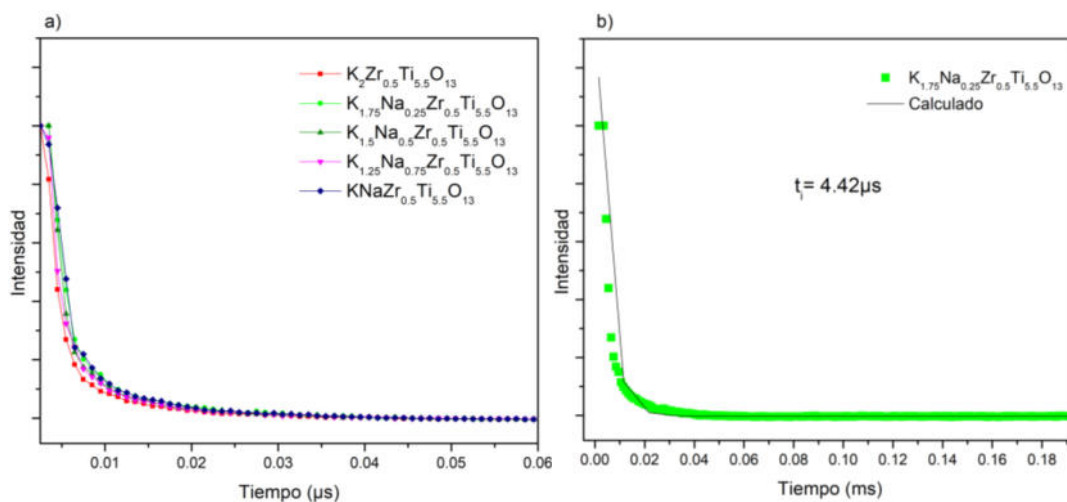


Figura 3.21. Espectroscopia de fotoluminiscencia familia 2.

El tiempo de vida media de los portadores de carga para las soluciones sólidas $K_2-xNa_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ se determinó a través del análisis de fotoluminiscencia. La emisión de fotoluminiscencia de los materiales se presenta en la figura 3.22 a) Se observa que al agregar el Na^+ el tiempo de vida media de los portadores de carga se incrementa. Algo similar a lo que pasó con la familia 1, donde la sustitución catiónica incrementó la cantidad de defectos, los cuales actúan como trampas de carga no radiativa (no emiten luz) que mejoran la separación de cargas, reduciendo la recombinación [90].



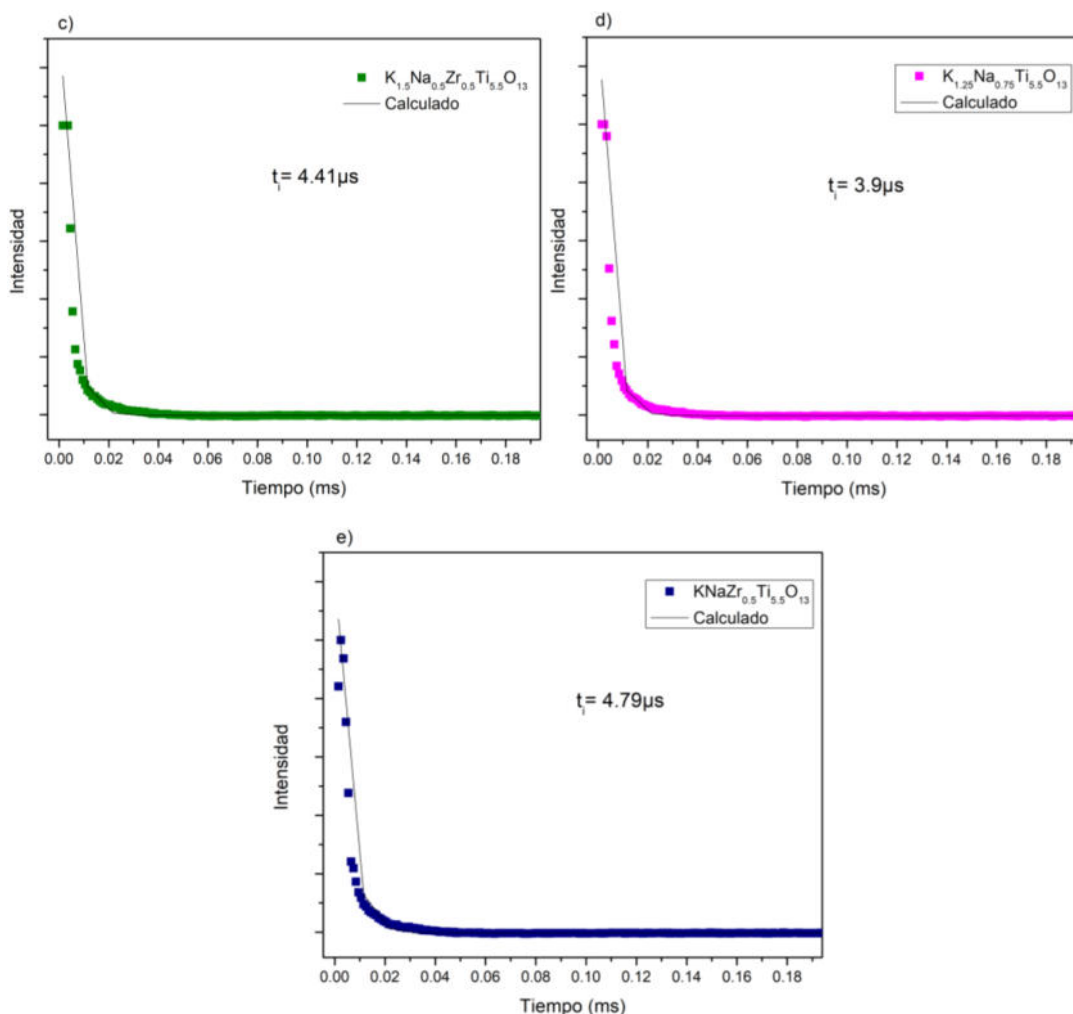


Figura 3.22. a) Tiempo de vida media de portadores de carga familia 2. b) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $K_{1.75}Na_{0.25}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. c) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $K_{1.5}Na_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. d) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $K_{1.25}Na_{0.75}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. e) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$.

3.2.5 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de la familia 2, se muestran en la figura 3.23. Los materiales muestran las mismas bandas que el material de referencia. Al incorporar bajas concentraciones de Na^+ (0.25 y 0.5), no se observaron cambios aparentes en las bandas, lo que indica que las soluciones sólidas mantienen su estructura. Las soluciones sólidas con altas concentraciones de Na^+ (0.75 y 1) mostraron una reducción en la intensidad en las bandas 91, 110, 138 cm^{-1} , las cuales están relacionadas con enlaces del tipo Ti-O-K, esto puede atribuirse el intercambio iónico del K^+ por el Na^+ , al estar formando enlaces Ti-O-Na [112].

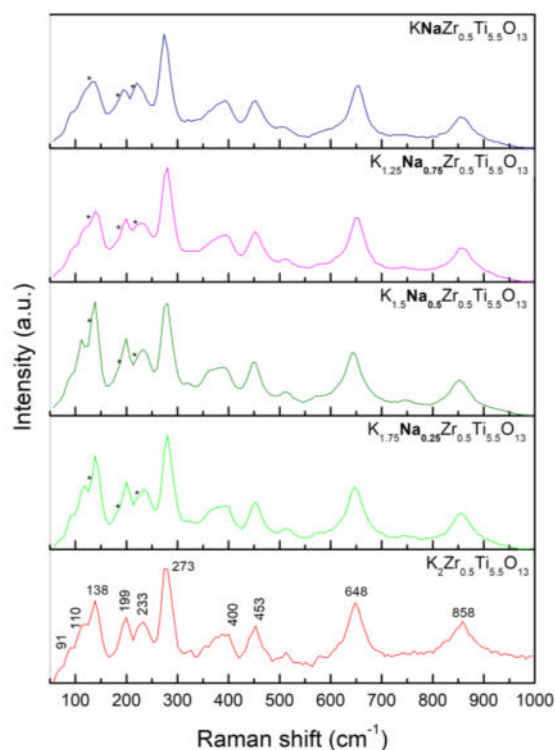


Figura 3.23. Espectroscopia Raman (los "*" representan las señales de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).

3.2.6 Producción fotocatalítica de Hidrógeno por foto-reformado de metanol

Debido a que el metanol obtuvo el mejor rendimiento en el foto-reformado de alcoholes, se eligió para evaluar la actividad fotocatalítica para las soluciones sólidas $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$. En la figura 3.24 a) se muestra la evolución de H_2 . A partir de los 30 minutos los fotocatalizadores comenzaron a producir H_2 . Las soluciones sólidas con bajas concentraciones de Na^+ ($\text{K}_{1.75}\text{Na}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$) presentaron menor actividad fotocatalítica, mientras que las soluciones con mayor concentración de Na^+ ($\text{K}_{1.25}\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$, $\text{KNaZr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$) presentaron una mayor actividad. Una alta concentración de Na^+ ($\text{KNaZr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$) mostró mayor intensidad en defectos del tipo " e^- atrapados en estados de Ti^{3+} " en análisis de PL y un mayor tiempo de vida media de los portadores de carga. Esto sugiere que los iones de Na^+ producen sitios de sustitución dentro de la estructura de túnel del material. La diferencia entre longitudes de enlace y electronegatividad entre iones K^+ y Na^+ provocan una redistribución de cargas, lo que favorece la atracción de electrones hacia estas regiones. Para nivelar esta descompensación de carga y mantener la neutralidad del sistema, los iones Ti^{3+} se oxidan a Ti^{4+} aceptando electrones para generar más sitios Ti^{4+} . Es proceso

podría generar más sitios activos para la producción fotocatalítica H_2 , como lo plantea Ibarra, L. y colaboradores [100].

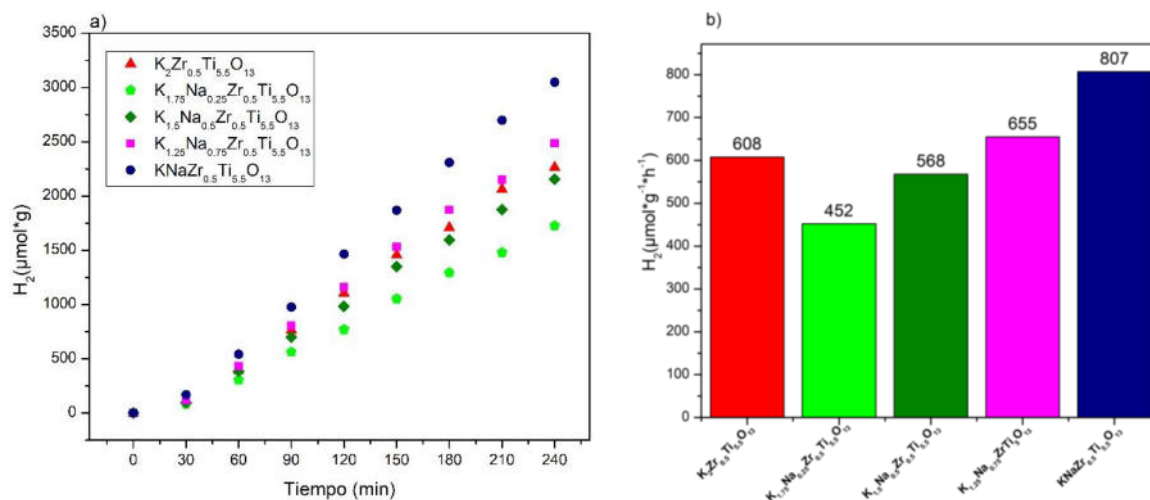


Figura 3.24 a) Foto-reformado de metanol de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. b) tasa de evolución de H_2 .

De modo similar que con la familia 1, se determinó el rendimiento cuántico de los materiales con el fin de determinar la eficiencia real de los materiales. En la tabla 3.4 se muestran el AQY de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ en el foto-reformado de metanol. El material que presentó mejor AQY fue la solución sólida $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ presentando un rendimiento de 6.22 %, 1.3 veces mejor que la solución sólida sin Na^+ .

Tabla 3.4. Rendimiento cuántico aparente (AQY) de la familia 2.

