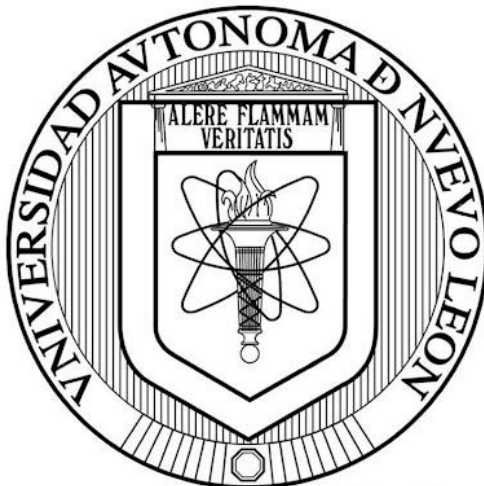


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



Síntesis ambientalmente amigable de LaTaON_2 y heterouniones

**$\text{LaTaON}_2/\text{BiOI}$ para aplicaciones de conversión energética y
remediación ambiental vía fotoelectrocatalisis.**

Por

SARA DANIELA ALVAREZ SOSA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Junio 2026.

Dedicatoria

A mi hermano, por el apoyo incondicional.

A mis padres, por su infinita fe en mí.

A Ignacio, por ser mi paz cada uno de los días.

A todos los involucrados en este trabajo, a todas las personas que me dieron un buen momento durante este proceso.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a mis padres, por todo lo que me han dado desde el día uno. Por siempre creer que puedo ir más allá.

A mi hermano Paco por siempre estar para mí. Gracias por las llamadas, por las risas, por el hombro donde llorar. Por recordarme que no estoy sola.

A Ignacio, por su compañía y su infinito cariño en este proceso; por toda su paciencia y comprensión. Cada paso que di, lo diste conmigo.

Al Dr. Mora, por todo el tiempo y dedicación durante el desarrollo de esta investigación. Por darme la oportunidad de trabajar con él y confiar en mí desde el principio.

A mis amigos de la maestría, Luis Arista, Bárbara González y Valeria Carvalho, por las risas, los buenos momentos y los aprendizajes compartidos. Hicieron del proceso un sinfín de bonitos recuerdos.

Finalmente, agradezco a todas las personas que, de una u otra manera, contribuyeron a mi formación y me acompañaron durante este recorrido.

Gracias.

Índice

1.	Introducción	7
2.	Antecedentes	9
2.1.	Contaminación atmosférica	9
2.2.	Estrategias de mitigación.....	12
2.2.1.	Energías renovables	12
2.3.	Tecnologías alternas para generación de energía limpia.....	16
2.4.	Fotoelectrocatalisis	19
2.5.	Materiales fotoelectrocatalíticos avanzados	23
2.6.	Importancia de los oxinitruros	25
3.	Hipótesis	31
4.	Objetivos	32
4.1.	Objetivo general	32
4.2.	Objetivos específicos	32
5.	Metodología experimental	33
5.1.	Síntesis de LaTaON ₂	33
5.2.	Síntesis de BiOI	35
5.3.	Fabricación de fotoelectrodos	36
5.4.	Fabricación de tintas conductoras LaTaON ₂ y BiOI	36
5.5.	Fabricación de heterouniones	36
5.6.	Condiciones de caracterización fisicoquímica.....	36
5.7.	Condiciones de caracterización fotoelectroquímica.....	37
5.8.	Condiciones de evaluación de reacciones de water-splitting y reducción de CO ₂	38
6.	Resultados y discusiones	38
6.1.	Caracterización físicoquímica.....	38
6.1.1.	Análisis cristalográfico, estructural y morfológico (XRD, SEM, EDS y tamaño de cristalito)	38

6.1.2.	Análisis superficial (XPS).....	49
6.2.	Caracterización electroquímica	51
6.3.	Caracterización fotoelectroquímica	53
6.3.1.	Mediciones OCP	53
6.3.2.	Mediciones CA.....	54
6.3.3.	Mediciones LSV	55
6.3.4.	Mediciones EIS	55
6.4.	Evaluación fotoelectroquímica de reacciones de evolución de hidrógeno y reducción de CO₂	56
6.5.	Evaluación fotoelectroquímica de reacciones de evolución de hidrógeno y reducción de CO₂ – Heterouniones.....	60
7.	Conclusiones	65
8.	Referencias Bibliográficas	67
9.	Anexos.....	74

Resumen

La creciente concentración de CO_2 derivada del uso de combustibles fósiles y la necesidad de desarrollar vectores energéticos sostenibles han impulsado la búsqueda de materiales fotoelectrocatalíticos capaces de producir hidrógeno y de convertir contaminantes en compuestos de valor agregado. En este trabajo se desarrolló una ruta de síntesis sustentable para el material oxinitruro LaTaON_2 , evitando el uso de amoníaco y nitrógeno de alta pureza mediante una metodología flux de un solo paso con urea como agente nitrurante, así como nitrógeno de grado industrial como atmósfera inerte. Adicionalmente, se sintetizó BiOI mediante el método solvotermal. Finalmente, se fabricaron heterouniones $\text{LaTaON}_2/\text{BiOI}$ con el propósito de mejorar el desempeño fotoelectrocatalítico en las reacciones de evolución de hidrógeno y reducción de CO_2 .

Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido con análisis elemental EDS (SEM-EDS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y técnicas electroquímicas y fotoelectroquímicas. Se determinó que las condiciones óptimas de síntesis para el LaTaON_2 corresponden a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h utilizando nitrógeno grado industrial, logrando reducir significativamente los tiempos de reacción reportados en la literatura y disminuir los costos de producción. La muestra LTON4-1.3.40 presentó la mayor cristalinidad y pureza, con un 92% de la fase deseada, así como el mejor comportamiento en las pruebas fotoelectrocatalíticas.

Las evaluaciones fotoelectroquímicas confirmaron la capacidad del material para promover tanto la evolución de hidrógeno como la reducción de CO_2 bajo irradiación visible, lo que constituye la primera aplicación reportada del oxinitruro LaTaON_2 para esta última reacción. Asimismo, la formación de heterouniones con BiOI incrementó la actividad fotoelectrocatalítica, destacando la composición con 25% de BiOI , la cual mostró el mejor desempeño en las reacciones de interés.

Abstract

The increasing concentration of CO₂ from fossil fuel use and the need to develop sustainable energy vectors have driven the search for photoelectrocatalytic materials capable of producing hydrogen and converting pollutants into value-added compounds. In this work, a sustainable synthesis route for the perovskite oxynitride LaTaON₂ was developed, avoiding the use of ammonia and high-purity nitrogen through a one-step flux method with urea as the nitriding agent and industrial-grade nitrogen as the inert atmosphere. Additionally, BiOI was synthesized by a solvothermal method, and LaTaON₂/BiOI heterojunctions were fabricated to improve the photoelectrocatalytic performance in hydrogen evolution and CO₂ reduction reactions.

The obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with EDS analysis (SEM-EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and electrochemical and photoelectrochemical techniques. The optimal synthesis conditions for LaTaON₂ were determined to be 950 °C for 4 h using industrial-grade nitrogen, significantly reducing reaction times compared to those reported in the literature and lowering production costs. Sample LTON4-1.3.40 exhibited the highest purity and crystallinity, with approximately 92% of the desired phase, as well as the best performance during photoelectrocatalytic tests.

Photoelectrochemical evaluations confirmed the material's ability to promote both hydrogen evolution and CO₂ reduction under visible light, representing one of the first reported applications of LaTaON₂ oxynitride for the latter reaction. Furthermore, the formation of heterojunctions with BiOI increased photoelectrocatalytic activity, with the 25% BiOI composition showing the best performance in the reactions of interest.

1. Introducción

La contaminación ambiental derivada de la sobreexplotación de los combustibles fósiles es uno de los grandes problemas de la actualidad. Para las grandes urbes altamente industrializadas, como la Zona Metropolitana de Monterrey, es especialmente relevante la contaminación del aire. En este sentido, el CO₂ es el gas contaminante más abundante de la atmósfera y, además, un gas de efecto invernadero responsable del 60% del calentamiento global observado en las últimas décadas [1]. En consecuencia, se han desarrollado diferentes estrategias para su mitigación, ya sean técnicas que permitan su almacenamiento y/o conversión, dando lugar al avance y a la transición a energías provenientes de recursos renovables, para disminuir las emisiones contaminantes. No obstante, la intermitencia operativa sigue siendo uno de los principales problemas para su implementación masiva, por lo que fuentes energéticas alternativas almacenables, en este caso, el hidrógeno, representan una posible solución.

En el ámbito de cumplir ambos propósitos, se ha profundizado en la investigación de técnicas que involucren la luz solar y un material denominado fotocatalizador. Estas técnicas corresponden a la fotocatálisis y fotoelectrocatalisis. A pesar de que comparten fundamentos, la ventaja que otorga la adición de una diferencia de potencial a las reacciones de interés, motiva el uso de esta última tecnología en el presente proyecto.

Uno de los aspectos más importantes de un proceso fotoelectrocatalítico es la elección del material ideal. Por ello, a lo largo de la historia se han investigado diversos materiales con las características adecuadas, tanto para la generación de hidrógeno como para la conversión de dióxido de carbono. El material más utilizado a la fecha es el TiO₂, reportado por Fujishima y Honda en 1972. Sin embargo, con el paso de los años, nuevos materiales han tomado protagonismo

en esta área por poseer características deseables, tales como; alta estabilidad en medio acuoso, una banda prohibida con capacidad de absorber energía en el espectro visible, alta cristalinidad, estabilidad, así como contar con un proceso de síntesis accesible y amigable con el medio ambiente.

Los oxinitruros son un grupo de materiales poco estudiados que, si bien cumplen con las propiedades mencionadas anteriormente, encuentran un obstáculo mayor en su método de obtención convencional. En su mayoría, estos materiales se han sintetizado a través de amonólisis: proceso de larga duración, de alta temperatura y que emplea reactivos de alta pureza, de alto costo y con posible riesgo para la salud. Se sugiere que la complejidad de la ruta de síntesis es responsable de la falta de reportes y aplicaciones de estos materiales, sobre todo en oxinitruros de perovskita más complejos como LaTaON_2 , cuyos reportes se limitan a la división de la molécula de agua, dejando de lado otras reacciones de interés ambiental.

Debido a todo lo anterior, este proyecto se centra en el desarrollo de un proceso de síntesis amigable con el medio ambiente del oxinitruro LaTaON_2 , en el que se evite la ruta de amonólisis tradicional, utilizando tiempos de reacción cortos, urea como compuesto de nitración para sustituir al amoníaco puro (empleado comúnmente), así como nitrógeno de grado industrial como atmósfera inerte, omitiendo así el uso de otros compuestos de alta pureza. Adicionalmente, se plantea su posterior caracterización fisicoquímica y uso en la reducción fotoelectroquímica (PEC) de CO_2 . Además, se propone la formación y caracterización de una heterounión (estrategia comúnmente utilizada para incrementar la actividad observada en diferentes fotoelectrocatalizadores) utilizando el oxihaluro BiOI , un material previamente reportado en las aplicaciones mencionadas. Finalmente, dicho oxihaluro es estructuralmente

compatible con el oxinitruro deseado, lo que da como resultado una heterounión en la que sus posiciones de banda generarían una unión de tipo S.

2. Antecedentes

2.1. Contaminación atmosférica

La palabra contaminación se refiere a la presencia de materia y/o energía cuya naturaleza, ubicación o cantidad produce efectos negativos. Es decir, impurezas (ya sean naturales o antropogénicas) que provocan un cambio indeseable en un ecosistema [2].

Mientras tanto, “atmósfera” se refiere a la capa de gases y partículas que rodea nuestro planeta. Esta sirve como depósito de gases, modera la temperatura del planeta, absorbe energía y radiación ultravioleta del sol, transporta energía fuera de las regiones ecuatoriales y sirve como vía para el movimiento en fase de vapor del agua en el ciclo hidrológico. Dicha mezcla de gases se puede desglosar de la siguiente manera: 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno, 0.93% de argón y 0.03 % de dióxido de carbono, junto con cantidades muy pequeñas de otros numerosos componentes [2].

Por lo tanto, cuando se habla de contaminación atmosférica, se alude a la presencia de sustancias perjudiciales en la atmósfera (el aire) que alteran su composición y ocasionan, al mismo tiempo, daños a la salud de los seres vivos.

A pesar de que existen múltiples fuentes de contaminación naturales, el tema de interés y la problemática que abarca el presente proyecto se refieren a las provenientes de fuentes antropogénicas. Estas se subdividen en distintos tipos. Los contaminantes primarios incluyen monóxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles (hidrocarburos), partículas de materia (PM 10 y PM 2.5), así

como dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno. Estos también se conocen como contaminantes criterio [1].

Aunque los contaminantes primarios son los regulados por organismos internacionales, también existen otros contaminantes secundarios. Estos se originan por la reacción química de los contaminantes primarios y, por lo general, no tienen un origen puntual. Entre ellos, encontramos gases y partículas, como humos y gases de plástico, metales pesados, pesticidas, fibras y gases químicos, que son extremadamente peligrosos y causan graves impactos en la salud [3].

Entre esta categoría de contaminantes se encuentran los responsables del calentamiento global, uno de los fenómenos actuales que más preocupación causa en la comunidad internacional por los estragos ocasionados en el equilibrio de los ecosistemas.

El calentamiento global es causado por el mismo efecto que, en condiciones naturales, mantiene al planeta Tierra con temperaturas habitables para los humanos. Este consiste en la absorción de la radiación de onda larga por parte de los gases de efecto invernadero, que posteriormente es reirradiada hacia la superficie, produciendo un calentamiento [4]. Debido a la presencia de un exceso de estos compuestos en la atmósfera, la contribución antropogénica al aumento de la temperatura del planeta es mucho mayor de lo que se esperaría de forma natural (aproximadamente 1.1 °C desde los tiempos preindustriales [5]). Dicho fenómeno se ilustra en la Figura 1.

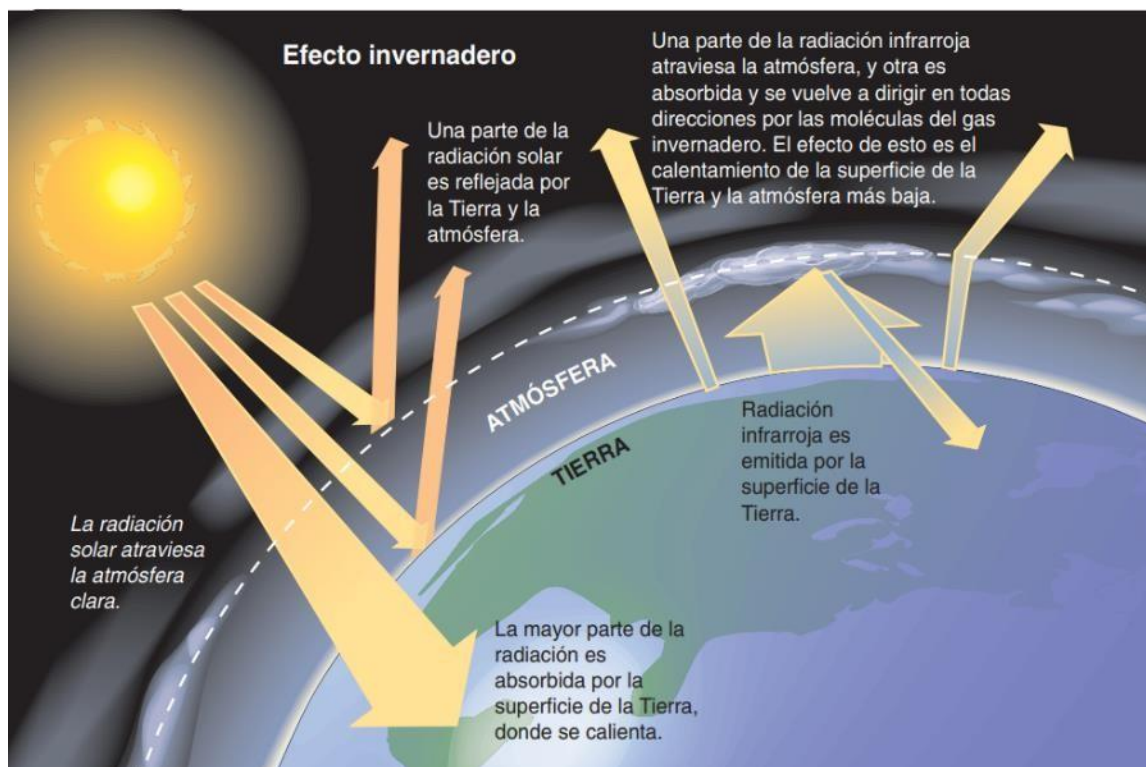


Figura 1. Diagrama del efecto invernadero.

Los gases de efecto invernadero más comunes son el vapor de agua (H_2O), el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), el óxido nitroso (NO_2) y el ozono (O_3). Como se mencionó previamente, estos compuestos no son intrínsecamente negativos. Sin estos, la temperatura media de la superficie de la Tierra sería unos 15°C más fría, lo que evitaría gran parte de la vida existente [6]. Sin embargo, en las últimas décadas las emisiones han aumentado exponencialmente debido al uso indiscriminado de combustibles fósiles, destacando al CO_2 como el gas de efecto invernadero más abundante en la atmósfera y responsable del 60% del calentamiento global [1].

Este fenómeno es una consecuencia directa del comportamiento y de los hábitos energéticos de las sociedades en los últimos siglos. En un periodo de 200 años, el consumo diario de energía per cápita de las naciones industrializadas se incrementó ocho veces [1]. Al inicio, este requerimiento de energía fue cubierto

por el carbón, para después pasar al petróleo como fuente principal, ambos pertenecientes a los “combustibles fósiles”. Estos pueden ser sólidos, líquidos o gases, entre los que se encuentran el carbón, el petróleo, las arenas bituminosas y el gas natural [7]. Sin embargo, estos son una fuente de energía no renovable y, por lo tanto, son finitos.

Mientras tanto, la demanda global de energía parece aumentar. En 2007, el Consejo Nacional del Petróleo, un comité asesor del secretario de Energía de Estados Unidos proyectó que la demanda mundial de petróleo aumentaría de 86 millones de barriles por día a 138 millones de barriles por día en 2030. A la fecha, es incierto si el mundo cuenta con los recursos necesarios para satisfacer tal demanda de petróleo [8].

Es por ello por lo que, entre otras razones, la búsqueda de fuentes renovables y amigables con el medio ambiente se vuelve relevante para el bienestar presente y futuro de la sociedad y su avance continuo.

2.2. Estrategias de mitigación

2.2.1. Energías renovables

Como se estableció previamente, la causa de la contaminación atmosférica es el uso de fuentes de energía no renovables. Debido a esto, una de las estrategias planteadas para mitigar la problemática es la transición energética hacia fuentes renovables para generar energía limpia y/o de bajas emisiones [9].

Como consecuencia de la creciente variedad de opciones para la generación de energía, se ha iniciado un cambio de paradigma global en respuesta a la tormenta energética del siglo XXI. Al mismo tiempo que los precios de la energía convencional aumentan, surgen nuevas alternativas, más limpias y económicamente competitivas.

Las energías renovables, en general, se dividen en seis grupos principales: energía solar, energía eólica, bioenergía, energía hidráulica, energía marina y geotérmica, como se muestra en la Figura 2.

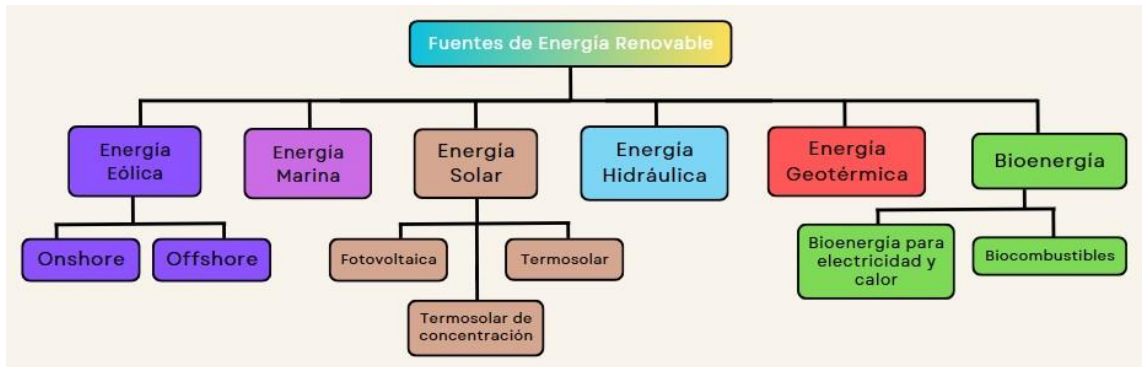


Figura 2. Energías Renovables [10].

Según la Agencia Internacional de Energía, en 2023 poco más del 30% de la energía total se generó a partir de fuentes renovables, con una clara tendencia a aumentar en los próximos años. Se estima que para el 2028, este abarcará más del 40% de la generación total, como se puede observar en la gráfica de la Figura 3 [11].

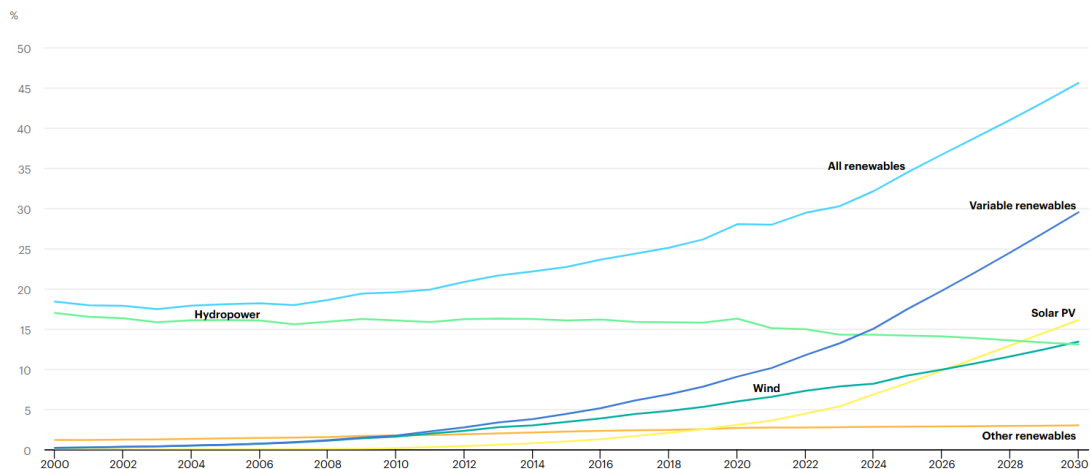


Figura 3. Gráfica del porcentaje de aprovechamiento de energía renovable en la generación total de energía.

Desde la Conferencia sobre el Cambio Climático (COP21), donde se negociaron los conocidos Acuerdos de París, múltiples naciones y organizaciones, como China, India y la Unión Europea, están realizando esfuerzos legislativos en apoyo del uso de energías verdes como parte de una estrategia que permita mantener el aumento de la temperatura promedio global por debajo de los 2 °C respecto de los niveles preindustriales [12].

Las ventajas de las energías renovables son muchas: sostenibilidad (virtualmente inagotables), ubicuidad (se encuentran en todo el mundo, a diferencia de los combustibles fósiles y los minerales), son esencialmente no contaminantes y libres de emisiones de carbono, finalmente, mucho más seguras, sobre todo en comparación con las fuentes de energía convencionales, donde el petróleo tiene 1230 veces más muertes que la energía solar y el carbón 613 veces más que la energía nuclear, como se observa en la Figura 4 [13]. Sin embargo, también presentan desventajas, las cuales limitan un uso más extenso, por ejemplo: un costo inicial generalmente más alto para la infraestructura de conversión y sobre todo, variabilidad [14].

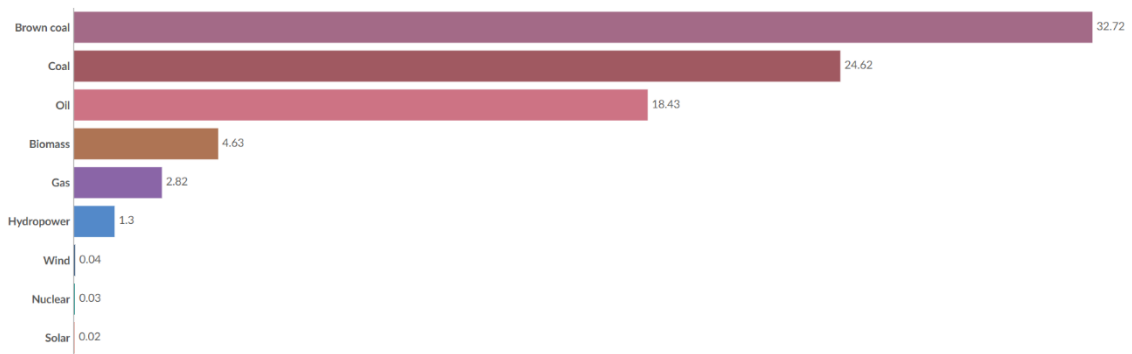


Figura 4. *Gráfica de muertes por TWh de generación de diferentes fuentes de energía.*

Dependiendo del tipo de energía renovable, se encuentran desventajas específicas, entre estas podemos encontrar: contaminación visual y problemas aviarios en el caso de la energía eólica, olores desagradables en el caso de la

biomasa, grandes necesidades de terreno para la conversión solar, así como la presencia de salmuera en muchas fuentes geotérmicas [15].

