



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA  
DE TABASCO**

*“ESTUDIO EN LA DUDA, ACCIÓN EN LA FE”*



**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS**

**“SÍNTESIS DE UN MATERIAL COMPUESTO DE  
g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> PARA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO POR FOTOCATÁLISIS”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN  
EN MATERIALES**

**PRESENTA:**

**MANUEL ANTONIO ALCUDIA RAMOS**

**DIRECTOR:**

**DR. SRINIVAS GODAVARTHI**  
Cátedras CONACYT-Universidad Juárez Autónoma de  
Tabasco  
División Académica de Ciencias Básicas

**CODIRECTOR**

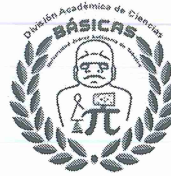
**DRA. VIRGINIA H. COLLINS MARTÍNEZ**  
Departamento de Ingeniería y Química de Materiales  
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.

Cunduacán Tabasco, Octubre del 2019



UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



DIRECCIÓN

24 de septiembre de 2019

Ing. Manuel Antonio Alcudia Ramos  
Pasante de la Maestría en Ciencias  
Con Orientación en Materiales  
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Síntesis de un material compuesto de  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$  para producción de hidrógeno por fotocatalisis"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS DE MAESTRÍA para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente,

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón  
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo  
Dr'GDP/Dr'MAVR/emt

## CARTA AUTORIZACIÓN

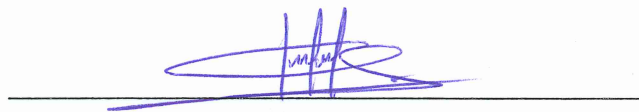
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Síntesis de un material compuesto de  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$  para producción de hidrógeno por fotocátalisis", de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la red abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los 27 días del mes de septiembre del año 2019.

Atentamente



C. Manuel Antonio Alcudia Ramos

## Agradecimientos

En primer, lugar agradezco a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por haberme brindado la oportunidad de estudiar la Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales durante el periodo Agosto 2017-2019. También, agradezco los conocimientos que me brindaron los profesores del área de Materiales con sus materias impartidas, y sus aportaciones personales a este trabajo, que hicieron posible la culminación del mismo.

En especial quiero agradecer a mis directores de Tesis, al Dr. Srinivas Godavarthi por su aportación profesional y por sus valiosos consejos durante todo el desarrollo de este trabajo. A la Dra. Virginia H. Collins Martínez, por el gran apoyo brindado en la realización de los experimentos y por su gran aporte profesional.

Al grupo de trabajo formado por: Dr. José Gilberto Torres Torres, Dra. Claudia Guadalupe Espinoza Gonzáles y al Dr. Filiberto Ortiz Chi, por sus valiosas aportaciones en el desarrollo del proyecto.

Al Ing. Miguel Jesús Meléndez Zaragoza, encargado del laboratorio de fotocatalisis en el departamento de Ingeniería y Química de Materiales del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), CHIHUAHUA, por su valioso apoyo en este trabajo.

A la M.C. Nayi Castillo Gallegos, encargada del laboratorio de materiales del CICTAT, por las facilidades brindadas durante los experimentos.

Al Dr. David Salvador García Zaleta, por las facilidades prestadas en el uso del equipo DRX ubicado en la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez (DAMJM-UJAT).

A mis grandes compañeros y amigos de generación: Valentín Flores Velázquez, Manuel Octavio Fuentez Torres, David Salazar Marín y Lenin Badal Torres, por su valiosa amistad brindada.

A CONACYT- SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, Fideicomiso 2138.

## Créditos

El siguiente trabajo fue realizado con el auspicio de la beca nacional CONACYT- SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, Fideicomiso 2138, con una duración de 2 años; con el apoyo del proyecto CONACYT – CB13264 y el proyecto Cátedras CONACYT – “Estudio de Nanomateriales para aplicaciones energéticas”.

Los trabajos de investigación fueron realizados en las instalaciones y laboratorios del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco de la División Académica de Ciencias Básicas de la UJAT y de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez. Así, como en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Departamento de Ingeniería y Química de Materiales y Laboratorio nacional de Nanotecnología, ubicados en la ciudad de Chihuahua.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

*Dedicado a mis Padres y Esposa*

# Índice

Índice de figuras .....	1
Resumen:.....	3
Introducción.....	4
1.1. Situación energética mundial .....	5
1.2. El hidrógeno como una alternativa energética .....	7
1.3. Métodos de obtención de Hidrógeno .....	7
1.4. Fotocatálisis heterogénea .....	9
1.4.1. Generalidades de la fotocatalisis heterogénea .....	9
1.4.2. El hidrógeno y la fotocatalisis heterogénea .....	9
1.5. Semiconductores.....	11
1.5.1. Nitruro de carbono grafitico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) .....	13
1.5.2. Heterounión del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	15
1.5.3. Agente de sacrificio .....	18
Objetivos y justificación.....	20
2.1 Planteamiento del problema.....	21
2.2. Justificación .....	21
2.3. Objetivo general .....	22
2.4. Objetivos específicos .....	22
2.5. Hipótesis.....	22
Experimental .....	23
3.1. Diagrama general .....	24
3.2. Síntesis de los fotocatalizadores .....	25
3.2.1. Síntesis del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	25
3.2.2. Síntesis del TiO <sub>2</sub> .....	26
3.2.3. Síntesis del compuesto g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	26
3.2.4. Fotodeposición de Pt en los compuestos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	27
3.3. Evaluación fotocatalítica hacia la producción de Hidrógeno.....	31
3.4. Técnicas de caracterización.....	32
3.4.1. Difracción de rayos X (DRX) .....	32
3.4.2. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis .....	32
3.4.3. Fisisorción de Nitrógeno (BET).....	33

3.4.4.	Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM).....	34
3.4.5.	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	35
<b>Resultados y discusión .....</b>		<b>36</b>
4.1.	Fotocatalizadores puros g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y TiO <sub>2</sub> .....	37
4.1.1.	Caracterización estructural por DRX .....	37
4.1.2.	Caracterización óptica por UV-vis DRS .....	39
4.1.3.	Caracterización de las propiedades superficiales por BET .....	42
4.2.	Compuesto con heterounión entre el g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y TiO <sub>2</sub> .....	42
4.2.1.	Caracterización estructural por DRX .....	42
4.2.2.	Caracterización óptica por UV-vis DRS .....	44
4.2.3.	Caracterización de las propiedades superficiales por BET .....	46
4.3.	Fotocatalizadores g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> con 3% de Pt. ....	49
4.3.1.	Caracterización estructural por DRX .....	49
4.3.2.	Caracterización óptica por UV-vis DRS .....	51
4.3.3.	Caracterización de las propiedades superficiales por BET .....	51
4.4.	Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM) .....	54
4.5.	Análisis de los espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS).....	55
4.6.	Evaluación fotocatalítica hacia la producción de Hidrógeno.....	62
4.6.1.	Evolución del H <sub>2</sub> utilizando UCN, OT-A puros y los compuestos CN-OT.....	62
4.6.2.	Evolución del H <sub>2</sub> utilizando UCN, OT-A y compuestos CN-OT con 3% Pt. ....	63
4.7.	Alineación de las bandas.....	67
<b>Conclusiones .....</b>		<b>71</b>
<b>Referencias bibliográficas.....</b>		<b>73</b>



## Índice de figuras

Figura 1.1. Reporte de avances de energías limpias 2018. Fuente: SENER .....	6
Figura 1.2. Representación esquemática de la división fotocatalítica del agua sobre una partícula de $\text{TiO}_2$ irradiada con luz UV-vis [1]. .....	11
Figura 1.3. Ilustración esquemática de diferentes estructuras de banda para materiales semiconductores. VB-XPS: banda de valencia a partir de análisis XPS; MS: análisis electroquímico por graficas de Mott – Schottky [11]. Imagen traducida. ....	12
Figura 1.4. Estructuras (a) triazina y (b) tris-s-triazina (heptazina) del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . ....	14
Figura 1.5. Diagrama esquemático de la banda de energía de tres tipos de heterouniones de un compuesto con dos semiconductores diferentes. A y D, denotan electrón aceptor y donador respectivamente [34]. Imagen traducida. ....	16
Figura 1.6. Ilustración esquemática de la Unión Schottky del metal/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . ....	18
Figura 3.1. Diagrama general de la parte experimental del proyecto. ....	24
Figura 3.2. Estructura del Nitruro de Carbono grafítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) [44]. ....	25
Figura 3.3. Esquema general para la síntesis de los materiales puros $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , $\text{TiO}_2$ y el compuesto $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ . ....	29
Figura 3.4. Espectro de lámpara de Hg utilizada para la evolución fotocatalítica del hidrógeno (250W/640 E40 CL). Estudio realizado en el Laboratorio de Ingeniería y Química de Materiales, CIMAV, Chihuahua. ....	30
Figura 3.5. Esquema general para la fotodeposición de Pt. ....	30
Figura 3.6. Configuración experimental para la evaluación fotocatalítica del hidrógeno. ....	31
Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de las muestras <b>a)</b> $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y <b>b)</b> $\text{TiO}_2$ , preparadas por policondensación de 400 – 550 °C y por método hidrotermal a 180 °C respectivamente. ..	38
Figura 4.2. <b>a)</b> Espectros UV-vis correspondientes a los fotocatalizadores UCN, OT-A y su, <b>b)</b> Función transformada de Kubelka-Munk. ....	40
Figura 4.3. <b>a)</b> Isotermas de adsorción – desorción de las muestras UCN y OT-A y su <b>b)</b> Distribución de tamaño de poros. ....	41
Figura 4.4. Patrones DRX del UCN, OT-A y del compuesto CN-OT variando la proporción de ambos materiales puros. ....	43

Figura 4.5. <b>a)</b> Espectros UV-vis correspondientes a los fotocatalizadores entre el UCN y OT-A con diferente proporción de ambos materiales, y su <b>b)</b> Función transformada de Kubelka-Munk.....	45
Figura 4.6. Isotermas de adsorción – desorción correspondientes a los fotocatalizadores entre el UCN y OT-A con diferente proporción de ambos materiales. ....	47
Figura 4.7. Distribución de tamaño de poros de a los fotocatalizadores entre el UCN y OT-A con diferente proporción de ambos materiales. ....	48
Figura 4.8. Patrones DRX de UCN Pt 3%, OT-A Pt 3% y CN-OT Pt 3%.....	49
Figura 4.9. <b>a)</b> Espectros de absorbancia correspondientes a los fotocatalizadores CN-Pt 3%, OT-A-Pt 3% y CN-OT Pt 3%, con su <b>b)</b> Función transformada de Kubelka-Munk. ....	50
Figura 4.10. Isotermas de adsorción – desorción correspondientes a los fotocatalizadores <b>a)</b> CN-Pt 3%, OT-A-Pt 3% y <b>b)</b> CN-OT Pt 3%.....	52
Figura 4.11. Distribución de tamaño de poros de los fotocatalizadores CN-Pt 3%, OT-A-Pt 3% y CN-OT Pt 3%. ....	53
Figura 4.12. TEM a), b) y HRTEM c), d) imágenes para el compuesto CN-OT (3:4) .....	56
Figura 4.13. Espectro XPS de los materiales puros UCN y OT-A.....	58
Figura 4.14. Espectro XPS de los compuestos CN-OT (3:4) y CN-OT (3:4) Pt 3%. ....	59
Figura 4.15. Comparación de alta resolución XPS para los espectros C1s y N1s. ....	60
Figura 4.16. Comparación de alta resolución XPS para los espectros O1s y Ti2p. ....	61
Figura 4.17. Evolución fotocatalítica del Hidrógeno a 8 horas de reacción.....	63
Figura 4.18. Evaluación fotocatalítica hacia la evolución del hidrógeno, utilizando 3 % de Pt como Co-catalizador.....	65
Figura 4.19. Evolución del hidrógeno durante 8 horas de reacción del compuesto CN-OT (1:4) Pt 3%.....	66
Figura 4.20. Valencia desde XPS para los materiales puros <b>a)</b> UCN y <b>b)</b> OT-A.....	68
Figura 4.21. Valencia desde XPS para el compuesto CN-OT (3:4).....	69
Figura 4.22. Alineación de las bandas para el compuesto CN-OT (3:4).....	70