Rendimiento Cuántico Aparente (%)				
$K_2Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$	$K_{1.75}Na_{0.25}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$	$K_{1.5}Na_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$	$K_{1.25}Na_{0.75}Zr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$	$KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$
4.69	3.48	4.37	5.05	6.22

Asimismo, se realizaron pruebas de estabilidad para la mejor muestra de la familia 2. Las pruebas de reciclabilidad se llevaron a cabo por cuatro ciclos mediante foto-reformado de metanol. Se utilizó la solución sólida $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$. En la figura 3.25, se muestra dicha prueba. En el primer ciclo, se observa una disminución en la producción de H_2 de la solución sólida $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$, probablemente generado por falta de gas portador en el cromatógrafo, al realizar el cambio del gas para la segunda prueba de reciclabilidad, la producción se estabilizó. La actividad fotocatalítica se mantuvo estable durante los demás ciclos, señal de gran estabilidad.

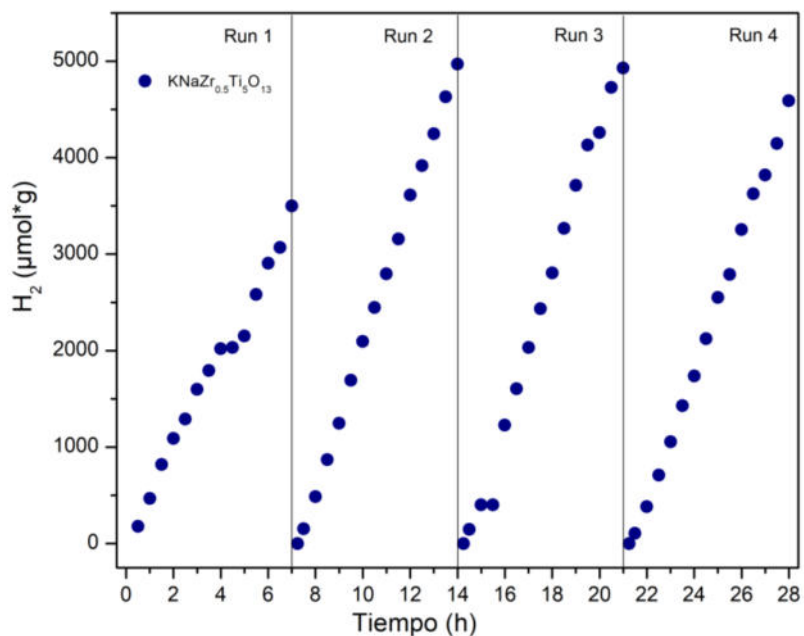


Figura 3.25. Estabilidad fotocatalítica en el foto-reformado de metanol de la solución sólida $\text{KNaZr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$.

Se realizó un análisis de rayos X post-reacción para evaluar la integridad estructural y estabilidad de la solución sólida $\text{KNaZr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$. En la figura 3.26 a) y b) se muestra el análisis de rayos X antes y después de la evaluación de estabilidad, respectivamente. Se apreció una disminución en la intensidad de los picos Bragg del difractograma, similar a lo ocurrido con la solución sólida $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$, lo cual indica una degradación del material. Adicionalmente, se observó el surgimiento de un pico adicional en la región 2θ -17.84, el cual puede estar asociado en la formación de una fase adicional, correspondiente a la tarjeta (JCPDS 00-038-0168) del KNaTiO_3 . La generación de una nueva fase evidencia una menor estabilidad en la solución sólida $\text{KNaZr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$ [113]. Sin embargo, la producción de H_2 se mantuvo estable a lo largo de los cuatro ciclos, a pesar de la alteración en la estructura cristalina, y la generación de una fase secundaria. Lo que sugiere que la estructura superficial y los sitios activos clave para la reacción se mantienen y como se mencionó con anterioridad, es plausible que los defectos estructurales estén contrarrestando la desorganización de la red cristalina, lo que permite sostener el rendimiento fotocatalítico.

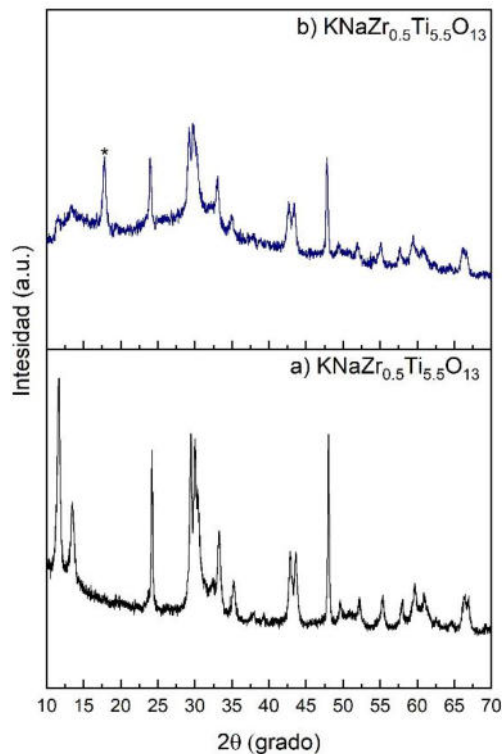


Figura 3.26. a) Difracción de Rayos X de la muestra $\text{KNaZr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) Difracción de Rayos X de la muestra $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.

De igual manera se realizó un análisis de absorbancia UV-vis como se muestra en la figura 3.27. Se observó que el material sigue absorbiendo en el intervalo UV, no obstante, la solución sólida $\text{KNaZr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$ después de los cuatro ciclos mostró un ligero desplazamiento hacia la izquierda. La disminución en la cristalinidad del material y la posible formación de una segunda fase en el material podría sugerir un aumento en la banda prohibida del material y ser el causante de este desplazamiento.

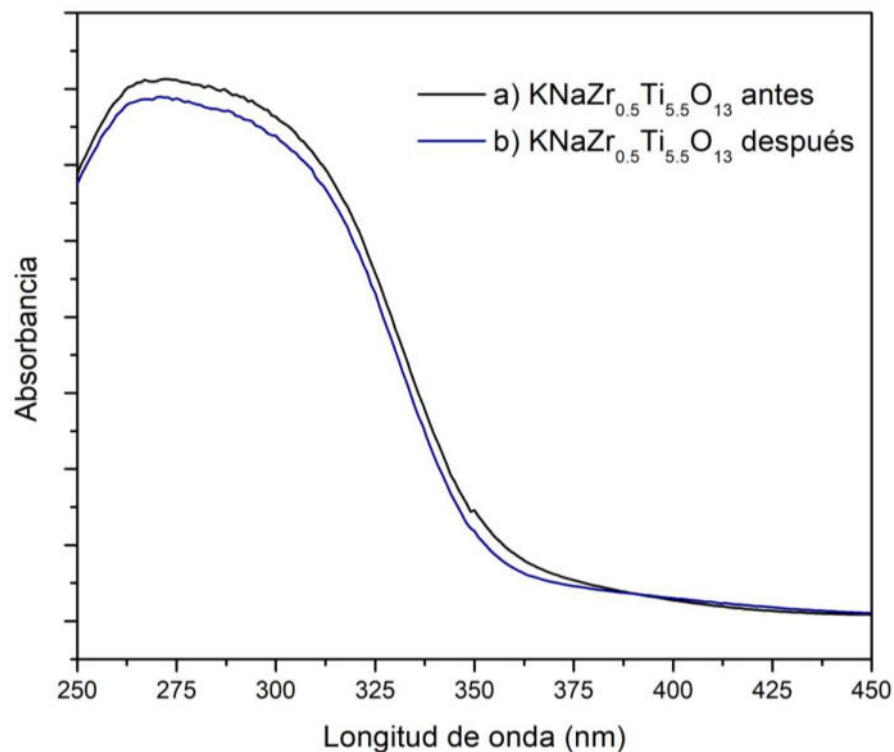


Figura 3.27. a) UV-vis de la muestra $\text{KNaZr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) UV-vis de la muestra $\text{KNaZr}_{0.5}\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.

3.3 Familia 3: $\text{K}_2\text{-xNa}_x\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

3.3.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X para la familia 3 se muestran en la figura 3.28 a). Todas las señales coinciden con la solución sólida de referencia $\text{K}_2\text{ZrTiO}_{13}$, mostrando picos de difracción bien definidos, consistente con una gran cristalinidad. Analizando la región $2\theta \sim 10$ y $2\theta \sim 16$ en la figura 3.28 b), no se aprecian cambios aparentes. Solo en concentraciones de Na^+ mayores (0.75 y 1) se observan desplazamientos en los picos, generado por la sustitución de catión Na^+ (1.0 Å) por el K^+ (1.38 Å).

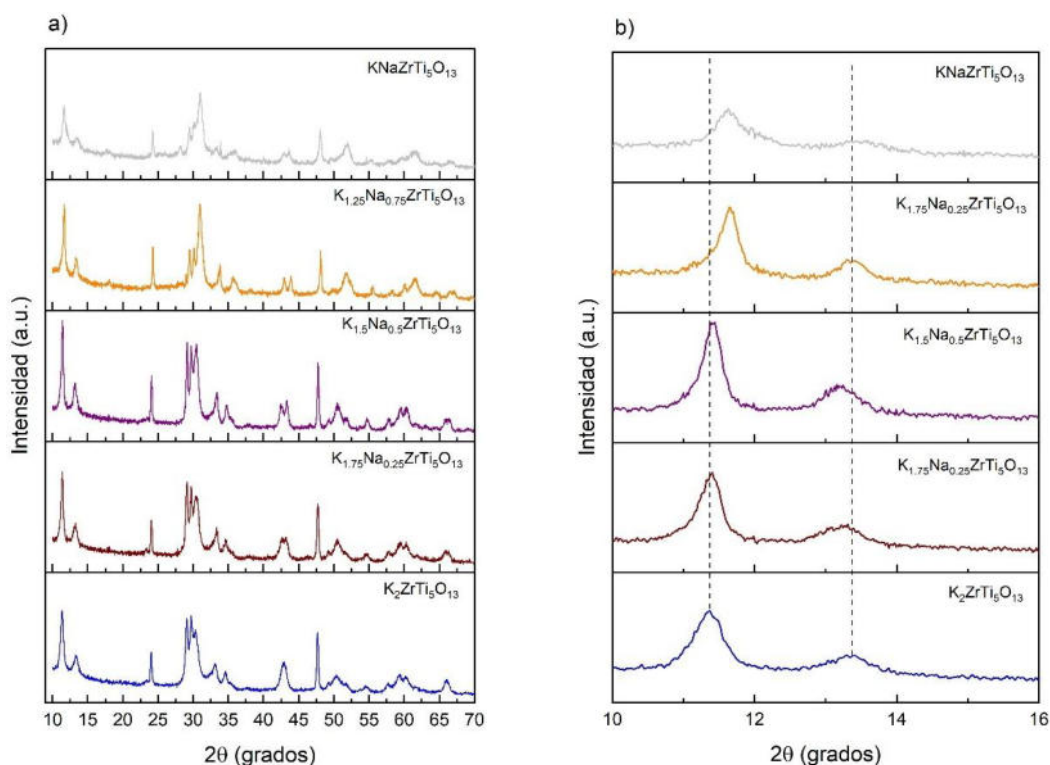


Figura 3.28. a) Difracción de Rayos X de las muestras $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$. b) Aproximación a la región $2\theta \sim 10$ y $2\theta \sim 16$.

Para determinar los parámetros de celda de las muestras $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$ se realizó un refinamiento Rietveld. Del mismo modo que con la familia 2, se realizaron ajustes reemplazando los iones Ti^{4+} por Zr^{4+} y K^+ por Na^+ . El refinamiento se muestra en la figura 3.29, se observa que los parámetros de la celda cambiaron respecto a la solución sólida de referencia ($K_2ZrTi_5O_{13}$). De manera similar con la familia 2, al sustituir el Na^+ , y se observa una disminución en la longitud de las aristas “a”, “b” y un incremento de la arista “c”. De manera general se aprecia un incremento en el volumen de la celda, con excepción del $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$, en donde se ve una disminución del volumen. En la tabla 3.5 se presenta los datos del tamaño de cristalito y los residuales de refinamiento. Se observó un incremento en el tamaño de cristalito al incorporar el Na^+ , similar como ocurrió con la familia 2. Esto puede indicar, que el Na^+ está promoviendo el crecimiento del grano. Sin embargo, hubo una disminución en las micro deformaciones, contrario a lo ocurrido con la familia 2, esto podría deberse a que la familia 3 presenta una mayor concentración de Zr^{4+} , lo cual generó una mayor tensión en la red cristalina desde un inicio y cuando Na^+ es introducido en la red (ya expandida), ésta se contrae para compensar la expansión ya existente [102]. En la figura 3.30 se muestra el ajuste del refinamiento de la familia 3 realizadas por el programa MAUD.