La decisión sobre qué tipo de fuente de energía utilizar en cada caso debe considerar criterios económicos, medioambientales y de seguridad. Debido a esto, la energía solar debería usarse para sustituir otras fuentes de energía, ya que puede ser producida de forma sostenible y segura, sin dañar el medio ambiente.

2.2.2. Métodos de conversión

Otra alternativa de generación de energía es la conversión de contaminantes mediante diversos procesos. Algunos que se pueden mencionar son la hidrogenación catalítica, la mineralización, la fotocatálisis, la reducción electroquímica y la reducción fotoelectrocatalítica (PEC) [16].

La hidrogenación catalítica es una reacción química que consiste en la adición de hidrógeno a otro compuesto [17]. Es decir, en el caso del CO_2 , se refiere a su conversión en productos de un solo carbono (por ejemplo, ácido fórmico, monóxido de carbono, metano y metanol). Sin embargo, este método resulta desafiante debido a la estabilidad térmica del CO_2 , lo que reduce considerablemente la capacidad de conversión [17].

En el caso de la mineralización, se refiere a un proceso en el que el CO_2 reacciona con cationes metálicos (como los de magnesio, calcio o hierro) y forma carbonatos. Este método de mitigación mineral busca imitar el desgaste natural en el que los silicatos de calcio o magnesio se transforman en carbonatos mediante la reacción con CO_2 [18]. Sin embargo, se han encontrado obstáculos para obtener materias primas de fácil disponibilidad y al por mayor, que sean lo suficientemente reactivas al entrar en contacto con el contaminante [19].

Por otra parte, tecnologías como la fotocátalisis, electrocátalisis y fotoelectrocátalisis, han sido favorecidas, debido a que requieren un menor consumo de energía y a su naturaleza amigable con el medio ambiente. Además, se abre la posibilidad de utilizar la luz solar, un recurso inagotable que despierta el interés por la conversión del CO₂ en otras sustancias de valor agregado. En cuanto a la fotocátalisis, aunque se han obtenido resultados prometedores, la eficiencia sigue siendo relativamente baja y se acompaña de un alto consumo de agentes de sacrificio (reactivos adicionales). En cuanto a los métodos electroquímicos, estos no solo requieren un catalizador altamente activo, sino también una elevada demanda de energía eléctrica externa [16].

En contraste, el proceso PEC integra no solo las ventajas de la fotocátalisis y la electrocátalisis, además, resulta en ventajas únicas. Puede proporcionar cargas adicionales al utilizar energía luminosa y reducir el consumo de energía eléctrica externa. Los electrones y huecos fotogenerados pueden llegar al cátodo y al ánodo debido a la polarización eléctrica externa. Esto suprime la combinación entre electrones y huecos; además, los reactores PEC suelen disponer de compartimentos independientes para el ánodo y el cátodo, lo que permite separar los productos de los procesos de oxidación y reducción. Con base en las ventajas mencionadas, la reducción de CO₂ mediante PEC se considera un método capaz de mejorar la eficiencia de los procesos electroquímicos y fotocatalíticos puros [16].

2.3. Tecnologías alternas para generación de energía limpia

A pesar de que las principales fuentes renovables se encuentran actualmente, en mayor o menor medida, inmersas en el mercado, el trabajo de investigación detrás de métodos innovadores y alternativos capaces de generar energía sigue en constante desarrollo. Se pueden mencionar diversos ejemplos de métodos

alternativos de generación de energía como: materiales piezoeléctricos, biocombustibles de tercera generación o combustibles de base solar a través de fotoelectrocatalisis, entre otros.

Los materiales piezoeléctricos son aquellos que generan carga eléctrica en sus superficies como consecuencia de la aplicación de una tensión mecánica o de una fuerza. Esto se denomina efecto piezoeléctrico directo y fue descubierto en materiales como el cuarzo por Pierre y Jacques Curie en 1880 [20]. Si bien aún no tienen una aplicación a escala mediana o grande para la generación de energía, han experimentado cierto auge como baterías para componentes electrónicos pequeños [21].

Por otro lado, los biocombustibles son aquellos derivados de cultivos y/o de materia orgánica, incluidos el biodiésel y el bioetanol [22]. Las técnicas de producción de este tipo de productos se encuentran en etapas avanzadas de desarrollo y constituyen una de las alternativas más utilizadas desde hace un par de décadas [23]. Sin embargo, problemas como el reemplazo del suelo de cultivo alimenticio por el de cultivo energético disminuyen su carácter sustentable. Adicionalmente, su precio sigue siendo un obstáculo para su uso en un futuro próximo [24].

Recientemente se han desarrollado los llamados biocombustibles de tercera generación (a base de microalgas) para abordar estas problemáticas. Estos se consideran una fuente de energía alternativa viable que carece de los principales inconvenientes de los biocombustibles de primera y segunda generación. En primer lugar, las microalgas producen biodiésel entre 15 y 300 veces más que los cultivos tradicionales. En segundo lugar, al comparar los cultivos convencionales, que se cosechan una o dos veces al año, las microalgas tienen un ciclo de cosecha muy corto, de entre 1 y 10 días (aproximadamente), lo que permite

cosechas múltiples o continuas con rendimientos significativamente mayores. Esta tecnología es relativamente reciente, por lo que sigue en desarrollo y su costo de producción actual no resulta viable más allá del nivel de laboratorio [24].

Tomando en cuenta que los biocombustibles avanzados, como los provenientes de las microalgas, aún tienen un largo camino por recorrer en su desarrollo, los combustibles amigables con el medio ambiente son una opción realmente atractiva. De este modo, el almacenamiento energético mediante compuestos químicos es uno de los vectores energéticos con mayor potencial en la actualidad y ha atraído la atención de múltiples investigaciones [25].

El hidrógeno es un compuesto con múltiples aplicaciones. Actualmente se utiliza en industrias como la química, la refinación, la metalurgia, el vidrio y la electrónica. Aunque se emplea principalmente como reactivo, también se utiliza como combustible en aplicaciones espaciales y en el tratamiento térmico de metales [26]. Lawrence W. Jones, de la Universidad de Michigan, acuñó el término «economía del hidrógeno». Los primeros trazos de interés moderno en la economía del hidrógeno fueron presentados en un informe técnico de Sorensen en 1975. Él subrayó la necesidad de energía limpia y constituyó el primer escenario energético que ilustra el uso del hidrógeno [27]. El hidrógeno tiene muchas ventajas. Por ejemplo, se puede almacenar fácilmente en grandes volúmenes y de diversas formas. Se considera un producto de alta eficiencia y de bajo impacto ambiental que puede usarse para el transporte, la calefacción y la generación de energía. Incluso, como se ha visto en proyectos preliminares, puede resultar más económico transportar hidrógeno por tuberías que enviar electricidad a largas distancias por cable [26].

Sin embargo, a pesar de todas sus ventajas, su mayor obstáculo radica en el método de producción actual. El proceso tradicional para obtención de hidrógeno

consta de tres etapas: la primera etapa comienza con el hidrocarburo en una reacción endotérmica en presencia de un catalizador para formar hidrógeno y monóxido de carbono, la segunda etapa consiste en combinar monóxido de carbono con vapor de agua de forma exotérmica para formar hidrógeno y dióxido de carbono adicionales, y la tercera etapa es la eliminación de dióxido de carbono y trazas de monóxido de carbono a través de un proceso de adsorción para separar el hidrógeno [28]. Este método resulta contraproducente para el objetivo de reducir la contaminación en la generación de energía, por lo que se continúa la búsqueda de procesos alternativos.

2.4. Fotoelectrocatalisis

Como se menciona en el apartado anterior, el hidrógeno se produce actualmente a partir de combustibles fósiles (alrededor del 96% de la producción industrial) [27], por lo que también se generan grandes cantidades de CO₂ en su producción. El otro 4% se produce mediante electrólisis [27].

La electrólisis consiste en pasar una corriente eléctrica a través del agua para descomponerla en moléculas de hidrógeno y oxígeno; el hidrógeno se genera en el cátodo negativo, mientras que el oxígeno se genera en el ánodo positivo. Los productos obtenidos por electrólisis son puros y el proceso no genera emisiones. Desafortunadamente, la electrólisis es actualmente muy costosa [26].

Con el propósito de economizar este tipo de tecnología, se han presentado propuestas sobre el uso de la energía solar (es decir, fotones) para impulsar la división de la molécula de agua, haciéndola más eficiente y produciendo H₂ con oxígeno como subproducto [29]. Cuando el agua se irradia con luz solar y se aplica una diferencia de potencial en presencia de un fotocatalizador, pueden

formarse los elementos mencionados (Figura 5). Estos productos son moléculas libres de carbono, por lo tanto, se clasifican como combustibles limpios [27].

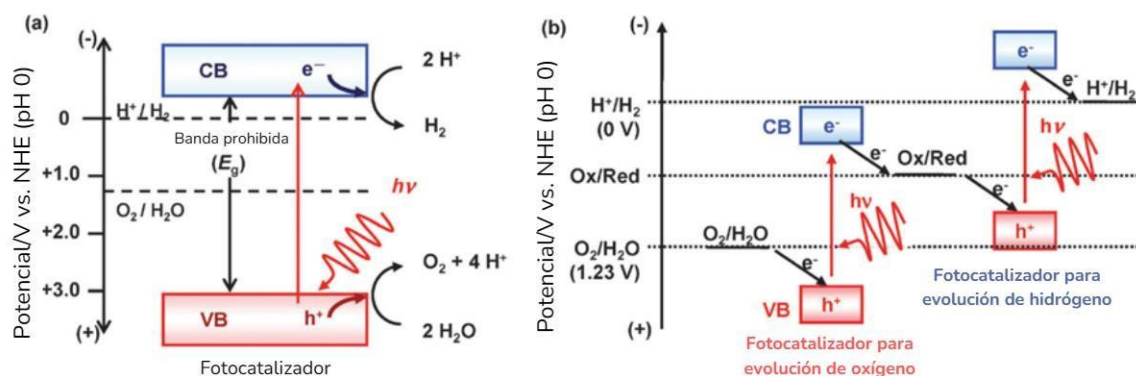


Figura 5. Diagrama de principio de fotoelectrocatalisis [30].

Este proceso se denomina fotoelectrólisis y es el término general utilizado para describir la separación fotoelectroquímica del agua basada en un semiconductor. Tres enfoques son posibles: arreglos que utilizan celdas fotovoltaicas, uniones semiconductor-líquido o una combinación de ambos [31].

En uniones semiconductor-líquido, la reacción ocurre directamente en la superficie del electrodo. La capacidad de un fotoelectrodo para oxidar el agua a O_2 y reducirla a H_2 estará determinada por el ancho de su banda prohibida y la posición de los bordes de las bandas de valencia y de conducción con respecto al agua [31]. Además de estos, hay otros requisitos que deben considerarse para que un material sea apto para este tipo de aplicación.

Es deseable que el semiconductor sea activo en el espectro visible y que separe eficientemente las cargas generadas. Adicionalmente, dicho material debe ser estable una vez sumergido en el electrolito y resistir la corrosión [31]. Para conseguir la división fotocatalítica del agua con un solo fotocatalizador, los límites de banda del material deben superar los potenciales termodinámicos de reducción y oxidación del agua (+0 y +1.23 V, respectivamente) frente al electrodo

normal de hidrógeno (NHE), cuando la solución está a $\text{pH} = 0$ [19]. En general, resulta primordial verificar que las propiedades del material sean las deseadas para el buen funcionamiento de este tipo de sistemas.

Las primeras observaciones registradas de un fenómeno de este tipo fueron realizadas por Henri Becquerel en 1839, quien describió la fotocorriente y el fotovoltaje producidos por la luz solar. Se utilizaron electrodos de platino recubiertos con cloruro de plata en diferentes electrolitos [27]. La fotoelectrocatalisis es hoy en día una técnica consolidada que ha ganado protagonismo y se ha aplicado con éxito en la oxidación de compuestos orgánicos, la reducción de iones inorgánicos, la inactivación de microorganismos, la reducción de CO_2 y la producción de electricidad e hidrógeno [32].

Como se mencionó anteriormente, la fotoelectrocatalisis del agua implica la conversión de la energía luminosa en un producto energético, ya sea eléctrico, químico o ambos. En un dispositivo fotoelectrocatalítico de división de agua mediante luz solar se utilizan uno o más electrodos (fotoánodo y fotocátodo) sumergidos en un electrolito acuoso, lo que da lugar a la división de hidrógeno y oxígeno a partir de la molécula de agua. En principio, un campo eléctrico interno, generado en el semiconductor-electrolito, aprovecha la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados (excitones). Posteriormente, los huecos y los electrones fotogenerados son responsables de la oxidación y la reducción del agua en el ánodo y el cátodo, respectivamente, para producir O_2 y H_2 . El proceso mencionado se presenta a continuación en la Figura 6 [27].

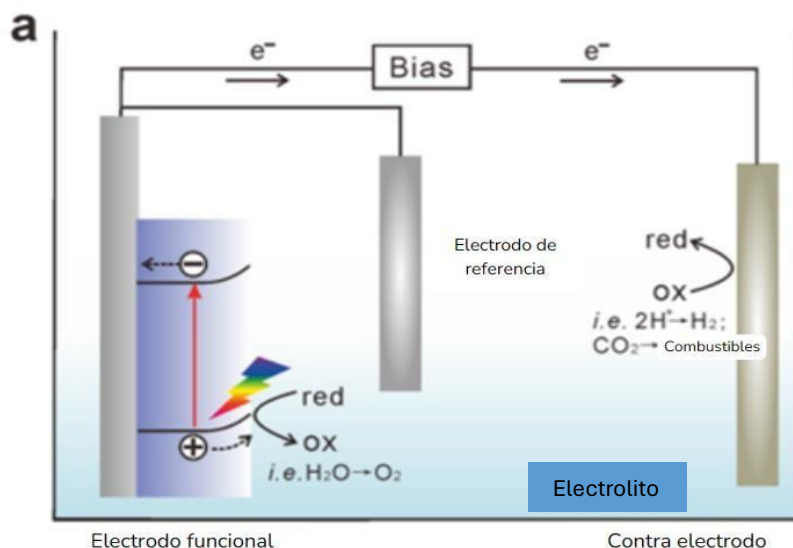


Figura 6. Esquema de principio de funcionamiento de la fotoelectrocatalisis [33].

En cuanto a la reducción fotoelectrocatalítica de CO_2 , esta es promovida una vez que el material fotocatalítico es irradiado y sometido a una diferencia de potencial, esto permite la generación y separación de los portadores de carga, llevando a cabo la transferencia rápida de múltiples electrones y protones; lo que resulta en una mejora de la eficiencia de la reacción catalítica para obtener los productos de reducción de CO_2 en el cátodo [34].

En 1978, Halman reportó por primera vez la reducción por PEC de CO_2 a HCOOH , HCHO y CH_3OH , utilizando p-GaP como fotocátodo. Los principios de este proceso son similares a los de la división del agua. Básicamente, el fotoelectrodo se sumerge en la solución electrolítica. Haciendo uso de la luz, los fotones incidentes (con energía igual o superior a la banda prohibida del semiconductor) se absorben para excitar electrones desde la banda de valencia a la de conducción, generando al mismo tiempo agujeros en la banda de valencia. Al aplicar una polarización eléctrica externa, los electrones y los huecos se acumulan en las superficies del cátodo y del ánodo, respectivamente (la

determinación de cátodo y ánodo depende del tipo de semiconductor empleado). Por último, los electrones reducen el CO_2 y lo convierten en combustibles, mientras que los huecos oxidan el agua para generar O_2 y reaccionar con agentes de sacrificio. Es importante mencionar que la reducción de protones a H_2 suele competir con la reducción de CO_2 en solventes protónicos como el agua, lo que constituye una de las limitaciones para la eficiencia de este tipo de procesos [10].

2.5. Materiales fotoelectrocatalíticos avanzados

En 1972, Fujishima y Honda reportaron el uso de TiO_2 en la división fotoelectroquímica del agua [35]. A partir de ese momento, el desarrollo de materiales que mejoren la eficiencia de este tipo de procesos ha aumentado constantemente, siendo el ancho de banda, la morfología, la alta superficie, la estabilidad y la reutilización algunas de las propiedades más importantes [36].

Los óxidos metálicos, tanto simples como mixtos, son los fotocatalizadores más estudiados por su alta estabilidad. Para la división del agua se ha utilizado una gran variedad de óxidos metálicos con diversas morfologías, tales como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , BiVO_4 y SrTiO_3 , por mencionar algunos. Sin embargo, la mayoría de los óxidos metálicos presentan una banda prohibida considerablemente amplia, superior a 3 eV, lo que limita la absorción de luz a la región ultravioleta [27].

Años posteriores a que esta rama de investigación se centrara únicamente en óxidos metálicos y sus modificaciones, Domen et. al. reportaron la alta actividad fotocatalítica de la perovskita $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ en 1986 para water-splitting después de un tratamiento post-síntesis con hidrógeno a 500 °C y oxígeno a 200 °C modificando su superficie. En este reporte se establece que las estructuras en capas de los perovskitas son una opción superior a los óxidos tradicionales, ya

que proporcionan sitios adicionales de reacción. Estos compuestos son comparativamente menos solubles en agua, lo cual también favorece su descomposición [27].

En cuanto a grupos, titanatos, tantalatos, vanadatos y niobatos han sido objeto de estudio, ya que presentan propiedades interesantes y buena actividad fotocatalítica bajo luz UV [16]. Adicionalmente, compuestos como BiVO_4 y NaTaO_4 se han mostrado prometedores para su aplicación en degradación de tintes con y sin uso de agentes de sacrificio, respectivamente [37, 38]. Con fórmula general ABX_3 (X = halógenos, oxígeno o nitrógeno), sus estructuras cristalinas y propiedades electrónicas proporcionan una buena base para la modificación de la banda prohibida y así propiciar la absorción de luz visible, así como hacer ajustes a los potenciales de borde de banda [37]. El tantalato, el niobato y el vanadato pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica. Los compuestos de perovskita de estos elementos presentan valores potenciales de banda prohibida y de banda de conducción decrecientes [27].

En cuanto a materiales capaces de llevar a cabo procesos fotoelectrocatalíticos en presencia de luz visible, también se pueden destacar los oxihaluros de bismuto, tales como BiOCl , BiOBr o BiOI . Este tipo de semiconductores presentan una estructura cristalina de tipo capas intercaladas con dobles capas de halógenos. Es decir, una formación $[\text{X}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-\text{X}]$. Esta estructura en capas favorece una mayor eficiencia de separación de los pares electrón-hueco producidos por los fotones incidentes [39, 40]. Algunas investigaciones destacadas se pueden mencionar: por ejemplo, en 2023 Mora-Hernandez et al. realizaron un estudio para elucidar las propiedades de los tres oxihaluros y cómo estas beneficiaban la reducción del contaminante CO_2 . Los materiales fueron sintetizados mediante un método hidrotermal de baja temperatura,

posteriormente caracterizados tanto físico-químicamente como fotoelectrocatalíticamente y evaluados en la reacción de interés. Los resultados resaltan el desempeño de BiOI en todas las pruebas, siendo la muestra que presenta la mejor respuesta en cuanto a la activación en presencia de luz visible, la generación de fotoelectrocorriente, la resistencia a la separación de cargas y la fotoactividad para la reducción de CO₂ [41]. En ese sentido, el BiOI resulta un candidato atractivo como segundo material para la formación de heterouniones con el objetivo de llevar a cabo la conversión de CO₂ en soluciones acuosas.

Un grupo de materiales relativamente poco explorado que ha despertado un interés creciente en los últimos años es el de los oxinitruros. Estos compuestos destacan por sus atractivas propiedades ópticas y electrónicas, derivadas de la incorporación simultánea de oxígeno y nitrógeno en su estructura, lo que favorece una mayor absorción de luz visible y los convierte en candidatos prometedores para aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas.

2.6. Importancia de los oxinitruros

En años recientes, ha emergido un grupo de materiales que combinan las ventajas de los óxidos y los nitruros; este grupo se conoce como “oxinitruros”. Estos materiales presentan una mejora de sus propiedades, específicamente una reducción de su banda prohibida, debido a la sustitución parcial del oxígeno por nitrógeno en su estructura, donde el orbital N 2*p* tiene una energía potencial mayor que el orbital O 2*p* [42]. Entre sus cualidades, se puede mencionar que poseen bandas prohibidas pequeñas (<3 eV), posiciones adecuadas de estas para procesos de producción de hidrógeno y de reducción de CO₂, así como estabilidad bajo irradiación. Los oxinitruros de metales de transición son adecuados para aplicaciones de catálisis ya que tienen buenas conductividades eléctricas y presentan resistencia a la corrosión. Además, sus actividades de

hidrodesnitrogenación e hidrodesulfuración son similares a las de los metales nobles. Generalmente, la estabilidad de los oxinitruros en presencia de aire y humedad es mayor que la de los nitruros puros, con la ventaja de que estos últimos presentan bandas prohibidas más estrechas que las de óxidos comparables [43].

En cuanto a la aplicación, estos han sido ampliamente reportados en la división de la molécula de agua. Sin embargo, aún no se ha logrado la división directa mediante oxinitruros sin recurrir a agentes de sacrificio. A pesar de eso, algunos de ellos resultan útiles en un esquema Z para la evolución de H_2 u O_2 , aunque la eficiencia sigue siendo baja [44]. En cuanto a su aplicación, la mayoría de los oxinitruros presentan una banda mínima de conducción más negativa que el potencial de reducción del CO_2 . Por lo tanto, parece que la clave para reducir este compuesto mediante oxinitruros radica en la cinética de reacción en superficie.

Estos materiales se han estudiado recientemente como fotoánodos para la oxidación del agua, por lo que la clave para lograr la reducción de CO_2 parece ser el desarrollo de un fotocátodo con alta selectividad y eficiencia [42]. En la Figura 7 se observan con mayor detalle sus clasificaciones y aplicaciones.

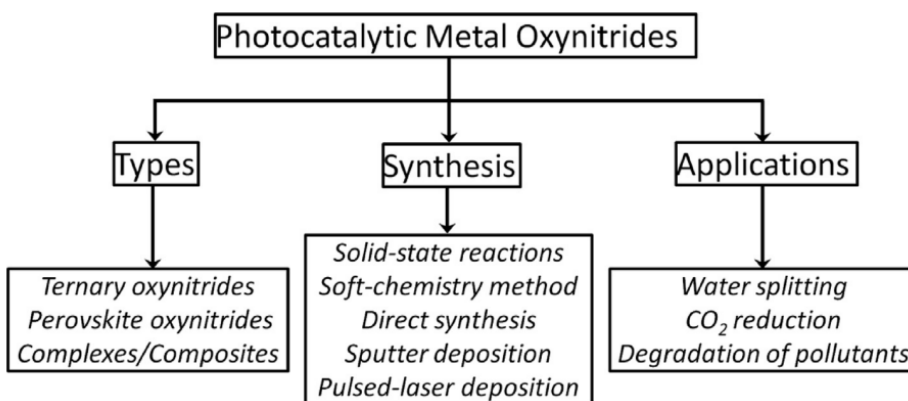


Figura 7. Diagrama de tipos, síntesis y aplicaciones de oxinitruros.

Por ejemplo, Ishitani et al. examinaron un fotocátodo compuesto por RuRe y un semiconductor de NiO de tipo p como candidato para la reducción de CO₂. Posteriormente, el fotocátodo RuRe/NiO se acopló a un fotoánodo de TaON modificado con CoOx como cocatalizador, y se reportó que este sistema era activo para la oxidación del agua a O₂ bajo luz visible. Durante la fotoelectrólisis, se detectaron mediante cromatografía de gases tanto CO como H₂ en la fase gaseosa de la cámara del fotocátodo [42].

Por una parte, los oxinitruros simples están ampliamente reportados en la literatura. Por otro lado, oxinitruros más complejos, como aquellos basados en perovskitas han comenzado a recibir una atención significativa. Los perovskitas tienen una fórmula química de ABO₃, donde las modificaciones químicas de esta estructura en los sitios A, B y O conducen a cambios estructurales y compositivos complejos en el sistema. Se ha descubierto que los oxinitruros de perovskita se forman al introducir átomos de nitrógeno en la red aniónica y se estima que la sustitución de nitrógeno hasta un máximo de 2.16 átomos por fórmula ofrece una forma sustancial de ajustar la estructura de la banda de valencia [45].

Oxinitruros como LaTiO₂N o BaTaO₂N son candidatos a fotocatalizadores reportados, pero requieren mejoras en su actividad fotoelectrocatalítica [45]. Por ejemplo, el LaTiO₂N es el primer oxinitruro de perovskita para el cual se ha reportado su aplicación en la división del agua de manera fotocatalítica bajo irradiación con luz visible. Se estima que su banda prohibida es de 2.1 eV y se ha descubierto que produce H₂ y O₂ al reducir y oxidar H₂O con agentes de sacrificio. Sin embargo, la reacción de oxidación condujo a su degradación debido a los huecos [46].