## Resumen:

Durante las últimas décadas, se han llevado a cabo investigaciones sobre materiales fotocatalíticos que pueden utilizarse para la degradación de contaminantes, así como para la generación de energías alternas y renovables que tienen un alto impacto positivo en el medio ambiente y en las necesidades de la población. En este trabajo se sintetizó sistemáticamente un material compuesto formando una heterounión entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>. Primero, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se sintetizó por policondensación a 550 ° C utilizando urea como precursor. Posteriormente, utilizando TiOSO<sub>4</sub> como un precursor de TiO<sub>2</sub>, cierta cantidad se dispersó en agua y luego se mezcló con una cierta cantidad de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y se trató con ultrasonidos durante 20 min, luego se colocó en un autoclave de 100 ml con teflón y se llevó a la heterounión de los materiales por síntesis hidrotérmica a 180 °C durante 4 h. El compuesto finalmente obtenido se lavó tres veces con agua destilada y se secó a 80 °C en un horno durante 12 h. Las propiedades fisicoquímicas del compuesto se evaluaron mediante Fisisorción de nitrógeno (BET), XRD, UV-vis, XPS, HRTEM y se correlacionaron con su actividad fotocatalítica. El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> se evaluó en la producción de hidrógeno y se llevó a cabo utilizando reacciones de división de agua con Trietanolamina como agente de sacrificio. Después de 8 h de reacción, una de las muestras compuestas ayudó a producir 8,333 μmol en la región de luz visible. Este trabajo explicará la correlación entre las propiedades fisicoquímicas del material compuesto y su producción fotocatalítica de hidrógeno.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Introducción

## 1.1. Situación energética mundial

La creciente preocupación por el calentamiento global debido a la emisión de contaminantes y el agotamiento de los recursos energéticos por la demanda mundial, hasta ahora derivado principalmente por la explotación de combustibles fósiles, requiere urgentemente del desarrollo de fuentes de energías alternas respetuosas con el medio ambiente y totalmente renovables. Durante las últimas décadas se han llevado a cabo investigaciones en torno a materiales que puedan ser utilizados para la degradación de contaminantes y para la producción energías renovables. Estas energías son la modificación que se necesita en contra del cambio climático ya que no emiten gases de efecto invernadero, lo que las revela como la solución limpia y más viable frente a la degradación medioambiental, además son inagotables, reducen la dependencia energética y están creciendo de manera competitiva.

Dentro de los diferentes tipos de energías renovables que existen, podemos mencionar la eólica, solar, hidráulica, biomasa, biogás, bioetanol y biodiesel. Un elemento que está llamando mucho la atención de gobiernos e investigadores es el hidrógeno y debido a que no se encuentra aislado en el planeta, no se puede considerar como una fuente de energía, sino como un transportador de la misma, por eso se habla de él como un vector energético, igual que lo es la electricidad. En la actualidad, el hidrógeno se obtiene mayoritariamente a partir de fuentes no renovables, principalmente del gas natural, mediante el proceso de reformado con vapor. Sin embargo, desde hace algunas décadas está cobrando protagonismo la obtención de este gas partiendo de materias primas y fuentes energéticas de origen renovables. Tal es el caso del agua, ya que a partir de esta se puede desarrollar un proceso llamado “Water Splitting” que consiste en el rompimiento de la molécula del agua utilizando luz solar y un catalizador con propiedades únicas para favorecer esta reacción y así obtener hidrógeno como combustible, ya que tiene un gran potencial para suministrar energía renovable y reducir así los problemas ambientales que se tienen en la actualidad.

Particularmente en México, la Secretaría de Energía emitió un informe el año pasado (2018), donde reporta los avances que se tienen en generación de energías limpias. En la Figura 1.1 se puede observar que el total de la energía generada, el 75.88 % parte de combustibles fósiles, el 17.29 % de energías renovables y el 6.83 % de otras energías limpias. Dentro de

estas energías renovables se puede encontrar: hidroeléctrica, eólica, biogás, geotérmica, fotovoltaica y a partir del bagazo de la caña. Entre las principales ventajas que representa el empleo de recursos renovables como fuentes de energía se encuentran:

- Reservas ilimitadas: pueden ser usados infinitamente sin agotarlos.
- No generan gases de efecto invernadero ni otro tipo de contaminantes.
- Se encuentran dispersados geográficamente, lo que lleva a un mejor reparto en el suministro de energía, asegurando la estabilidad de los precios.

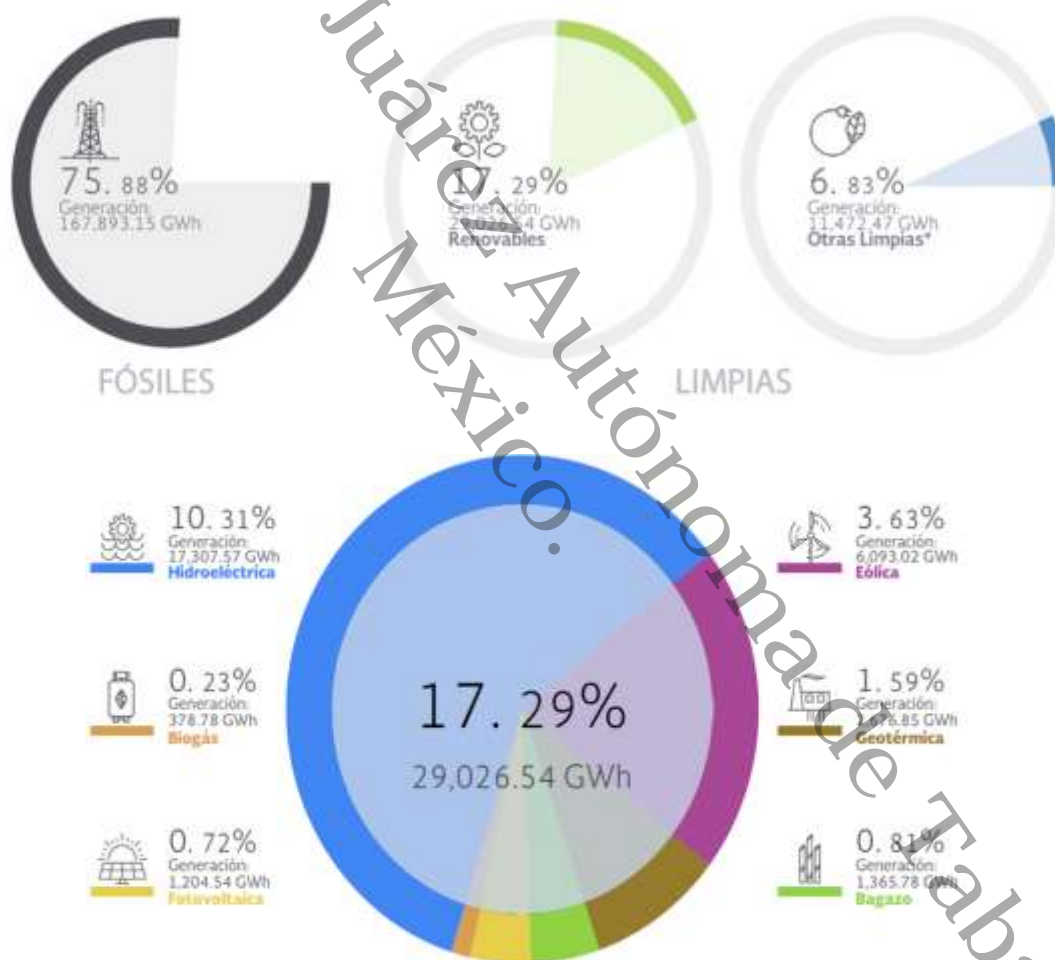


Figura 1.1. Reporte de avances de energías limpias 2018. Fuente: SENER

## 1.2. El hidrógeno como una alternativa energética

El creciente interés por el cual se están desarrollando nuevas tecnologías para la producción de hidrógeno y utilizarlo como vector energético, se debe, a que la energía química almacenada en la formación del enlace H – H es liberada cuando reacciona con el oxígeno produciendo solo agua como producto en una reacción espontánea y exotérmica de  $\Delta G_r = -237$  kJ por mol de  $H_2$ , presentando el más alto contenido de energía por unidad de masa que cualquier otro combustible. Además, el hidrógeno se considera un combustible limpio, ya que tiene cero emisiones de carbono y no produce ningún efecto de gases invernadero o dañinos [1]. En resumen, se puede considerar al hidrógeno como un combustible sobresaliente porque ofrece una densidad energética muy alta sin que se emitan gases contaminantes ni de efecto invernadero (solo se produce agua), razón por la cual lo convierte en una alternativa energética muy prometedora.

Debido a que la cantidad de energía solar que incide en la superficie de la tierra se estima alrededor de  $3 \times 10^{24}$  J por año, aproximadamente  $10^4$  veces más que el consumo anual de energía de todo el mundo, se puede utilizar luz solar para producir hidrógeno por fotocatalisis, ya que este proceso está ganando mucha importancia en la actualidad por tener un camino respetuoso con el medio ambiente en la producción del mismo.

## 1.3. Métodos de obtención de Hidrógeno

En la actualidad, existen diferentes rutas y fuentes para obtener hidrógeno, como son: el reformado con vapor de agua, electrólisis, biofotólisis y la fotocatalisis heterogénea por mencionar las más importantes.

- **Reformado con vapor.** Se lleva a cabo mediante la reacción de hidrocarburos ligeros (metano principalmente) con vapor de agua para producir hidrógeno y monóxido de carbono. Se requiere de un pretratamiento de purificación y calentamiento ( $500-900$  °C) de la corriente de alimentación antes de entrar al reactor tubular que se encuentra empacado con un catalizador de níquel. En esta etapa del proceso, el gas de síntesis

es producido y después enfriado para entrar a un reactor en donde la fracción de monóxido de carbono se convierte en dióxido de carbono e hidrógeno utilizando vapor, la corriente de salida es llevada a una unidad de purificación [2]. Este proceso de obtención de hidrogeno no es considerado como energía renovable.

- **Electrolisis del agua.** Esta involucra el rompimiento de la molécula del agua en hidrógeno y oxígeno debido al paso de la electricidad por dos electrodos resultando en reacciones químicas para los electrodos y la separación del material. Este proceso se puede considerar una alternativa energética renovable o no renovable, según la procedencia de la fuente de energía eléctrica utilizada [3].
- **Biofotólisis.** Proceso mediante el cual, algas y cianobacterias pueden usar la reacción de separación de agua para producir hidrógeno molecular. La biofotólisis puede ser directa cuando los electrones generados del agua en la fotosíntesis son transferidos a la enzima productora de hidrógeno. En el caso de la biofotólisis indirecta del agua, el proceso se realiza en dos etapas: la primera es la fotosíntesis de carbohidratos y la segunda la fermentación oscura de carbohidratos endógenos [4].
- **Fotocatálisis.** Es el proceso donde la energía fotónica es convertida en energía química mediante la irradiación de luz a un material semiconductor, obteniendo durante el proceso, pares de electrones y huecos fotogenerados que son utilizados en la división del agua para producir hidrógeno [5]

Para que el hidrógeno sea considerado como una alternativa de energía limpia, no es recomendable utilizar tecnologías a base de hidrocarburos como lo es el reformado con vapor, como hemos mencionado anteriormente generan gases de efecto invernadero. Por lo tanto, hay que limitarse a las fuentes renovables; aunque también presentan grandes inconvenientes como la dependencia de condiciones climatológicas, altos costos o grandes tiempos de reacción. [6, 7].

La fotocatalisis heterogénea es una de las tecnologías que en la actualidad está siendo estudiada por investigadores como alternativa para la producción de hidrógeno, esta no requiere consumo eléctrico debido a que puede utilizar materiales fotoactivos en la luz solar y las reacciones del proceso ocurren a temperatura ambiente y sin sobrepresión [6].



## **1.4. Fotocatálisis heterogénea**

### **1.4.1. Generalidades de la fotocatálisis heterogénea**

La fotocatálisis, de acuerdo con la definición IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés), es el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia (fotocatalizador) que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos, es decir, es un proceso en el cual un material semiconductor al ser irradiado con energía igual o mayor a la de su banda prohibida o “Energy gap” ( $E_g$ ) genera un par electrón-hueco  $e^- - h^+$  [8].