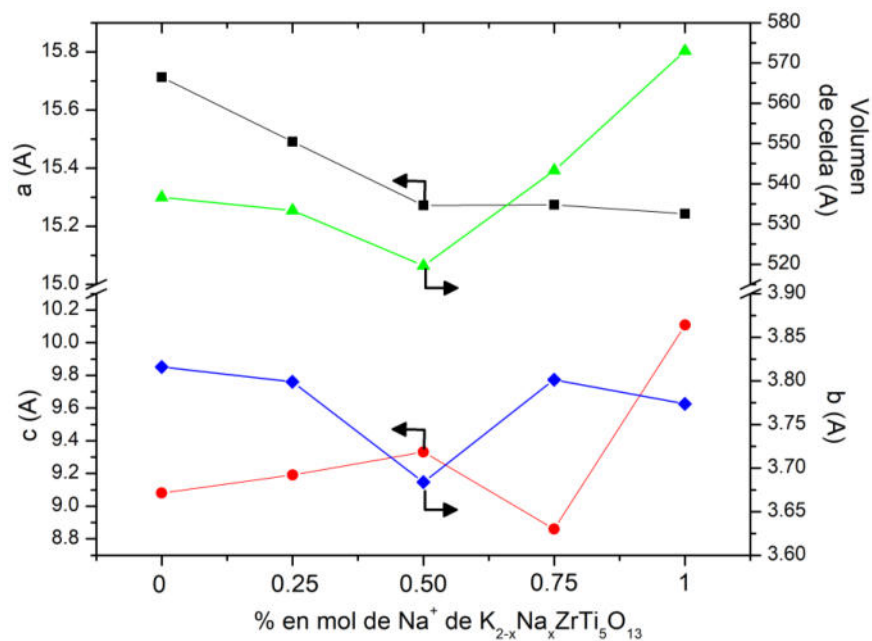


Figura 3.29. Parámetros de celda unitaria obtenidos por refinamiento Rietveld para las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$.

Tabla 3.5. Parámetros de celda unitaria obtenidos por refinamiento Rietveld familia 3.

Familia 3				
Muestra	Cristalito (nm)	Strain	R_{wp}	R_{exp}
$K_{1.75}Na_{0.25}ZrTi_5O_{13}$	200	0.0056	10.70	6.32
$K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$	243	0.0042	12.00	6.10
$K_{1.25}Na_{0.75}ZrTi_5O_{13}$	242	0.0047	9.37	5.98
$KNaZrTi_5O_{13}$	245	0.0047	9.03	6.02

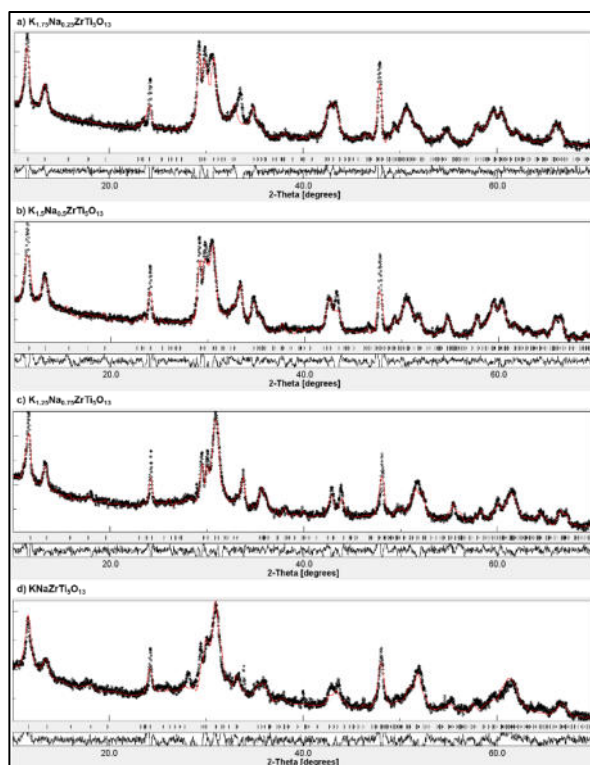


Figura 3.30. Ajuste del refinamiento Rietveld de la familia 3.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Los análisis morfológicos de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$ se muestra en la figura 3.31 a). b), c) y d). Se observó una morfología predominante de varillas (rods) aglomeradas en todos los materiales sintetizados. La solución sólida $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ presentó una especie de barra con tamaño mayor considerable; sin embargo, no se descarta que pueda ser a causa de alguna contaminación de la muestra al momento de realizar el análisis. Las demás soluciones sólidas no mostraron este crecimiento pronunciado, aunque sí se apreció una variación en el tamaño de las varillas, posiblemente atribuible al intercambio iónico entre el K^+ y Na^+ . Las figuras 3.31 e), f), g) y h) muestran el análisis FE-SEM de los materiales, en donde se aprecian las aglomeraciones de rods; sin embargo, la muestra $KNaZrTi_5O_{13}$ presentó aglomeraciones, posiblemente generadas por una mayor concentración del Na^+ . La solución sólida $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ exhibió un crecimiento de barras más definido y de mayor tamaño que las demás.

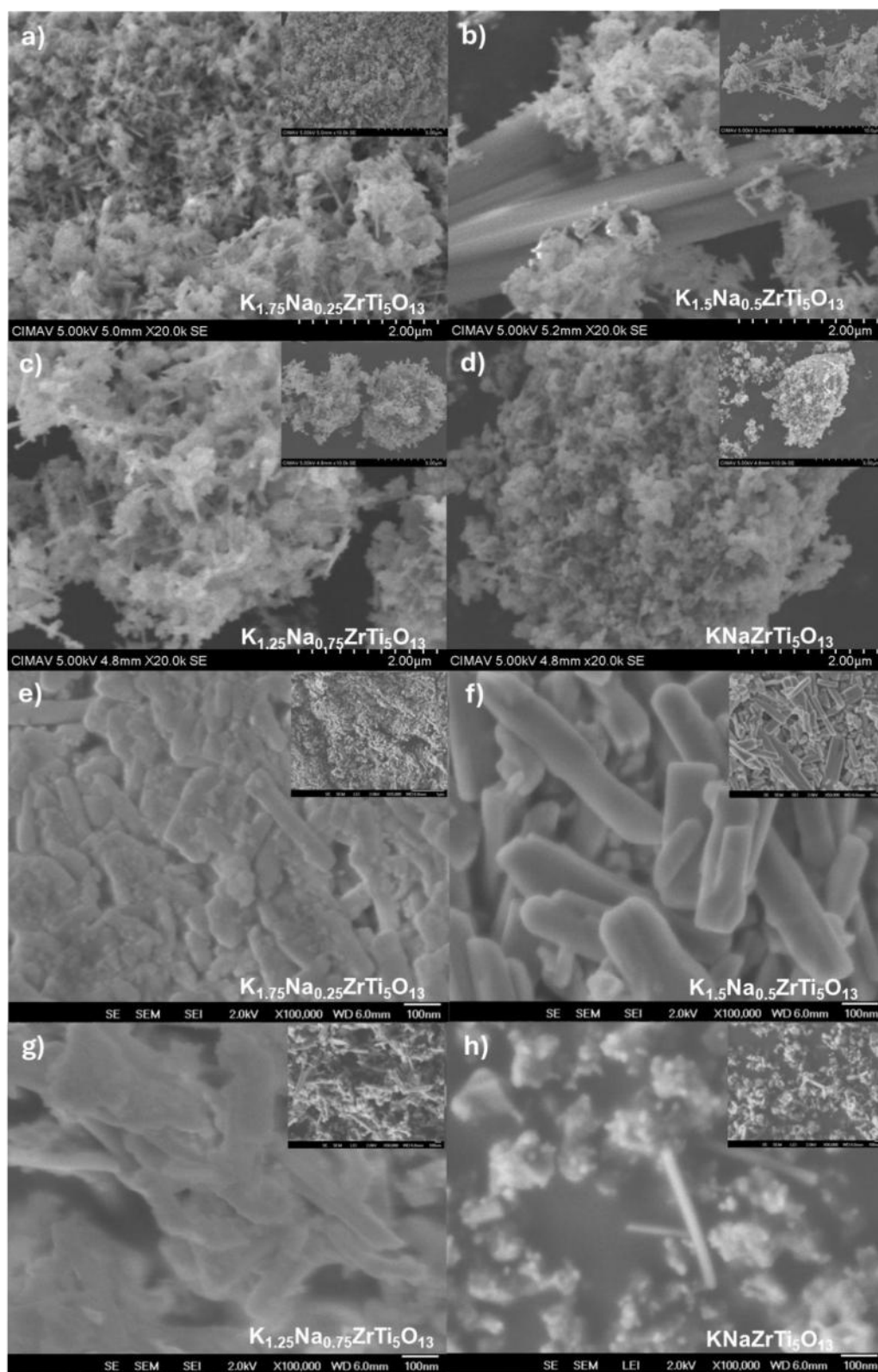


Figura 3.31. a), b) y c) Microscopia electrónica de barrido de las muestras. d), e) y f) Microscopia de barrido de emisión de campo de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$.

3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión

Se realizó un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las muestras $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ y la solución sólida $\text{K}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$. En la figura 3.32 a) se aprecia generación de rods para la muestra de referencia $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$; sin embargo, al agregar el Na^+ (figura 3.31 b), los rods se ven menos definidos y aglomerados. En la figura 3.32 c) y d) se visualizan las imágenes de alta resolución del análisis TEM (HRTEM) de ambas muestras, pertenecientes al plano (200). Se observa un decrecimiento del plano, pasando de 0.7811 nm del $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ a 0.7509 nm para el $\text{K}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$, esta disminución del plano fue generado por la incorporación del Na^+ , un catión de menor tamaño, como se observó en el análisis de difracción de rayos X.

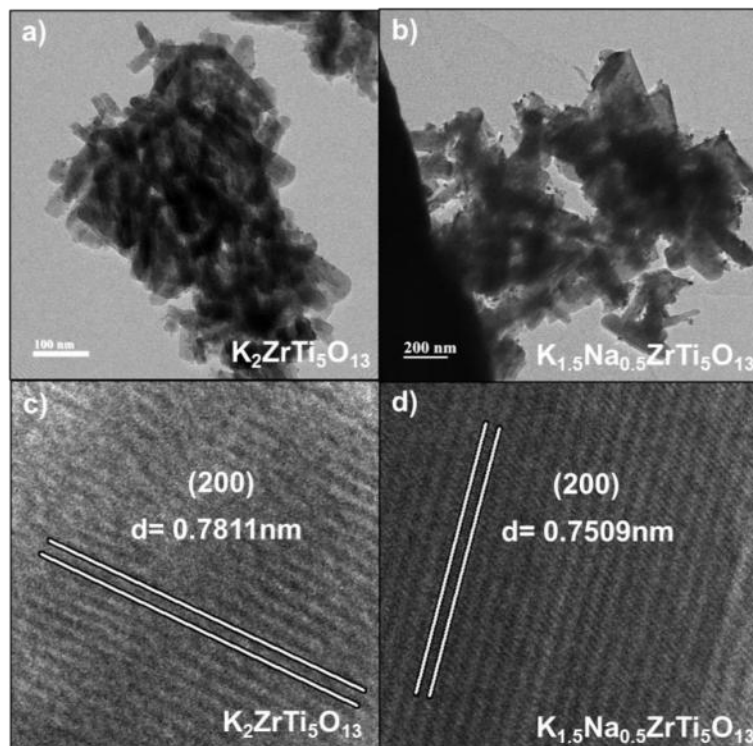


Figura 3.32. Microscopia electronica de transmisión (TEM); a) $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$; b) $\text{K}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$; c) HRTEM $\text{K}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$; d) HRTEM $\text{K}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$.