Uno de los oxinitruros de perovskita menos explorados es LaTaON₂. Este, de manera similar que otros oxinitruros, cuenta con una estrecha banda prohibida

(alrededor de 2 eV) haciéndolo activo en el visible, un límite de absorción de 620 nm y una gran estabilidad en soluciones acuosas. A pesar de estas prometedoras propiedades, cuenta con menos de 40 reportes a nivel global. Esa situación puede atribuirse al proceso convencional de obtención. Por dar un ejemplo, en 2006, Liu et. al. reportaron la síntesis de LaTaON_2 a través de amonólisis a altas temperaturas. Este presentó alta actividad de reducción de agua a H_2 bajo luz visible con platino y rutenio como cocatalizadores [47]. Sin embargo, a partir de ese momento, toda la literatura disponible sobre el material emplea un proceso muy similar para su síntesis [48-51]. Se pueden encontrar algunas excepciones en las que se emplean métodos alternos, como la amonólisis a baja temperatura [52] y la reacción hidrotermal para el precursor LaTaO_4 [53], lo que da como resultado materiales con alta cristalinidad y actividad fotocatalítica, respectivamente. Sin embargo, en ninguno de estos métodos se omite la parte más compleja del proceso: la nitruración con amoníaco. Este proceso es especialmente complejo, ya que implica el control de múltiples parámetros críticos, como la presión, la temperatura, el caudal y la concentración del gas, por mencionar algunos. La dificultad intrínseca del método de obtención convencional influye significativamente en la limitada variedad de reportes sobre el material [45].

A pesar de las limitaciones que conlleva un método de síntesis complejo, existen diversas investigaciones enfocadas en posibles mejoras. Por ejemplo, el uso de dopantes y cocatalizadores, o la fabricación de heterouniones, para mejorar las propiedades de los materiales mencionados. Se han propuesto dopantes como NiO_x , $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_x$, CoO_x e IrO_x [54, 55], siendo los dos primeros los que presentaron la mayor fotocorriente debido a la disminución del consumo de huecos fotogenerados. En el caso de los dopantes, se puede mencionar al Zr.

Wang et. al. proponen el uso de Zr como dopante en LaTaON_2 sintetizado por amonólisis, obteniendo una mejora en su actividad fotocatalítica para water-splitting, así como en la hidrofilia en la superficie del material [56]. Entre las heterouniones reportadas, se encuentran mayormente otras perovskitas y oxinitruros de características similares como SrTiO_3 [57], SrZrO_3 [58], CaTaO_2N [59] y BaTaO_2N [60] obteniendo mejores niveles de actividad fotocatalítica en todos los casos. En este proyecto se destaca que la formación de heterouniones debió a la versatilidad que ofrece el uso de un segundo material fotoactivo, en especial, la búsqueda de una heterounión de esquema S.

La formación de heterouniones es una estrategia ampliamente reconocida para mejorar la eficiencia fotocatalítica, ya que favorece la separación espacial de los pares electrón-hueco fotogenerados y reduce su recombinación, lo que incrementa la disponibilidad de portadores de carga para participar en las reacciones fotoinducidas [61]. Durante mucho tiempo se reconocieron tres tipos de heterouniones convencionales: tipo I, tipo II y tipo III. Sin embargo, mediante la ingeniería de materiales fotocatalizadores fue volviéndose más compleja, ciertos fenómenos se volvieron difíciles o contradictorios de explicar siguiendo los modelos tradicionales [62]. A partir de esto es que se plantean las heterouniones de tipo Z y tipo S. Si bien, el esquema Z se describe como la emulación de la fotosíntesis natural utilizando parejas redox/conductores intermediarios para llevar a cabo las reacciones estudiadas; encuentra desventajas en las posibles reacciones secundarias, en su limitación a la fase de solución, en la baja tasa de utilización de luz, así como en la sensibilidad al pH que suelen presentar [63]. Por otra parte, el esquema S prescinde de dichos intermediarios y está compuesto únicamente por dos semiconductores con bandas prohibidas desfasadas (similar a una heterounión tipo II), pero con una

ruta de transferencia de carga diferente. En una heterounión tipo II, los electrones y huecos fotogenerados se acumulan en la CB del semiconductor oxidativo y en la VB del semiconductor reductor, respectivamente, lo que resulta en una débil capacidad redox. En una heterounión tipo S, los electrones y los huecos fotogenerados se reservan en la CB del reductor y en la VB del oxidante, respectivamente, mientras que los portadores de carga fotogenerados inútiles se recombinan, provocando un fuerte potencial redox [63].

En cuanto a aplicaciones, LaTaON_2 también carece de variedad, lo cual se atribuye a su complejo método de síntesis tradicional. Desde los primeros reportes encontrados (Liu, et al. en 2006 [47]) se enfocó el uso del material en la división de la molécula del agua, ya sea de manera fotocatalítica o fotelectrocatalítica. Por ejemplo, Zhang et. al. reportan la síntesis de LaTaON_2 para su aplicación en water-splitting fotoelectroquímico bajo luz visible, logrando una fotocorriente de 120 mA/cm^2 a 1.5 V vs. RHE en NaOH acuoso, demostrándose capaz de evolucionar O_2 y H_2 . También se puede mencionar a Si et. al. y Zhou et. al., quienes reportan el uso de cocatalizadores y aditivos poco comunes durante el proceso de síntesis, respectivamente, para mejorar su desempeño en procesos fotoelectroquímicos de water-splitting debido a la disminución de la recombinación electrón-hueco [54-60, 64]. En general, prácticamente toda la literatura limita la aplicación de este material a water-splitting. Existe únicamente un par de excepciones en las que se utiliza para la degradación de tintes [53], lo que deja una gran variedad de reacciones de importancia ambiental sin estudiar.

Debido a todo lo expuesto previamente, el presente proyecto se centra en el desarrollo de un proceso de síntesis de LaTaON_2 más accesible y amigable con el ambiente, que evite el uso de compuestos de alta peligrosidad como amoníaco

o de alta pureza como el nitrógeno, remplazándolo con urea como compuesto de nitruración y nitrógeno grado industrial como atmósfera inerte. Además, reduciendo los tiempos de reacción a menos de la mitad del promedio reportado. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas de manera físicoquímica y fotoelectroquímica, así como evaluadas para reacciones PEC de importancia ambiental, como la generación de hidrógeno y la reducción de CO₂ (reacción no reportada hasta el momento). Finalmente, se propuso la formación de la heterounión LaTaON₂/BiOI para mejorar el rendimiento PEC en las reacciones de interés.

3. Hipótesis

Debido a la necesidad de explorar procesos de síntesis sustentables y económicos en la formación de oxinitruros, la metodología flux con nitración in-situ, sin uso de amoníaco, con tiempos de reacción cortos y utilizando nitrógeno grado industrial, permitirá la obtención de LaTaON₂, así como la determinación de sus propiedades y características estructurales, morfológicas, ópticas y electroquímicas, con la finalidad de establecer las condiciones óptimas requeridas para llevar a cabo las reacciones de generación de hidrógeno y reducción de CO₂ a través de procesos fotoelectrocatalíticos. La formación de heteroestructuras permitirá modificar la actividad de estos materiales mediante la interacción con un segundo material fotoactivo, en función del tipo de semiconductor empleado.

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Sintetizar el material LaTaON_2 mediante un proceso libre de amoníaco, con un tiempo de reacción menor que el usualmente reportado y empleando nitrógeno de grado industrial, así como establecer sus propiedades fisicoquímicas puntuales. Además, determinar cómo estas características y la formación de heteroestructuras con otros compuestos (BiOI) afectan la actividad fotoelectrocatalítica de los oxinitruros para llevar a cabo las reacciones de generación de hidrógeno y reducción de CO_2 .

4.2. Objetivos específicos

1. Establecer los parámetros ideales para la síntesis sin uso de amoníaco y tiempo menor al reportado utilizando nitrógeno de grado industrial del material semiconductor LaTaON_2 .
2. Realizar la caracterización fisicoquímica de los materiales LaTaON_2 y BiOI mediante difracción de rayos X en polvos (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
3. Evaluar los materiales LaTaON_2 y BiOI mediante técnicas electroquímicas y fotocatalíticas para determinar su eficiencia en la generación de hidrógeno y conversión de CO_2 .
4. Llevar a cabo la formación de heteroestructuras entre los materiales LaTaON_2 y BiOI para mejorar la producción y/o la conversión de los compuestos de interés.
5. Evaluar las heteroestructuras $\text{LaTaON}_2/\text{BiOI}$ mediante técnicas PEC para determinar su eficiencia en la generación de H_2 y conversión de CO_2 mediante voltametría lineal (LSV).

6. Establecer la correlación entre las modificaciones resultantes de la heteroestructura y las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, así como las interacciones supramoleculares del material, con su actividad fotoelectrocatalítica para llevar a cabo los procesos redox de interés.

5. Metodología experimental

5.1. Síntesis de LaTaON₂

Durante la etapa de desarrollo del proceso de síntesis, se buscaron experimentalmente las condiciones ideales para obtener LaTaON₂. Siendo el propósito del proyecto desarrollar un método de síntesis que no involucre tiempos largos de reacción, amoníaco, ni nitrógeno de alta pureza, se eligió el uso de gas nitrógeno grado industrial como atmósfera inerte y urea (CO(NH₂)₂) como agente de nitración, respectivamente. El uso de urea para la producción de oxinitruros fue reportado por Gomathi et al. en 2009 [65]. Este cambio permitió, además, reducir los costos de producción en alrededor del 90%.

El método de síntesis utilizado fue el flux de un solo paso, tal como reportado por Zhang et al. en 2014 [48]. Se de resaltar que, de manera inicial (etapa 1), las temperaturas, tiempos de reacción, y las concentraciones fueron basadas en ese mismo reporte. Como reactivos, se utiliza la mezcla de los óxidos binarios La₂O₃ y Ta₂O₅ en cantidades estequiométricas [1:1], el fundente KCl en proporciones másicas [La/Ta:KCl] [1:1], y urea en una proporción molar de [La/Ta/KCl:(CO(NH₂)₂)] [1:24].

En etapas tempranas del proyecto (etapa 1) se realizó una exploración de los tiempos de reacción comenzando por periodos similares a los reportados en la literatura (30 h), para ser disminuidos a entre 9-11 h. Como particularidades de

esta etapa, cabe mencionar el uso de gas N₂ de alta pureza, así como la división de las muestras debido a la nitración no uniforme durante el tratamiento térmico. En la etapa posterior se logró disminuir el tiempo de reacción a 3-5 h, donde finalmente se cambió a una atmósfera de N₂ grado industrial con un flujo alto y regulado para cumplir con todos los objetivos del proyecto.

Durante la segunda etapa de desarrollo, además, se realizaron modificaciones en las proporciones. Estas fueron alteradas en cuanto a un exceso molar de lantano con respecto al tántalo (1.3, 1.6 y 1.9), y en la cantidad de fundente KCl a 70% y 40% de la cantidad originalmente utilizada. Además, el flujo de N₂ se aumentó y se reguló a 340 mL/min, a diferencia de las muestras sintetizadas en la etapa 1.

Todos los compuestos, en sus diferentes concentraciones, fueron molidos en un mortero de ágata durante 5 minutos y posteriormente colocados en un crisol de alúmina tipo bote para su tratamiento térmico en un horno tubular.

A continuación, se presentan las condiciones utilizadas para la síntesis de todas las muestras obtenidas durante las etapas de desarrollo mencionadas. Durante la etapa 1, se obtuvieron muestras con nitración no uniforme, por lo que se dividieron en dos partes: a y b, de color naranja y negro, respectivamente. Las muestras sombreadas en gris corresponden a condiciones descartadas (Tabla 1). Por otra parte, en la etapa 2 se dividieron las muestras en sets, correspondientes a modificaciones en los parámetros de síntesis para encontrar las condiciones ideales (Tabla 2).

Tabla 1. Condiciones de síntesis de las muestras obtenidas en la etapa 1 del proceso de desarrollo.

Etapa 1					
Muestra	Temperatura (°C)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Tiempo (h)	Tipo de atmósfera	Notas
LTON8	900	5	8	N ₂ alta pureza	Flujo de N ₂ bajo y no regulado
LTON9			9		
LTON10a			10		
LTON10b					
LTON11a			11		
LTON11b					
LTON12			12		
LTON30			30		Mayor tiempo de reacción reportado.
LTON10crisol			10		Cambio de crisol.
LTON10aire					Atmósfera de aire.

Tabla 2. Condiciones de síntesis de las muestras obtenidas en la etapa 2 del proceso de desarrollo.

Etapa 2								
Set	Muestra	Temperatura de reacción (°C)	Rampa de Calentamiento (°C/min)	Tiempo de reacción (h)	Tipo de atmósfera	Nivel de flujo N ₂ (mL/min)		
1	LTON3	950	10	3	N ₂ industrial	340		
	LTON4			4				
	LTON5			5				
2	LTON4-1.3			4				
	LTON4-1.6							
	LTON4-1.9							
3	LTON4-1.3.70							
	LTON-1.3.40							

5.2. Síntesis de BiOI

Para obtener el material BiOI se empleó el método solvothermal. Se disolvió 1 mmol de Bi(NO₃)₃·5H₂O en 10 ml de etilenglicol y 1 mmol de KI. Dicha solución

se trasladó a un reactor de teflón de 25 ml, para ser posteriormente colocada en un recipiente de acero inoxidable. Este se selló y se colocó en una mufla de calentamiento a 160 °C durante 12 h. Al finalizar el tiempo de reacción, el producto obtenido fue filtrado y lavado en 3 ocasiones con agua y etanol, respectivamente. Finalmente, se llevó a una estufa de secado durante 4 horas a 60 °C.

5.3. Fabricación de fotoelectrodos

5.4. Fabricación de tintas conductoras LaTaON₂ y BiOI

Para la fabricación de las tintas, se preparó una solución con 5 mg del material utilizado (LaTaON₂ o BiOI, respectivamente), 125 µl de Nafion y 625 µl de agua destilada. Esta fue posteriormente mezclada en un baño de ultrasonido por 20 minutos.

5.5. Fabricación de heterouniones

Las heteroestructuras LaTaON₂/BiOI se obtuvieron por método de impregnación húmeda, donde se hizo uso de la mezcla de tintas conductoras de cada material. Para unir ambos compuestos (LaTaON₂ y BiOI), se mezclaron las tintas obtenidas en el área del electrodo con concentraciones de 100%, 75%, 50%, 25% y 0% de LaTaON₂, siendo el resto BiOI.

5.6. Condiciones de caracterización fisicoquímica

La caracterización físico-química de las muestras obtenidas durante el desarrollo experimental, se realizó utilizando las siguientes técnicas: XRD para conocer las fases cristalinas obtenidas en el proceso de síntesis, SEM y EDS para observar la morfología presentada en los diferentes materiales, así como la concentración de ciertos elementos clave (nitrógeno, oxígeno y tántalo, principalmente), y XPS

para establecer los estados de oxidación presentes en la superficie de las muestras principales.

Las pruebas de XRD se llevaron a cabo utilizando un difractómetro Bruker D8 a 40 kV y 40 mA con una fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), empleando un paso de 0.05° y un tiempo de conteo de 0.05 s por paso, con valores de 2θ entre 20° y 80° . El análisis morfológico se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido MEB, JEOL 6490LV en modo de electrones secundarios bajo alto vacío a un voltaje de aceleración de 20 kV, y en modo EDS para determinar la composición y concentración de elementos presentes. Las mediciones de XPS se realizaron con un espectrómetro Auger PerkinElmer PHY 560, utilizando una radiación Al K α monocromática (1486.7 eV) y una fuente de rayos X con un ancho de línea de 0.20 eV en una cámara de análisis específica a una presión base de aproximadamente 4.3×10^{-10} mbar; todas las energías de enlace se corrigieron por carga, utilizando la señal de carbono C 1s = 284.8 eV.

5.7. Condiciones de caracterización fotoelectroquímica

Las pruebas de caracterización electroquímica se realizaron en un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302 N acoplado al módulo FRA32 M para llevar a cabo el análisis EIS en modo potenciostático y potenciodinámico, empleando una celda electroquímica estándar de tres electrodos. En cuanto a condiciones, se utilizó una solución acuosa de KOH 0.1 M saturada con nitrógeno. en una celda fotoelectroquímica de cuarzo (RRPG147, PINE Research) equipada con una placa de platino y un electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl) como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente. Las mediciones PEC se realizaron bajo iluminación UV-visible (lámpara Newport 66884, QTH, 250 W) y a 25°C . Los valores de potencial obtenidos se calcularon

con respecto al electrodo de hidrógeno de referencia (RHE) utilizando un pH 7 para el electrolito saturado con N₂.

5.8. Condiciones de evaluación de reacciones de water-splitting y reducción de CO₂

La evaluación de las reacciones de watersplitting y reducción de CO₂ se llevaron a cabo utilizando el mismo equipo mencionado en la caracterización fotoelectroquímica. En cuanto a las condiciones, se utilizó una solución de KHCO₃ 0.1 M saturada con CO₂, considerando el cambio de pH a 6.6 para el electrolito.

6. Resultados y discusiones

6.1. Caracterización físicoquímica

6.1.1. Análisis cristalográfico, estructural y morfológico (XRD, SEM, EDS y tamaño de cristalito)

En este apartado se discuten los resultados referentes a las fases cristalinas, tipos de morfología y compuestos presentes en las muestras obtenidas. Se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras mencionadas, así como imágenes SEM de su morfología y tablas con el desglose de los elementos detectados en su estructura mediante análisis EDS. Cabe mencionar que la dispersión de los elementos obtenida mediante el análisis EDS se encuentra disponible en el Anexo A-M.

Como se estableció en la metodología, los resultados se presentan en dos etapas debido a las modificaciones realizadas durante el proceso de desarrollo, especialmente en cuanto al cambio de temperatura y del tiempo de reacción, así como en las condiciones del flujo utilizado. En la segunda etapa, las muestras se clasificaron en tres sets, en los que se realizaron modificaciones en las concentraciones empleadas.

- **Etapa 1**

Para sintetizar la primera muestra de la etapa 1, se tomaron en cuenta las condiciones empleadas por Zhang et al. en 2014 [48], específicamente el tiempo de reacción (30 h) y la temperatura (900 °C). Sin embargo, esta muestra no arrojó los resultados esperados. En la Figura 8 se muestra el difractograma de rayos X de LTON30, así como una foto de la muestra al ser retirada del horno. En la Figura 8a se observa la ausencia de nitruración, siendo visibles únicamente diversas fases de perovskitas de lantano y tántalo. Esto se relaciona con la falta de coloración (Figura 8b) en la muestra tras el proceso térmico.

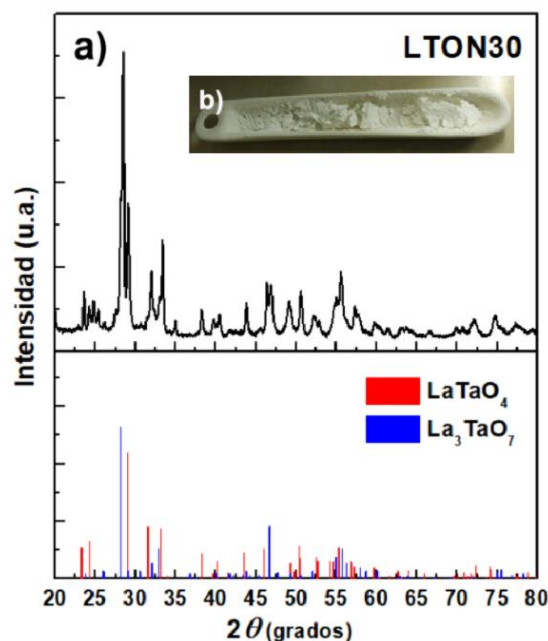


Figura 8. a) Difractograma de rayos X y b) fotografía de LTON30.

A partir de este momento, se decidió continuar la experimentación tomando el rango inferior de los tiempos reportados: 9-11 h.

En la Figura 9 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras sintetizadas con tiempos de reacción de 9 a 11 h. En este caso, se pueden

resaltar múltiples aspectos. En primer lugar, se observa que tiempos de reacción cortos (9 h) dieron como resultado una muestra sin nitración, en la que la fase principal es la perovskita precursora del oxinitruro, LaTaO_4 . Se puede sugerir que, al utilizar las condiciones establecidas en la Tabla 1, 9 h resulta insuficiente para propiciar la introducción de nitrógeno en la red del material. Por otro lado, a pesar de que las muestras con tiempos más largos de reacción (LTON11a y LTON11b) presentan compuestos nitrados de tántalo (Ta_3N_5), y por lo tanto, nitrógeno en su estructura, no hay presencia de la fase deseada. Finalmente, se determina que, en las condiciones establecidas, el tiempo de reacción necesario para obtener el material es de 10 h, ya que LTON10b presentó el oxinitruro LaTaON_2 . Sin embargo, además de LaTaON_2 , también se encuentran las impurezas LaOCl y Ta_3N_5 . Los picos correspondientes a estos compuestos presentan una intensidad significativa en comparación con la de LaTaON_2 .

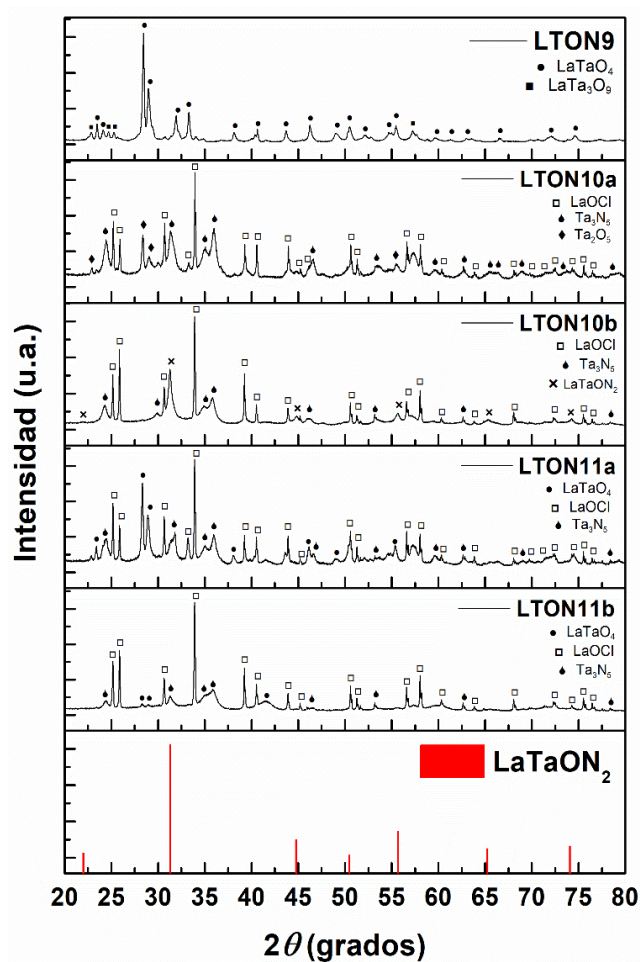


Figura 9. Difractogramas de rayos X con tiempos de reacción de 9-11 h.

Asimismo, en la Figura 10 se presentan las imágenes SEM y las tablas de análisis EDS de las muestras correspondientes a la etapa 1 del proyecto. En estas se reafirman los resultados observados en las mediciones de XRD. En la muestra LTON9 (Figura 10a), se confirma la ausencia de nitrógeno, lo cual concuerda con la ausencia de alguna fase nitrada en el difractograma mostrado. De igual manera, a pesar de que en las muestras LTON11a y b (Figuras 10d y 10e) se detecta nitrógeno, este correspondería a las impurezas de Ta_3N_5 identificadas. En comparación, LTON10b (Figura 10c) presenta la concentración más alta de nitrógeno, ya que, aunque también presenta la fase nitrada Ta_3N_5 , es la única muestra que presentó la fase deseada LaTaON_2 .

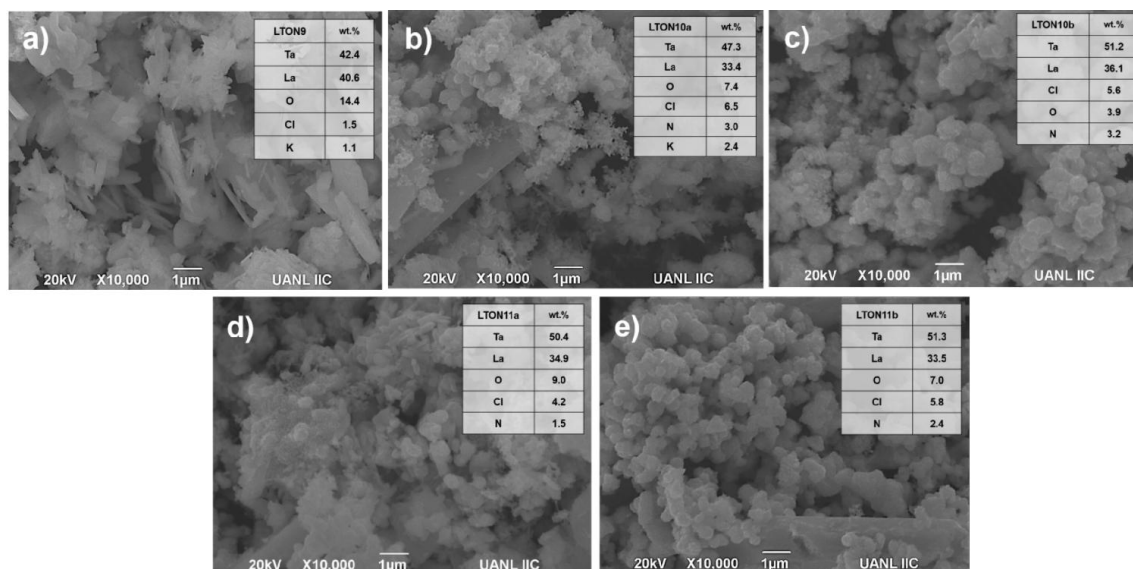


Figura 10. Imágenes SEM y mediciones EDS de muestras correspondientes a la etapa 1.