El mecanismo de la generación del par electrón-hueco inicia cuando los fotones irradiados proporcionan la energía necesaria para que los electrones ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) en el semiconductor presenten un salto entre niveles energéticos hacia la banda de conducción (BC) creando un hueco ( $h^+$ ) donde originalmente se encontraba el electrón. Los huecos fotogenerados en la banda de valencia pueden difundirse hacia la superficie del semiconductor para reaccionar con moléculas adsorbidas de reactivo y así formar radicales capaces de oxidar moléculas orgánicas (fotooxidación), por otra parte los electrones en la banda de conducción pueden participar en reacciones de reducción (fotoreducción) [9].

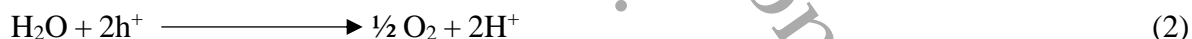
Las etapas típicas de la fotocatálisis heterogénea se pueden resumir en cinco pasos, (1) absorción de luz, (2) excitación de los electrones ( $e^- / h^+$ ), (3) separación y transferencia de los portadores de carga, (4) recombinación de ( $e^- / h^+$ ) fotogenerados, (5) reacciones de reducción y oxidación en la superficie del semiconductor.

### **1.4.2. El hidrógeno y la fotocatálisis heterogénea**

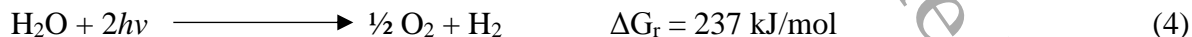
Hasta el día de hoy la producción fotocatalítica del hidrógeno se puede obtener principalmente mediante dos procesos, es decir, mediante la división directa del agua en  $H_2$  y  $O_2$ , o mediante el fotoreformado de compuestos orgánicos. Aunque en las últimas décadas se realizaron cientos de patentes en este campo, la mayor parte de ellas se centra en métodos sintéticos de nuevos materiales semiconductores fotoactivos y solo algunos de ellos tratan

con nuevas tecnologías y dispositivos fotocatalíticos. Sin embargo, unos de los principales problemas sigue siendo la baja eficiencia fotocatalítica en la producción del hidrógeno, en parte a la limitación en la excitación de la brecha de banda, lo que lleva a tasas de producción de hidrógeno bajas, limitando la aplicación de esta tecnología a gran escala [10].

Las reacciones fotocatalíticas generalmente se inician por la absorción de fotones sobre un material semiconductor con una energía igual o mayor a la banda prohibida del semiconductor. De esta manera se promueve un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), llevándose a cabo la formación de los pares ( $e^- / h^+$ ) fotogenerados. Estos portadores de carga producidos pueden recombinarse con la pérdida de energía como calor o emisión de fotones, o iniciar reacciones de transferencia de electrones en la superficie del material semiconductor. Al llevarse a cabo las reacciones en la superficie del material, las especies aceptoras de electrones son reducidas, teniendo un potencial de reducción más bajo en energía que el nivel de la BC, y las especies donadoras de electrones se oxidan, teniendo un potencial más alto en energía que la BV, respectivamente, ambos absorbidos en la superficie del semiconductor. Para el caso de la división del agua, la especie aceptora de electrones sería el ion  $H^+$ , mientras que el agua, o los aniones hidroxilo, serían las especies donantes de electrones de acuerdo con las siguientes reacciones:



Por lo tanto la reacción de división fotocatalítica del agua global es:



Debido a que la reacción (4) está acompañada por un cambio positivo en la energía libre de Gibbs (reacción ascendente), se puede considerar como una especie de fotosíntesis artificial, en la cual la energía del fotón se convierte y almacena en energía química, es decir, como hidrógeno [1].

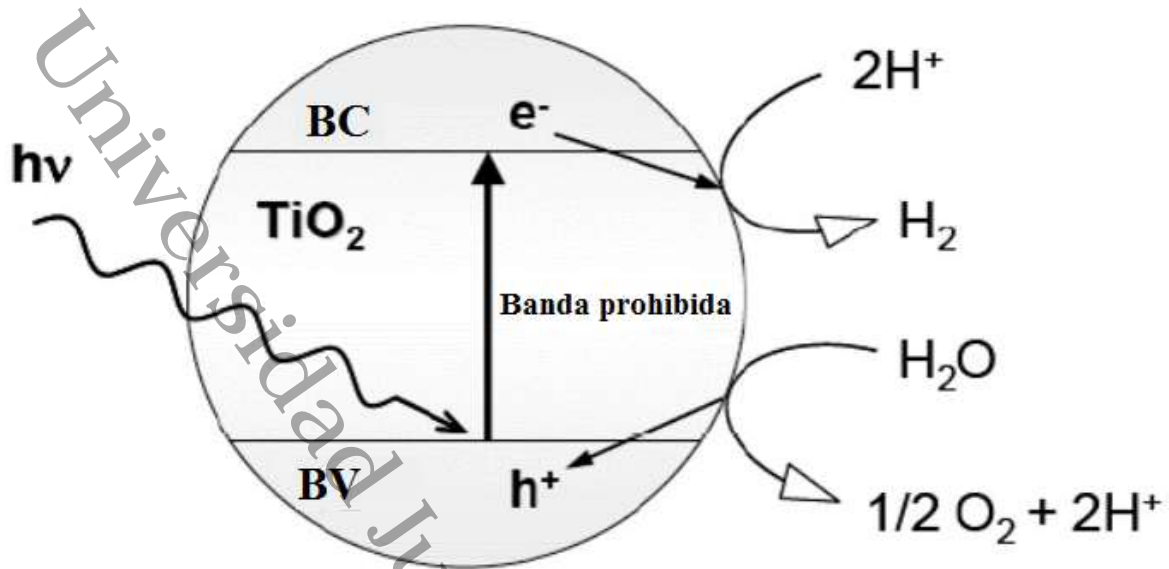


Figura 1.2. Representación esquemática de la división fotocatalítica del agua sobre una partícula de  $\text{TiO}_2$  irradiada con luz UV-vis [1].

### 1.5. Semiconductores

Para que un material sea considerado semiconductor, tanto la banda valencia como la banda de conducción deben de estar separadas por una zona, donde no es posible que permanezca un electrón debido a la ausencia de estados de energía. A esta zona se le denomina banda prohibida o band gap ( $E_g$ ). Este intervalo de banda en el material semiconductor es lo que puede convertirlo en un posible fotocatalizador. La banda de valencia en un semiconductor es la que se encuentra completamente llena y la más alta en energía. La banda de conducción es donde los electrones están más débilmente unidos. El tamaño de la banda prohibida del material determinará la sensibilidad del semiconductor a la irradiación de luz con cierta longitud de onda (ecuación 1.1). Además, define las características electrónicas del material.

$$E_g = 1240/\lambda \text{ (nm)} \quad (1.1)$$

Las posiciones de las bandas de valencia y de conducción dan a los semiconductores diferentes propiedades que pueden favorecer las reacciones de la división del agua por fotocatalisis.

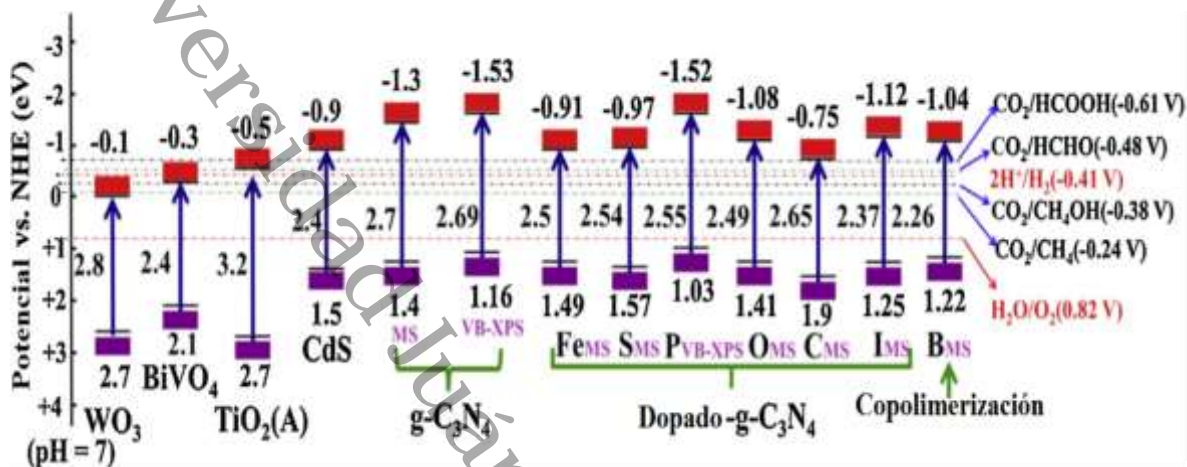


Figura 1.3. Ilustración esquemática de diferentes estructuras de banda para materiales semiconductores. VB-XPS: banda de valencia a partir de análisis XPS; MS: análisis electroquímico por graficas de Mott – Schottky [11]. Imagen traducida.

Como podemos ver en la Figura 1.3, los potenciales redox para la reacción de la división del agua con un pH = 7, a 25 °C y 1 atm de presión, son: -0.41 y +0.82 V para la reducción de H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub> y para la oxidación del agua a O<sub>2</sub>, respectivamente. Entonces, la brecha de banda mínima requerida para romper la molécula del agua debe ser de 1.23 eV [1]. Además debido a las pérdidas de energía, se requieren sobrepotenciales cinéticos para impulsar la evolución del hidrógeno y del oxígeno. Por lo tanto el E<sub>g</sub> de un material semiconductor debe estar en el rango de 1.5 a 2.15 eV [12].

En general, los semiconductores utilizados en la producción fotocatalítica del hidrógeno deben cumplir los siguientes requerimientos:

- El ancho de banda de energía prohibida mínimo requerido para la descomposición del agua deber ser de 1.23 eV. Aunque, si se consideran los requerimientos cinéticos en el proceso fotocatalítico, semiconductores que exhiban valores mayores a 2 y menores que 3 eV son más eficientes [13].

- El borde de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial necesario para reducir los protones del agua a hidrógeno. A su vez la banda de valencia debe ser lo suficientemente positiva para oxidar el agua.
- La cristalinidad del semiconductor juega un papel importante en este tipo de reacciones. Lo ideal es utilizar materiales con alta cristalinidad, ya que los defectos en la red cristalina actúan como centros de recombinación de los pares ( $e^- / h^+$ ).
- Deben de ser químicamente estables y resistentes a la fotocorrosión anódica y catódica para evitar que sufran cambios durante la irradiación. Además de ser insoluble en agua.
- Disponibilidad a bajo costo.

### 1.5.1. Nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Muy recientemente, el diseño de fotocatalizadores sensibles a la luz visible es muy perseguido por los investigadores para la utilización efectiva del espectro solar, que comprende una gran fracción de luz visible, alrededor del 43% [14]. La gran brecha de banda de energía de los semiconductores, como el tradicional TiO<sub>2</sub>, sigue siendo una problemática a resolver para satisfacer los requisitos de las aplicaciones en luz visible [15]. Por lo tanto, en la búsqueda de un fotocatalizador semiconductor robusto y activo en la luz visible, que ha llamado mucho la atención, es el nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Este material ha provocado entusiasmo en las comunidades de investigación como el fotocatalizador de próxima generación, debido a su fácil método de síntesis, estructura de banda electrónica atractiva, alta estabilidad fisicoquímica y naturaleza “abundante en la tierra” [16]. Es importante mencionar que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se fabrica fácilmente mediante polimerización térmica de abundantes precursores ricos en nitrógeno como la melamina [17], dicianidamida [18], cianamida [19], urea [20], tiourea [21] y tiocianato de amonio [22].

Generalmente hay siete fases del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\alpha$ - g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ - g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, cubica, pseudocúbica, g-h-triazina, g-o-triazina y g-h-heptazina, con Eg alrededor de 5.49, 4.85, 4.30, 4.13, 2.97, 0.93 y 2.88 eV respectivamente [23]. Se encontró que las unidades básicas tectónicas para

establecer alótropos de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  son los anillos de triazina ( $\text{C}_3\text{N}_3$ ) y tris-s-triazina / heptazina ( $\text{C}_6\text{N}_7$ ) ver Figura 1.4 [24]. El tamaño de los poros del nitruro y los diferentes entornos electrónicos del átomo de N, contribuyen a diversas estabilidades energéticas. Entre todas las fases la h-heptazina fue la más favorecida energéticamente y la más estable en condiciones ambientales [25].