3.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis

La espectroscopía de reflectancia difusa de las soluciones sólidas $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ se presenta en la figura 3.33 a). El intervalo de absorbancia de los materiales se encuentra entre los 275 nm a 300 nm, manteniéndose en la región ultravioleta del espectro. El valor de absorbancia

se ve desplazado hacia zonas de menor energía, al incorporar el Na^+ . Como se mencionó en la sección anterior, esto puede ser generado por la aparición de niveles intermedios en la banda prohibida del material por la generación de defectos estructurales en las soluciones sólidas. Mediante el gráfico Tauc (véase figura 3.33 b), se determinó la banda prohibida de los materiales. Contrario a lo que ocurrió con la familia 2, en donde la banda prohibida disminuyó, para estas soluciones sólidas se observó un incremento de la banda prohibida a medida que aumenta la sustitución del K^+ por Na^+ . Este efecto podría atribuirse a una disminución en la superposición de los orbitales, específicamente entre los 2p del Oxígeno (banda de valencia) y los orbitales d del Ti/Zr (banda de conducción). Esta reducción en los orbitales sería consecuencia de las distorsiones estructurales y defectos, como vacancias de Oxígeno, generadas por la sustitución catiónica K^+/Na^+ , lo que resultaría en el ensanchamiento de la banda prohibida [114].

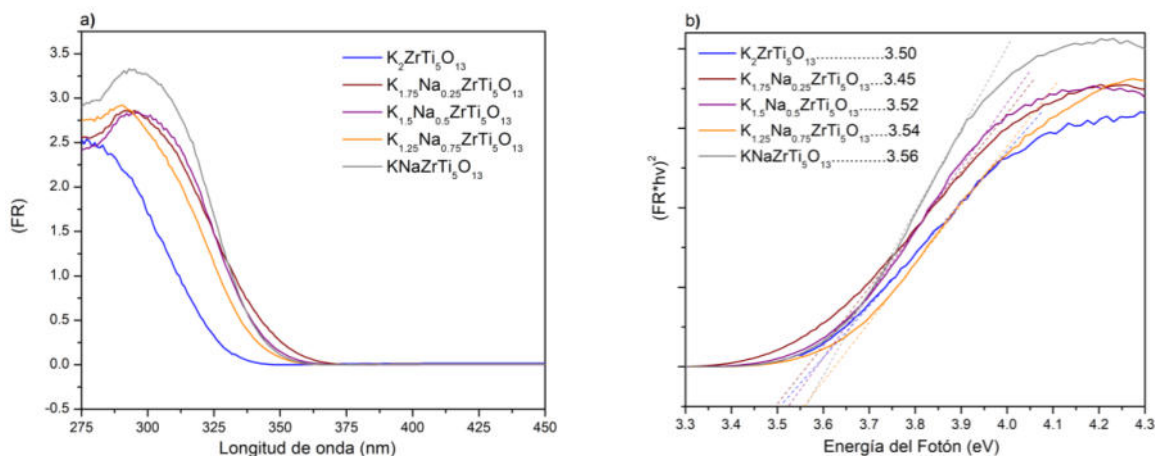


Figura 3.33. a) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis. b) Grafica Tauc

Esta correlación se confirmó con el cálculo de posición de bandas, véase figura 3.34, donde, a excepción de la muestra $\text{K}_{1.25}\text{Na}_{0.25}\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$, donde se aprecia una reducción en ambas bandas, se observa una reducción discreta en la banda de conducción y un incremento en la banda de valencia conforme aumentó la concentración.

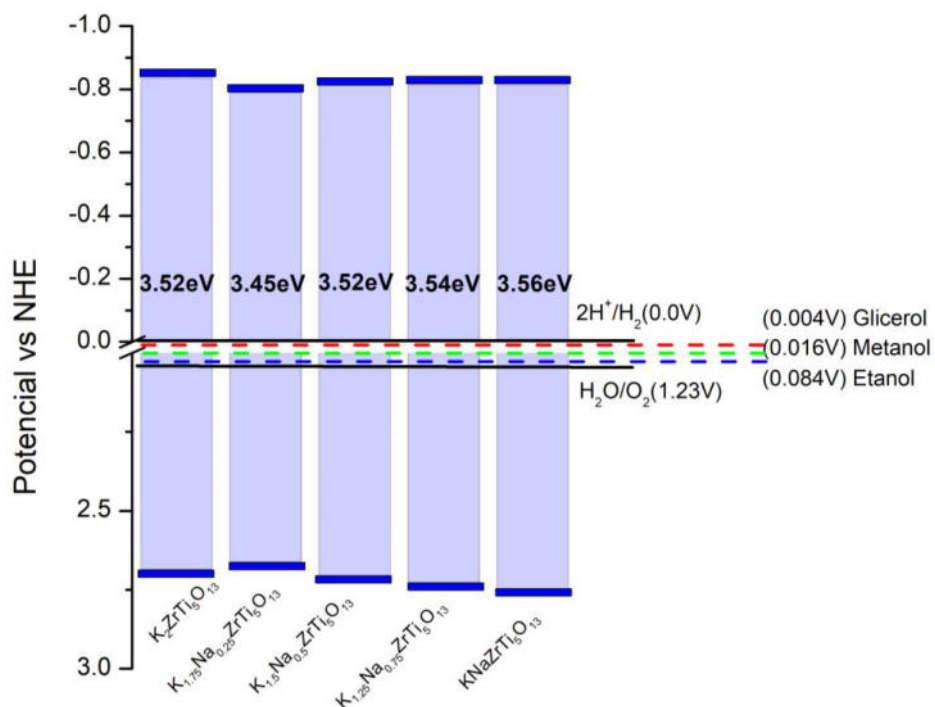


Figura 3.34. Diagrama de posición de bandas de la familia 3.

3.3.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia

En la figura 3.35 se presentan los espectros de PL, de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$. Los espectros revelaron la presencia consistente de cinco bandas de emisión, cuyas posiciones y defectos asociados ya han sido detallados en la sección de la familia 1 (sección 3.1.5). Se observó una tendencia general, en la que la intensidad de las bandas de PL se incrementó a medida que aumentó la concentración de Na^+ . Esto puede ser causado por la formación de más defectos estructurales. Una excepción a esta tendencia fue la solución sólida $K_{1.75}Na_{0.25}ZrTi_5O_{13}$, en la cual se detectó una disminución en la intensidad de las bandas, a excepción de la banda 621 nm. Las soluciones sólidas $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ y $K_{1.25}Na_{0.75}ZrTi_5O_{13}$ exhibieron la mayor intensidad en sus bandas de emisión. Este aumento de intensidad sugiere una mayor concentración de defectos estructurales, por lo que se esperaría mejora en su actividad fotocatalítica para la producción de H_2 .

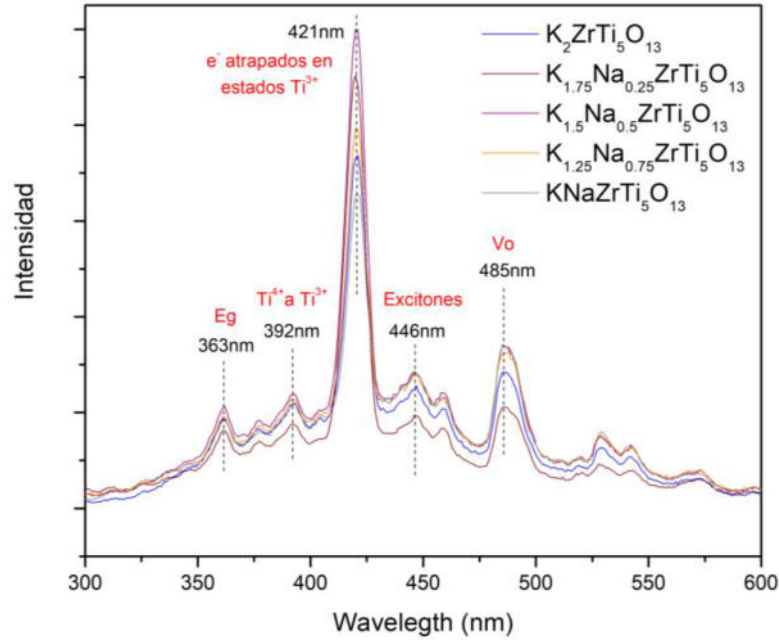


Figura 3.35. Espectroscopia de fotoluminiscencia familia 3.

Para comprender la eficiencia en la separación y transportes de carga fotogenerados en las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$, se realizaron mediciones de PL para evaluar el tiempo de vida media de los portadores de carga. En figura 3.36 a) se presenta los gráficos de decaimiento PL de los materiales, los cuales fueron ajustados a un modelo bi-exponencial. Se observó una disminución progresiva del tiempo de vida media conforme aumenta la concentración de Na^+ . Esto indica que los portadores de carga tienen menos tiempo para separarse y reaccionar. Esto sugiere que los defectos estructurales actúan como centros de recombinación radiativa (emiten luz), lo que reduce el tiempo de vida de los portadores de carga.

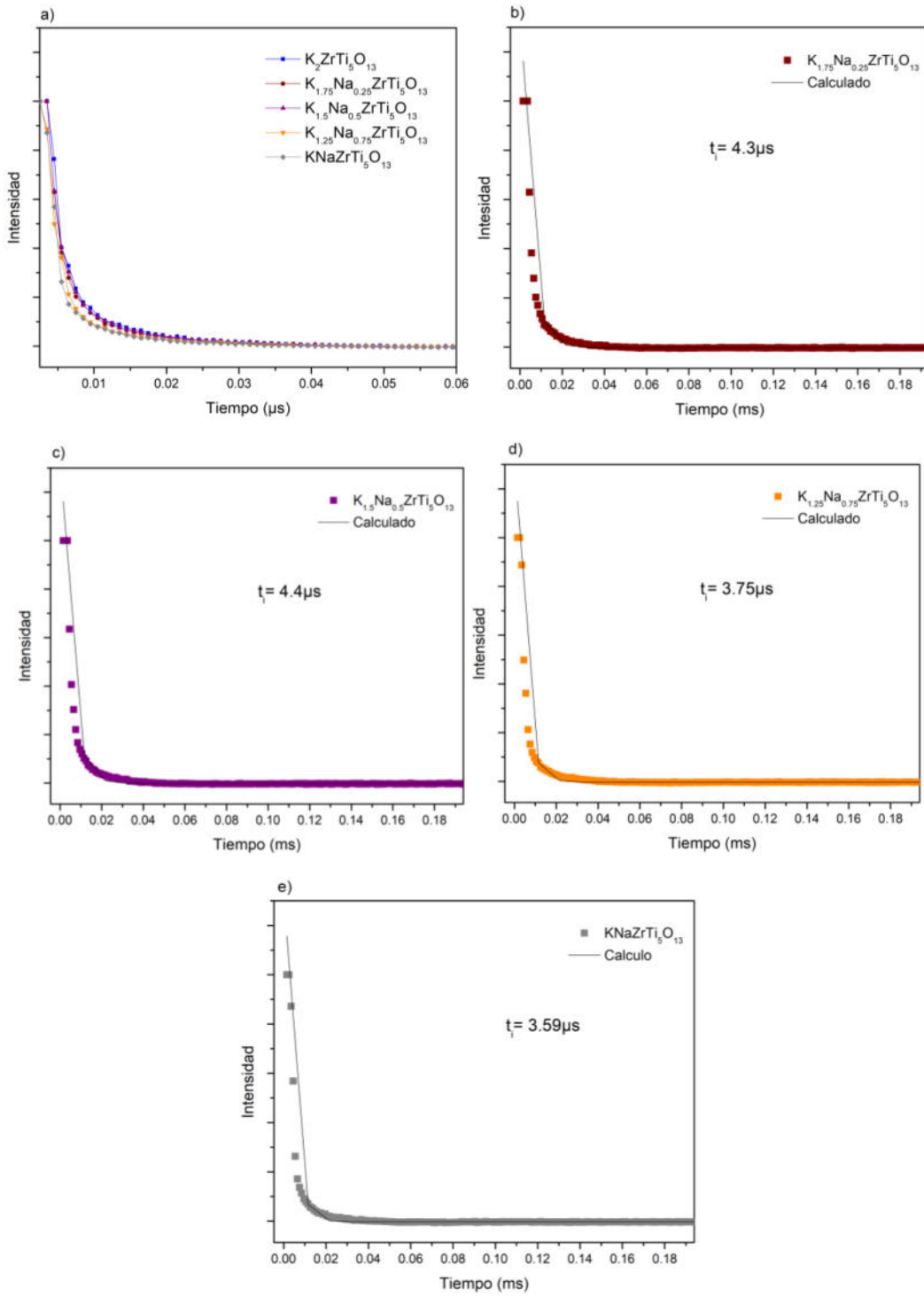


Figura 3.36. a) Tiempo de vida media de portadores de carga familia 3. b) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $\text{K}_{1.75}\text{Na}_{0.25}\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$. c) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $\text{K}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$. d) Tiempo de vida media y ajusta calculado del $\text{K}_{1.25}\text{Na}_{0.75}\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$. e) Tiempo de vida media y ajuste calculado del $\text{KNaZrTi}_5\text{O}_{13}$.