A pesar de que se obtuvo una primera muestra con tiempos de reacción cercanos a los rangos bajos reportados en la literatura, se realizó una segunda exploración en el rango de 3-5 h debido al exceso de impurezas, así como al cambio de flujo a N₂ industrial, con el propósito de cumplir con todos los objetivos del proyecto.

- **Etapas 2**

Durante la etapa 2 del desarrollo, se decidió utilizar tiempos de reacción en un rango de 3-5 h y un flujo de 340 mL/min de N₂ grado industrial. Para un mejor entendimiento, esta etapa se clasificó en 3 sets, donde cada uno presenta una modificación en las concentraciones utilizadas, buscando los parámetros ideales. En la Figura 11 se muestran los difractogramas de rayos X (Figura 11a), las imágenes SEM y las tablas de análisis EDS correspondientes al set 1 (Figura 11b). Durante este set, se experimentó con el tiempo de reacción como se mencionó previamente. Al observar la Figura 11a, se puede resaltar que todas las muestras contienen la fase deseada LaTaON₂, lo que indica que este rango de tiempos es más cercano a las condiciones ideales que el rango previo. Sin

embargo, la presencia de impurezas similares a las observadas en la etapa 1 es evidente. En el caso de LTON3 (3 h), se observa la fase LaTaO_4 , lo que sugiere que, en las condiciones dadas, 3 h fue un tiempo insuficiente para propiciar la nitruración de la muestra. Por otro lado, aunque tanto LTON4 como LTON5 presentan las impurezas LaOCl (que indica rastros del fundente KCl), así como compuestos nitrados de tántalo (impurezas muy comunes durante la síntesis de oxinitruros), LTON4, en particular, presenta una menor concentración de fases ajenas a LaTaON_2 , por lo que se decidió establecer 4 h de reacción como tiempo estándar. Al observar las tablas de análisis EDS (Figura 11b, c y d), se reafirman los resultados mostrados en las mediciones de XRD, confirmando que LTON4 fue la muestra con un mayor porcentaje en masa de nitrógeno en su estructura a pesar de presentar la menor concentración de impurezas, sugiriendo que el nitrógeno encontrado puede ser atribuido en mayor parte al oxinitruro. En cuanto a la morfología, se observan aglomeraciones de partículas sin forma definida en todos los casos.

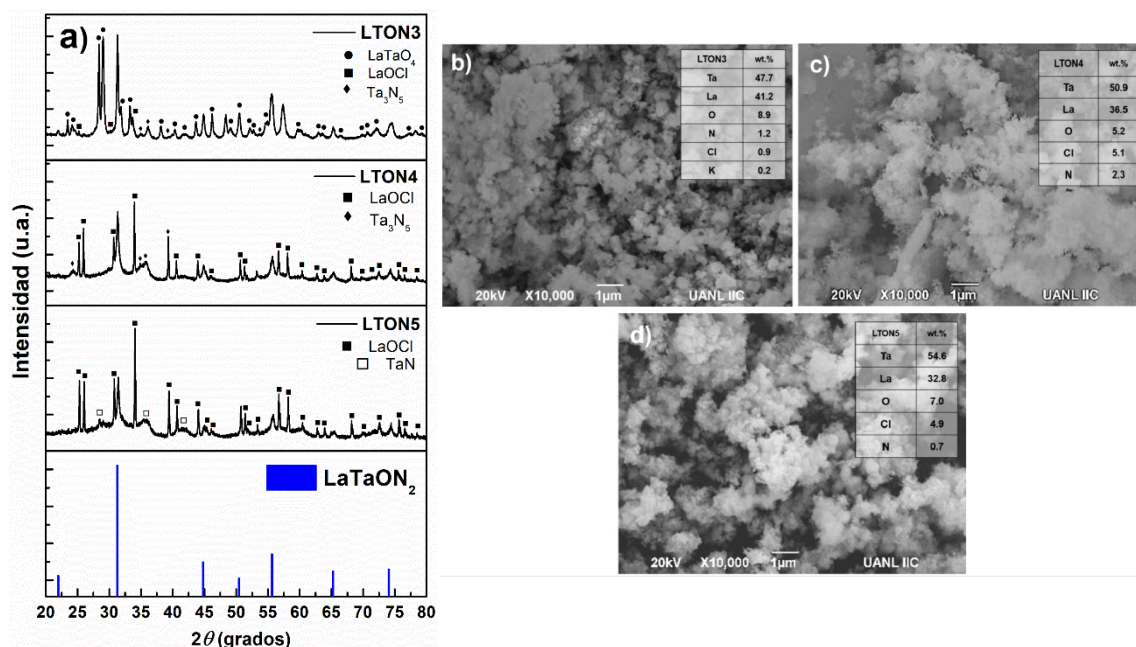


Figura 11. Difractogramas de rayos X, imágenes SEM y tablas de análisis EDS correspondientes a las muestras del set 1.

Debido a que la muestra LTON4 presentó la mayor pureza, para el siguiente set se estableció 4 horas como tiempo de reacción estándar. Durante el set 2, se estableció como objetivo eliminar los compuestos nitrados de tántalo, por lo que se realizó una segunda modificación de las concentraciones de los reactivos. La modificación consistió en variar la concentración de lantano con respecto a la de tántalo, basada en el reporte de Xu et al. en 2023 [66]. Las proporciones utilizadas fueron de 1.3, 1.6 y 1.9 en exceso molar de lantano, respectivamente.

En la Figura 12 se observan los difractogramas de rayos X (Figura 12a) de las muestras del set 2, así como sus imágenes SEM y las tablas de elementos resultantes del análisis EDS (Figuras 12b-d). Se observa que, nuevamente, todas las muestras presentaron LaTaON_2 , lo que indica que el tiempo estándar establecido es reproducible para la síntesis del material. En cuanto a las fases encontradas, LTON4-1.3, en especial, es la muestra con el menor grado de impurezas, con únicamente LaOCl . Su nitruración se confirma en la tabla de

análisis EDS con 2.3 wt.% de nitrógeno. La muestra LTON4-1.6 presenta K_2O , TaN y LaOCl, lo que vuelve a aumentar la concentración de impurezas. Durante el análisis EDS se determinó que la muestra contiene 1.5 wt.% de N_2 en su estructura (Figura 12c), lo que representa una disminución respecto de la muestra anterior. Finalmente, LTON4-1.9 presenta los mismos compuestos que LTON4-1.6; sin embargo, se observa que la intensidad de los picos de las impurezas aumentó considerablemente. Se confirma su nitruración en la tabla de elementos con 0.1 wt.%, el grado de nitruración más bajo del procedimiento (Figura 12d). No se observa mayor cambio en su morfología, en la que se observan cúmulos de partículas sin forma definida en todos los casos. Con base en los resultados, se puede sugerir que el aumento de lantano durante la síntesis es beneficioso para la obtención del material hasta un exceso molar de 1.3, por lo que se estableció esta condición como estándar para el siguiente set.

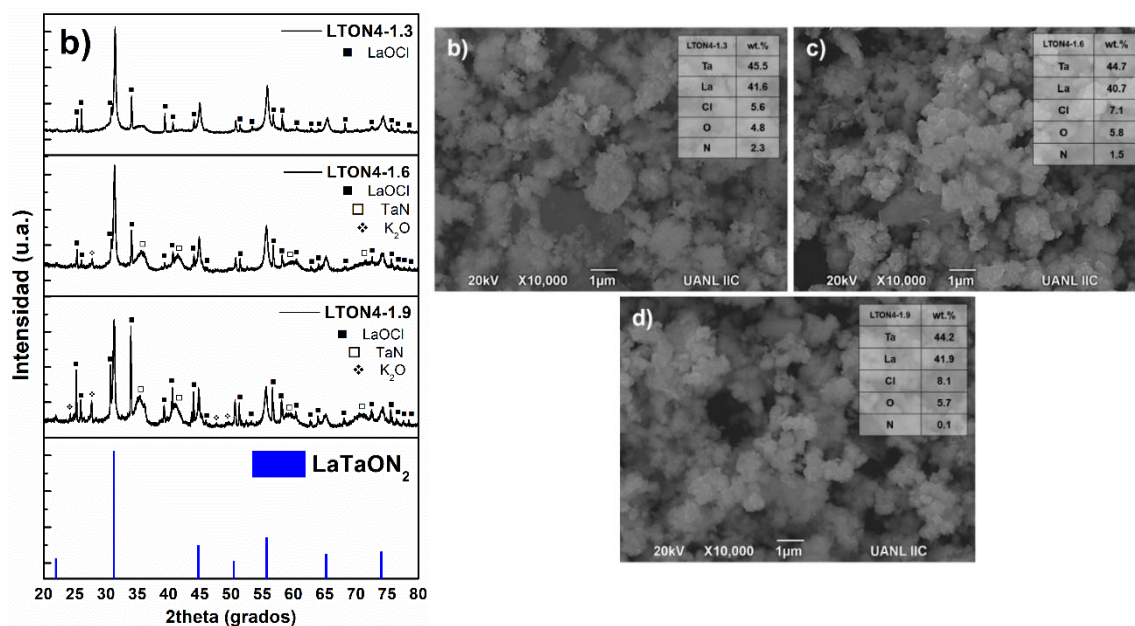


Figura 12. Difractogramas de rayos X, imágenes SEM y tablas de análisis EDS correspondientes a muestras del set 2.

Durante el set 3, se estableció el exceso de lantano de 1.3 molar como condición estándar, ya que fue la muestra con el menor grado de impurezas. La última variación de concentración consistió en modificar la cantidad de fundente KCl al 70% y al 40% de la cantidad original, respectivamente, con el propósito de disminuir las impurezas de LaOCl.

En la Figura 13 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras del set 3 (Figura 13a), junto con sus respectivas imágenes SEM y tablas de elementos por EDS (Figuras 13b y 13c). En los difractogramas de XRD se observa que, además de presentar LaTaON₂ en ambas muestras, se observó una reducción significativa de la intensidad de los picos correspondientes a la impureza restante de LaOCl. LTON4-1.3.70 presenta una nitración de 2.5 wt.% (Figura 3b), mientras que LTON4-1.3.40 presenta 2.9 wt.% (Figura 3c), la más alta del procedimiento. Se resalta la ausencia de otros compuestos nitrados, por lo que se puede asumir que todo el nitrógeno presente en la muestra corresponde

a LaTaON_2 . Morfológicamente, las muestras presentan pequeños cubos aglomerados, lo cual coincide con la literatura.

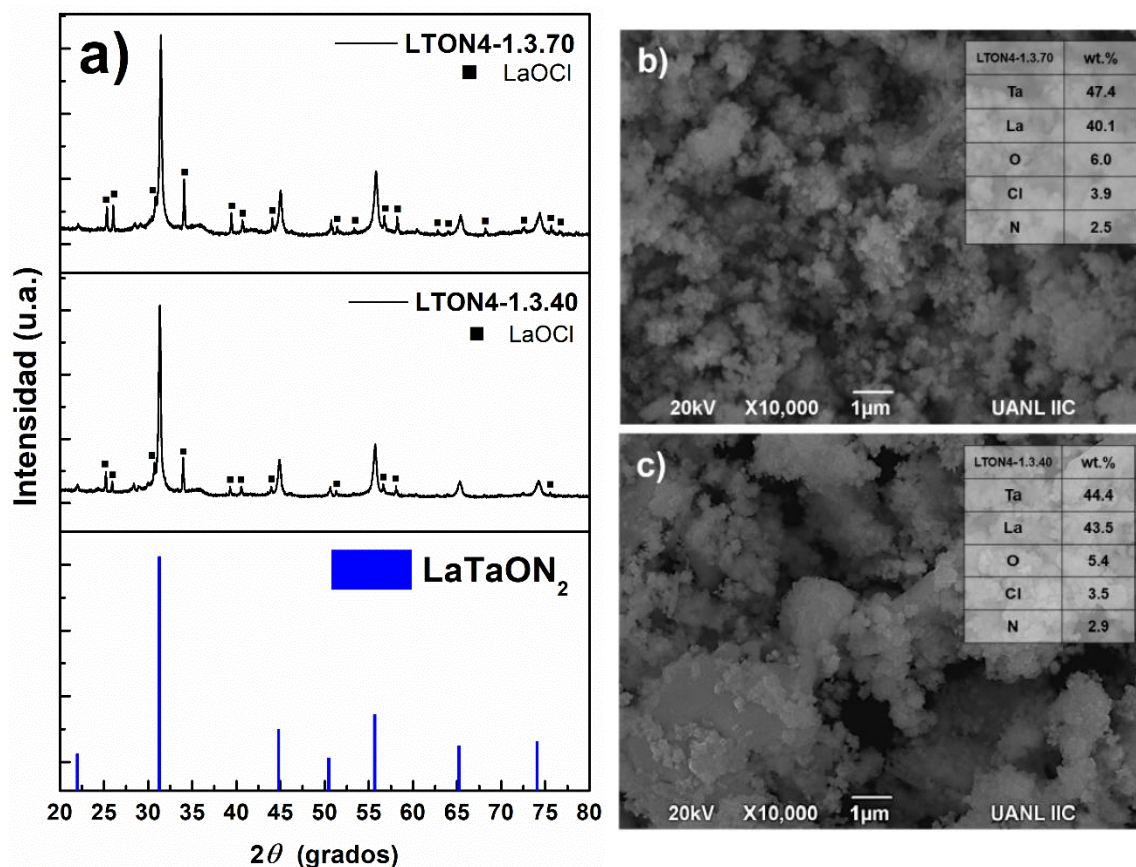


Figura 13. Difractogramas de rayos X, imágenes SEM y tablas de análisis EDS correspondientes a las muestras del set 3.

Con el fin de determinar el porcentaje de la fase LaTaON_2 en las muestras más puras, se realizó un refinamiento Rietveld con el software GSAS-II, como se muestra en la Figura 14. Esto dio como resultado porcentajes de 87% y 92% de LaTaON_2 para LTON4-1.3.70 (Figura 14a) y LTON4-1.3.40 (Figura 14b), respectivamente.

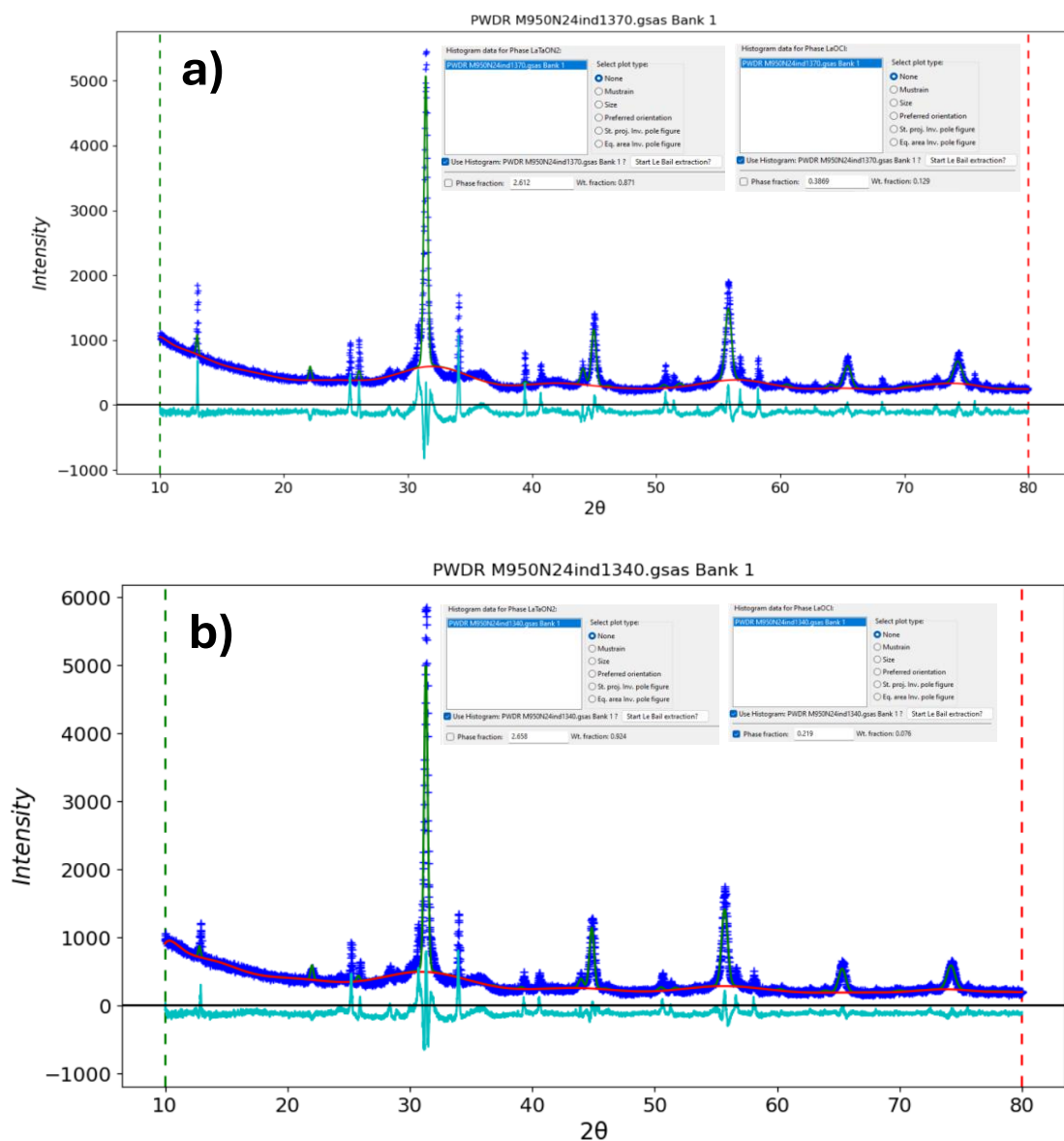


Figura 14. Refinamiento Rietveld de las muestras a) LTON4-1.3.70 y b) LTON4-1.3.40, realizado con el software GSAS-II.

Como parte de la caracterización, se calculó el tamaño de cristalito de las muestras utilizando la ecuación de Scherrer [67] como se muestra en la Tabla 3. En este caso, cabe mencionar que las últimas dos muestras (LTON4-1.3.70 y LTON4-1.3.40) presentan el mayor tamaño de cristalito, lo cual resulta beneficioso al evitar la recombinación de cargas dentro del material [68].

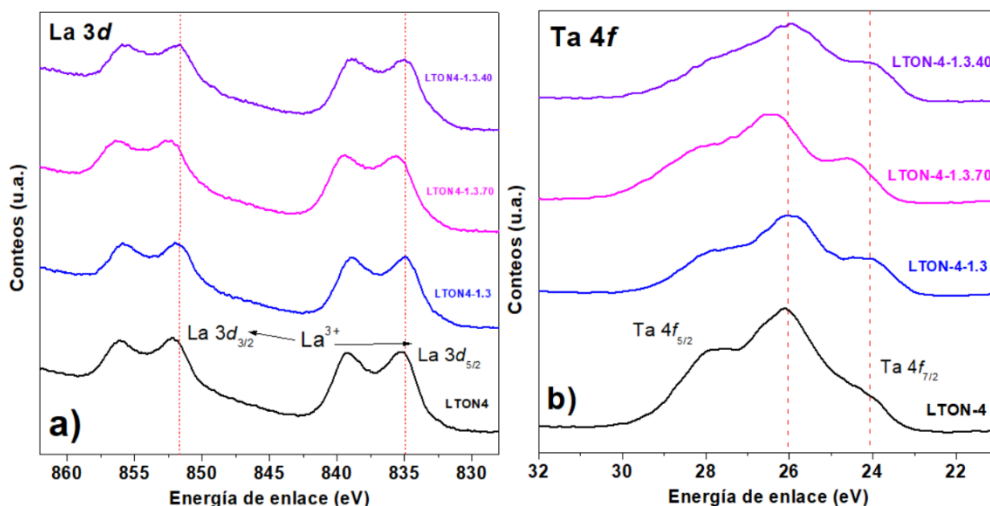
Tabla 3. Cálculo de tamaño de cristalito para muestras correspondientes a las etapas 1 y 2.

Etap	Set	Muestra	Tamaño de Cristalito (nm)
1		LTON9	36.1
		LTON10a	37.2
		LTON10b	38.7
		LTON11a	37
		LTON11b	38.1
2	1	LTON3	56.9
		LTON4	45.9
		LTON5	44.7
	2	LTON4-1.3	56.9
		LTON4-1.6	47.2
		LTON4-1.9	48.6
	3	LTON4-1.3.70	50.4
		LTON4-1.3.40	54.1

6.1.2. Análisis superficial (XPS)

Como parte de la caracterización fisicoquímica, se realizó el análisis XPS de las muestras más puras de la etapa 2, con el propósito de obtener información sobre el estado de oxidación de las especies presentes en la superficie del material. En la Figura 15 se muestran los espectros de La 3d, Ta 4f, O 1s y N 1s de las 4 muestras seleccionadas (LTON4, LTON4-1.3, LTON4-1.3.70 y LTON4-1.3.40). En el caso del espectro de La 3d (Figura 15a), se observan dos señales principales asignables a La 3d_{3/2} y La 3d_{5/2}, ubicadas alrededor de 851.6 eV y 835 eV, respectivamente. Ambas señales presentan, además, un satélite y corresponden a especies de La³⁺, estado de oxidación del lantano en el oxinitruro [69]. En la Figura 15b se observa el espectro de Ta 4f, donde la señal se divide en 4 picos ubicados a 24 eV y 26.5 eV (asignables a Ta 4f_{7/2}) y a 25.7 eV y 27.6 eV (asignables a Ta 4f_{5/2}); el primer y el segundo par de picos corresponden a especies de Ta⁴⁺ y Ta⁵⁺, respectivamente [49, 70]. Se observa que, con el desarrollo del método de síntesis, se reduce la intensidad de las señales

correspondientes a Ta^{4+} , siendo LTON4-1.3.40 la muestra con la concentración más baja. Esto representa un cambio positivo, ya que estas especies suelen ser mencionadas como trampas de electrones que favorecen la recombinación de cargas [60]. En la Figura 15c se observa la señal del espectro de O 1s. Esta está compuesta por dos picos identificados a 532.4 eV y 530 eV, asignables a especies de O^{2-} en la red y de OH^- superficiales, respectivamente [58]. Al comparar las señales de los diferentes sets, es notable el aumento de la señal OH^- especialmente en las últimas muestras (LTON4-1.3.70 y LTON4-1.3.40). Similar al cambio anterior, esto representa una modificación positiva, ya que una mayor concentración de grupos hidroxilo incrementa la hidrofiliidad del material, mejorando la interacción de la muestra con la solución acuosa [56]. El espectro de N 1s es observado en la Figura 15d, en este se identifica el pico representativo del nitrógeno a 396 eV, así como una señal solapada de Ta $4p_{3/2}$ [56]. La deconvolución de las señales de Ta 4f y O 1s para la muestra LTON4-1.3.40 pueden ser encontradas en el Anexo N.



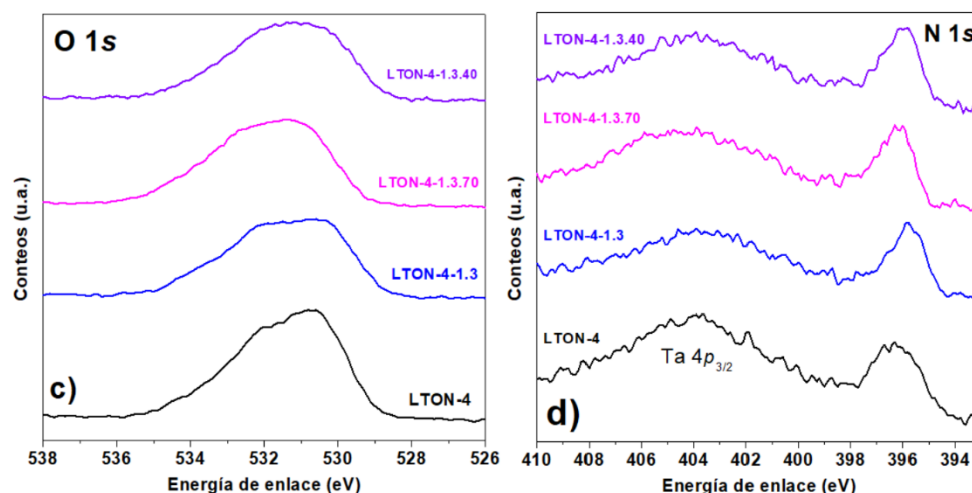


Figura 15. Análisis XPS de señales: a) *La 3d*, b) *Ta 4f*, c) *O 1s* y d) *N 1s* de muestras LTON4, LTON4-1.3, LTON4-1.3.70 y LTON4-1.3.40.