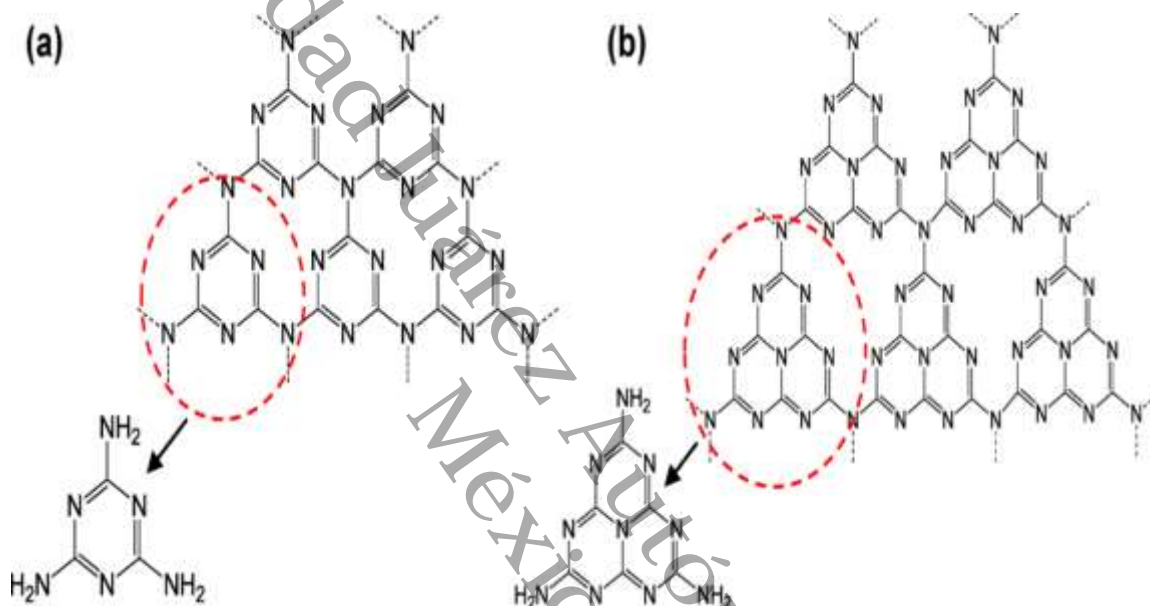


Figura 1.4. Estructuras (a) triazina y (b) tris-s-triazina (heptazina) del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

Se utiliza urea como precursor, ya que recientemente se ha encontrado que es un excelente precursor para la síntesis del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , ya que brinda directamente mediante polimerización, una estructura en nanolaminas con una alta área de superficie y porosidad. La ventaja de este método incluye la simplicidad, la conveniencia, y la ausencia de introducción de impurezas durante la síntesis de las nanoestructuras. La estructura porosa bidimensional (2D) que comprende pequeñas nanolaminas ha sido obtenida para el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  a partir de la urea, su área de superficie y volumen de poros de este material son factores que favorecen la fotocatalisis. Además, la brecha entre bandas es de 2.7 – 2.8 eV, indicando una absorción de luz en el espectro visible alrededor de 450 – 460 nm, lo hace un fotocatalizador atractivo para

aplicaciones fotocatalíticas. Sin embargo, aunque tiene una buena respuesta a la luz visible, está limitado por su baja respuesta a los rayos UV en comparación al  $\text{TiO}_2$  y por su alta recombinación de los ( $e^- / h^+$ ) fotogenerados [26-28].

Durante los últimos años, se han estudiado diversos métodos para mejorar el rendimiento fotocatalítico del g- $\text{C}_3\text{N}_4$  aumentando su superficie efectiva o diseñando la banda de energía mediante dopajes con diferentes elementos como el fósforo, azufre, hierro y zinc [29], diferentes metales (Au, Pt, Ag) [30], óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ , P25, ZnO,  $\text{SrTiO}_3$ ) [31], entre otros. La síntesis de todos estos sistemas, ha mejorado la actividad fotocatalítica del g- $\text{C}_3\text{N}_4$  hacia la producción de  $\text{H}_2$ , asociándola con el proceso de transferencia de carga entre el g- $\text{C}_3\text{N}_4$  y el otro componente, reduciendo así la recombinación de los ( $e^- / h^+$ ) fotogenerados.

### 1.5.2. Heterounión del g- $\text{C}_3\text{N}_4$

Normalmente la heterounión se da con la unión de dos materiales semiconductores con diferente banda de energía. En este caso para los nanocompuestos de heterounión con el semiconductor g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , los potenciales de la BV y BC del otro semiconductor pueden ser mayores o menores en comparación con los del g- $\text{C}_3\text{N}_4$ . En la Figura 1.3 se resumen las energías típicas del intervalo de banda de algunos materiales semiconductores seleccionados con respecto al g- $\text{C}_3\text{N}_4$  en relación con los niveles de energía de los potenciales redox de diferentes especies involucradas en la división del agua. La incorporación del g- $\text{C}_3\text{N}_4$  con otros semiconductores de bandas y estructuras electrónicas diferentes, da lugar a una nueva estructura electrónica después de la unión. En otras palabras, la flexión de banda se crea en la interfaz de los nanocompuestos de heterounión como resultado de la diferencia de potencial entre las dos caras del material [32]. Esto a su vez induce un campo eléctrico incorporado dentro de una región de carga espacial para separar y migrar espacialmente los electrones y huecos fotogenerados [33].

Sujeto a la brecha de banda, a la banda de valencia y de conducción de los semiconductores, la estructura electrónica de los compuestos acoplados se puede clasificar en tres tipos de heterouniones. Tipo I (brecha montada), Tipo II (brecha escalonada) y Tipo III (brecha rota)

(ver figura 1.5) [34]. En este contexto, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puede clasificarse como semiconductor 1 o semiconductor 2 dependiendo de las estructuras de banda del otro semiconductor acoplado.

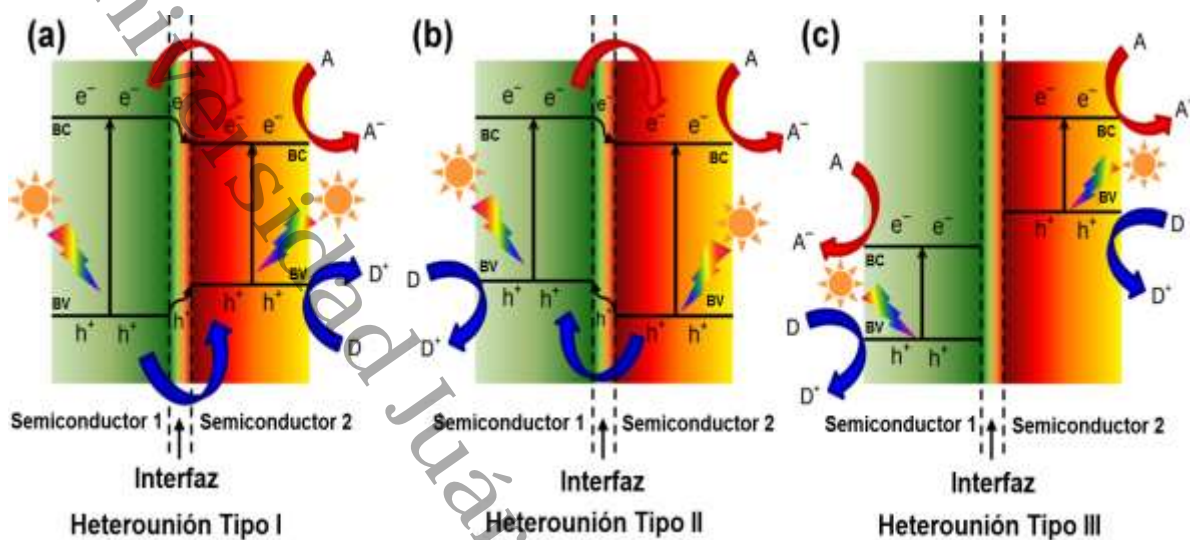


Figura 1.5. Diagrama esquemático de la banda de energía de tres tipos de heterouniones de un compuesto con dos semiconductores diferentes. A y D, denotan electrón aceptor y donador respectivamente [34]. Imagen traducida.

Como podemos ver en la Figura 1.5 (a), la heterounión tipo I muestra que los potenciales de BV y BC de semiconductores de menor intervalo de banda (semiconductor 2) están confinados dentro del semiconductor de mayor intervalo de banda (semiconductor 1), creando una alineación de banda montada. Por lo tanto, al ser irradiados con luz y producirse la fotogeneración de los ( $e^- / h^+$ ), resulta en la acumulación de todos los portadores de carga en el semiconductor 2, por lo tanto no hay una mejora evidente en la separación de la carga, deteriorándose la eficiencia del fotoredox. Por otra parte en la Figura 1.5 (b) observamos la heterounión tipo II, donde los potenciales de borde de banda están escalonados entre el semiconductor 1 y el semiconductor 2. Como resultado del potencial químico entre ambos semiconductores, se formó una flexión de la banda hacia arriba o hacia abajo, lo que llevo a la migración de los portadores de carga en la dirección opuesta [35]. Esto mejora significativamente la separación de los electrones y huecos en varias partes de la heterounión para retardar la recombinación y prolongar la vida útil de los ( $e^- / h^+$ ) libres. Como tal las



reacciones de oxidación y reducción tienen lugar en los dos semiconductores diferentes. Para la heterounión tipo III, figura 1.5 (C), los bordes de BV y BC del semiconductor 2, se ubican por encima del potencial BC del semiconductor 1 sin cruzarse entre sí [36]. En vista de estos tres tipos de heterouniones, se requiere seleccionar un semiconductor apropiado para acoplarlo con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y poder formar un nanocompuesto heteroestructurado; ya que implica el incremento del rango de absorción de luz óptica, además, mejora la migración y separación de la carga a través de la interfaz coherente y distinguida para el avance de las reacciones fotoquímicas.

Por otro lado, además de la incorporación de otro semiconductor para formar las heterouniones descritas anteriormente, la modificación con un Co-catalizador también se puede llevar a cabo para mejorar el rendimiento fotocatalítico. Los Co-catalizadores de reducción típicos empleados en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> son metales nobles como Pt, Pd, Ag y Au. En general los Co-catalizadores desempeñan dos papeles influyentes, como una separación de carga y como un sitio de reacción activo. Cuando el metal y el semiconductor entran en contacto cercano, las diferentes funciones de trabajo y el nivel de Fermi de ambos materiales conducen a la formación de la barrera de Schottky y a una región de carga espacial (o capa de agotamiento) en la interfaz del metal – semiconductor, generando un campo eléctrico interno debido a la redistribución de cargas entre el metal y el semiconductor. Como tal, un nivel más bajo de Fermi en las nanopartículas de metales nobles en comparación con la BC del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, acelera rápidamente la captura y almacenamiento de electrones fotoexcitados del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para evitar la recombinación de los pares de electrones [37], figura 1.6. Así, la formación de la barrera de Schottky conduce a la presencia de cargas negativas (electrones) en el metal y cargas positivas (orificios) en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. También, Co-catalizadores de oxidación se han aplicado para incorporarse con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para recolectar y extraer los orificios fotogenerados en la BV del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [38].