3.3.6 Espectroscopía Raman

Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis Raman para la familia 3. En la figura 3.37 se muestran los espectros Raman de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$. Al incorporar el Na^+ se observó el mismo número de bandas de bandas que el material de referencia $K_2ZrTi_5O_{13}$. Similar a lo ocurrido con la familia 2, se presentó una disminución de intensidad, así como, un desplazamiento de las bandas 88, 110, 135, 194, 216 y 229cm^{-1} a números de onda más altas, relacionadas con los enlaces Ti-O-Catión, posiblemente generado por la formación de enlaces más cortos de Ti-O-Na que los Ti-O-K [112].

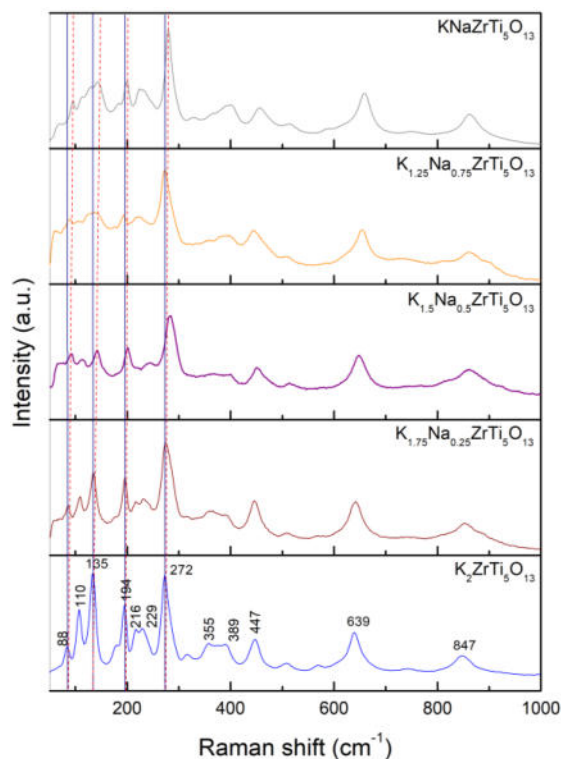


Figura 3.37. Espectroscopia Raman de la familia 3 $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$.

3.3.7 Producción fotocatalítica de Hidrógeno por foto-reformado de metanol

Se evaluaron las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$ para la producción fotocatalítica de H_2 mediante el foto-reformado de metanol. En la figura 3.38 a) se muestra la producción H_2 de los materiales. Las soluciones sólidas presentan actividad fotocatalítica similar; sin embargo, a partir de los 60 minutos la solución sólida $K_{1.25}Na_{0.75}ZrTi_5O_{13}$, bajó su rendimiento, mientras que las soluciones sólidas $K_{1.75}Na_{0.25}ZrTi_5O_{13}$ y $KNaZrTi_5O_{13}$ baja su actividad a partir de los 120 minutos. La solución sólida $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$, mantiene su actividad fotocatalítica igual que

el material de referencia. La tasa de producción de H_2 se muestra en la figura 3.38 b), esta disminuye en la mayoría de las soluciones sólidas, con excepción del $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$, que mantiene una tasa similar, ligeramente superior, probablemente causado a que el material presenta una mayor cantidad de defectos, de acuerdo con el análisis de PL. El resto de las muestras presentan menor actividad fotocatalítica, debido a que al incorporar el Na^+ , se redujo el tiempo de vida media de los portadores de carga, lo que se ha visto que disminuye la actividad fotocatalítica. Esto sugiere que a pesar de que las soluciones sólidas presentan una mayor generación de defectos estructurales, estos defectos están actuando como centros de recombinación de carga, que reducen el tiempo de vida de los electrones que hay disponibles para la reducción de H^+ . Caso contrario, la muestras $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_{5.5}O_{13}$, la cual parece generar un balance entre la generación de portadores de carga y su uso en la superficie.

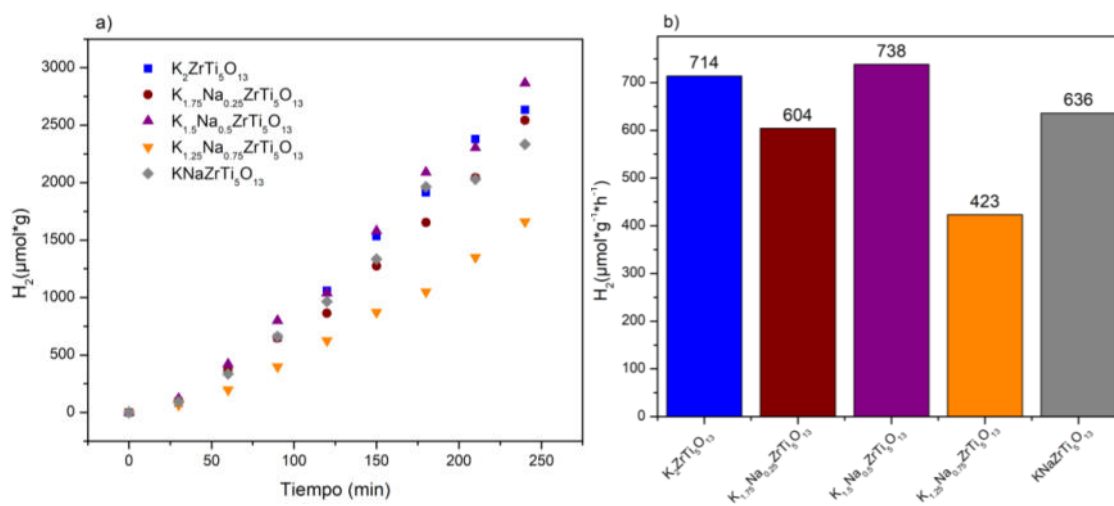


Figura 3.38. a) Foto-reformado de metanol de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$. b) tasa de evolución de H_2 .

Se determinó el rendimiento cuántico de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$, para establecer la eficiencia real de los materiales. En la tabla 3.6 se muestra el AQY de los materiales para la producción fotocatalítica de H_2 , en el foto-reformado de metanol. Las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZrTi_5O_{13}$ mostraron un AQY menor que su solución sólida de referencia, con excepción de la $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_{5.5}O_{13}$. que obtuvo un rendimiento ligeramente superior de 5.69 %.

Tabla 3.6. Rendimiento cuántico aparente (AQY) de la familia 3.

Rendimiento Cuántico Aparente (%)				
$K_2ZrTi_5O_{13}$	$K_{1.75}Na_{0.25}ZrTi_5O_{13}$	$K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$	$K_{1.25}Na_{0.75}ZrTi_5O_{13}$	$KNaZrTi_5O_{13}$
5.50	4.93	5.69	3.26	4.90

Para determinar la estabilidad de la familia 3. La reciclabilidad fue evaluada a través de cuatro ciclos mediante foto-reformado de metanol. Se utilizó la solución sólida $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$. La prueba se muestra en la figura 3.39. Se observa que la actividad fotocatalítica se mantiene durante los cuatro ciclos en ambos materiales, lo que indica una gran estabilidad de ambos materiales.

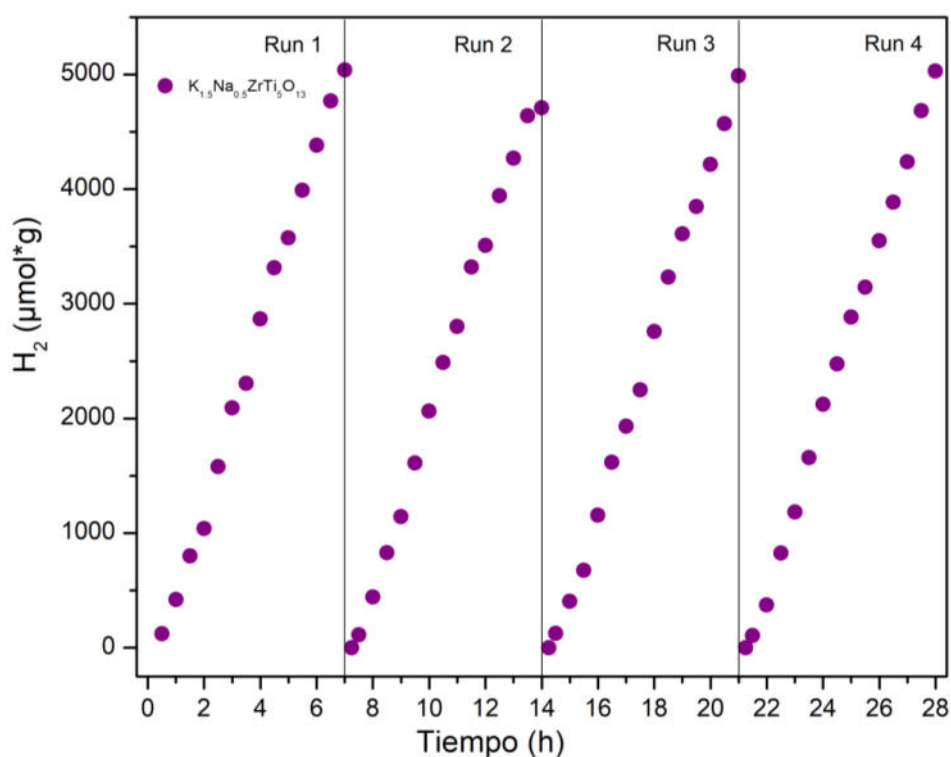


Figura 3.39. Estabilidad fotocatalítica en el foto-reformado de metanol en familia 3.

Al igual que con las otras familias, se realizó un análisis de rayos X post-reacción para evaluar la integridad estructural y estabilidad de la solución sólida $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$. En la figura 3.40 se muestra el análisis de rayos X a) antes y b) después de la prueba de estabilidad. Se puede apreciar una disminución en los picos Bragg, principalmente de los planos (200) y (-201), como se mencionó anteriormente, esto puede deberse a que el material este sufriendo degradación

o y como la reacción fotocatalítica es generada en la superficie, estos planos pueden ser los predominantes en la superficie y verse mayormente afectados en la reacción. No obstante, la actividad fotocatalítica se mantuvo, por lo que sus sitios activos en la superficie parecen mantenerse.

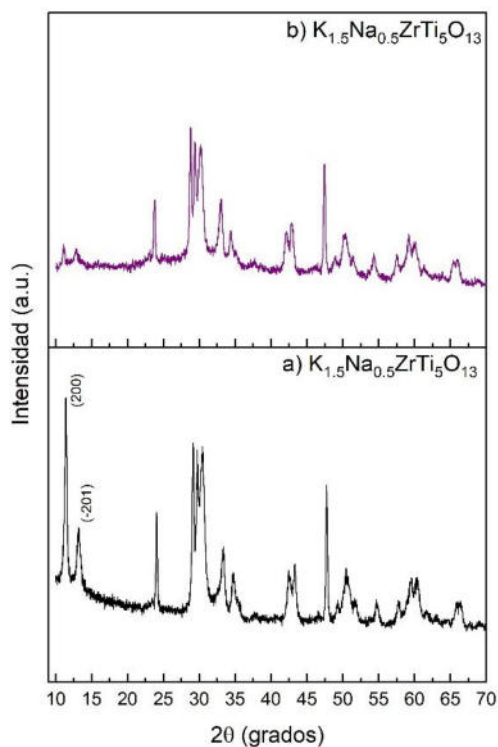


Figura 3.40. a) Difracción de rayos X de la muestra $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) Difracción de Rayos X de la muestra $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.

Además, se realizó un análisis de absorbancia UV-vis como se muestra en la figura 3.41. Se observó que el material continúa absorbiendo en el UV y no muestra cambios aparentes, solo se aprecia un desplazamiento parcial hacia la izquierda, posiblemente generado por la disminución en los planos (200) y (-201). Esto puede ser un indicativo de que la solución sólida $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$, es más estable que el $K_2ZrTi_5O_{13}$ y el $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$.