6.2. Caracterización electroquímica

Con el propósito de conocer el comportamiento del material ante la aplicación de una diferencia de potencial, se realizaron mediciones electroquímicas en todas las muestras. Específicamente, se realizaron voltametrías cíclicas, a partir de las cuales se obtuvieron las capacitancias de la doble capa (C_{dl}) de cada una. Las voltametrías cíclicas mencionadas están disponibles en los Anexos O y P.

En la Figura 16 se observa la capacitancia de doble capa de cada muestra de la etapa 1. En esta se puede observar la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica, lo cual se relaciona directamente con una mayor área activa, y donde LTON10b (muestra con 10 h de reacción), es la que muestra una mayor C_{dl} (0.005210 mF), concordando con los resultados observados durante la caracterización fisicoquímica.

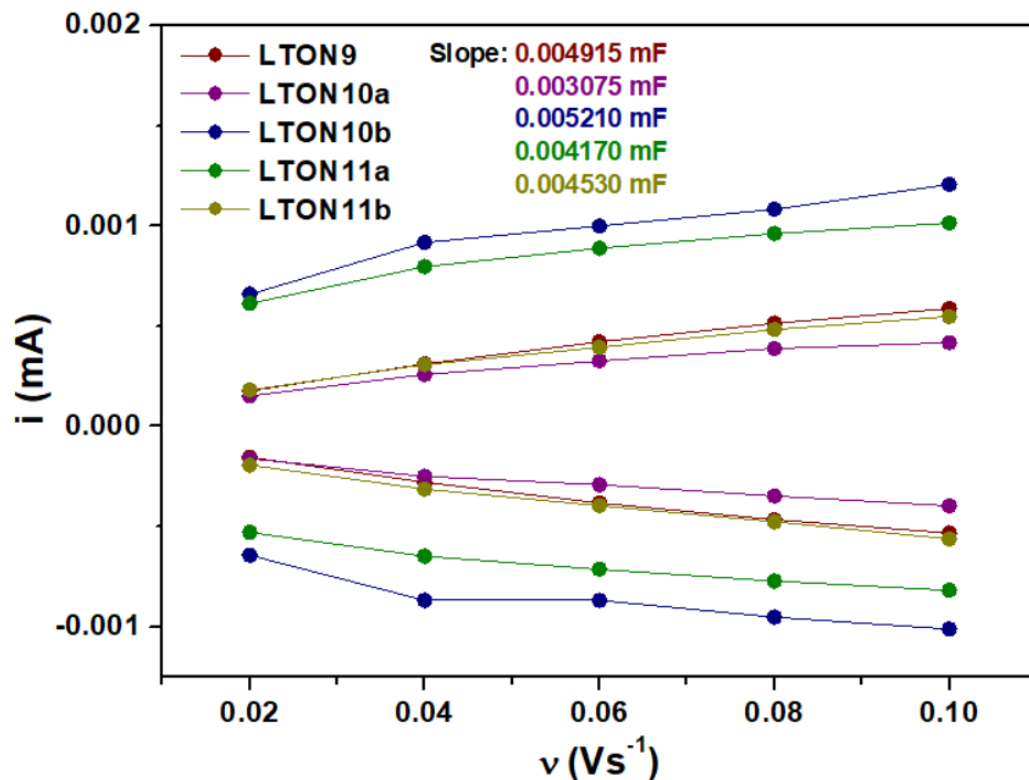


Figura 16. Capacitancia de la doble capa en las muestras de la etapa 1 del proyecto.

Asimismo, se realizaron las mismas mediciones en las muestras de la etapa 2, clasificadas en tres sets, como se observa en la Figura 17.

En la Figura 17a se muestran las capacitancias de doble capa (C_{dl}) calculadas para el set 1, donde la muestra con una mayor C_{dl} es LTON4 con 0.00559 mF, en el caso del set 2 (Figura 17b), es la muestra LTON4-1.6 con 0.00640 mF. Finalmente, en el caso del set 3 (Figura 17c), la muestra es LTON4-1.3.70, la cual también posee el mayor C_{dl} en general.

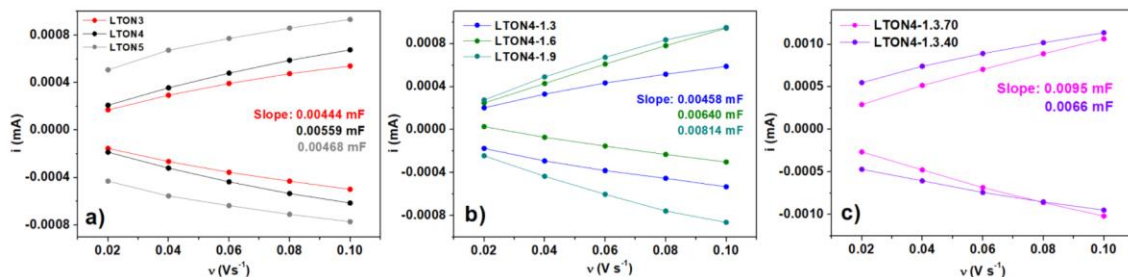


Figura 17. Capacitancia de doble capa de las muestras del set: a) 1, b) 2 y c) 3.

6.3. Caracterización fotoelectroquímica

Como parte de la caracterización, se llevaron a cabo mediciones fotoelectroquímicas para determinar parámetros como el tipo de semiconductor obtenidos, la generación de fotocorriente y resistencia a la transferencia de carga. Para ello, se realizaron mediciones de potencial de circuito abierto (OCP), cronoamperometría (CA), voltametría lineal de barrido (LSV) y espectrometría de impedancia electroquímica (EIS).

La caracterización fotoelectroquímica de las muestras correspondientes a la etapa 1 se encuentra disponible en los Anexos H-L y no está incluida en el cuerpo principal del trabajo para facilitar la comprensión.

6.3.1. Mediciones OCP

En la Figura 18 se presentan las curvas de OCP obtenidas. Estas pruebas se llevaron a cabo con el propósito de determinar la naturaleza del semiconductor, así como la eficiencia de la separación de cargas al ser iluminado. Se observa que, en todos los casos, se presentó un comportamiento correspondiente a un semiconductor de tipo n (confirmando lo reportado en la literatura), en el que el material muestra un desplazamiento significativo hacia potenciales negativos al ser iluminado con luz visible, debido a la acumulación de electrones [71]. Además, todas las muestras (a excepción de LTON4-1.6) presentan una alta

eficiencia en la separación de cargas bajo iluminación visible, con una rápida transición hacia potenciales negativos.

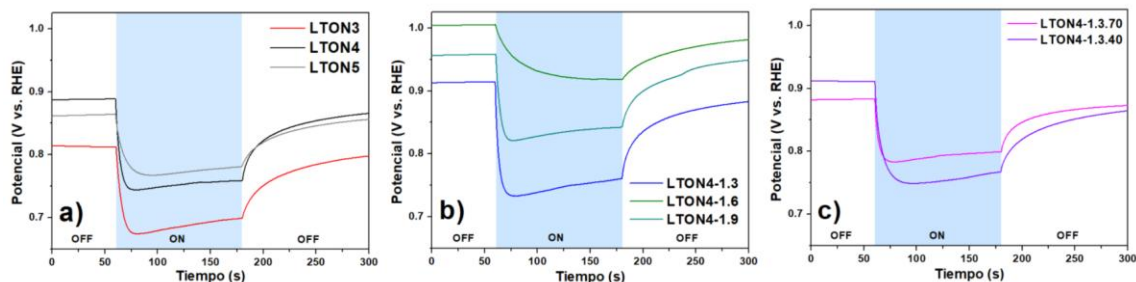


Figura 18. Gráficas de mediciones de OCP de muestras pertenecientes a la etapa 2, a) set 1, b) set 2, y c) set 3.

6.3.2. Mediciones CA

Las mediciones de cronoamperometría se llevaron a cabo con el propósito de observar el comportamiento de las muestras sin polarización eléctrica, únicamente afectadas por la luz visible. Las pruebas se realizaron con iluminación visible, intercalada cada 60 segundos.

En la Figura 19 se muestran las gráficas de CA de las muestras de los sets 1, 2 y 3. El comportamiento observado es típico de un semiconductor de tipo n, al presentar una corriente positiva al ser iluminado [71]. En este caso, se resaltan las muestras LTON4-1.3, LTON4-1.3.70 y LTON4-1.3.40 como las que mostraron la mayor densidad de corriente bajo iluminación visible.

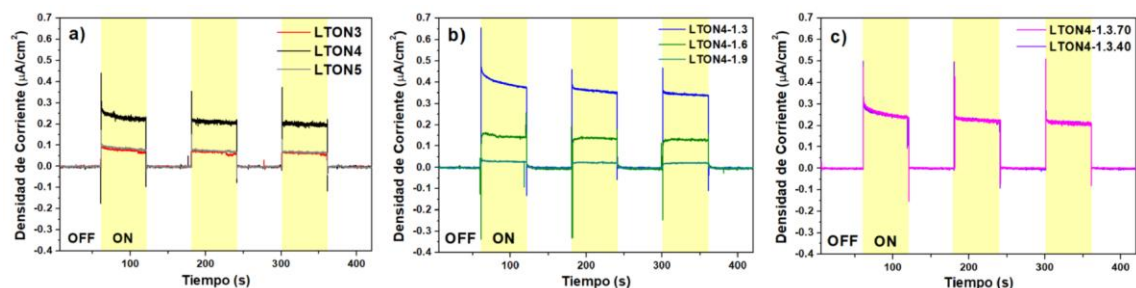


Figura 19. Gráficas de mediciones CA de muestras pertenecientes a etapa 2, a) set 1, b) set 2, y c) set 3.

6.3.3. Mediciones LSV

En la Figura 20 se muestran las gráficas de voltametría lineal de barrido para todas las muestras de los sets 1-3. Estas se realizaron con el propósito de observar el comportamiento de las muestras seleccionadas por la influencia tanto de la luz visible como de una diferencia de potencial. Es decir, su actividad fotoelectrocatalítica.

Se puede observar que, en el caso del set 1, las muestras LTON4 y 5 (Figura 20a) presentan un comportamiento muy similar, en el que la primera muestra presenta una actividad ligeramente mayor a potenciales más bajos. En el set 2 (Figura 20b) se observa un caso similar en las muestras LTON4-1.3 y 1.6. Mientras que LTON4-1.6 presenta una actividad electroquímica superior, en términos de actividad fotocatalítica LTON4-1.3 es mejor. Finalmente, en la Figura 20c se presentan las mediciones del set 3. Las muestras LTON4-1.3.70 y LTON4-1.3.40 presentan un rendimiento muy similar; sin embargo, LTON4-1.3.40 mantiene una mayor actividad a potenciales más bajos.

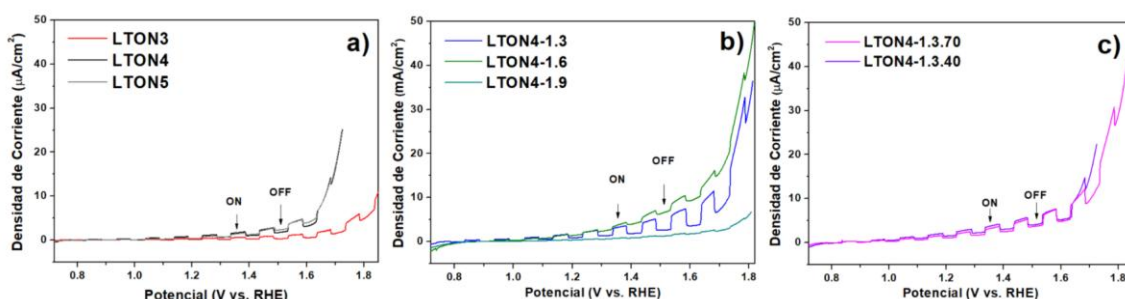


Figura 20. Gráficas de mediciones de LSV de muestras pertenecientes a la etapa 2, a) set 1, b) set 2, y c) set 3.

6.3.4. Mediciones EIS

En la Figura 21 se muestran las gráficas obtenidas durante las mediciones de EIS de las muestras de los sets 1, 2 y 3. Las mediciones se realizaron con el propósito de determinar la resistencia a la transferencia de carga de las muestras.

Se observa que, con el avance de los sets desarrollados, las curvas de Nyquist presentan una disminución en el semicírculo correspondiente a la resistencia a la transferencia de carga. En el caso del set 1 (Figura 21a), LTON4 presenta el semicírculo más pequeño. En el set 2 (Figura 21b) existe una gran similitud entre las muestras LTON4-1.3 y LTON4-1.6, siendo la última la que parece presentar un semicírculo de menor tamaño. Finalmente, en el set 3 (Figura 21c), LTON4-1.3.40 es la que presenta el semicírculo más pequeño y, en general, la menor resistencia a la transferencia de carga, observándose, a su vez, la relación de este parámetro con la pureza de las muestras.

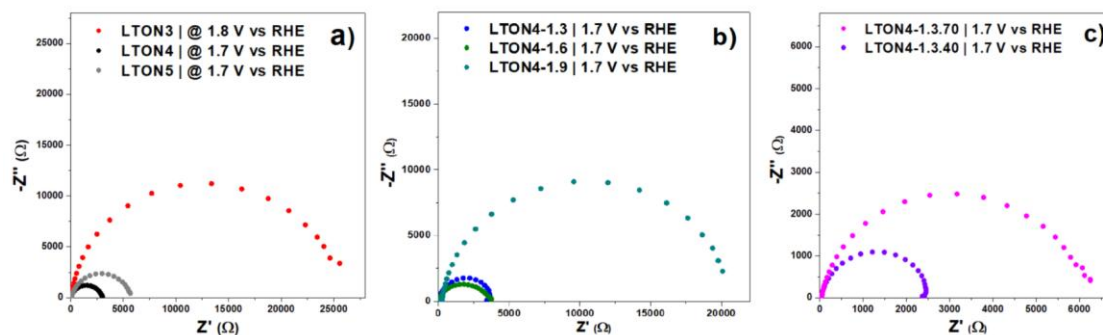


Figura 21. Gráficas de mediciones de EIS de muestras pertenecientes a la etapa 2, a) set 1, b) set 2, y c) set 3.

6.4. Evaluación fotoelectroquímica de reacciones de evolución de hidrógeno y reducción de CO₂

Posterior a las pruebas PEC, se evaluaron las muestras que presentaron tanto la mayor pureza, como el mejor comportamiento fotoelectrocatalítico para reaccionar electroquímicamente con CO₂ y con N₂ como método de comparación. Las pruebas (LSV, CA y EIS) se realizaron tanto en presencia como en ausencia de radiación visible, en dos rangos de potencial distintos. Las pruebas realizadas a menores potenciales están disponibles en el Anexo Q.

Se evaluaron tanto la reacción de evolución de hidrógeno, como la reducción de CO₂ utilizando LaTaON₂ sin uso de ningún fotocatalizador.

En la Figura 22 se observan las curvas LSV en ausencia y en presencia de radiación visible. En la Figura 22a, se hace evidente tanto el desplazamiento de las curvas a potenciales más positivos, así como el aumento de densidad de corriente cuando el material está en contacto con CO₂. Además, al observar el acercamiento, se aprecia una serie de perturbaciones en las etapas tempranas de la curva. En conjunto, esto indica la actividad del material en presencia de CO₂ y confirma la reducción fotoelectrocatalítica del compuesto. En este caso, LTON4-1.3.40 es la muestra que presenta la mayor densidad de corriente a menor potencial.

Al repetir las mediciones bajo luz visible, esta tendencia se observa de nuevo (Figura 22b), con un aumento significativo de la densidad de corriente y un desplazamiento hacia potenciales menos negativos en todos los casos. Además, al observar nuevamente el acercamiento, las perturbaciones antes mencionadas aparecen en el mismo rango, esta vez potenciadas por el efecto de la luz visible, lo que evidencia, a su vez, su capacidad fotoelectroquímica. De nuevo, LTON4-1.3.40 presenta mayor actividad en ambos aspectos mencionados. Cabe resaltar que esta es la muestra más pura, con uno de los tamaños de cristalito más grandes (54.1 nm), así como el mayor porcentaje de nitración (2.9 wt.%), y destaca también por su actividad durante las pruebas PEC.

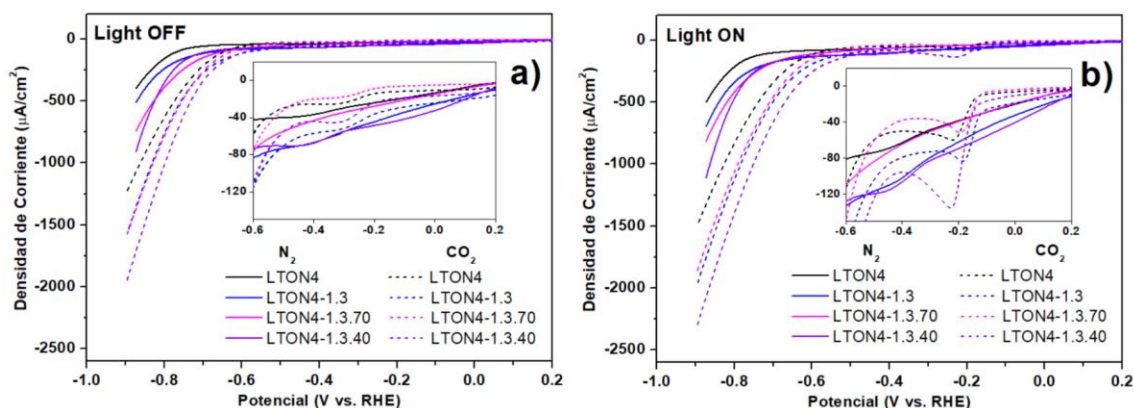


Figura 22. Pruebas LSV en N_2 y CO_2 para muestras seleccionadas en a) ausencia y b) presencia de luz visible.

A continuación, se presentan las pruebas de CA en electrolito saturado con N_2 y CO_2 , respectivamente (Figura 23a), así como las pruebas de EIS (Figura 23b). En la Figura 23a se observa que, en ausencia de CO_2 , la fotocorriente generada se atribuye a la formación de hidrógeno molecular. Sin embargo, al momento de saturar la solución con CO_2 , se presenta una disminución en la corriente, dicho fenómeno puede ser explicado como la inhibición de la reacción de generación de hidrógeno, como lo reportan Humphrey et al. en 2016 [72]. En la literatura se ha mencionado que la reacción de evolución de H_2 compite con la de reducción de CO_2 ; es decir, en presencia de CO_2 se suprime la evolución de H_2 y se favorece la reducción de CO_2 . Al observar este comportamiento, se comprueba que el material es capaz de inhibir una reacción para favorecer otra. Se destaca nuevamente la actividad de LTON4-1.3.40, que presenta la mayor fotoactividad en todos los casos.

En la Figura 10b se muestran las curvas de Nyquist bajo iluminación; es posible observar la significativa diferencia en cuanto a la resistencia a la transferencia de carga cuando el material interacciona con N_2 vs. CO_2 , indicando que los materiales presentan una mayor afinidad y sinergia para interaccionar con el CO_2 .

En este caso, la muestra que se destaca es también LTON4-1.3.40 por tener la menor circunferencia en presencia de ambas especies.

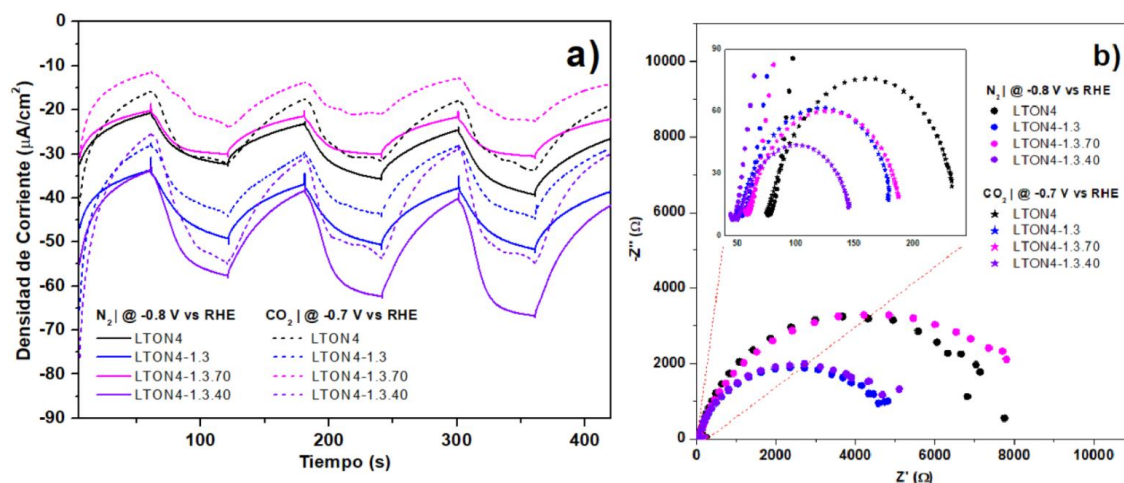
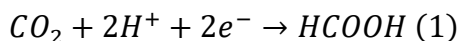


Figura 23. Pruebas de a) CA y b) EIS en N_2 y CO_2 para muestras seleccionadas.

Una vez completada la evaluación, se calculó teóricamente la cantidad de moles producidos y de moles reducidos para cada reacción, respectivamente. Este cálculo se realizó utilizando la siguiente relación de CO_2 reducido.



Las cantidades obtenidas se presentan en forma de gráfica en la Figura 24. Las cantidades en bruto se presentan en la Tabla 4, disponible en el Anexo R.

En la Figura 24 se presenta la cantidad calculada de moles de hidrógeno producidos y de CO_2 reducidos, respectivamente. Se observa que LTON4-1.3.40 es la muestra con el mejor desempeño en todos los casos.

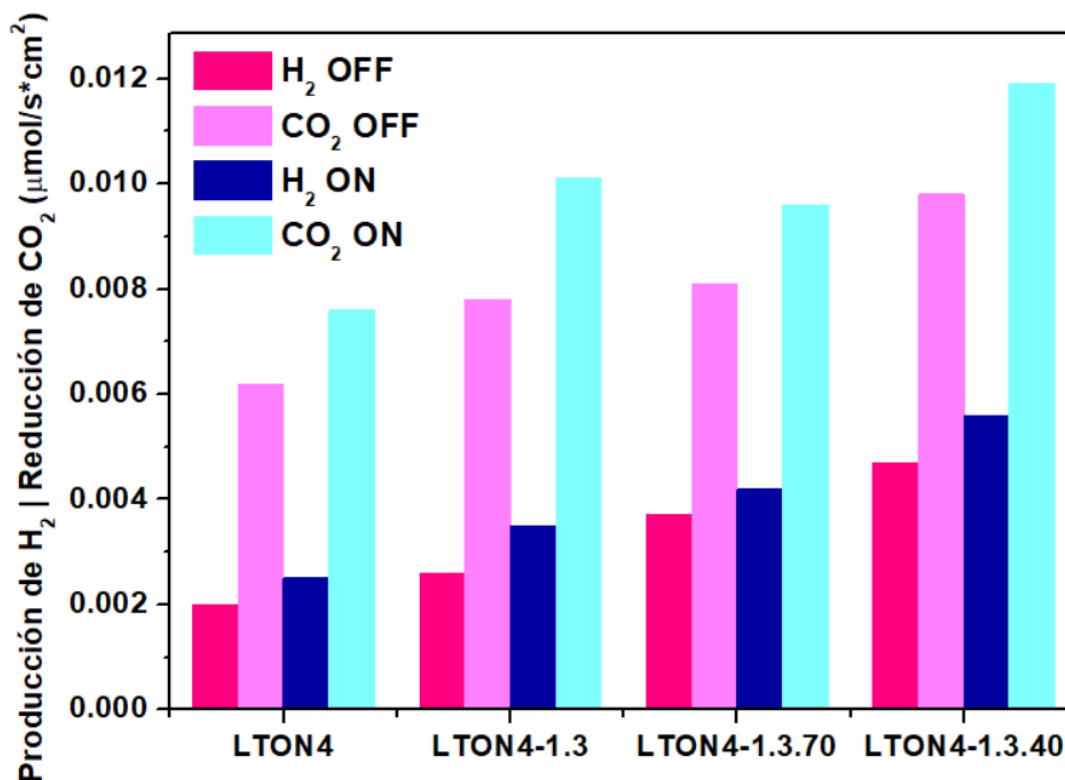


Figura 24. Producción y reducción teóricas de hidrógeno y dióxido de carbono según el cálculo del grado de reacción electroquímica para muestras seleccionadas de los sets 1-3.

6.5. Evaluación fotoelectroquímica de reacciones de evolución de hidrógeno y reducción de CO₂ – Heterouniones

La última fase del proyecto consistió en la fabricación de heterouniones utilizando la muestra con mayor desempeño en la caracterización y evaluación previas (LTON4-1.3.40) y BiOI sintetizado según la metodología descrita. Para esto, se determinó utilizar concentraciones que variaran del 100% de LaTaON₂ al 25%, siendo el resto BiOI. Se realizaron pruebas PEC de LSV bajo las mismas condiciones que en las mediciones previas. El propósito de estas pruebas fue observar el desempeño del oxinitruro en las reacciones de interés, en especial en la reducción de CO₂ al estar en contacto con un segundo material fotoactivo dentro de la heterounión, así como determinar cómo esta sinergia modifica el comportamiento del material, potencialmente mejorándolo.