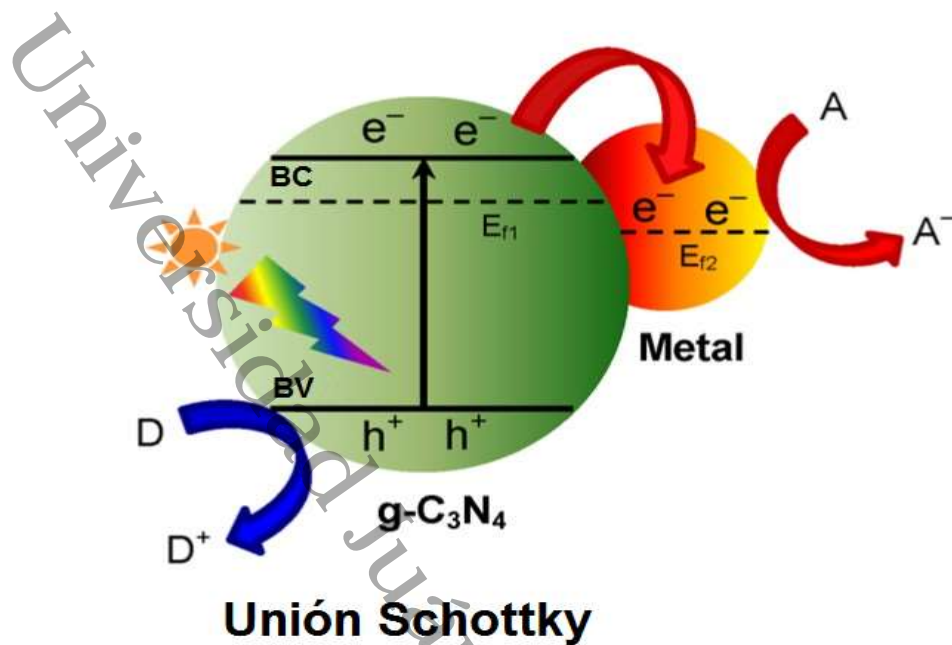


Figura 1.6. Ilustración esquemática de la Unión Schottky del metal/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### 1.5.3. Agente de sacrificio

Otra manera de incrementar la eficiencia en la evolución fotocatalítica del hidrógeno con catalizadores activos en la luz visible, es utilizando agentes de sacrificio que actúan como donadores de electrones consumiendo de manera efectiva los agujeros y evitando la recombinación de los electrones y agujeros fotoinducidos en la superficie del semiconductor [39]. Los donantes de electrones más comunes son el metanol, trietanolamina, ácido láctico, etanol, glicerol por mencionar los más utilizados en las reacciones de evolución del hidrógeno. Por ejemplo, Hong *et al.*, investigaron el rendimiento fotocatalítico del compuesto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiS, (NiS como Co-catalizador) utilizando trietanolamina, ácido láctico, ácido oxálico y soluciones de ácido ascórbico como agentes de sacrificio; observando resultados de 48.2  $\mu\text{mol/g h}$  con trietanolamina, mientras que los otros agentes de sacrificio no apoyaron la división del agua [40]. Un estudio del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> realizado por Mingjie Wang, *et al.*, resultó con una evolución del hidrógeno de 278.8 y 171  $\mu\text{mol/g h}$ , usando trietanolamina y metanol, respectivamente como agentes de sacrificio. Al usar metanol observaron que después de las

3 h de reacción, la evolución del hidrógeno disminuye considerablemente. También, fueron evaluados los agentes de sacrificio de ácido láctico y  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  y no se observó ningún resultado favorable. Por lo tanto, la trietanolamina fue el mejor agente de sacrificio para el fotocatalizador g- $\text{C}_3\text{N}_4$ . Este efecto podría deberse a la naturaleza rica en aminas del material semiconductor, que puede descomponerse durante la fotorreacción, resultando la fotocorrosión del material; pero los grupos de amina de la trietanolamina son más reactivos durante la fotocatálisis, lo que sugiere que los grupos aminas del g- $\text{C}_3\text{N}_4$  están protegidos por la presencia de trietanolamina, permitiendo que el material sea más estable durante la fotocatálisis [41].

México.

Autónoma de Tabasco.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# Objetivos y justificación

## 2.1 Planteamiento del problema

El consenso sobre el efecto de los gases de efecto invernadero sobre el clima mundial ha ido en aumento entre los climatólogos, ecologistas y encargados de formular políticas. Es un hecho que los combustibles fósiles son la principal fuente de emisión de gases de efecto invernadero y, por lo tanto, causan el cambio climático. Estos gases están causando la mayor parte de la contaminación atmosférica en muchas ciudades del mundo, sin excepciones para las grandes ciudades mexicanas y, por lo tanto, perturban la salud de los ciudadanos. Para superar este problema, varios países planearon permitir vehículos con motores eléctricos solo en los próximos años. Es importante tener en cuenta que las tecnologías con energías renovables son una solución real. Por otro lado, la densidad de energía, la densidad de potencia y el tiempo de carga son factores limitantes de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica en vehículos eléctricos y especialmente en transportes pesados. La única solución visible para este problema es emplear hidrógeno como combustible, ya que el agua es el único subproducto cuando el hidrógeno reacciona con el oxígeno. En el sistema total, las celdas de combustible y las tecnologías de combustión interna ya están maduras. Sin embargo, actualmente el hidrógeno se produce principalmente a través del reformado de vapor, que nuevamente deja huellas de carbono. Por lo tanto, la respuesta a largo plazo para el problema será la producción de hidrógeno utilizando recursos renovables mediante el desarrollo de materiales fotocatalíticos avanzados, y por esa razón, la comunidad científica trabaja para desarrollar materiales semiconductores nuevos y de vanguardia.

## 2.2. Justificación

Debido a que el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  posee una alta recombinación de pares electrón/huecos ( $e^-/h^+$ ) fotogenerados, investigadores han realizado la modificación del material con dopajes no metálicos, heterounión con otros materiales semiconductores, uso de cocatalizadores, etc. De entre varias posibilidades, la fotocatalisis formando la heterounión entre dos semiconductores, conocida como heterounión tipo II, ha sido de mucho interés, ya que permitirá 1) utilizar gran fracción del espectro solar y 2) reducir la alta tasa de recombinación impulsando las reacciones de reducción y oxidación en diferentes partes de los materiales.

Teniendo en cuenta lo anterior, la última etapa de este proyecto se centrará en desarrollar los materiales con heterounión g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> exfoliados. Por lo tanto al formar el compuesto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> se podrá extender la absorción UV-vis de TiO<sub>2</sub> a la región de luz visible, así como reducir la recombinación de carga fotogenerada de ambos materiales; y así poder incrementar la eficiencia en la evolución fotocatalítica del hidrógeno.

### 2.3. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un material compuesto por g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> y evaluar su actividad fotocatalítica en la producción de Hidrógeno a partir de la división del agua.

### 2.4. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a diferentes temperaturas (400, 450, 500, 550, 600 °C), utilizando urea como precursor; así como el TiO<sub>2</sub> preparado a 180 °C por síntesis hidrotermica.
- Formar un compuesto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> modificando la proporción del TiO<sub>2</sub> y del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para cada una de las muestras a preparar.
- Caracterizar y estudiar por DRX, Fisisorción de Nitrógeno, HRTEM, UV-vis, FTIR, XPS, el compuesto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>.
- Evaluar por fotocátalisis los compuestos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> en la producción de hidrógeno a partir de la división del agua.

### 2.5. Hipótesis

Dado que, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> posee una alta recombinación de pares (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) fotogenerados, es probable que, al formar un compuesto en heterounión con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> se incremente la producción de Hidrógeno a partir de la división del agua.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# Experimental

### 3.1. Diagrama general

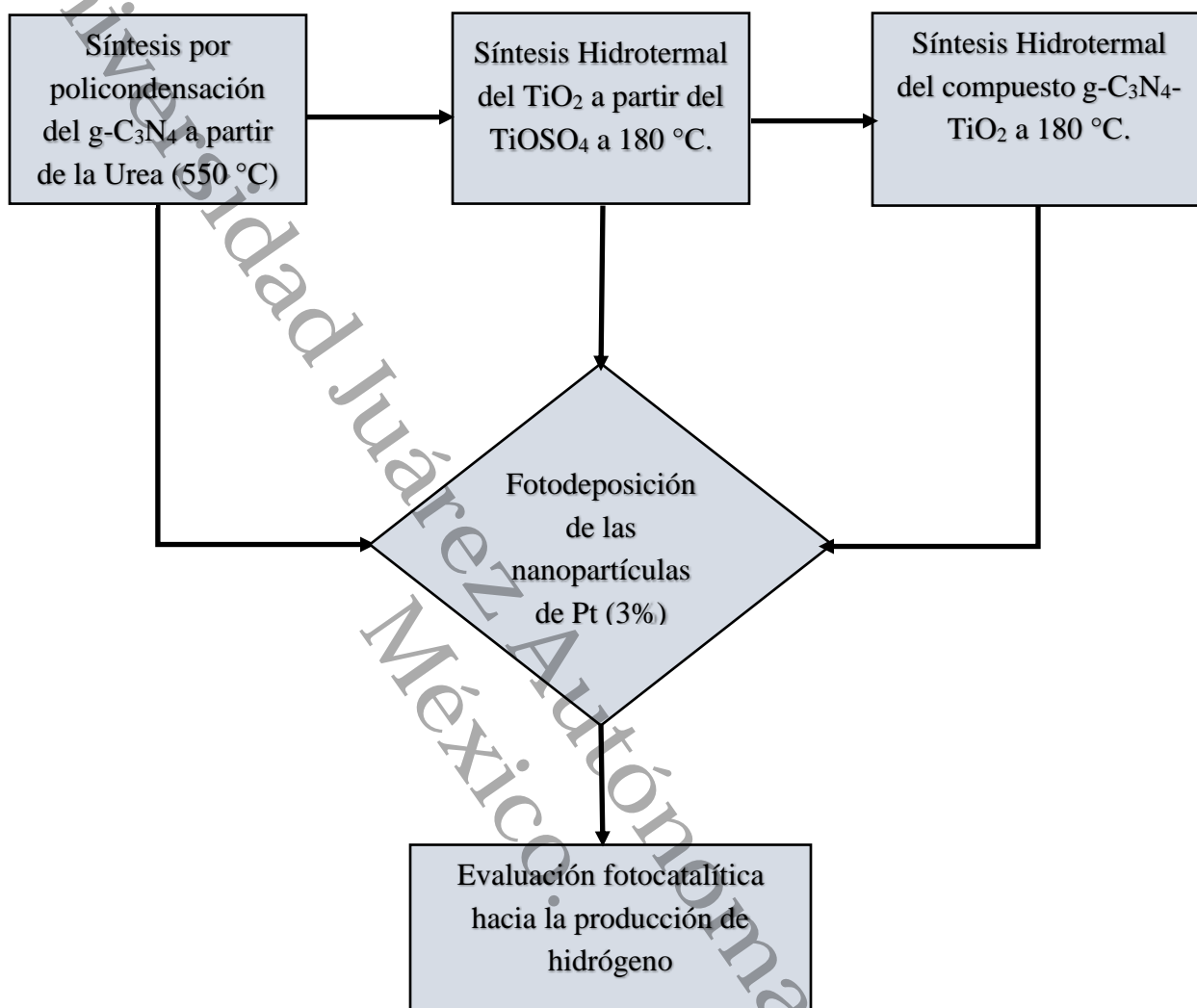


Figura 3.1. Diagrama general de la parte experimental del proyecto.



## 3.2. Síntesis de los fotocatalizadores

### 3.2.1. Síntesis del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

El nitruro de carbono grafítico fue preparado por policondensación, donde 10 g de Urea fueron colocados en un crisol de alúmina de 50 ml con tapa sometándolo, a una mufla a 400, 450, 500 y 550 °C en diferentes tiempos, la urea fue sometida a estas temperaturas durante 2 h con una rampa de calentamiento de 9 °C/min. Finalmente la muestra se dejó enfriar de forma natural y fue recuperada para su posterior uso [42, 43].