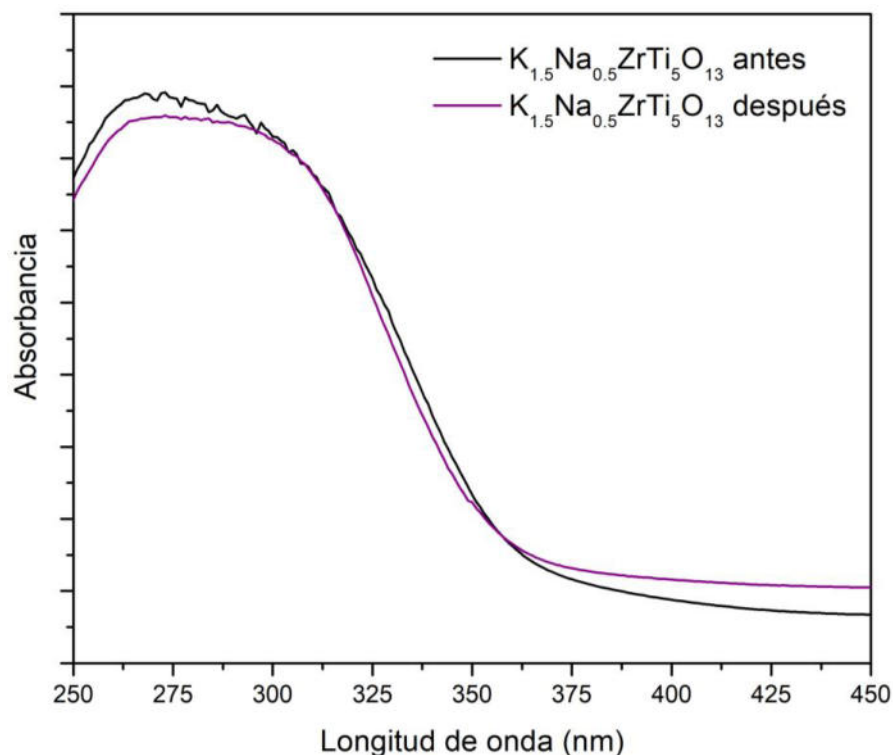


Figura 3.41. a) UV-vis de la muestra $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ antes de la evaluación de estabilidad. b) UV-vis de la muestra $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$ después de la evaluación de estabilidad.

A modo de conclusión, en la figura 3.42 se muestra una comparación de los resultados obtenidos en la producción de Hidrógeno respecto a lo reportado en la bibliografía utilizando hexatitanato de Potasio ($K_2Ti_6O_{13}$). Se puede destacar que las soluciones sólidas se encuentran en buena posición en cuanto a producción de hidrógeno, superando incluso el uso de co-catalizadores como el RuO_2 , Rh y Pt, los cuales son poco abundantes y de alto costo. Además, de que la síntesis de química suave utilizada en este trabajo (sol-gel asistido con ultrasonido) es más amigable con el medio ambiente, en comparación con las síntesis utilizadas en los reportes encontrados, que son en su mayoría por la reacción en estado sólido (véase la tabla 1.4).

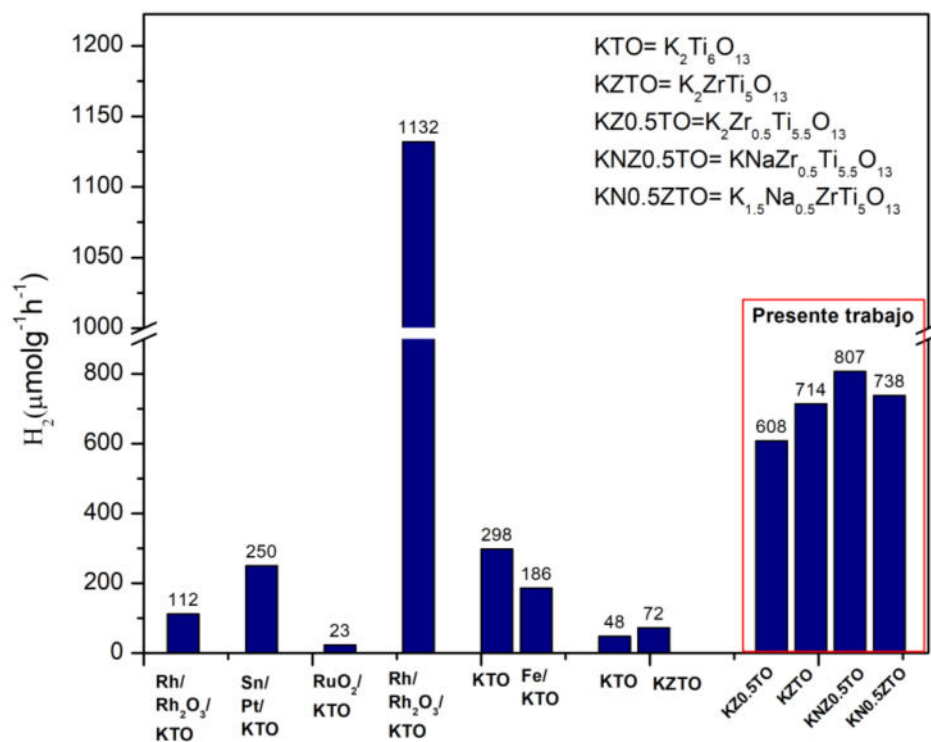


Figura 3.42. Comparación de las aportaciones de este trabajo respecto a la bibliografía en producción de Hidrógeno.

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

- 1 Se logró sintetizar las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$ con estructura cristalina monoclinica tipo túnel.
- 2 Se utilizó un método de química suave (sol-gel asistido con ultrasonido) para la síntesis de las soluciones sólidas $K_{2-x}Na_xZr_yTi_{6-y}O_{13}$, sustituyendo los cationes de Ti^{4+} y K^+ por Zr^{4+} y Na^+ a diferentes concentraciones y se dividieron en tres familias. Como resultados se obtuvo un cambio en los parámetros de red, la morfología, óptica del material, así como en el tamaño de partícula respecto al material puro ($K_2Ti_6O_{13}$).
- 3 Por un lado, al agregar Zr^{4+} (familia 1) se observó un incremento de los parámetros de celda, volumen, en las micro deformaciones, y una disminución en el tamaño de cristalito; también aumentó ligeramente la banda de valencia y conducción, así como la cantidad de defectos estructurales y el tiempo de vida de los portadores de carga en la solución sólida $K_2ZrTi_5O_{13}$, lo cual incremento 2.5 veces la actividad fotocatalítica para la división de agua.
- 4 Al evaluar la solución sólida $K_2ZrTi_5O_{13}$ para foto-reformado de alcoholes (etanol, metanol y glicerol), el metanol presento el mejor rendimiento fotocatalítico. Esto se atribuye a que el metanol proporcionó el mayor número de hidrógenos tipo alfa ($3\alpha-H$), los cuales están directamente relacionados con la cantidad de Hidrógeno producido.
- 5 En contraste, para la familia 2 y 3, la incorporación del catión Na^+ resulto en un cambio anisotrópico en los parámetros de celda: las aristas “a” y “b” disminuyeron, mientras que la arista “c” incrementó, también se observó una disminución en los niveles de energía de las bandas. Por otro lado, el volumen de la celda, el tamaño del cristalito y las micro deformaciones, aumentaron de manera general, lo que sugiere que estos cambios en la red ocasionaron un incremento en la densidad de defectos estructurales. Estos cambios incrementaron 1.37 y 0.96 veces la evolución de hidrógeno para las soluciones sólidas de cada familia ($KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$ y $K_{1.5}Na_{0.5}ZrTi_5O_{13}$), respectivamente, en comparación con sus materiales de referencia.
- 6 Estas soluciones sólidas, fueron las que presentaron una mayor intensidad en los defectos del tipo “e⁻ atrapados en Ti^{3+} ” y un mayor tiempo de vida de sus portadores de carga, por lo que el incremento en este tipo de defectos ayudo a incrementar el rendimiento fotocatalítico de las soluciones sólidas.

- 7 En la evaluación de estabilidad, realizada al mejor material de cada familia, se encontró que los materiales mantuvieron su actividad fotocatalítica por cuatro ciclos, lo que indica una gran estabilidad. Sin embargo, el análisis post-reacción mostró una degradación de los planos principales (200) y (-201), por lo que los materiales podrían estar sufriendo una degradación. La solución sólida $K_{1.5}Na_{0.5}Ti_5O_{13}$ mantuvo una mayor integridad estructural respecto al $K_2ZrTi_5O_{13}$ y $KNaZr_{0.5}Ti_{5.5}O_{13}$.
- 8 Finalmente, este trabajo presenta un pequeño aporte en la búsqueda de implementar tecnologías más sostenibles para la producción de energías limpias.

Recomendaciones

Con base en las observaciones y los resultados realizados en el presente trabajo, se propone las siguientes recomendaciones:

- 1 Cuantificar en el cromatógrafo de gases la cantidad de Oxígeno durante la reacción de división de agua de todos los materiales, para confirmar sus capacidades en overall water splitting.
- 2 Utilizar diferente concentración de alcohol (metanol), para obtener una producción de Hidrógeno más eficiente y sostenida.
- 3 Buscar generar soluciones sólidas de sustitución catiónica con concentraciones de 0.5 y 1, ya que se observó que éstas son las que mejor actividad fotocatalítica presentan.
- 4 Realizar análisis XPS, HR-TEM o, en caso de ser posible una Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), en todas las muestras para identificar los defectos estructurales.
- 5 Intentar realizar la síntesis a una menor temperatura (600°C) para reducir el consumo energético y el costo.

Bibliográficas consultadas

- [1] Solís García Jesús. 2023. Hidrógeno y energías renovables: soluciones para un mañana sustentable, 2nd ed., Trillas, México.
- [2] M.B.A.L. Aguer Hortal Mario. 2007. El hidrógeno fundamento de un futuro equilibrado, Segunda Edición, España.
- [3] C.C. Elam, C.E. Gregoire PadrÃ, G. Sandrock, A. Luzzi, P. Lindblad, E. Fjermestad Hagen. 2003. Realizing the hydrogen future: the International Energy Agency's eeorts to advance hydrogen energy technologies. www.sciencedirect.comwww.elsevier.com/locate/ijhydene.
- [4] T. Jafari, E. Moharrerri, A.S. Amin, R. Miao, W. Song, S.L. Suib. 2016. Photocatalytic water splitting - The untamed dream: A review of recent advances, *Molecules* 21. <https://doi.org/10.3390/molecules21070900>.
- [5] I. Energy Agency. 2021. Global Energy Review: CO2 Emissions in 2021 Global emissions rebound sharply to highest ever level. www.iea.org/t&c/.
- [6] J.L. Holechek, H.M.E. Geli, M.N. Sawalhah, R. Valdez. 2022. A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050?, *Sustainability* (Switzerland) 14. <https://doi.org/10.3390/su14084792>.
- [7] IPCC, CAMBIO CLIMATICO.1992. Las Evaluaciones del IPCC de 1990 y 1992 Primer Informe de Evaluación del IPCC Resumen General y los Resúmenes para Responsables de Políticas, Canada.
- [8] A.J. Klinghoffer. 2015. THE SOVIET UNION AND THE ARAB OIL EMBARGO OF 1973-74 Soviet political support for the Arab, *Pennsylvania*.
- [9] Laurel Graefe. 2025. Oil Shock of 1978–79, *Federal Reserve Bank of Atlanta* (2013). <https://www.federalreservehistory.org/essays/oil-shock-of-1978-79> (accessed February 13).
- [10] BBC News, Ukraine crisis: Timeline, (2014). <https://www.bbc.com/news/world-middle-east-26248275> (accessed February 13, 2025).
- [11] Cecilia Barría. 2020. Caída del precio del petróleo: las consecuencias para América Latina de la caída del valor del crudo en medio de la crisis por el coronavirus. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-51807458> (accessed February 13, 2025).
- [12] Matthew Mpoke Bigg. 2023. Guerra en Ucrania: 6 consecuencias que ha tenido en el mundo. <https://www.nytimes.com/es/2023/02/28/espanol/guerra-ucrania-impacto.html> (accessed February 13, 2025).
- [13] N. Abas, A. Kalair, N. Khan. 2015. Review of fossil fuels and future energy technologies, *Futures* 69, 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.futures.2015.03.003>.