En la Figura 25 se presentan las curvas LSV de las heterouniones LTON-BX%, donde X representa el porcentaje de BiOI adicionado. En la Figura 25a se observa, de manera general, que todas las muestras presentan un aumento de la densidad de corriente y un desplazamiento de las curvas hacia potenciales más positivos cuando están en contacto con CO₂, lo que indicaría la reducción fotoelectrocatalítica del compuesto. En oscuridad, si bien las heterouniones no alcanzan una densidad de corriente mayor a la presentada por LaTaON₂ puro (a excepción de LTON-B25% que alcanza una densidad de corriente muy similar), sí se puede apreciar el corrimiento de las curvas a potenciales más positivos con la adición de BiOI, indicando actividad en el caso de las muestras LTON-B75%, LTON-B50% y, sobre todo, LTO-B25%, a quien se le atribuye la mayor actividad de reducción de CO₂.

En la Figura 25b se destacan múltiples aspectos. Una vez más, se confirma la reducción fotoelectrocatalítica de CO₂ para todas las muestras, al presentar una densidad de corriente mayor, así como corrimientos a potenciales más positivos cuando las muestras pasan de estar en contacto con N₂ a CO₂, siguiendo la tendencia de las mediciones anteriores sumando el impulso de la luz utilizada. En este caso, las muestras fueron iluminadas con luz visible. En LTON-B25%, se pueden destacar mejoras, sobre todo en las primeras etapas de la reacción. En el acercamiento se observan picos significativos a potenciales bajos (alrededor de 0.2 V vs. RHE). Particularmente, LTON-B25% presenta la mayor actividad, lo que sugiere una mejora considerable en la reducción fotoelectrocatalítica de CO₂ en comparación con el material puro. Se puede mencionar que BiOI parece sufrir inestabilidad, ya que se observan diferentes picos de reducción incluso en presencia de N₂. Esto concuerda con los resultados: la muestra con la menor

adición de BiOI (25%) sería la menos afectada por la reducción y la que mostraría el mejor desempeño en todas las reacciones.

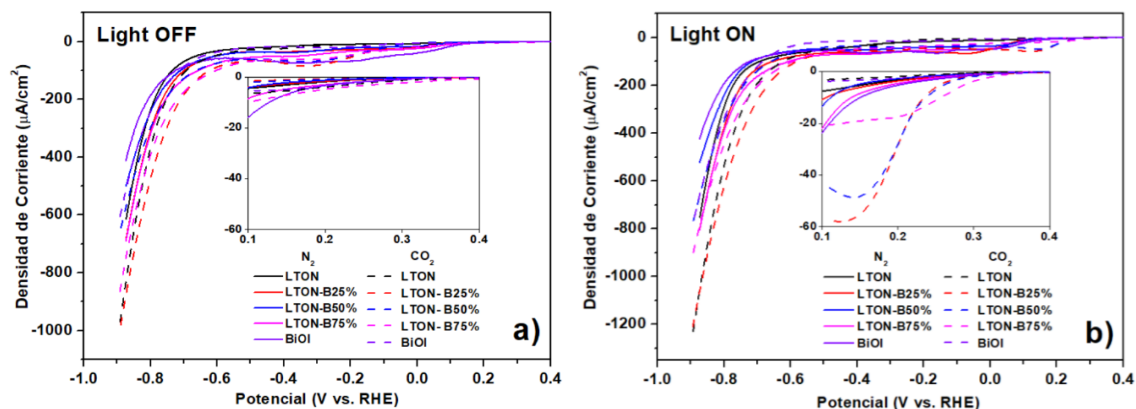


Figura 25. Mediciones de LSV de heterouniones $\text{LaTaON}_2/\text{BiOI}$ en a) oscuridad y bajo b) luz visible.

Mediante la medición de corriente, en la que esta se ve afectada por el número de electrones transferidos ($n = 2$) y la constante de Faraday (96,485 C/mol), se determinó la producción y la reducción de H₂ y CO₂, respectivamente, en todas las heterouniones (Figura 26). Los datos utilizados para dicha gráfica están disponibles en el Anexo S. Se destaca LTON-B25% como la heterounión con el mejor desempeño en todos los casos.

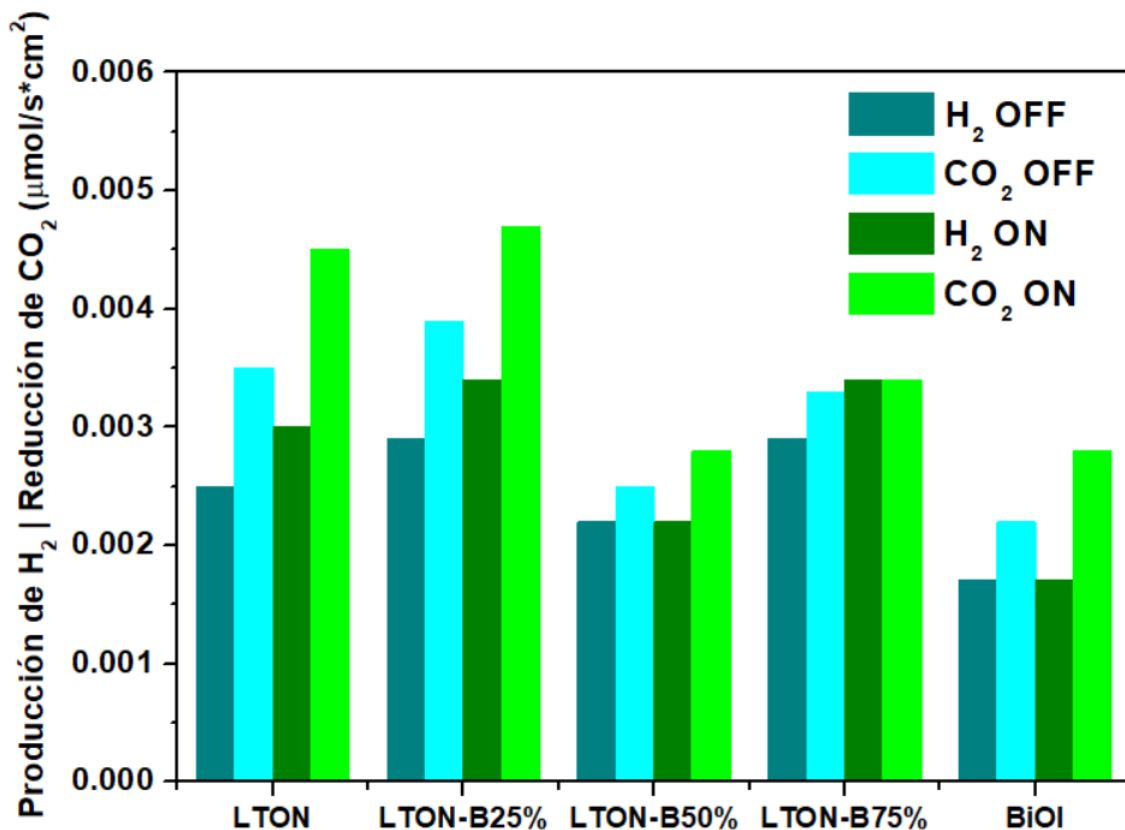


Figura 26. Producción y reducción teórica de hidrógeno y dióxido de carbono según el cálculo de grado de reacción electroquímica para muestras seleccionadas de sets 1-3

Finalmente, con base en el comportamiento observado durante las pruebas fotoelectroquímicas, así como en la literatura disponible, se presenta un diagrama que explica el mecanismo presente en las heterouniones formadas (Figura 27). Mediante la curva de Mott-Schottky obtenida para la muestra LTON4-1.3.40, se determinó el potencial de banda plana (E_{fb}) de las heterouniones [73]. Según la literatura, en semiconductores tipo n como el TiO_2 o $LaTaON_2$, la banda de conducción (BC) se encuentra alrededor de 0.2 V por debajo de E_{fb} [48], por lo que, tomando esto en cuenta, la banda de conducción de LTON4-1.3.40 estaría localizada alrededor de -0.42 V vs. RHE, concordando con reportes previos [58]. Así mismo, se determinó teóricamente la posición de la BC y la banda de valencia (BV) del material BiOI utilizando la ecuación propuesta por Butler y Ginley [74].

En la Figura 27 se observa el posicionamiento de las bandas de ambos materiales antes del contacto, así como un posible acomodo posterior al contacto. En este caso, se presentan dos semiconductores, LaTaON_2 (tipo n) y BiOI , que, en diversas investigaciones, han mostrado comportarse tanto como semiconductores tipo n [75, 76] como tipo p [77, 78]. Para la determinación del mecanismo, se realizó la correspondiente caracterización fisicoquímica (XRD y SEM), así como pruebas electroquímicas (OCP y CA) del BiOI utilizado para confirmar su naturaleza, correspondiendo a un semiconductor tipo p. Dichas pruebas se encuentran disponibles en los Anexos T y U, respectivamente.

Cuando dos semiconductores entran en contacto y se forma una heterounión, se produce un doblamiento de la BC y de la BV, así como un reacomodo de sus niveles de Fermi hacia un tercer nivel conjunto [79]. De estos movimientos dependerá el tipo de mecanismo de transferencia de carga presente en la heterounión.

Cuando existe una unión tipo n-p, en la que los semiconductores tipo p y n están en contacto, si el nivel de Fermi del semiconductor tipo n es más alto que el del semiconductor tipo p y la posición de la banda de conducción del semiconductor tipo n es más negativa que la del semiconductor tipo p, entonces la transferencia de electrones no sigue un esquema tipo II, sino un esquema S [80]. Asimismo, sucede cuando dos semiconductores que forman una heterounión son tipo n. Si la posición de la banda de conducción del primer material (S1) es más negativa que la del segundo (S2), y el nivel de Fermi de S1 es más alto que el de S2, el estado de curvatura de banda y la dirección del campo eléctrico no pueden promover un mecanismo de transferencia tipo II, sólo se puede dar la carga bajo un esquema S [80].

Independientemente de la naturaleza de la muestra de BiOI utilizada para las heterouniones, por el acomodo de sus BC y BV, el mecanismo indicaría en ambos casos un esquema tipo S, donde el BiOI entrega electrones al oxinitruro, permitiendo a los huecos de la BV de LaTaON₂ recombinarse y dejando libres a los electrones en BC reaccionar con las especies presentes en el medio.

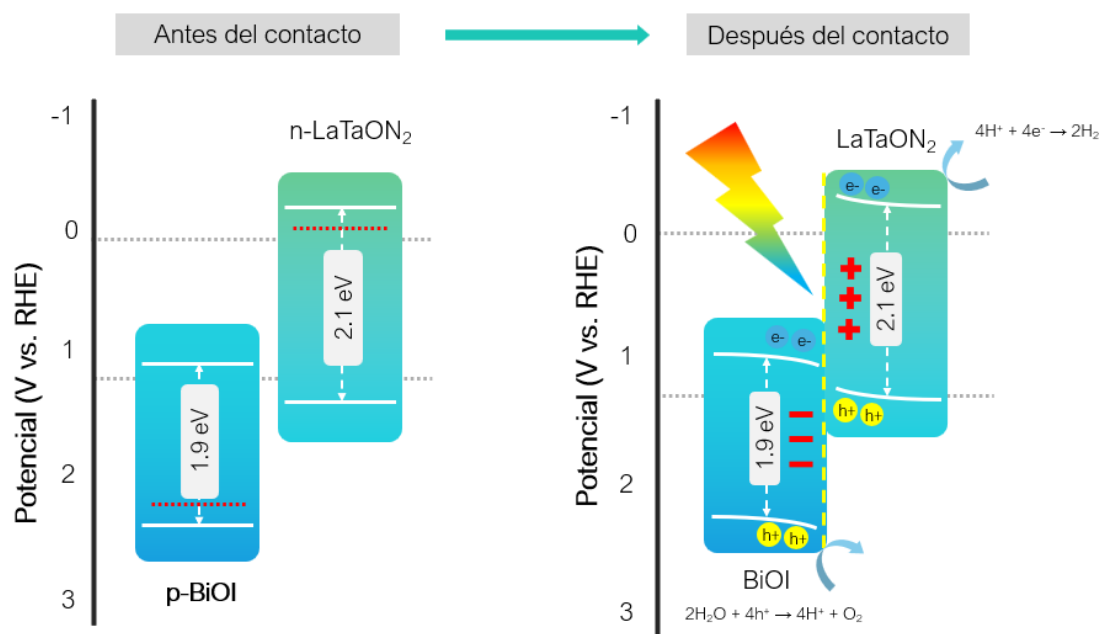


Figura 27. Diagrama de posición de bandas de la heterounión LaTaON₂/BiOI.

7. Conclusiones

En el presente proyecto se llevó a cabo el desarrollo de un proceso de síntesis sustentable para la obtención de LaTaON₂, omitiendo el uso de amoníaco como reactivo u otros compuestos de alta pureza al reemplazarlo con urea como fuente de nitración, utilizando tiempos de reacción significativamente más cortos que los reportados (10-30 h vs. 4 h) y nitrógeno grado industrial como atmósfera inerte en el proceso de nitración. Durante la fase experimental, las muestras obtenidas fueron probadas en procesos fotoelectrocatalíticos para generación de hidrógeno y conversión de CO₂, atacando la problemática central, la fabricación de

combustibles limpios y la eliminación de gases de efecto invernadero a través de procesos sustentables. Basado en los resultados, se determina que es posible obtener el oxinitruro con hasta 92% de pureza según el refinamiento Rietveld realizado. Además, también se establece que los factores más importantes para la obtención del material utilizando el proceso presentado son: un flujo alto de N_2 para la efectiva nitración con urea, tiempo de reacción ideal de 4 horas para la formación de la estructura cristalina que fomente el intercambio de cargas, exceso molar de La de 1.3 con respecto a Ta, así como la disminución de la concentración del fundente (KCl) con respecto al resto de elementos para evitar impurezas de otros compuestos nitrados. Se llevaron a cabo pruebas de caracterización PEC, donde, se confirmó la naturaleza de semiconductor tipo n del material, tal como se menciona en la bibliografía. Durante las pruebas, se presenta un mejor rendimiento en las muestras más puras (LTON4-1.3.70 y LTON4-1.3.40), consiguiendo una fotocorriente de hasta $2.7 \mu A/cm^2 @ 1.23 V$ vs. RHE. Este se puede atribuir a su reducida densidad de defectos y tamaño de cristal aumentado; sin embargo, se teoriza que la aparición de impurezas como LaOCl o Ta_3N_5 podría ser beneficioso para ciertos aspectos como el aumento de la corriente puramente electroquímica (LTON4-1.3). Además, se realizó la evaluación del material para la reducción de CO_2 (reacción no reportada hasta el momento), confirmando que $LaTaON_2$ es activo en presencia del compuesto, ya que presentó corrimientos en las curvas hacia potenciales positivos en las pruebas LSV, así como el fenómeno de inhibición de evolución de H_2 durante las pruebas de CA. La mejor muestra, LTON4-1.3.40 presentó una producción de H_2 y reducción de CO_2 teórica de 0.0056 y $0.0119 \mu mol/s \cdot cm^2$, respectivamente. Finalmente se llevaron a cabo y evaluaron las heterouniones entre la mejor muestra del oxinitruro (LTON4-1.3.40) y el segundo material BiOI. Particularmente, la heterounión LTON-B25% (75% $LaTaON_2$ y 25% BiOI) mostró

el mayor aumento para la reducción de CO₂, tanto en oscuridad como bajo irradiación visible. Debido al acomodo de las bandas de conducción y bandas de valencia, el mecanismo de reacción sería regido bajo un esquema S, donde existe una recombinación par-hueco entre los electrones presentes en la BC de BiOI y los huecos presentes en la BV de LaTaON₂, dejando libres a los electrones y huecos del oxinitruro y BiOI, respectivamente. En este mecanismo, el oxinitruro llevaría a cabo la reducción fotoelectroquímica de CO₂.

8. Referencias Bibliográficas

1. Enger, E.D., *CIENCIA AMBIENTAL*. 2006: McGraw-Hill Interamericana de España S.L.
2. Spellman, F.R., *The Science of Environmental Pollution*. 2021: CRC Press.
3. Sivaramanan, S., *Air Pollution sources, pollutants and mitigation measures*. Research Gate, DOI, 2015. **10**(2.1): p. 5106-8485.
4. Mitchell, J.F.B., *The “Greenhouse” effect and climate change*. Reviews of Geophysics, 1989. **27**(1): p. 115-139.
5. Perera, F. and K. Nadeau, *Climate Change, Fossil-Fuel Pollution, and Children’s Health*. New England Journal of Medicine, 2022. **386**(24): p. 2303-2314.
6. Kweku, D.W., et al., *Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming*. Journal of Scientific Research and Reports, 2018. **17**(6): p. 1-9.
7. Daly, H., *Fossil fuels*. Applied Energy, 1994. **47**(2): p. 101-121.
8. Robert Curley Manager, S.T., *Fossil Fuels*. 2011: Britannica Educational Pub.
9. Ellabban, O., H. Abu-Rub, and F. Blaabjerg, *Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **39**: p. 748-764.

10. Zhang, N., et al., *Recent progress on advanced design for photoelectrochemical reduction of CO₂ to fuels*. Science China Materials, 2018. **61**(6): p. 771-805.
11. Agency, I.E. *Share of renewable electricity generation by technology, 2000-2028*. [Sitio Web] 2023 Diciembre 2023 [cited 2024; Available from: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/share-of-renewable-electricity-generation-by-technology-2000-2028>].
12. Christoff, P., *The promissory note: COP 21 and the Paris Climate Agreement*. Environmental Politics, 2016. **25**(5): p. 765-787.
13. Ritchie, H., *What are the safest and cleanest sources of energy?* Our World in Data, 2020.
14. Kalogirou, S.A., *Chapter 1 - Introduction*, in *Solar Energy Engineering (Second Edition)*, S.A. Kalogirou, Editor. 2014, Academic Press: Boston. p. 1-49.
15. Foster, R., M. Ghassemi, and A. Cota, *Solar Energy: Renewable Energy and the Environment*. 2009: CRC Press.
16. Qin, Y. and H. Wu, *Photoelectrochemical Reduction of CO₂*, in *Photo- and Electro-Catalytic Processes*. 2022. p. 275-299.
17. Ye, R.-P., et al., *CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis*. Nature Communications, 2019. **10**(1): p. 5698.
18. Romanov, V., et al., *Mineralization of Carbon Dioxide: A Literature Review*. ChemBioEng Reviews, 2015. **2**(4): p. 231-256.
19. Geerlings, H. and R. Zevenhoven, *CO₂ Mineralization—Bridge Between Storage and Utilization of CO₂*. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2013. **4**(Volume 4, 2013): p. 103-117.
20. Uchino, K., *Chapter 1 - The Development of Piezoelectric Materials and the New Perspective*, in *Advanced Piezoelectric Materials (Second Edition)*, K. Uchino, Editor. 2017, Woodhead Publishing. p. 1-92.
21. Anton, S.R. and H.A. Sodano, *A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006)*. Smart Materials and Structures, 2007. **16**(3): p. R1.

22. Luque, R., et al., *Biofuels: a technological perspective*. Energy & Environmental Science, 2008. **1**(5): p. 542-564.
23. Liu, Y., et al., *Biofuels for a sustainable future*. Cell, 2021. **184**(6): p. 1636-1647.
24. Dragone, G., et al., *Third generation biofuels from microalgae*. 2010. p. 1355-1366.
25. Boudellal, M. Power-to-Gas. 2018, Berlin, Boston: De Gruyter.
26. Zohuri, B., *The Chemical Element Hydrogen*, in *Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future*, B. Zohuri, Editor. 2019, Springer International Publishing: Cham. p. 1-35.
27. Neelu Chouhan, R.-S.L., Jiujun Zhang, *Photochemical Water Splitting: Materials and Applications*. 1st Edition ed. 2017: CRC Press.
28. Nersejian, R., *Energy for the 21st Century: A Comprehensive Guide to Conventional and Alternative Sources*. 2 ed. 2010, New York: Routledge.
29. Esswein, A.J. and D.G. Nocera, *Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis*. Chemical Reviews, 2007. **107**(10): p. 4022-4047.
30. Hisatomi, T., J. Kubota, and K. Domen, *Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(22): p. 7520-7535.
31. Currao, A., *Photoelectrochemical Water Splitting*. CHIMIA, 2007. **61**(12): p. 815.
32. Bessegato, G.G., et al., *Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications*. Electrocatalysis, 2015. **6**(5): p. 415-441.
33. Shen, S., et al., *Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications*. Progress in Materials Science, 2018. **98**: p. 299-385.
34. Chen, P., et al., *Photoelectrocatalytic carbon dioxide reduction: Fundamental, advances and challenges*. Nano Materials Science, 2021. **3**(4): p. 344-367.
35. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.

36. Khan, M.M., S.F. Adil, and A. Al-Mayouf, *Metal oxides as photocatalysts*. Journal of Saudi Chemical Society, 2015. **19**(5): p. 462-464.
37. Grabowska, E., *Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **186**: p. 97-126.
38. Tang, S., et al., *Enhanced photocatalytic performance of BiVO₄ for degradation of methylene blue under LED visible light irradiation assisted by peroxymonosulfate*. International Journal of Electrochemical Science, 2020. **15**(3): p. 2470-2480.
39. Ganose, A.M., et al., *Interplay of Orbital and Relativistic Effects in Bismuth Oxyhalides: BiOF, BiOCl, BiOBr, and BiOI*. Chemistry of Materials, 2016. **28**(7): p. 1980-1984.
40. Arumugam, M. and M.Y. Choi, *Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020. **81**: p. 237-268.
41. Mora-Hernandez, J.M., et al., *An enhanced photo(electro)catalytic CO₂ reduction onto advanced BiOX (X = Cl, Br, I) semiconductors and the BiOI/PdCu composite*. Heliyon, 2023. **9**(10).
42. Maeda, K., *CO₂ reduction using oxynitrides and nitrides under visible light*. Progress in Solid State Chemistry, 2018. **51**: p. 52-62.
43. Ahmed, M. and G. Xinxin, *A review of metal oxynitrides for photocatalysis*. Inorganic Chemistry Frontiers, 2016. **3**(5): p. 578-590.
44. Opoku, F., et al., *Recent Progress in the Development of Semiconductor-Based Photocatalyst Materials for Applications in Photocatalytic Water Splitting and Degradation of Pollutants*. Advanced Sustainable Systems, 2017. **1**(7): p. 1700006.
45. Sakar, M., et al., *Revisiting the materials and mechanism of metal oxynitrides for photocatalysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(13): p. 7691-7705.

46. Zhang, F., et al., *Cobalt-Modified Porous Single-Crystalline LaTiO₂N for Highly Efficient Water Oxidation under Visible Light*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(20): p. 8348-8351.
47. Liu, M., et al., *Photocatalytic Water Splitting to Hydrogen over a Visible Light-Driven LaTaON₂ Catalyst*. Chinese Journal of Catalysis, 2006. **27**(7): p. 556-558.
48. Zhang, L., et al., *Photoelectrochemical water oxidation of LaTaON₂ under visible-light irradiation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(15): p. 7697-7704.
49. Bubeck, C., et al., *Tailoring of an unusual oxidation state in a lanthanum tantalum(IV) oxynitride via precursor microstructure design*. Communications Chemistry, 2019. **2**(1): p. 134.
50. Kim, Y.-I., *Effects of KCl flux on the morphology, anion composition, and chromaticity of perovskite oxynitrides, CaTaO₂N, SrTaO₂N, and LaTaON₂*. Ceramics International, 2014. **40**(4): p. 5275-5281.
51. Cordes, N. and W. Schnick, *Ammonothermal Synthesis of Crystalline Oxonitride Perovskites LnTaON₂ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)*. Chemistry – A European Journal, 2017. **23**(47): p. 11410-11415.
52. Watanabe, T., et al., *Low-temperature Ammonothermal Synthesis of LaTaON₂*. Chemistry Letters, 2011. **40**(10): p. 1101-1102.
53. Takasaki, M., et al., *Photocatalytic activity of LaTaON₂ powders prepared using an oxide precursor derived from a hydrothermal reaction*. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2015. **40**(3): p. 275-279.
54. Si, W., et al., *Investigating the behavior of various cocatalysts on LaTaON₂ photoanode for visible light water splitting*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(1): p. 656-662.
55. Oehler, F. and S.G. Ebbinghaus, *Photocatalytic properties of CoOx-loaded nano-crystalline perovskite oxynitrides ABO₂N (A = Ca, Sr, Ba, La; B = Nb, Ta)*. Solid State Sciences, 2016. **54**: p. 43-48.