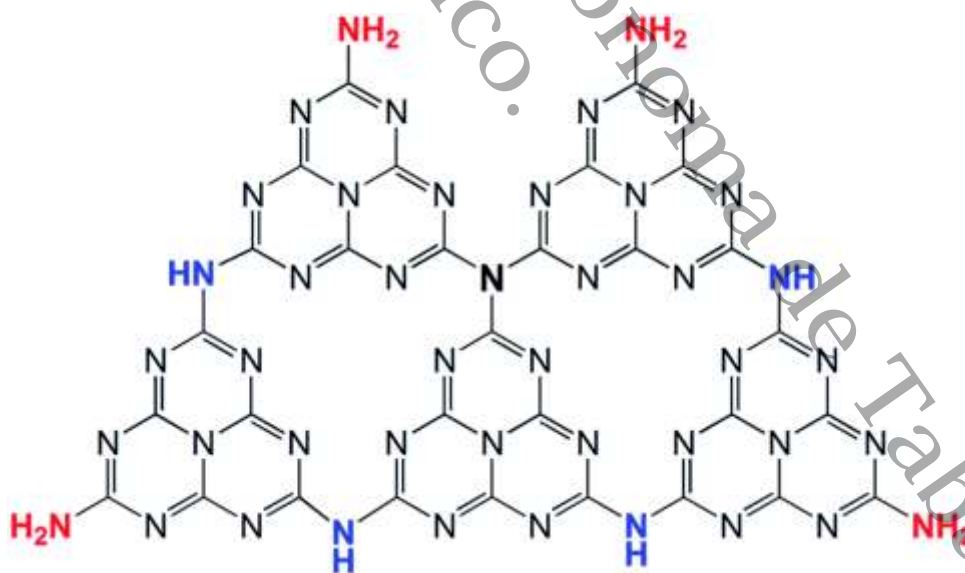
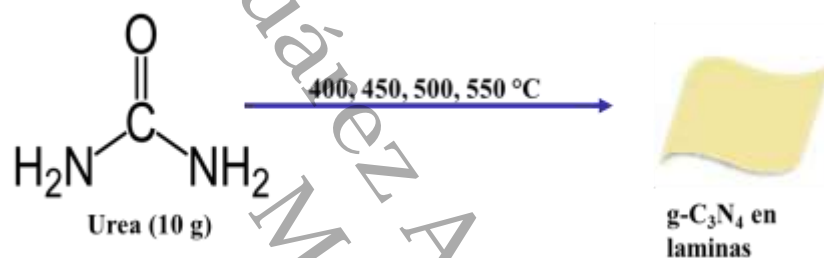


Figura 3.2. Estructura del Nitruro de Carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [44].

### 3.2.2. Síntesis del TiO<sub>2</sub>

Se sintetizó por método hidrotérmico utilizando Oxisulfato de Titanio (TiOSO<sub>4</sub>) de la marca Sigma Aldrich al 99.95 % de pureza como precursor del TiO<sub>2</sub> a como se describe a continuación [45, 46]:

1. Se añadió 200 mg del precursor TiOSO<sub>4</sub> en un vaso de precipitado con 100 mL de agua desionizada, se mezcló durante 15 min.
  2. La solución anterior fue sometida a baño ultrasónico por 30 min para ser completamente dispersada.
  3. Una vez dispersada la solución, se transfirió a un reactor autoclave con vaso de teflón de 100 mL sometiéndola a 180 °C en una mufla durante 4 h con una rampa de calentamiento de 9 °C/min.
  4. Posteriormente la muestra fue recuperada, lavada tres veces con suficiente agua desionizada y centrifugada a 3600 rpm durante 20 min.
- Por último, el precipitado fue recuperado y secado durante 12 h a 80 °C en un horno de mufla. La muestra fue guardada para su posterior uso.

### 3.2.3. Síntesis del compuesto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>

Este material fue preparado siguiendo la metodología que se indica a continuación:

1. Se añadió cierta cantidad de TiOSO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich) en un vaso de precipitado con 100 mL de agua desionizada.
2. La solución anterior fue sometida a baño ultrasónico por 30 min, posteriormente se añadió g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, preparado previamente como se indica en la sección 3.2.1 y se continuó dispersando durante 20 min adicionalmente.
3. Se transfirió la solución a un reactor autoclave con vaso de teflón, calentado la mezcla a 180 °C en un horno de mufla durante 4 h. Se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente.

4. Posteriormente la muestra fue recuperada, lavada tres veces con suficiente agua desionizada y centrifugada a 3600 rpm durante 20 min.
5. Por último, el precipitado fue recuperado y secado durante 12 h a 80 °C en una mufla. La muestra fue guardada para su posterior uso.

Para la preparación del compuesto se sintetizaron diferentes muestras variando la proporción en peso de cada uno de los materiales a como se indica en la siguiente tabla.

Tabla 3.1. Modificación de la proporción en peso de los compuestos preparados durante el desarrollo de este trabajo.

<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (mg)</b>	<b>TiOSO<sub>4</sub> (mg)</b>	<b>Nomenclatura</b>
200	0	UCN
200	50	CN-OT (4:1)
200	100	CN-OT (4:2)
200	150	CN-OT (4:3)
200	200	CN-OT (4:4)
150	200	CN-OT (3:4)
100	200	CN-OT (2:4)
50	200	CN-OT (1:4)
0	200	OT-A

#### 3.2.4. Fotodeposición de Pt en los compuestos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>

La irradiación con luz visible, de una suspensión de partículas semiconductoras en una solución acuosa de una sal metálica puede producir la deposición de nanopartículas metálicas bien definidas sobre la superficie de un semiconductor, a este fenómeno se le conoce como fotodeposición. En este trabajo se llevó a cabo la fotodeposición de nanopartículas de Pt utilizando como sal precursora el ácido hexacloroplatinico hexahidratado de la marca Sigma Aldrich con especies de platino  $\geq 37.5\%$ . El proceso para la fotodeposición del Pt en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> se describe a continuación [47-50]:

1. En un matraz kitazato con agua desionizada se agregó cierta cantidad del compuesto  $g-C_3N_4-TiO_2$  y se agito durante 20 min aproximadamente hasta obtener una mezcla homogénea.
2. Luego, se adicono a la solución anterior cierta cantidad de la sal precursora del Pt para obtener 3% del mismo en el compuesto, se continuó agitando durante 20 min adicionales con flujo de Nitrógeno para crear una atmosfera inerte.
3. Posteriormente la mezcla fue irradiada con luz durante 2 h utilizando una lámpara de mercurio de 250 W, considerando que la emisión de luz se encuentra dentro del rango visible con longitud de onda entre (400 – 700 nm) como se muestra en la figura 3.4, lo que confirma que esta lámpara tiene una emisión de luz adecuada para irradiar los materiales dentro del espectro visible
4. Se mantuvo una atmosfera inerte durante las 2 h de fotodeposición con el apoyo de una bomba de vacío.
5. Una vez terminado el proceso la muestra fue recuperada, lavada 3 veces con suficiente agua y centrifugada. Por último se secó en un horno de mufla a 80 °C durante 12 h.

En la Figura 3.3 se muestra un esquema general para la síntesis descrita en la sección 3.2.1, 3.2.2, y 3.2.4.

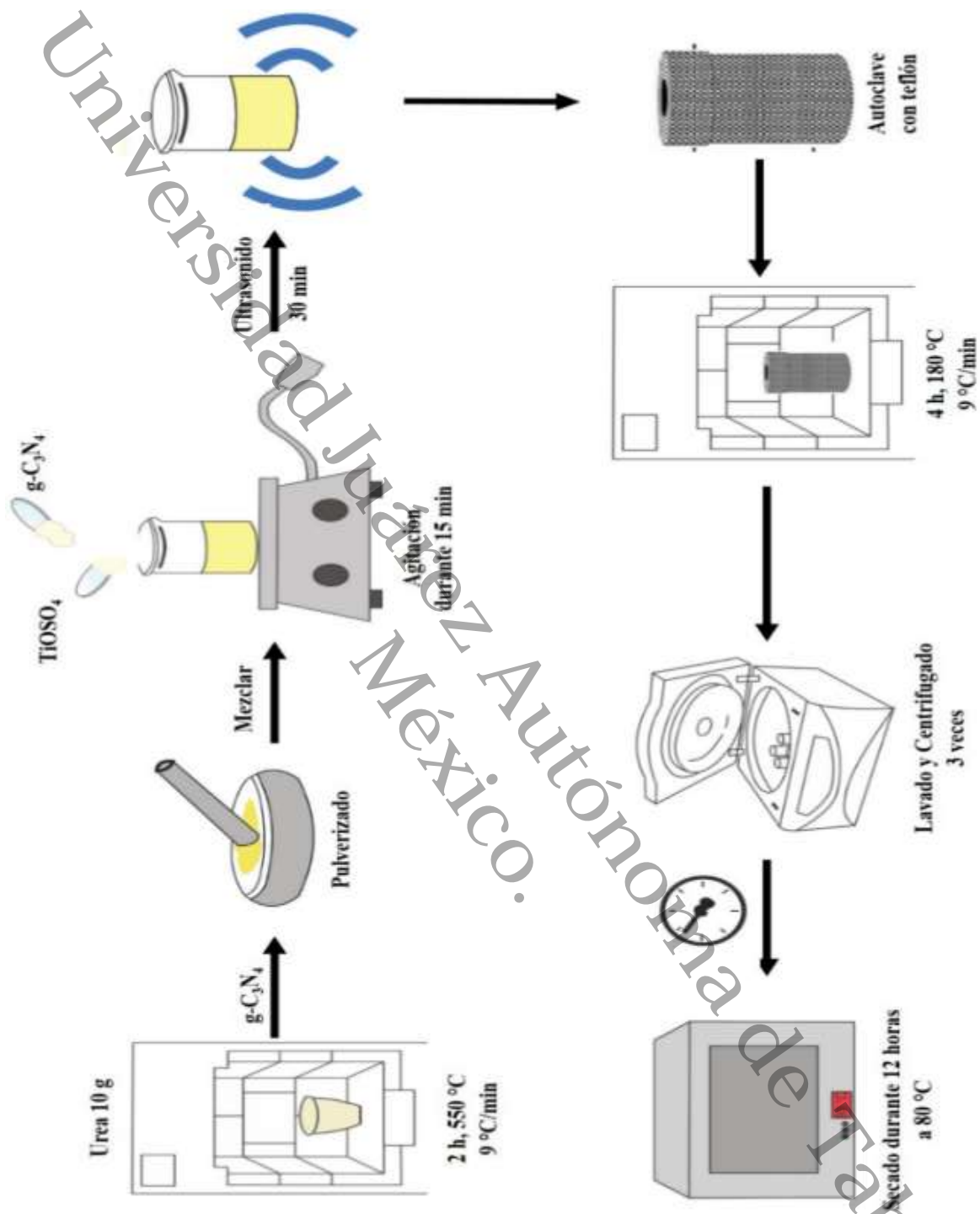


Figura 3.3. Esquema general para la síntesis de los materiales puros g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> y el compuesto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>.

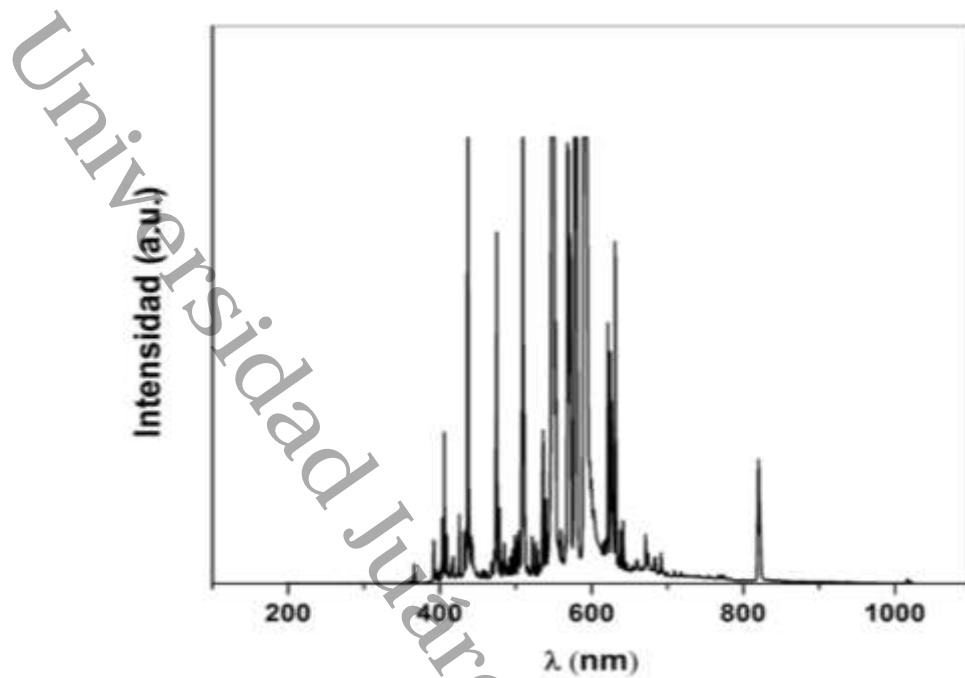


Figura 3.4. Espectro de lámpara de Hg utilizada para la evolución fotocatalítica del hidrógeno (250W/640 E40 CL). Estudio realizado en el Laboratorio de Ingeniería y Química de Materiales, CIMAV, Chihuahua.