- [14] E.A. Morgan, J. Nalau, B. Mackey. 2019. Assessing the alignment of national-level adaptation plans to the Paris Agreement, *Environ Sci Policy* 93, 208–220. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2018.10.012>.
- [15] World Economic Forum. 2023. The Global Risks Report 2023 18th Edition, 18th ed. www.weforum.org.
- [16] I. Energy Agency, Net Zero by 2050. 2021. A Roadmap for the Global Energy Sector, 2021. www.iea.org/t&c/.
- [17] Alberto Puga. 2023. Photocatalytic Hydrogen Production for Sustainable Energy, 2023.
- [18] R. Vakulchuk, I. Overland, D. Scholten. 2020. Renewable energy and geopolitics: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109547>.
- [19] International Energy Agency. 2023. Renewable Energy Market Update - June 2023. www.iea.org/t&c/.
- [20] REN 21, Renewables 2023 Global status report Global overview, 2023.
- [21] I. Energy Agency, Renewables 2024, 2024. www.iea.org.
- [22] Ren 21, Renewables 2024 Global Status Report-Global Overview, 2024.
- [23] J.Ignacio. Linares Hurtado, B.Yolanda. 2007. Moratilla Soria, El hidrógeno y la energía, Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI : Universidad Pontificia Comillas.
- [24] I. Energy Agency, Global Hydrogen Review 2024, 2024. www.iea.org.
- [25] IRENA. 2019. Hydrogen : a renewable energy perspective, International Renewable Energy Agency.
- [26] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, K.R. Khalilpour. 2020. Hydrogen as an energy vector, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 120. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>.
- [27] A. Yilanci, I. Dincer, H.K. Ozturk. 2009. A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications, *Prog Energy Combust Sci* 35, 231–244. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.07.004>.
- [28] P. Nikolaidis, A. Poullikkas. 2017. A comparative overview of hydrogen production processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67, 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
- [29] G. Liu, Y. Sheng, J.W. Ager, M. Kraft, R. Xu. 2019. Research advances towards large-scale solar hydrogen production from water, *EnergyChem* , 100014. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100014>.
- [30] H. Idriss. 2020. The elusive photocatalytic water splitting reaction using sunlight on suspended nanoparticles: Is there a way forward?, *Catal Sci Technol* 10, 304–310. <https://doi.org/10.1039/c9cy01818b>.

- [31] Angélica G. Grado. 2022. Producción fotocatalítica de H₂ a partir de fotoreformado de compuestos orgánicos con perovskitas SrTiO₃ Y SrZrO₃.
- [32] S. Chen, D. Huang, P. Xu, W. Xue, L. Lei, M. Cheng, R. Wang, X. Liu, R. Deng. 2020. Semiconductor-based photocatalysts for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting: Will we stop with photocorrosion?, *J Mater Chem A Mater* 8, 2286–2322. <https://doi.org/10.1039/c9ta12799b>.
- [33] R.D. Tentu, S. Basu. 2017. Photocatalytic water splitting for hydrogen production, *Curr Opin Electrochem* 5, 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.10.019>.
- [34] Y. Zhu, Q. Lin, Y. Zhong, H.A. Tahini, Z. Shao, H. Wang. 2020. Metal oxide-based materials as an emerging family of hydrogen evolution electrocatalysts, *Energy Environ Sci* 13, 3361–3392. <https://doi.org/10.1039/d0ee02485f>.
- [35] Y. Moriya, T. Takata, K. Domen. 2013. Recent progress in the development of (oxy)nitride photocatalysts for water splitting under visible-light irradiation, *Coord Chem Rev* 257, 1957–1969. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.01.021>.
- [36] S. Chandrasekaran, L. Yao, L. Deng, C. Bowen, Y. Zhang, S. Chen, Z. Lin, F. Peng, P. Zhang. 2019. Recent advances in metal sulfides: From controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond, *Chem Soc Rev* 48, 4178–4280. <https://doi.org/10.1039/c8cs00664d>.
- [37] R. Guo, X. Lai, J. Huang, X. Du, Y. Yan, Y. Sun, G. Zou, J. Xiong. 2018. Phosphate-Based Electrocatalysts for Water Splitting: Recent Progress, *ChemElectroChem* 5, 3822–3834. <https://doi.org/10.1002/celec.201800996>.
- [38] L. Wang, X. Shi, Y. Jia, H. Cheng, L. Wang, Q. Wang. 2021. Recent advances in bismuth vanadate-based photocatalysts for photoelectrochemical water splitting, *Chinese Chemical Letters* 32, 1869–1878. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.11.065>.
- [39] Q. Wang, X. Yang, Z. Jing, H. Liu, P. Tang, H. Zhu, B. Li. 2024. Recent advances in one-dimensional alkali-metal hexatitanate photocatalysts for environmental remediation and solar fuel production, *J Mater Sci Technol* 202, 201–239. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.02.071>.
- [40] J. Kosco, F. Moruzzi, B. Willner, I. McCulloch. 2020. Photocatalysts Based on Organic Semiconductors with Tunable Energy Levels for Solar Fuel Applications, *Adv Energy Mater* 10. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001935>.
- [41] M. Serhan, M. Sprowls, D. Jackemeyer, M. Long, I.D. Perez, W. Maret, N. Tao, E. Forzani. 2019. Hierarchical Photocatalysts, in: *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, American Institute of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- [42] N.S. Ibrahim, W.L. Leaw, D. Mohamad, S.H. Alias, H. Nur. 2020. A critical review of metal-doped TiO₂ and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production, *Int J Hydrogen Energy* 45, 28553–28565. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.233>.

- [43] N.S. Allen, N. Mahdjoub, V. Vishnyakov, P.J. Kelly, R.J. Kriek. 2018. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂).
- [44] G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin. 2008. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, *J Hazard Mater* 157, 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.040>.
- [45] B.X. Zhou, S.S. Ding, B.J. Zhang, L. Xu, R.S. Chen, L. Luo, W.Q. Huang, Z. Xie, A. Pan, G.F. Huang. 2019. Dimensional transformation and morphological control of graphitic carbon nitride from water-based supramolecular assembly for photocatalytic hydrogen evolution: from 3D to 2D and 1D nanostructures, *Appl Catal B* 254, 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.015>.
- [46] X. Zhu, A. Yamamoto, H. Yoshida. 2021. Alkali hexatitanate photocatalysts with various morphologies for selective reduction of carbon dioxide with water, *Dalton Transactions* 50, 7976–7983. <https://doi.org/10.1039/d1dt00922b>.
- [47] L.I. Ibarra-Rodríguez, L.F. Garay-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez. 2021. Photocatalytic reduction of CO₂ over K₂Ti₆O₁₃ films, *Mater Chem Phys* 270. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124836>.
- [48] Q. Wang, L. Zhang, B. Li, H. Zhu, J. Shi. 2021. 3D interconnected nanoporous Ta₃N₅ films for photoelectrochemical water splitting: thickness-controlled synthesis and insights into stability, *Sci China Mater* 64, 1876–1888. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1584-6>.
- [49] Comisión Nacional del Agua, *Agua en el Mundo*. 2019. <https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/agua-en-el-mundo>.
- [50] C.Y. Toe, C. Tsounis, J. Zhang, H. Masood, D. Gunawan, J. Scott, R. Amal. 2021. Advancing photoreforming of organics: Highlights on photocatalyst and system designs for selective oxidation reactions, *Energy Environ Sci* 14, 1140–1175. <https://doi.org/10.1039/d0ee03116j>.
- [51] C. Bie, L. Wang, J. Yu. 2022. Challenges for photocatalytic overall water splitting, *Chem* 8, 1567–1574. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.04.013>.
- [52] V.M. Daskalaki, D.I. Kondarides. 2009. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions, *Catal Today* 144, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.009>.
- [53] N. Taccardi, D. Assenbaum, M.E.M. Berger, A. Bösmann, F. Enzenberger, R. Wölfel, S. Neuendorf, V. Goeke, N. Schödel, H.J. Maass, H. Kistenmacher, P. Wasserscheid. 2010. Catalytic production of hydrogen from glucose and other carbohydrates under exceptionally mild reaction conditions, *Green Chemistry* 12 (2010) 1150–1156. <https://doi.org/10.1039/c002910f>.
- [54] G. Wu, T. Chen, X. Zong, H. Yan, G. Ma, X. Wang, Q. Xu, D. Wang, Z. Lei, C. Li. 2008. Suppressing CO formation by anion adsorption and Pt deposition on TiO₂ in H₂

production from photocatalytic reforming of methanol, *J Catal* 253, 225–227.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.10.026>.

- [55] F. Xu, B. Weng. 2023. Photocatalytic hydrogen production: an overview of new advances in structural tuning strategies, *J Mater Chem A Mater* 11, 4473–4486.
<https://doi.org/10.1039/d2ta09614e>.
- [56] B. Dong, T. Liu, C. Li, F. Zhang. 2018. Species, engineering and characterizations of defects in TiO₂-based photocatalyst, *Chinese Chemical Letters* 29, 671–680.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.12.002>.
- [57] Y. Liu, G. Xu, H. Lv. 2018. Ag modified Fe-doping TiO₂ nanoparticles and nanowires with enhanced photocatalytic activities for hydrogen production and volatile organic pollutant degradation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29, 10504–10516. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9115-z>.
- [58] K. Yu, H.B. Huang, J.T. Wang, G.F. Liu, Z. Zhong, Y.F. Li, H.L. Cao, J. Lü, R. Cao. 2021. Engineering cation defect-mediated Z-scheme photocatalysts for a highly efficient and stable photocatalytic hydrogen production, *J Mater Chem A Mater* 9, 7759–7766. <https://doi.org/10.1039/d0ta12269f>.
- [59] Q. Wang, B. Zhang, X. Lu, X. Zhang, H. Zhu, B. Li. 2018. Multifunctional 3D K₂Ti₆O₁₃ nanobelt-built architectures towards wastewater remediation: Selective adsorption, photodegradation, mechanism insight and photoelectrochemical investigation, *Catal Sci Technol* 8, 6180–6195. <https://doi.org/10.1039/c8cy01684d>.
- [60] P. Li, P. Wang, S. Qian, H. Yu, X. Lin, M. Shui, X. Zheng, N. Long, J. Shu. 2016. Synthesis of Na₂Ti₆O₁₃ nanorods as possible anode materials for rechargeable lithium ion batteries, *Electrochim Acta* 187, 46–54.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.057>.
- [61] D. Yang, Z. Zheng, Y. Yuan, H. Liu, E.R. Waclawik, X. Ke, M. Xie, H. Zhu. 2010. Sorption induced structural deformation of sodium hexa-titanate nanofibers and their ability to selectively trap radioactive Ra(II) ions from water, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, 1271–1277. <https://doi.org/10.1039/b911085b>.
- [62] Q. Chen, L. Chen, J. Qi, Y. Tong, Y. Lv, C. Xu, J. Ni, W. Liu. 2019. Photocatalytic degradation of amoxicillin by carbon quantum dots modified K₂Ti₆O₁₃ nanotubes: Effect of light wavelength, *Chinese Chemical Letters* 30 (2019) 1214–1218.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.03.002>.
- [63] C.Y. Xu, Y.Z. Liu, L. Zhen, Z.L. Wang. 2008. Disket-nanorings of K₂Ti₆O₁₃ formed by self-spiraling of a nanobelt, *Journal of Physical Chemistry C* 112, 7547–7551.
<https://doi.org/10.1021/jp802152k>.
- [64] O. Vázquez-Cuchillo, R. Gómez, A. Cruz-López, L.M. Torres-Martínez, R. Zanella, F.J.A. Sandoval, K. Del Ángel-Sánchez. 2013. Improving water splitting using ruo₂-zr/na₂ti₆o₁₃as a photocatalyst, *J Photochem Photobiol A Chem* 266, 6–11.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.05.007>.
- [65] S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, Y. Inoue. 1999. Photocatalytic properties of (M = Na, K, Rb, Cs) with M₂Ti₆O₁₃ rectangular tunnel and layer structures : Behavior of a

surface radical produced by UV irradiation and photocatalytic activity for water decomposition.