56. Wang, Y., et al., *Zr doped mesoporous LaTaON₂ for efficient photocatalytic water splitting*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(10): p. 5702-5711.
57. Kato, H., et al., *Photocatalytic water oxidation under visible light by valence band controlled oxynitride solid solutions LaTaON₂–SrTiO₃*. J. Mater. Chem. A, 2015. **3**.
58. Wang, R., et al., *LaTaON₂-SrZrO₃ solid solutions with tunable band gap for photocatalytic water oxidation under visible light illumination*. Journal of Catalysis, 2020. **390**: p. 57-66.
59. Wang, Y., et al., *Perovskite Oxynitride Solid Solutions of LaTaON₂-CaTaO₂N with Greatly Enhanced Photogenerated Charge Separation for Solar-Driven Overall Water Splitting*. Advanced Science, 2021. **8**(2): p. 2003343.
60. Zhang, Y. and X. Xu, *LaTaON₂–BaTaO₂N solid solutions for photocatalytic water oxidation*. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021. **8**(15): p. 3723-3732.
61. Low, J., et al., *Heterojunction Photocatalysts*. Advanced Materials, 2017. **29**(20): p. 1601694.
62. Xu, Q., et al., *Design principle of S-scheme heterojunction photocatalyst*. Journal of Materials Science & Technology, 2022. **124**: p. 171-173.
63. Xu, Q., et al., *S-Scheme Heterojunction Photocatalyst*. Chem, 2020. **6**(7): p. 1543-1559.
64. Zhou, J., et al., *Oriented attachment growth of hundred-nanometer-size LaTaON₂ single crystals in molten salts for enhanced photoelectrochemical water splitting*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(17): p. 7706-7713.
65. Gomathi, A., S. Reshma, and C.N.R. Rao, *A simple urea-based route to ternary metal oxynitride nanoparticles*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(1): p. 72-76.
66. Xu, C., et al., *Defect engineering of two-dimensional Nb-based oxynitrides for visible-light-driven water splitting to produce H₂ and O₂*††Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI:

- <https://doi.org/10.1039/d2na00915c>. *Nanoscale Advances*, 2023. **5**(12): p. 3260-3266.
67. Nasiri, S., et al., *Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples Fe₂O₃, TiO₂ and V₂O₅*. *Nano Trends*, 2023. **3**: p. 100015.
 68. Wang, X., et al., *The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol*. *Journal of Catalysis*, 2014. **310**: p. 100-108.
 69. Uma, M., et al., *Structural, Chemical and Electrical Properties of Au/La₂O₃/n-GaN MIS Junction with a High-k Lanthanum Oxide Insulating Layer*. *Journal of Electronic Materials*, 2019. **48**.
 70. Yang, L., et al., *Boosting visible-light-driven water splitting over LaTaON₂ via Al doping*. *Science China Materials*, 2022. **65**(12): p. 3452-3461.
 71. Li, X. and S. Pan, *Open-circuit photopotential characterization of photoelectrochemical activities of Au-modified TiO₂ nanorods*. *Advanced Sensor and Energy Materials*, 2023. **2**(2): p. 100057.
 72. Humphrey, J.J.L., et al., *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Gold-Palladium Core-Shell Nanoparticles: Product Distribution versus Shell Thickness*. *ChemCatChem*, 2016. **8**(5): p. 952-960.
 73. Ma, F.-Q., et al., *Unique band structure enhanced visible light photocatalytic activity of phosphorus-doped BiOI hierarchical microspheres*. *RSC Advances*, 2017. **7**(58): p. 36288-36296.
 74. Beranek, R., *(Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials*. *Advances in Physical Chemistry*, 2011. **2011**(1): p. 786759.
 75. Kwolek, P. and K. Szaciłowski, *Photoelectrochemistry of n-type bismuth oxyiodide*. *Electrochimica Acta*, 2013. **104**: p. 448-453.
 76. Hahn, N.T., et al., *Spray Pyrolysis Deposition and Photoelectrochemical Properties of n-Type BiOI Nanoplatelet Thin Films*. *ACS Nano*, 2012. **6**(9): p. 7712-7722.

77. Huang, H., et al., *A General and Facile Approach to Heterostructured Core/Shell BiVO₄/BiOI p–n Junction: Room-Temperature in Situ Assembly and Highly Boosted Visible-Light Photocatalysis*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015. **3**(12): p. 3262-3273.
78. Khasevani, S.G. and M.R. Gholami, *Synthesis of BiOI/ZnFe₂O₄–Metal–Organic Framework and g-C₃N₄-Based Nanocomposites for Applications in Photocatalysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019. **58**(23): p. 9806-9818.
79. Zhang, L., et al., *Emerging S-Scheme Photocatalyst*. Advanced Materials, 2022. **34**(11): p. 2107668.
80. Li, F., et al., *The confusion about S-scheme electron transfer: critical understanding and a new perspective*. Energy & Environmental Science, 2024. **17**(2): p. 497-509.
81. Guerrero-Araque, D., et al., *SnO₂–TiO₂ structures and the effect of CuO, CoO metal oxide on photocatalytic hydrogen production*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2017. **92**(7): p. 1531-1539.
82. Annamalai, A., et al., *Sn/Be Sequentially co-doped Hematite Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation: Effect of Be²⁺ as co-dopant*. Scientific Reports, 2016. **6**(1): p. 23183.

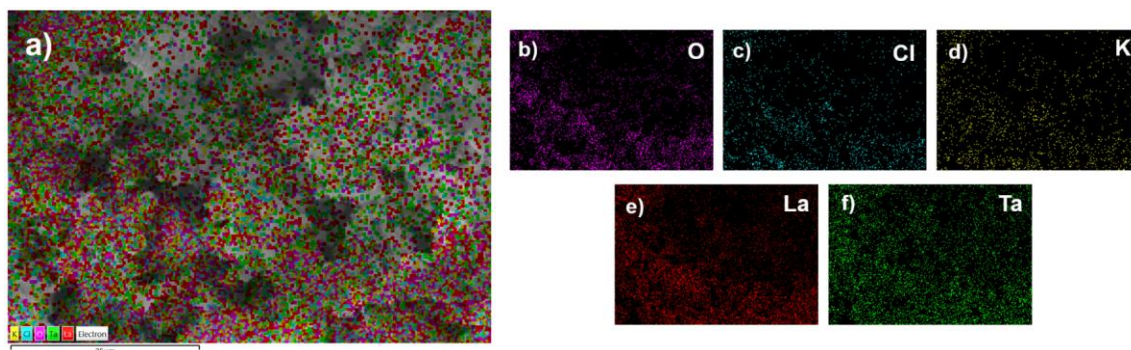
9. Anexos

A continuación, se presenta el mapeo de elementos obtenido mediante el análisis EDS, así como la distribución de cada elemento en la muestra. El primer apartado corresponde a la Etapa 1 del desarrollo del método de síntesis; el segundo, a la Etapa 2.

- **Etapa 1**

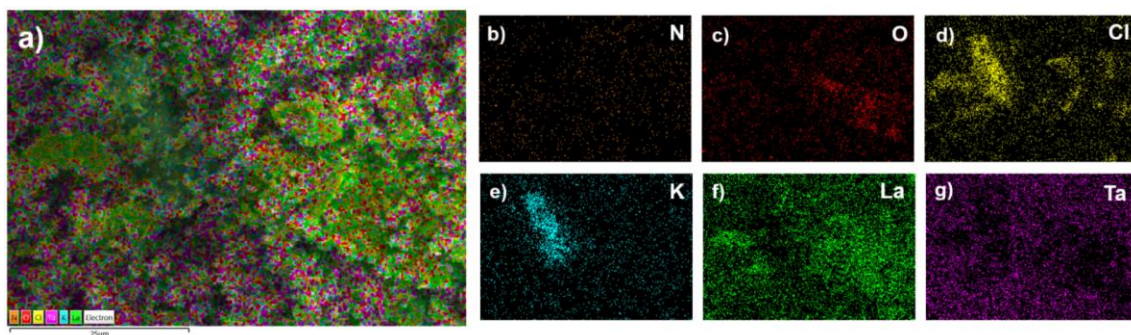
En el Anexo A se observa el mapeo de elementos (Anexo Aa) y dispersión de cada uno (Anexo Ab-f) para la muestra LT0N9 con 9 horas de reacción. Se observa la presencia de K y Cl, lo que confirma que el fundente KCl dejó rastros

en las muestras. Así mismo, se destaca la ausencia de N, concordando con lo observado en el análisis XRD, donde no se encuentra la fase LaTaON_2 .



Anexo A. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON9.*

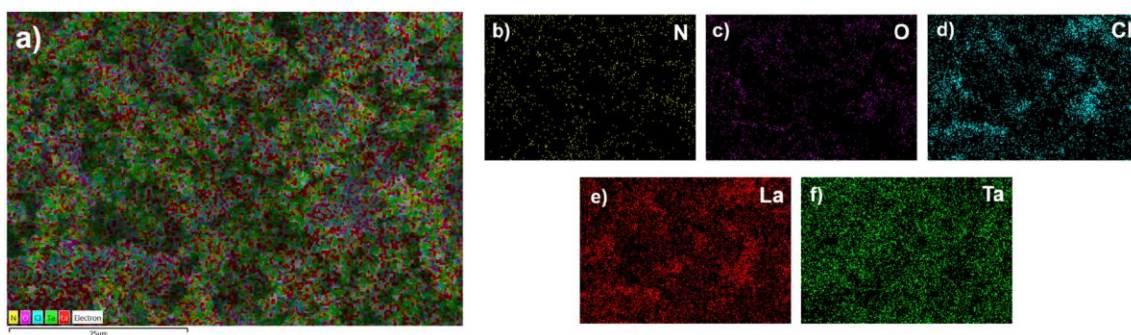
En el Anexo B se observa el mapeo de elementos (Anexo Ba) y dispersión de cada uno (Anexo Bb-f) para la muestra LTON10a con 10 horas de reacción. Se observa la presencia de K y Cl, lo que confirma, de la misma forma, que el fundente KCl dejó rastros en las muestras. A pesar de que se presenta N, al observar el difractograma de rayos X de la Figura 9, es notable que la fase LaTaON_2 no se encuentra en la muestra, por lo que el nitrógeno presente se atribuye a otras fases nitradas, como TaN .



Anexo B. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON10a.*

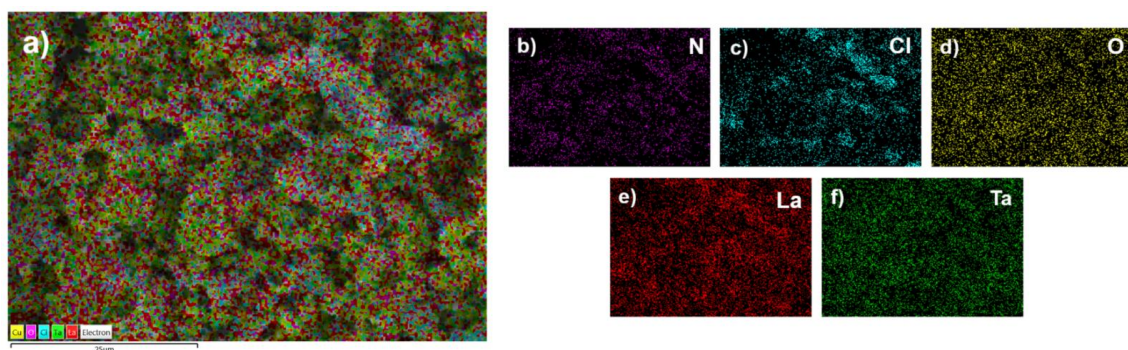
En el Anexo C se observa el mapeo de elementos (Anexo Ca) y la dispersión de cada uno (Anexo Cb-f) para la muestra LTON10b con 10 horas de reacción. Se observa la presencia Cl, confirmando nuevamente que el fundente KCl está

dejando rastros en las muestras. En este caso, se detectó la fase deseada LaTaON_2 , por lo que cierta parte de la N encontrado en su estructura puede atribuirse a la sustitución parcial de oxígeno por nitrógeno. Sin embargo, debido a la alta concentración de impurezas nitradas, es difícil discernir en qué porcentaje se debe a la fase principal y en qué porcentaje a otros compuestos nitrados.



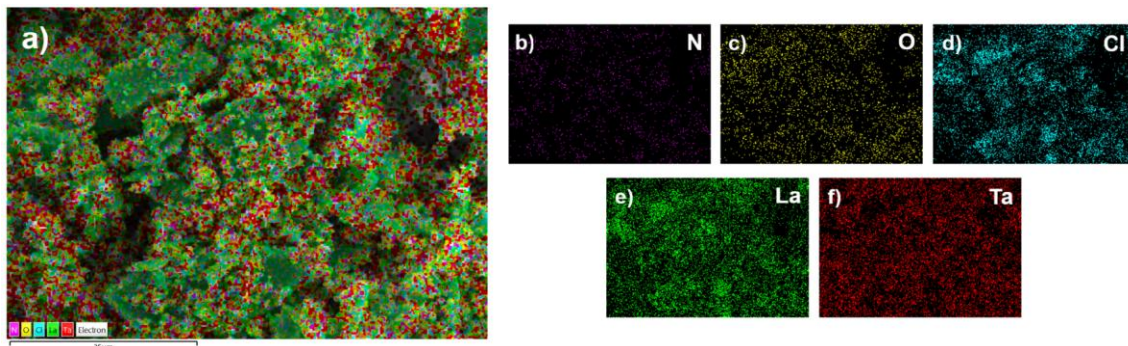
Anexo C. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON10b.*

En el Anexo D se observa el mapeo de elementos (Anexo Da) y dispersión de cada uno (Anexo Db-f) para la muestra LTON11a con 11 horas de reacción. Se observa nuevamente la presencia de Cl. A pesar de detectarse nitrógeno durante el análisis, la muestra no presenta la fase LaTaON_2 , por lo que el nitrógeno se atribuye a otras fases nitradas.



Anexo D. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON11a.*

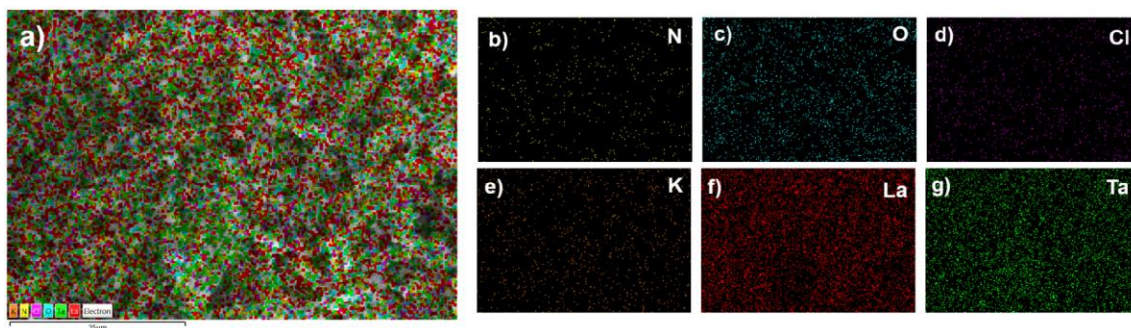
En el Anexo E se observa el mapeo de elementos (Anexo Ea) y la dispersión de cada uno de ellos (Anexos Eb-f) para la muestra LTON11b con 11 horas de reacción. Se puede mencionar la presencia de Cl, señalando las impurezas dejadas por el fundente, así como la presencia de N a pesar de que se presentó LaTaON_2 , siendo atribuido a las impurezas con nitrógeno.



Anexo E. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON11b.*

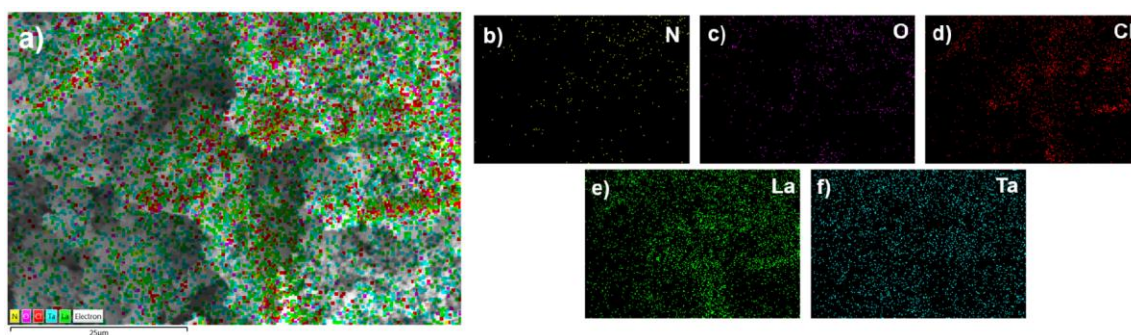
- **Etapas 2**

En el Anexo F se presenta el mapeo correspondiente a la muestra LTON3, perteneciente al set 1 (Anexo Fa), así como la dispersión de cada uno de los elementos detectados (Anexos Fb-g). En el set 1, todas las muestras presentaron la fase LaTaON_2 , por lo que se explica parcialmente la presencia de nitrógeno (Anexo Fb) en las muestras. Sin embargo, LTON3 presenta una alta concentración de impurezas con nitrógeno como TaN. Por otra parte, se detectaron K y Cl (Anexos Fd y e), en especial, el K confirma que el tiempo de reacción resultó insuficiente para eliminar la sal utilizada como fundente.



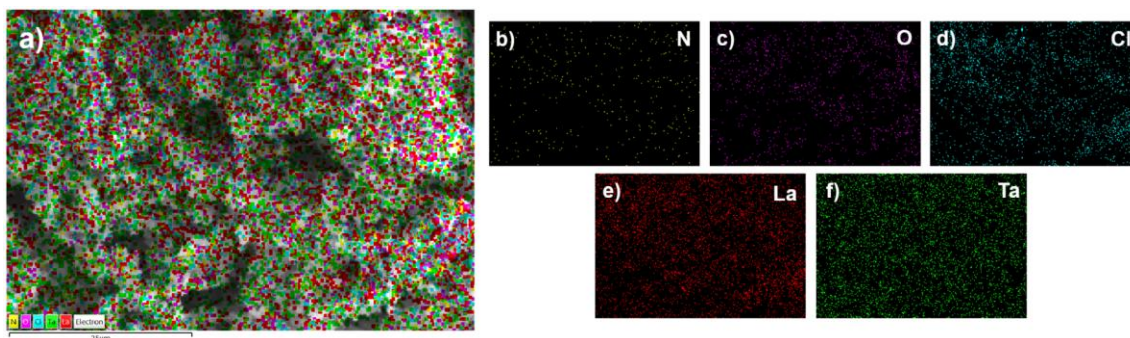
Anexo F. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON3.*

En el Anexo G se presenta el mapeo realizado sobre la muestra LTON4 perteneciente al set 1 (Anexo Ga), así como la dispersión de cada uno de los elementos detectados (Anexos Gb-f). Como se mencionó en el análisis XRD, LTON4 es la muestra que presentó la fase LaTaON_2 con la menor concentración de impurezas, aun así, se detectó Cl (Anexo Gd), concordando con la fase encontrada LaOCl durante el análisis XRD.



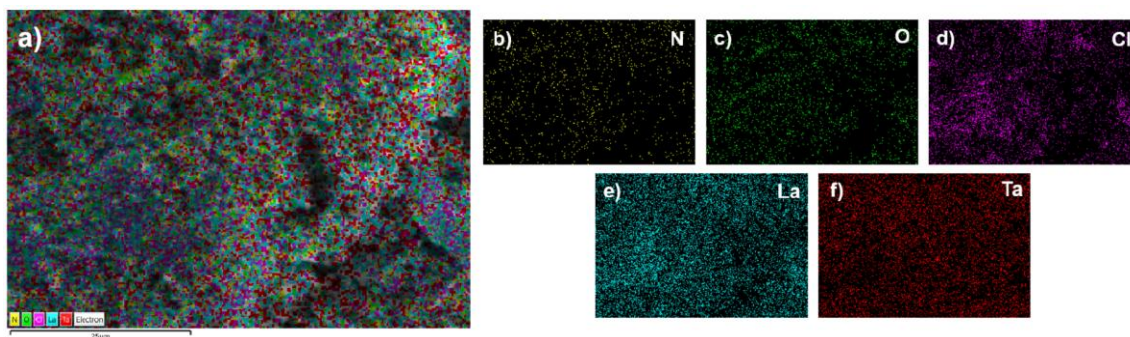
Anexo G. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON4.*

En el Anexo H se presenta el mapeo correspondiente a la muestra LTON5 perteneciente al set 1 (Anexo Ha), así como la dispersión de cada uno de los elementos detectados (Anexo Hb-f). A pesar de que LTON5 presentó LaTaON_2 , también presentó la concentración de impurezas más alta del set, por lo que la presencia de nitrógeno (Anexo Hb) se atribuye en mayor medida a estas últimas.



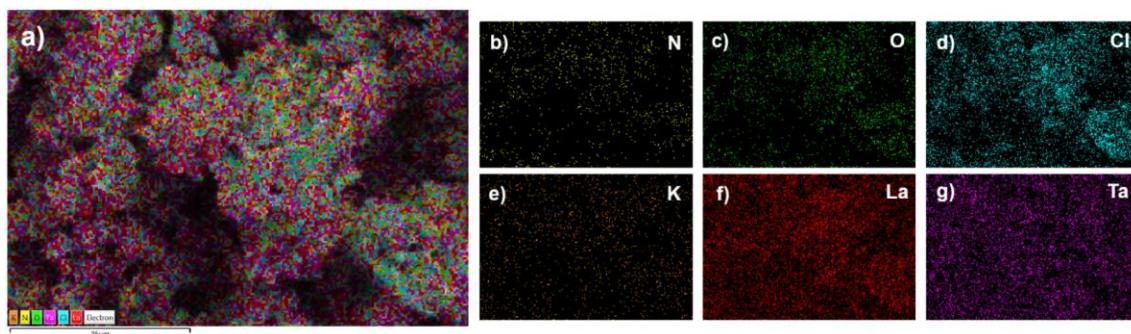
Anexo H. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON5.*

En el Anexo I se presenta el mapeo correspondiente a la muestra LTON4-1.3 perteneciente al set 2 (Anexo Ia), así como la dispersión de cada uno de los elementos detectados (Anexo Ib-f). En este set se modificó la concentración de La utilizado. LTON4-1.3 (con 1.3 exceso de La/Ta), mostró una mayor dispersión de nitrógeno en su estructura (Anexo Ib), concordando con lo mostrado en el análisis XRD, resaltando la eliminación de otras fases nitradas, pudiendo atribuir la totalidad del N detectado a la formación del oxinitruro. Sin embargo, se sigue presentando Cl (Anexo Id), atribuible a la impureza remanente LaOCl.



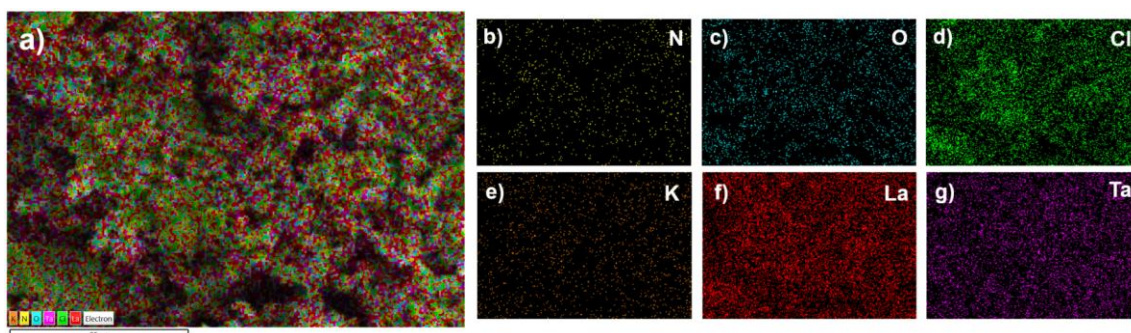
Anexo I. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON4-1.3.*

En el Anexo J se presenta el mapeo correspondiente a la muestra LTON4-1.6 perteneciente al set 2 (Anexo Ja), así como la dispersión de cada uno de los elementos detectados (Anexos Jb-f). En este caso, se puede resaltar la presencia de K (Anexo Je), que había sido eliminada en muestras anteriores.



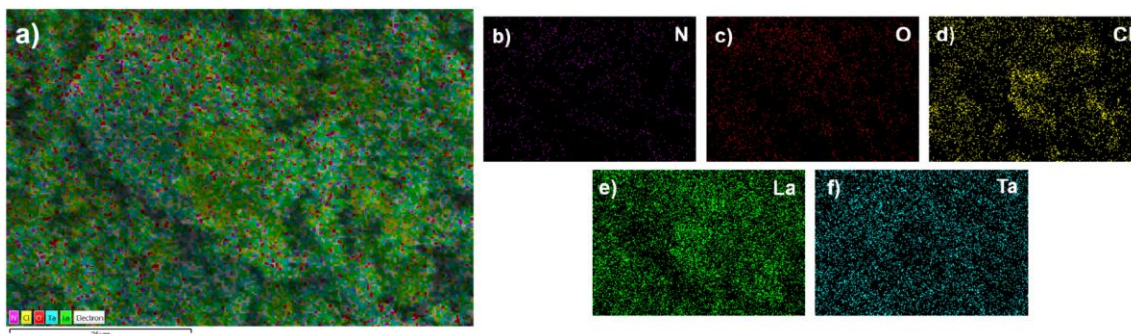
Anexo J. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON4-1.6.*

En el Anexo K se presenta el mapeo correspondiente a la muestra LTON4-1.9 perteneciente al set 2 (Anexo Ka), así como la dispersión de cada uno de los elementos detectados (Anexo Kb-f). De la misma forma que la muestra anterior (LTON4-1.6), se detectó K durante el análisis, así como una alta concentración de Cl, esto concuerda con el aumento en la concentración de impurezas observado en el análisis XRD.