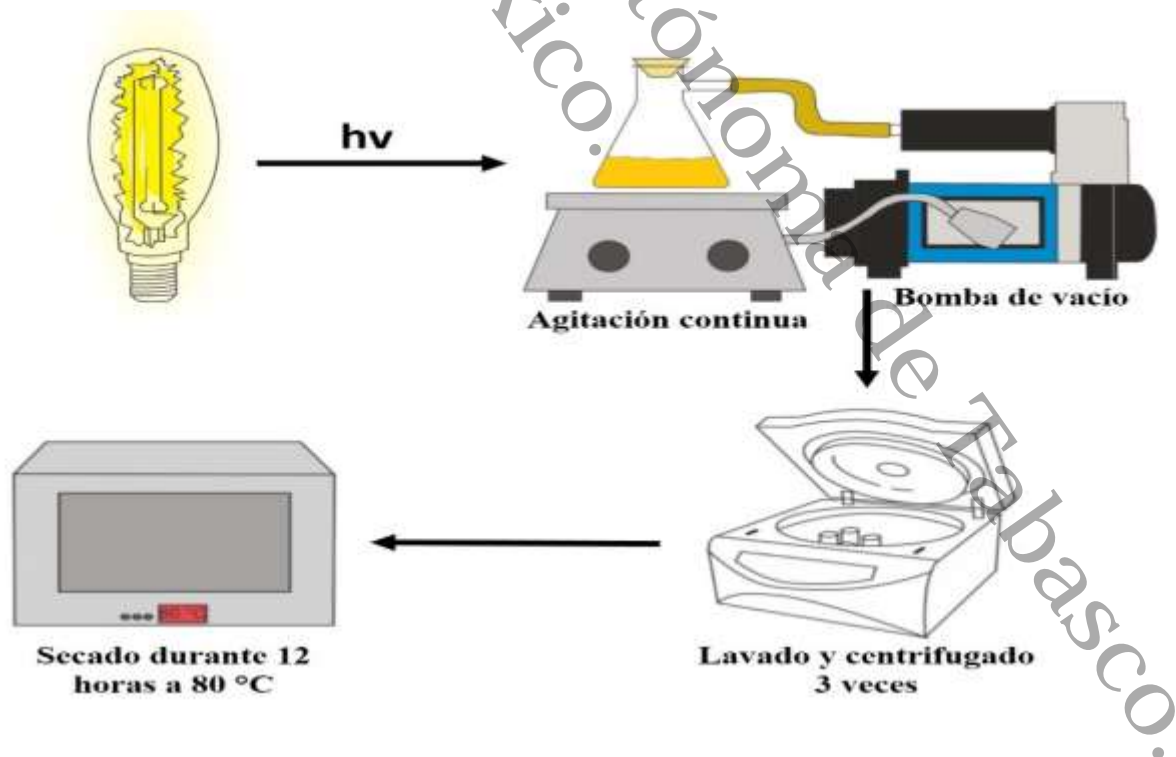


Figura 3.5. Esquema general para la fotodeposición de Pt.

### 3.3. Evaluación fotocatalítica hacia la producción de Hidrógeno.

Los materiales sintetizados en este trabajo se evaluaron por fotocátalisis en la producción de hidrógeno a partir de la división del agua a como sigue: En un simulador solar disponible y un reactor de cuarzo de fabricación casera del CIMAV chihuahua fueron dispersados 75 mg de fotocatalizador en una solución acuosa de 75 ml que contiene 10 % de Trietanolamina (TEA) como agente de sacrificio. La solución reactiva se irradia con luz visible (400 – 700 nm) manteniéndola en agitación constante durante 8 horas. El monitoreo de la evolución del hidrógeno se realizó tomando muestras de gas a intervalos regulares de 1 h, utilizando una jeringa de 1 mL para gases, la muestra se tomó a través de un tabique ubicado en la parte superior del reactor. El hidrogeno fue cuantificado por cromatografía de gases utilizando un Clarus 500 Perkin Elmer GC equipado con TCD [51]. En la figura 3.6 podemos observar un esquema de la medición fotocatalitica del hidrógeno.

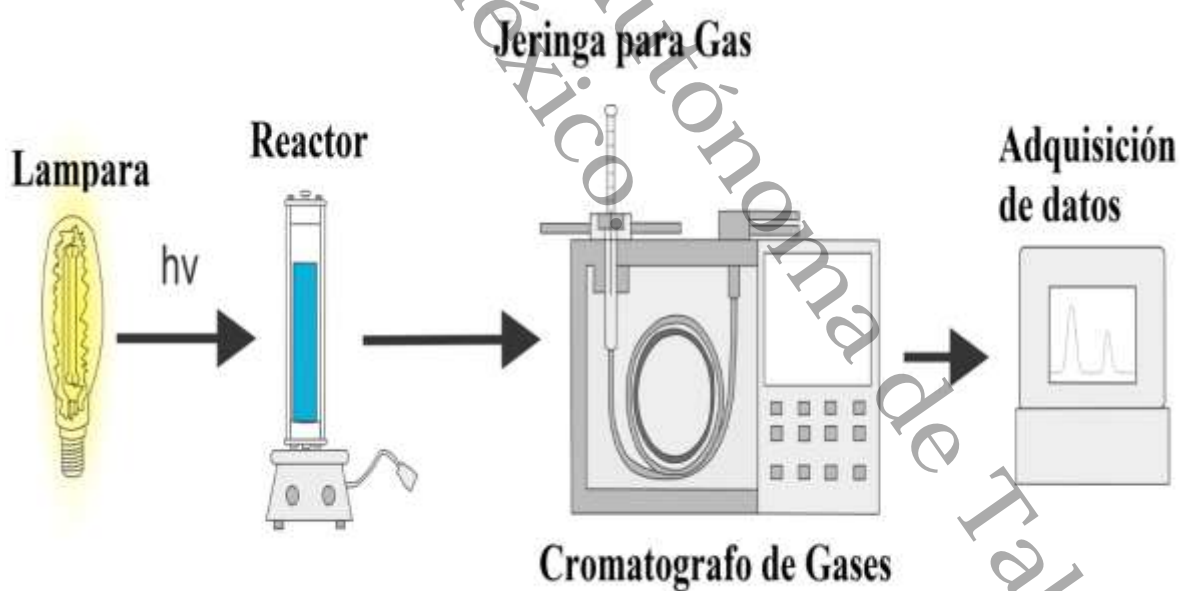


Figura 3.6. Configuración experimental para la evaluación fotocatalítica del hidrógeno.

### 3.4. Técnicas de caracterización

#### 3.4.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los datos DRX para las muestras en polvo sintetizadas en este trabajo se adquirieron con un equipo Bruker D8 avanzado con una radiación  $\text{Cu K}\alpha$ , equipado con un detector Linxeye. Los datos se recolectaron en el rango  $2\theta$  de  $10 - 90^\circ$  con un tamaño y tiempo de paso de  $0.017^\circ$  y  $21.4$  s respectivamente. Con esta técnica se nos permitió identificar la fase cristalina existente en las muestras analizadas. Dado que el difractograma de un material es característico de la disposición u ordenamiento de los átomos que lo componen, la señal de difracción emitida por un sólido cristalino es una huella de su estructura, y la intensidad de las líneas de difracción es función de la concentración de las diferentes fases cristalinas. Por lo tanto, comparando los difractogramas experimentales con los patrones de difracción registrados en las cartas cristalográficas PDF-00-066-0813 y PDF 00-021-1272 para el  $\text{C}_3\text{N}_4$  y  $\text{TiO}_2$  respectivamente, se llevó a cabo la identificación de la fase cristalina existente en cada una de las muestras. Además, los patrones de difracción se utilizaron para calcular el tamaño de cristal usando la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.1).

$$Dp = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (3.1)$$

Donde  $Dp$  es el tamaño de cristal (nm),  $K$  es la constante de Scherrer, que para este caso es  $0.94$  para cristales esféricos con simetría cúbica,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X ( $1.5406 \text{ \AA}$ ),  $B$  es el ancho de banda a la altura media de la señal más intensa y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Los datos calculados se pueden ver en la tabla 4.1.

#### 3.4.2. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis

La espectroscopía por reflectancia difusa UV-vis nos permitió calcular el ancho de banda prohibida de los semiconductores sólidos a través de los espectros de absorción, los cuales



nos brindan información sobre la captación de luz de los materiales estudiados. El equipo utilizado para esta caracterización fue un Varian CARY 300 equipado con una esfera integradora, con un rango de medición de 250 a 800 nm. Los análisis fueron realizados a temperatura ambiente. Considerando los espectros UV-vis se pudo estimar cuantitativamente los valores del ancho de banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de los materiales sintetizados construyendo gráficas de Tauc con la ecuación 3.2.

$$\alpha h\nu = A_i(h\nu - E_g)^n \quad (3.2)$$

En esta ecuación (3.2),  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía del fotón,  $A_i$  es un parámetro independiente de la energía del fotón para las transiciones respectivas,  $E_g$  es la energía del ancho de banda prohibida y  $n$  puede tomar el valor de  $\frac{1}{2}$  o 2 dependiendo si las transiciones del material son directas o indirectas, respectivamente. Los resultados obtenidos de  $E_g$  para los materiales sintetizados se muestran en la Tabla 4.1 que se encuentra al final de la sección 4.3.3.

### 3.4.3. Fisisorción de Nitrógeno (BET).

Las áreas superficiales de los fotocatalizadores se caracterizaron usando el análisis BET. Esta técnica fue desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller y publicada en 1938. Las distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron del método BJH utilizando las isothermas de adsorción. Los experimentos fueron realizados con un equipo Micromeritics TriStar II, a  $-196.2$  °C, las muestras fueron desgasificadas a  $120$  °C durante 2 horas con gas  $N_2$ . La técnica consiste en la adsorción y desorción de una molécula sobre la superficie del catalizador, implicando interacciones débiles entre la superficie y el adsorbato. La isoterma de adsorción utilizada en el análisis BET se basa en suposiciones similares a la isoterma de Lagmuir. Los supuestos de la isoterma BET se enumeran a continuación.

- 1 Las adsorciones ocurren solo en sitios bien definidos de la superficie de la muestra (uno por molécula).
- 2 Una molécula puede actuar como un único sitio de adsorción para una molécula de la capa superior.
- 3 La capa de la molécula superior está en equilibrio con la fase gaseosa.
- 4 La desorción es un proceso cinéticamente limitado, es decir, se debe proporcionar un calor de adsorción.
- 5 A la presión de saturación, el número de la capa de la molécula tiende a infinito (es decir, equivalente a que la muestra está rodeada por una fase líquida).

A partir de la cantidad de gas adsorbido y el área superficial del adsorbato ( $N_2$ ), el área de superficie de los fotocatalizadores sintetizados en este trabajo, se pueden calcular a partir de la ecuación 3.3.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \quad (3.3)$$

Donde  $V$  es el volumen total del adsorbato,  $V_m$  el volumen de moléculas de gas correspondientes a la monocapa,  $P$  es la presión,  $P_0$  la presión de vapor saturado y  $C$  es la constante de BET.

#### 3.4.4. Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM).

La microscopía electrónica de transmisión es una herramienta valiosa para la visualización directa de las partículas nanométricas. Permite medir el tamaño, su distribución, forma, cristalinidad y estructura de la muestra a estudiar. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones de alta energía sobre la superficie de un material. Este haz interactúa con el material, proporcionando una variedad de señales, rayos X, fotones, electrones transmitidos, electrones difractados, etc., cada uno puede utilizarse para obtener información

acerca de la muestra estudiada. Las muestras sintetizadas en este trabajo fueron analizadas mediante esta técnica utilizando un equipo JEOL JEM 2100.