- [66] D.J. Wang, Z.H. Li, Y.L. An, Y.J. Huang, L.Z. Wu, J. Shen. 2012. Photocatalytic H₂ evolution property of Zr-doped sodium titanate nanobelts prepared by dealloying of Ti-based metallic glassy powders, *Int J Hydrogen Energy* 37, 8240–8248. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.051>.
- [67] Y. Inoue, T. Kubokawa, K. Sato. 1991. Photocatalytic Activity of AikaiEMetai Titanates Combined with Ru in the Decomposition of Water.
- [68] K. Sayama, H. Arakawa. 1993. Effect of Na₂CO₃ addition on photocatalytic decomposition of liquid water over various semiconductor catalysts.
- [69] Y. Inoue, T. Niiyama, K. Sato. 1994. Photocatalysts using hexa-and octa-titanates with different tunnel space for water decomposition.
- [70] S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, Y. Inoue. 1997. Photocatalytic activity for water decomposition of RuO₂-combined M₂Ti₆O₁₃ (M = Na, K, Rb, Cs).
- [71] K. Shimura, H. Kawai, T. Yoshida, H. Yoshida. 2011. Simultaneously photodeposited rhodium metal and oxide nanoparticles promoting photocatalytic hydrogen production, *Chemical Communications* 47, 8958–8960. <https://doi.org/10.1039/c1cc12287h>.
- [72] Q. Li, T. Kako, J. Ye. 2011. Facile ion-exchanged synthesis of Sn²⁺ incorporated potassium titanate nanoribbons and their visible-light-responded photocatalytic activity, *Int J Hydrogen Energy* 36, 4716–4723. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.082>.
- [73] K. Shimura, H. Kawai, T. Yoshida, H. Yoshida. 2012. Bifunctional rhodium cocatalysts for photocatalytic steam reforming of methane over alkaline titanate, *ACS Catal* 2, 2126–2134. <https://doi.org/10.1021/cs2006229>.
- [74] H. Yoshida, M. Takeuchi, M. Sato, L. Zhang, T. Teshima, M.G. Chaskar. 2013. Potassium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for water splitting, in: *Catal Today*, Elsevier, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.046>.
- [75] A.M. Huerta-Flores, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma. 2017. Overall photocatalytic water splitting on Na₂Zr_xTi_{6-x}O₁₃ (x = 0, 1) nanobelts modified with metal oxide nanoparticles as cocatalysts, *Int J Hydrogen Energy* 42, 14547–14559. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.203>.
- [76] A. Khan, U. Alam, D. Ali, M. Muneer. 2018. Visible-Light Induced Simultaneous Oxidation of Methyl Orange and Reduction of Cr(VI) with Fe(III)-Grafted K₂Ti₆O₁₃ Photocatalyst, *ChemistrySelect* 3, 7906–7912. <https://doi.org/10.1002/slct.201800982>.
- [77] M.A. Escobedo Bretado, M.A. González Lozano, V. Collins Martínez, A. López Ortiz, M. Meléndez Zaragoza, R.H. Lara, C.U. Moreno Medina. 2019. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of potassium hexatitanate (K₂Ti₆O₁₃) fibers, *Int J Hydrogen Energy*, 12470–12476. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.085>.

- [78] L.F. Garay-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma. 2019. Photocatalytic performance of K₂Ti₆O₁₃ whiskers to H₂ evolution and CO₂ photo-reduction, *Journal of Energy Chemistry* 37, 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.11.014>.
- [79] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, mixed crystal (Solid Solution), (2025). <https://doi.org/doi:10.1351/goldbook.M03940>.
- [80] M.E. Wieser, T.B. Coplen. 2009. Atomic weights of the elements, (IUPAC technical report), in: *Pure and Applied Chemistry*, 2011: pp. 359–396. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-14>.
- [81] T.B. Massalski. 1996. STRUCTURE AND STABILITY OF ALLOYS*.
- [82] L. Zhao, G. Chen, Y. Zhou, Y. Yu, Q. Yu, Q. He. 2014. Synthesis of GaN:ZnO solid solution photocatalysts with hollow polyhedral morphology through a molten-salt-assisted nitridation method, *Mater Lett* 128, 319–321. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.156>.
- [83] Q. Li, H. Meng, P. Zhou, Y. Zheng, J. Wang, J. Yu, J. Gong. 2013. Zn_{1-x}Cd_xS solid solutions with controlled bandgap and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity, *ACS Catal* 3, 882–889. <https://doi.org/10.1021/cs4000975>.
- [84] Z. Li, Y. Wang, J. Liu, G. Chen, Y. Li, C. Zhou. 2009. Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solutions under visible light over Na(BixTa_{1-x})O₃ solid-solution, *Int J Hydrogen Energy* 34, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.027>.
- [85] Z.G. Yi, J.H. Ye. 2007. Band gap tuning of Na_{1-x}La_xTa_{1-x}CoxO₃ solid solutions for visible light photocatalysis, *Appl Phys Lett* 91. <https://doi.org/10.1063/1.2826277>.
- [86] G. Zhang, S. Sun, W. Jiang, X. Miao, Z. Zhao, X. Zhang, D. Qu, D. Zhang, D. Li, Z. Sun. 2017. A Novel Perovskite SrTiO₃-Ba₂FeNbO₆ Solid Solution for Visible Light Photocatalytic Hydrogen Production, *Adv Energy Mater* 7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600932>.
- [87] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein. 2015. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Crit Rev Anal Chem* 45, 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [88] F.T.L. Muniz, M.A.R. Miranda, C. Morilla Dos Santos, J.M. Sasaki. 2016. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction, *Acta Crystallogr A Found Adv* 72, 385–390. <https://doi.org/10.1107/S205327331600365X>.
- [89] A. Mohammed, A. Abdullah. 2018. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW.
- [90] Q. Li, M. Anpo, X. Wang. 2020. Application of photoluminescence spectroscopy to elucidate photocatalytic reactions at the molecular level, *Research on Chemical Intermediates* 46, 4325–4344. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04209-5>.

- [91] A. Orlando, F. Franceschini, C. Muscas, S. Pidkova, M. Bartoli, M. Rovere, A. Tagliaferro. 2021. A comprehensive review on Raman spectroscopy applications, *Chemosensors* 9. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9090262>.
- [92] C.Y. Tang, Z. Yang. 2017. Transmission Electron Microscopy (TEM), in: *Membrane Characterization*, Elsevier Inc.: pp. 145–159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>.
- [93] M. Picollo, M. Aceto, T. Vitorino. 2019. UV-Vis spectroscopy, *Physical Sciences Reviews* 4. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>.
- [94] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk. 2018. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, *Journal of Physical Chemistry Letters* 9, 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>.
- [95] C. Pan, T. Takata, K. Kumamoto, S.S. Khine Ma, K. Ueda, T. Minegishi, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Domen. 2016. Band engineering of perovskite-type transition metal oxynitrides for photocatalytic overall water splitting, *J Mater Chem A Mater* 4, 4544–4552. <https://doi.org/10.1039/c5ta10612e>.
- [96] A. Dixit, S.B. Majumder, A. Savvinov, R.S. Katiyar, R. Guo, A.S. Bhalla. 2002. Investigations on the sol-gel-derived barium zirconium titanate thin films. www.elsevier.com/locate/matlet.
- [97] M.A. Siddiqui, V.S. Chandel, A. Azam. 2012. Comparative study of potassium hexatitanate ($K_2Ti_6O_{13}$) whiskers prepared by sol-gel and solid state reaction routes, *Appl Surf Sci* 258, 7354–7358. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.018>.
- [98] L. Zhen, C.Y. Xu, W.S. Wang, C.S. Lao, Q. Kuang. 2009. Electrical and photocatalytic properties of $Na_2Ti_6O_{13}$ nanobelts prepared by molten salt synthesis, *Appl Surf Sci* 255, 4149–4152. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.003>.
- [99] M.R. Allen, A. Thibert, E.M. Sabio, N.D. Browning, D.S. Larsen, F.E. Osterloh. 2010. Evolution of physical and photocatalytic properties in the layered titanates $A_2Ti_4O_9$ ($A = K, H$) and in nanosheets derived by chemical exfoliation, *Chemistry of Materials* 22, 1220–1228. <https://doi.org/10.1021/cm902695r>.
- [100] L.I. Ibarra-Rodríguez, A.M. Huerta-Flores, L.F. Garay-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez. 2021. Study of the $K_2Ti_6-xZrxO_{13}$ ($x = 0 - 1$) solid solution for enhancing the photocatalytic hydrogen production: Oxygen vacancies playing an important role in the catalytic performance, *J Photochem Photobiol A Chem* 409. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113134>.
- [101] A. Sarkar, K. Karmakar, G.G. Khan. 2017. Designing Co-Pi Modified One-Dimensional n-p $TiO_2/ZnCo_2O_4$ Nanoheterostructure Photoanode with Reduced Electron-Hole Pair Recombination and Excellent Photoconversion Efficiency (>3%), *Journal of Physical Chemistry C* 121, 25705–25717. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08213>.

- [102] L.F. Garay-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez. 2020. Photocatalytic CO₂ reduction over A₂Ti₆O₁₃ (A=Na and K) titanates synthesized by different pH-catalyzed sol–gel, *J Solgel Sci Technol* 93, 428–437. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05138-5>.
- [103] A. Sarkar, G.G. Khan. 2019. The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures, *Nanoscale* 11, 3414–3444. <https://doi.org/10.1039/c8nr09666j>.
- [104] S. Corby, L. Francàs, A. Kafizas, J.R. Durrant. 2020. Determining the role of oxygen vacancies in the photoelectrocatalytic performance of WO₃ for water oxidation, *Chem Sci* 11, 2907–2914. <https://doi.org/10.1039/c9sc06325k>.
- [105] D. Yan, Y. Li, J. Huo, R. Chen, L. Dai, S. Wang. 2017. Defect Chemistry of Nonprecious-Metal Electrocatalysts for Oxygen Reactions, *Advanced Materials* 29. <https://doi.org/10.1002/adma.201606459>.
- [106] G. G. Siu, M. J. Stokes. 1990. Raman Spectroscopy of Potassium Titanates: Their Synthesis, Hydrolytic Reactions, and Thermal Stability*.
- [107] G.G. Siu, M.J. Stokes, Y. Liu. 1999. Variation of fundamental and higher-order Raman spectra of ZrO₂ nanograins with annealing temperature.
- [108] W.T. Chen, A. Chan, Z.H.N. Al-Azri, A.G. Dosado, M.A. Nadeem, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse. 2015. Effect of TiO₂ polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol-water mixtures, *J Catal* 329, 499–513. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.014>.
- [109] M.R. Karimi Estahbanati, A. Babin, M. Feilizadeh, Z. Nayernia, N. Mahinpey, M.C. Iliuta. 2021. Photocatalytic conversion of alcohols to hydrogen and carbon-containing products: A cleaner alcohol valorization approach, *J Clean Prod* 318. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128546>.
- [110] N. Alam, T. Khatoon, V.S. Chandel, A. Azam, K. Rashmi. 2020. Comparative Analysis of Sodium Hexa-titanate (Na₂Ti₆O₁₃) & Sodium-Potassium Hexa-titanate (Na_{1.5}K_{0.5}Ti₆O₁₃), in: *J Phys Conf Ser*, Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012034>.
- [111] Q. Wang, S. Guan, B. Li. 2017. 2D graphitic-C₃N₄ hybridized with 1D flux-grown Na-modified K₂Ti₆O₁₃ nanobelts for enhanced simulated sunlight and visible-light photocatalytic performance, *Catal Sci Technol* 7, 4064–4078. <https://doi.org/10.1039/c7cy01134b>.
- [112] H. Liu, D. Yang, Z. Zheng, X. Ke, E. Wacławik, H. Zhu, R.L. Frost. 2010. A Raman spectroscopic and TEM study on the structural evolution of Na₂Ti₃O₇ during the transition to Na₂Ti₆O₁₃, *Journal of Raman Spectroscopy* 41, 1331–1337. <https://doi.org/10.1002/jrs.2561>.
- [113] W. Fan, T. Zhang, N.M. Musyoka, L. Huang, H. Li, L. Wang, Q. Wang. 2023. Fabrication of structurally improved KNaTiO₃ pellets derived from cheap rutile sand for high-temperature CO₂ capture, *Fuel* 354. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129322>.

- [114] A. Sarkar, K. Karmakar, A.K. Singh, K. Mandal, G.G. Khan. 2016. Surface functionalized $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanowires engineered for visible-light photoswitching, electrochemical water splitting, and photocatalysis, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 26900–26912. <https://doi.org/10.1039/c6cp05154e>.