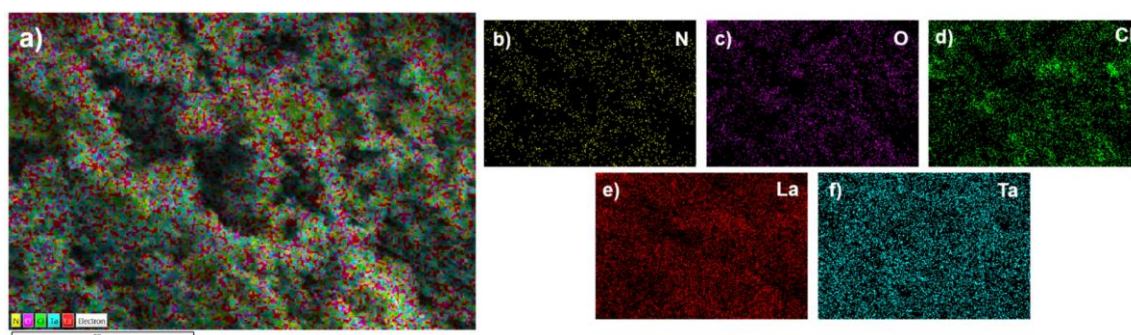
Anexo K. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON4-1.9.*

En el Anexo L se presenta el mapeo de los elementos de la muestra LTON4-1.3.70 perteneciente al set 3 (Anexo La), así como la dispersión de cada elemento detectado (Anexos Lb-f). En este caso, se puede resaltar la alta concentración de nitrógeno (Anexo Lb), especialmente si se considera que la única fase nitrada presente en la muestra es LaTaON_2 . Sin embargo, la presencia de Cl (Anexo Ld) habla, a su vez, de la presencia de la única impureza remanente LaOCl .



Anexo L. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON4-1.3.70.*

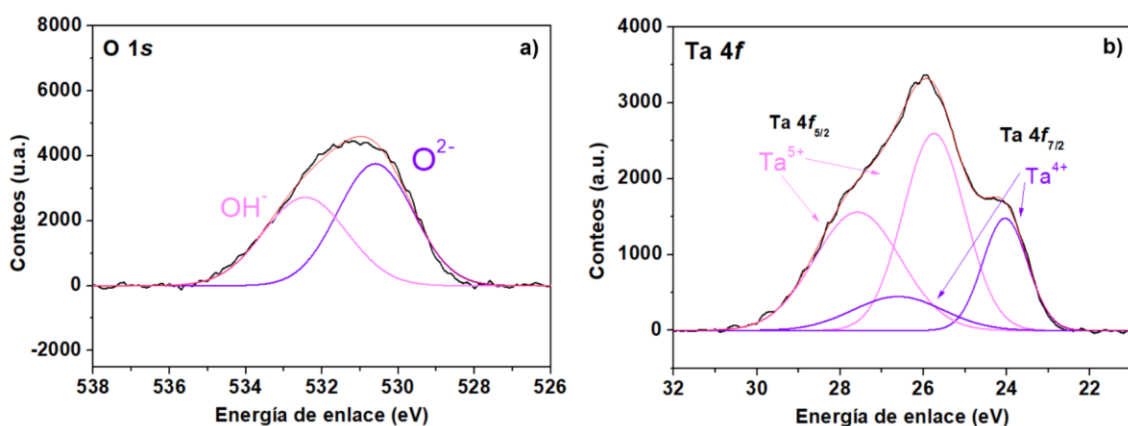
En el Anexo M se muestra el mapeo de elementos correspondiente a la muestra LTON4-1.3.40 perteneciente al set 3 (Anexo Ma), así como la distribución de cada uno de los elementos detectados (Anexo Mb-f). LTON4-1.3.40 fue la muestra con el menor grado de impurezas, lo cual se aprecia en la distribución homogénea del nitrógeno en su superficie (Anexo Mb). A pesar de esto, LaOCl permaneció como impureza, lo que se reflejó en la aparición de Cl (Anexo Md).



Anexo M. *Dispersión de elementos de análisis EDS muestra LTON4-1.3.40.*

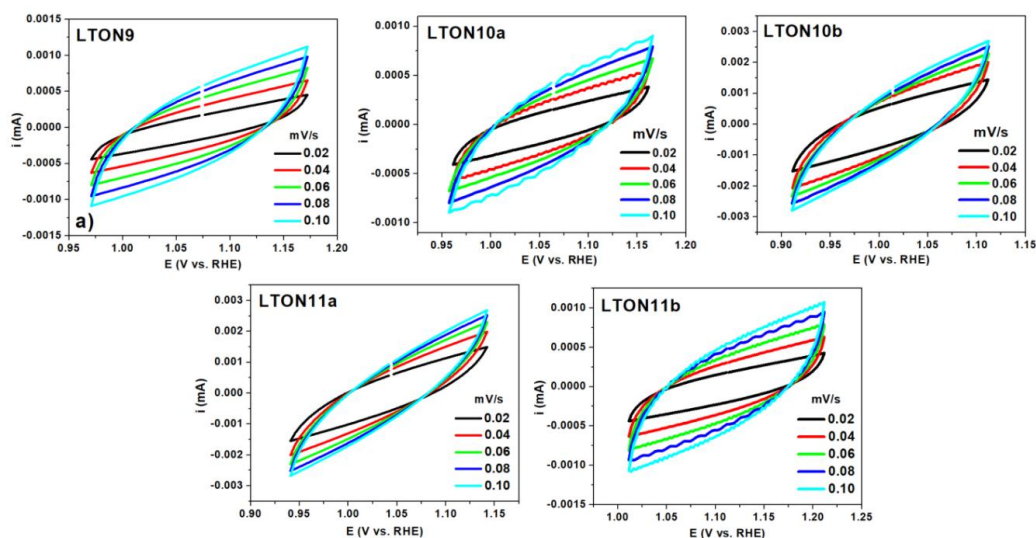
En el Anexo N se muestra la deconvolución de las señales que conforman el espectro de O 1s (Anexo Na) y Ta 4f (Anexo Nb) de la muestra LTON4-1.3.40. En el caso del espectro O 1s, se observa que está compuesto por 2 picos a 530 eV y 532.5 eV, respectivamente. El primer pico es atribuible a especies de O²⁻, mientras que el segundo, a grupos OH⁻. En el caso del espectro Ta 4f, la señal

puede ser dividida en 4 picos, donde 2 de ellos son asignables a especies de Ta^{4+} (24 eV y 25 eV), mientras que los otros dos corresponden a especies de Ta^{5+} .



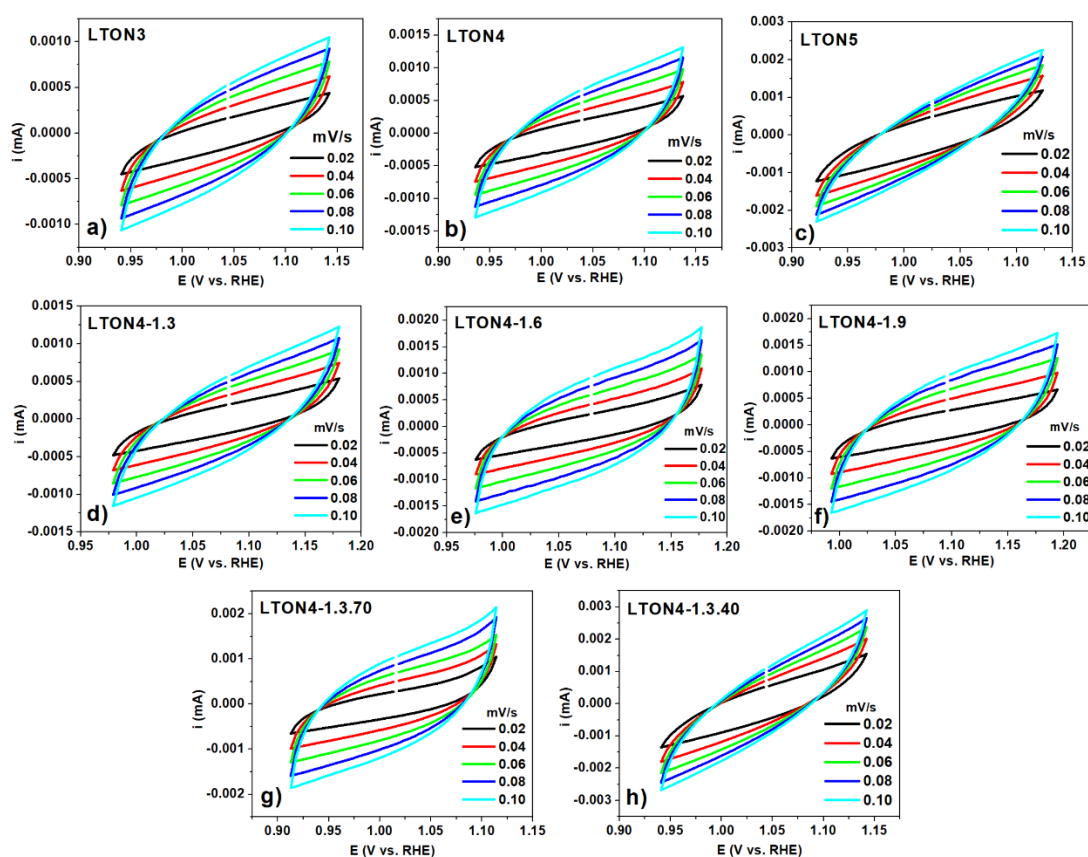
Anexo N. *Decomposición de señales en espectros de a) O 1s y b) Ta 4f para muestra LTON4-1.3.40.*

En el Anexo O se presentan las voltametrías cíclicas realizadas con las muestras de la etapa 1 del proceso de desarrollo. En estas, se puede observar el ensanchamiento de la banda formada durante el ciclo a medida que se aumenta la velocidad de barrido, así como la estabilidad de los materiales a través de los ciclos.



Anexo O. *Voltametrías cíclicas de muestras correspondientes a la etapa 1.*

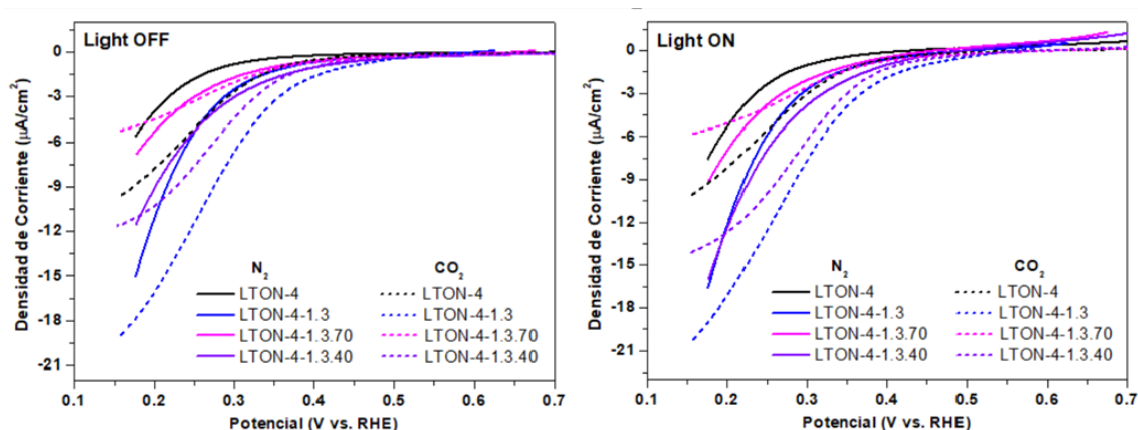
En el Anexo P se presentan las voltametrías cíclicas realizadas con las muestras de la etapa 2 del proceso de desarrollo. Se puede observar, de igual forma, el ensanchamiento de la banda formada a través de los ciclos a medida que aumenta la velocidad de barrido, así como la estabilidad del material. Estas se realizaron con el propósito de estimar la capacitancia de la doble capa y establecer una aproximación de sitios activos presentes en la superficie del material.

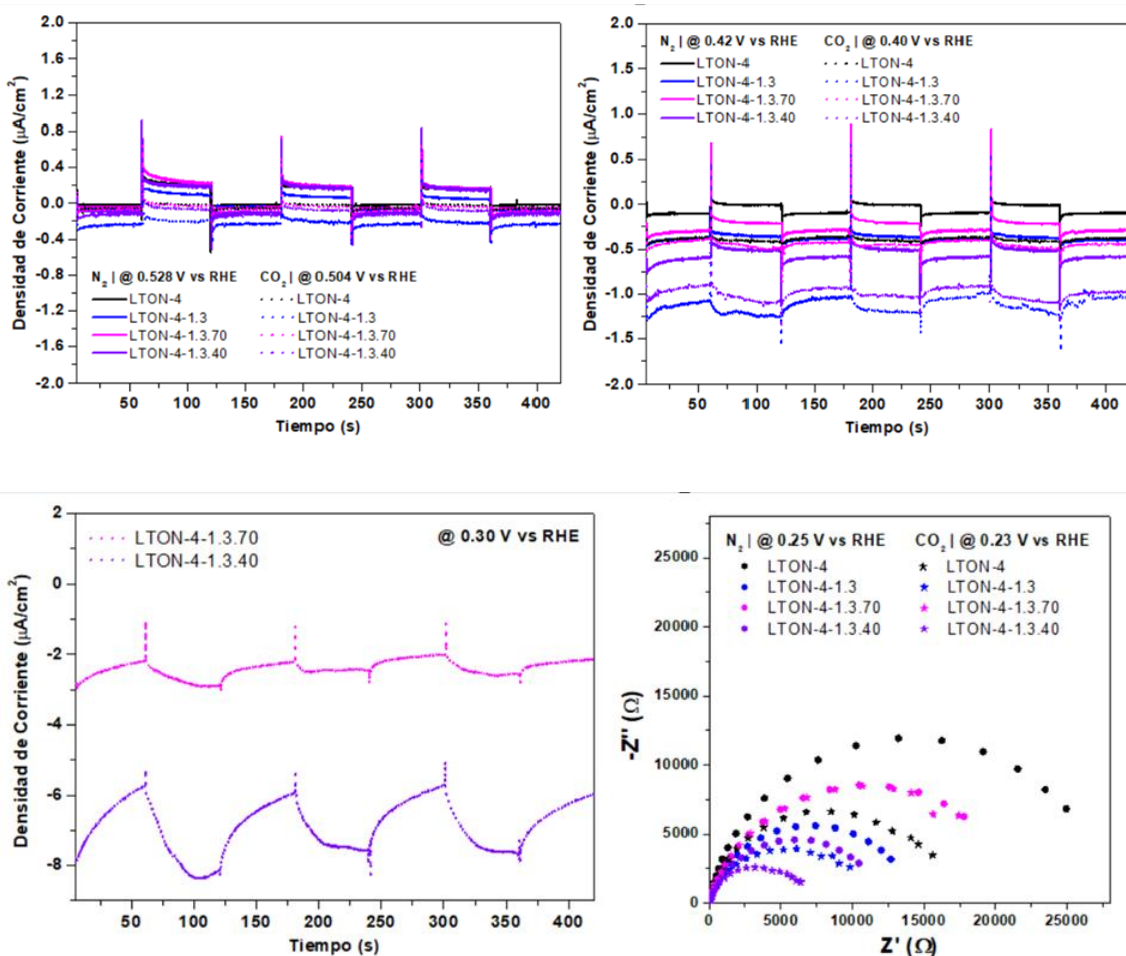


Anexo P. Voltametrías cíclicas de las muestras correspondientes a la etapa 2.

En el Anexo Q se muestra la evaluación realizada a las muestras seleccionadas en un rango menor de potencial. Las pruebas mencionadas se realizaron con el propósito de observar la actividad de los materiales en etapas tempranas de las reacciones de interés (división de la molécula del agua y reducción de CO_2). En

este caso, se puede observar que la muestra LTON4-1.3 es la que presenta mayor actividad tanto en presencia de nitrógeno como de CO₂, alcanzando densidades de corriente de -15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y -20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la generación de hidrógeno y reducción de CO₂, respectivamente sin utilizar iluminación, y -16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y -21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ hidrógeno y reducción de CO₂, respectivamente bajo iluminación visible durante las pruebas LSV. La diferencia entre ambas curvas demuestra la capacidad de LaTaON₂ para reducir el compuesto deseado desde etapas tempranas de la reacción. Se realizaron, además, tres pruebas de cronoamperometría a tres potenciales diferentes. En estas, se puede observar que el material presenta corriente de reducción en rangos de bajo potencial. Esto se destaca ya que, siendo un semiconductor tipo n, sería esperable obtener corriente positiva en la etapa temprana de la reacción evaluada, sin embargo, LaTaON₂ presenta el fenómeno de la inhibición de la generación de hidrógeno para fomentar la reducción de CO₂ aun en potenciales menores. Finalmente, se realizaron pruebas EIS, donde se presenta que la muestra LTON4-1.3.40 es el material con menor resistencia a la transferencia de carga tanto en un electrolito saturado con nitrógeno como CO₂, reduciendo incluso su circunferencia en presencia del segundo compuesto.





Anexo Q. Evaluación de reacciones de generación de hidrógeno y reducción de CO_2 de muestras seleccionadas en rangos de potencial menor.

En el Anexo R se presenta la tabla con los valores utilizados en la gráfica de la Figura 24. Dichos valores fueron determinados tomando la corriente máxima alcanzada por los diferentes materiales durante las pruebas LSV para la evaluación de las reacciones de interés. Estos mismos fueron utilizados en la fórmula mostrada anteriormente para obtener el número de $\mu\text{mol}/\text{s}\cdot\text{cm}^2$ de hidrógeno generado o CO_2 reducido en cada caso. En los presentes cálculos se tomó en cuenta tanto la presencia o ausencia de iluminación visible. Se puede observar que en todos los casos, LTON4-1.3.40 es la muestra que presenta un

mejor rendimiento debido a su alta cristalinidad y ausencia de fases contaminantes.

Anexo R. *Tabla de valores utilizados en gráfica de Figura 24.*

Muestra	OFF ($\mu\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)		ON ($\mu\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	
	H ₂	CO ₂	H ₂	CO ₂
LTON4	0.0020	0.0062	0.0025	0.0076
LTON4-1.3	0.0026	0.0078	0.0035	0.0101
LTON4-1.3.70	0.0037	0.0081	0.0042	0.0096
LTON4-1.3.40	0.0047	0.0098	0.0056	0.0119

En el Anexo S se presentan los valores utilizados en la gráfica de la Figura 25. En este caso, se calculó la cantidad de $\mu\text{mol/s}\cdot\text{cm}^2$ de hidrógeno generado o CO₂ reducido durante las pruebas LSV de evaluación de las reacciones de interés para las heterouniones realizadas. Se puede observar que el BiOI, por sí solo, es el que presenta la menor actividad en todos los casos. Sin embargo, al momento de controlar la cantidad adicionada al 25% de la muestra, se obtiene el mejor rendimiento del set. LTON-B25% muestra, además, un aumento en la producción de hidrógeno y reducción de CO₂ al momento de estar en presencia de la luz visible, lo que evidencia que la adición de un segundo material no afecta de manera negativa la capacidad de LaTaON₂ para activarse en el espectro visible, sino que la realza.

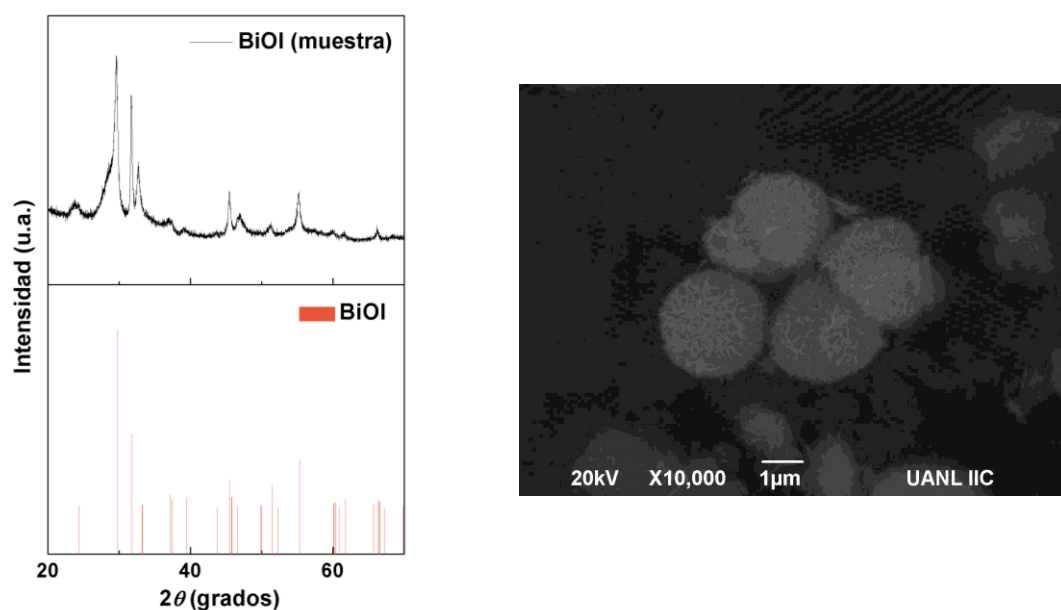
Anexo S. *Tabla de valores utilizados en gráfica de Figura 25.*

Muestra	OFF ($\mu\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)		ON ($\mu\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	
	H ₂	CO ₂	H ₂	CO ₂
LTON	0.0025	0.0035	0.0030	0.0045

LTON-B25%	0.0029	0.0039	0.0034	0.0047
LTON-B50%	0.0022	0.0025	0.0022	0.0028
LTON-B75%	0.0029	0.0033	0.0034	0.0034
BiOI	0.0017	0.0022	0.0017	0.0028

Para confirmar la naturaleza de la muestra de BiOI utilizada, se realizó la correspondiente caracterización fisicoquímica (XRD y SEM), así como pruebas electroquímicas (OCP y CA).

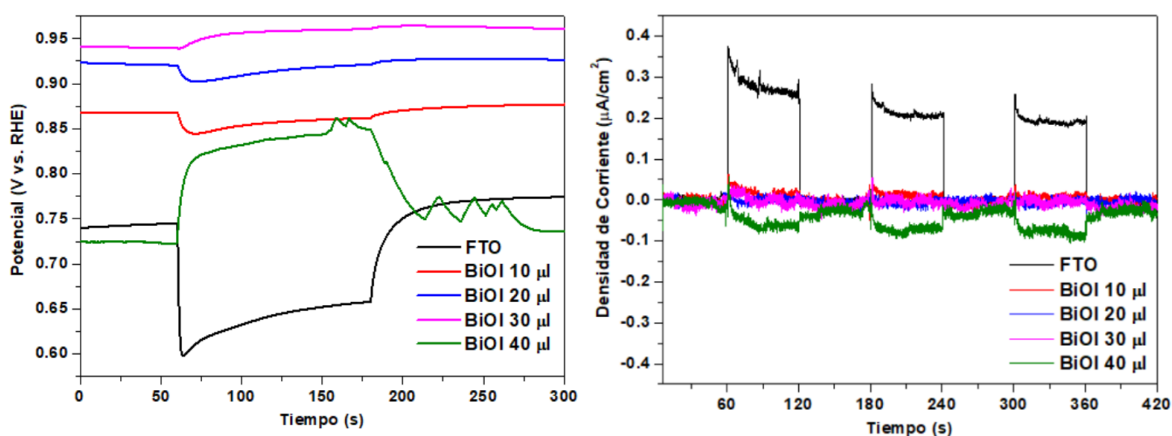
A continuación, se presenta el difractograma de rayos X del BiOI sintetizado (BiOI muestra), así como la imagen SEM de la misma muestra (Anexo T). Se puede observar que los picos presentes en la muestra sintetizada concuerdan con los observados en el patrón de referencia (ICOD01-073-2062), confirmando la presencia de la fase deseada. Por otra parte, el análisis SEM muestra una morfología de tipo esferas con relieve en la superficie, asemejando a una esponja. Esta morfología ya había sido reportada previamente utilizando el mismo método de síntesis [41].



Anexo T. Difractograma de rayos X e imagen SEM de BiOI.

En cuanto a la caracterización fotoelectroquímica, esta se realizó para confirmar el tipo de semiconductor empleado en las heterouniones (Anexo U). Las pruebas consistieron en mediciones de OCP utilizando una mayor cantidad de tinta de BiOI en cada ciclo (10 a 40 μl , respectivamente), así como cronoamperometrías con la misma metodología. Esto se llevó a cabo para demostrar el comportamiento de las cargas en el material al momento de ser irradiado por luz visible.

En el caso de las mediciones de OCP, se puede observar que mediante la concentración de BiOI aumenta, el comportamiento del material cambia. Esto se puede atribuir a la interferencia del FTO (semiconductor tipo n) cuando la cantidad de BiOI es mínima. Durante el ciclo con la concentración más alta de tinta conductora, la curva refleja un aumento de potencial debido a la acumulación de huecos en la superficie del material, comportamiento correspondiente a un semiconductor tipo p [81]. En las pruebas de CA, se muestra un fenómeno similar, donde a mayor concentración de BiOI, menor densidad de carga (corriente de reducción), provocada por los electrones desplazados, demostrando nuevamente que el BiOI utilizado es un semiconductor tipo p [82].



Anexo U. Pruebas OCP y CA de BiOI.