#### **3.4.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).**

Es una técnica semi-cuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X (habitualmente el ánodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición se requieren condiciones de ultra-alto vacío debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar. En este trabajo, se utilizó esta técnica de caracterización para identificar los estados químicos de los materiales sintetizados utilizando el espectrómetro K-Alpha de Thermo Scientific.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# Resultados y discusión

El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (UCN) posee propiedades eléctricas, ópticas, estructurales y fisicoquímicas únicas que lo hacen una nueva clase de nanoplataformas multifuncionales para aplicaciones electrónicas, catalíticas y energéticas [52, 53]. El nitruro de carbono está teniendo un interés cada vez mayor en todo el mundo, desde que Wang y colaboradores descubrieron por primera vez la evolución fotocatalítica del H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sobre este material [54]. El TiO<sub>2</sub> (OT-A) nanoestructurado ha sido de gran interés para la investigación en las últimas décadas, debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, así como a las grandes aplicaciones potenciales en una amplia gama de campos que van desde la catálisis, fotocatalisis, fotoluminiscencia, celdas solares y de combustibles, sensor de gas y en los últimos años la división del agua (Water Splitting) para la producción de hidrógeno [55-58]. El tamaño de las partículas juega un papel importante en los catalizadores ya que las nanopartículas llegan a ofrecer una gran área de superficie y exhiben una alta actividad fotocatalítica, principalmente al influir en la dinámica de la recombinación e-/h+, en la tasa de adsorción y la cantidad adsorbida de las especies de reacción [59, 60].

#### **4.1. Fotocatalizadores puros g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>**

##### **4.1.1. Caracterización estructural por DRX**

En la figura 4.1 se muestran los Difractogramas de Rayos X correspondientes a las muestras de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> preparadas por policondensación y por un método hidrotermal respectivamente. En la figura 4.1 a), observamos que a mayor temperatura de síntesis, se incrementa la intensidad de los picos alcanzando su mayor cristalinidad y estabilidad a 550 °C, de igual forma observamos dos picos característicos a 27.5° y 13.0° correspondiente al plano (0 0 2) que sería del apilamiento entre capas del sistema aromático conjugado con una distancia interplanar de 0.325 nm, la difracción (1 0 0) surgiría de la repetición en el plano de la red continua de heptazina con una distancia interplanar de 0.676 nm [61, 62]. Cuando la temperatura de síntesis es menor a 400 °C no podemos obtener el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [42]. Incluso, de acuerdo a la carta cristalográfica (JCPDS 87-1526) con la que se indexo el nitruro de carbono

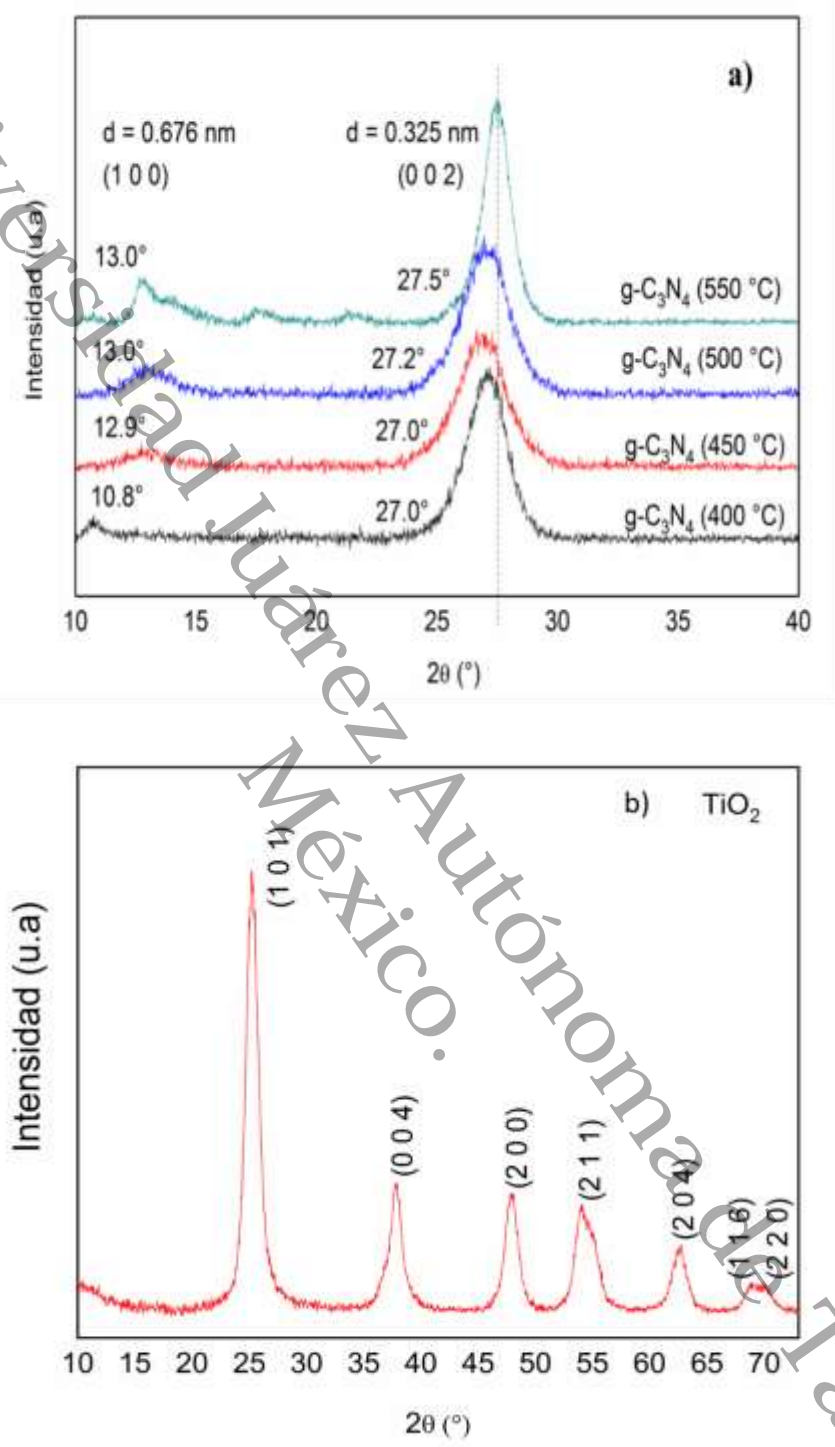


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de las muestras **a)**  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y **b)**  $\text{TiO}_2$ , preparadas por policondensación de 400 – 550 °C y por método hidrotermal a 180 °C respectivamente.

en este trabajo, se puede decir que su celda primitiva es hexagonal. En la figura 4.1 **b**), se puede observar la caracterización para el TiO<sub>2</sub> el cual fue preparado por síntesis hidrotermal a 180 °C, que al indexarlo con la carta (PDF 00-021-1272) con resultados de 25.2°, 37.8°, 47.9°, 53.9°, 54.8°, 62.6°, 68.7° y 70.2° para (2θ) correspondiendo a los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), y (2 2 0) respectivamente, con parámetros de red  $a = b = 3.7822 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.5023 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , se puede decir que su celda primitiva es tetragonal perteneciente al grupo espacial I41/amd (141), además no se observó ningún pico de Rutilo o de Brookita con lo que podemos asegurar que este método de síntesis es eficiente para la cristalización del TiO<sub>2</sub> mesoporoso obteniendo la fase Anatasa a una temperatura de 180 °C. De igual forma podemos observar que los picos de la Figura 4.1 **b**) son estrechos y bien definidos asegurando así una buena cristalinidad del material [63, 64].

#### 4.1.2. Caracterización óptica por UV-vis DRS

En la Figura 4.2 **a**) se muestran los espectros UV-vis (medidos en reflectancia difusa) correspondientes a la caracterización óptica del UCN y OT-A de los cuales podemos observar que los bordes de absorción están en 465 y 395 nm respectivamente. Se puede ver que la muestra UCN exhibe una fuerte absorción en el espectro visible y no así para el OT-A el cual tiene absorción en el espectro ultravioleta. De igual forma en la misma Figura 4.2 **b**) podemos observar la gráfica de la función transformada de Kubelka-Munk (Ec. 3.2.) donde se realizaron los cálculos para obtener el ancho de banda de cada uno de los materiales, los cuales se indican en la Tabla 4.1 al final de la sección 4.3.3. Para ambos materiales se extrapola la región aparentemente lineal hasta el eje de las abscisas y para cuando  $\alpha = 0$ ,  $E_g = hv$ . El resultado de  $E_g$  obtenido para el UCN de 2.6 eV es consistente con lo reportado por otros autores [54, 65-69]. Ahora bien el resultado de  $E_g$  para el OT-A no concuerda con lo reportado por otros autores ya que en este caso se obtuvo 3.0 eV, en la literatura el TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa es de 3.2 a 3.3 eV [70]. Esto lo podemos atribuir al método de síntesis utilizado para la obtención del OT-A.

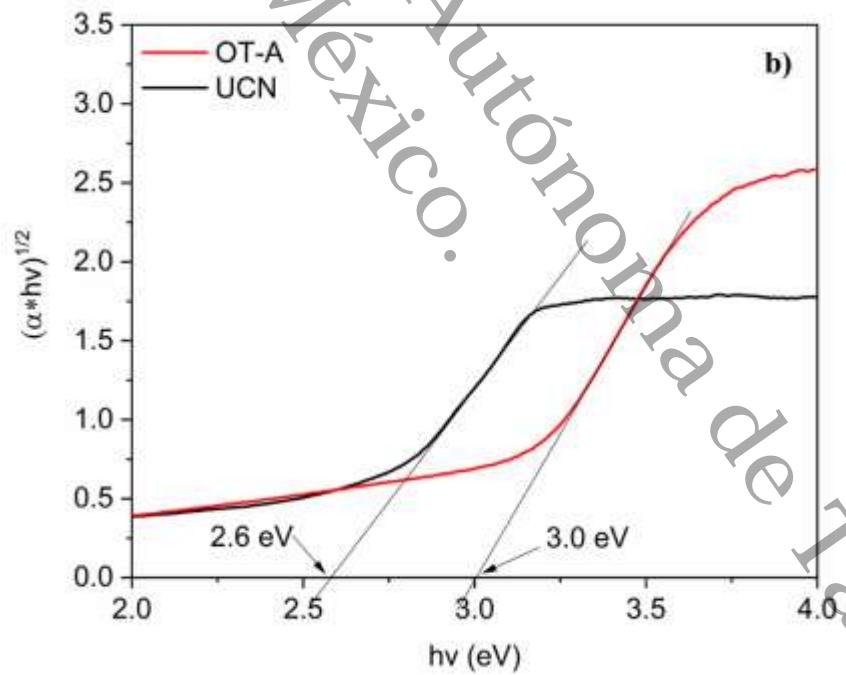
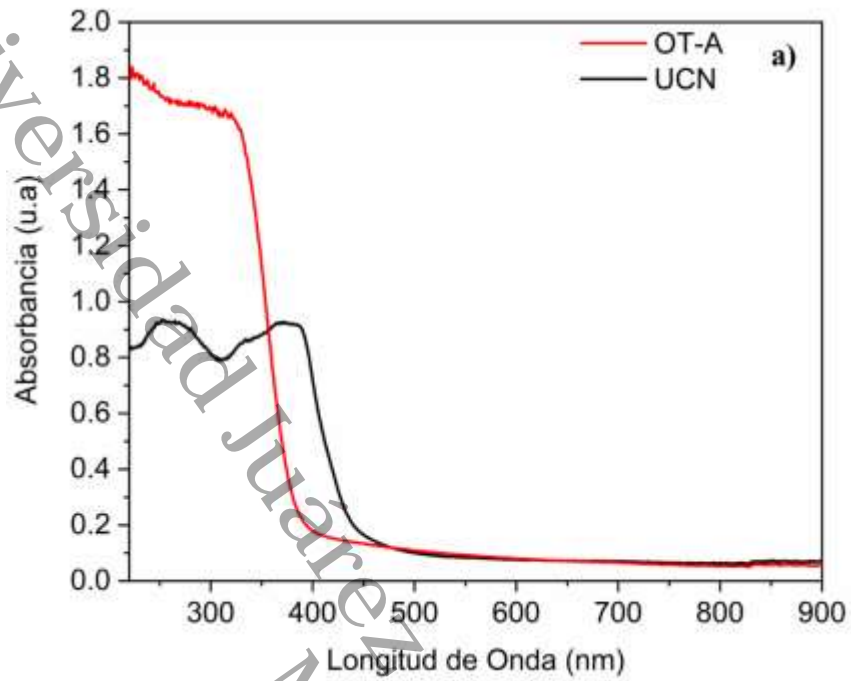


Figura 4.2. **a)** Espectros UV-vis correspondientes a los fotocatalizadores UCN, OT-A y su, **b)** Función transformada de Kubelka-Munk.



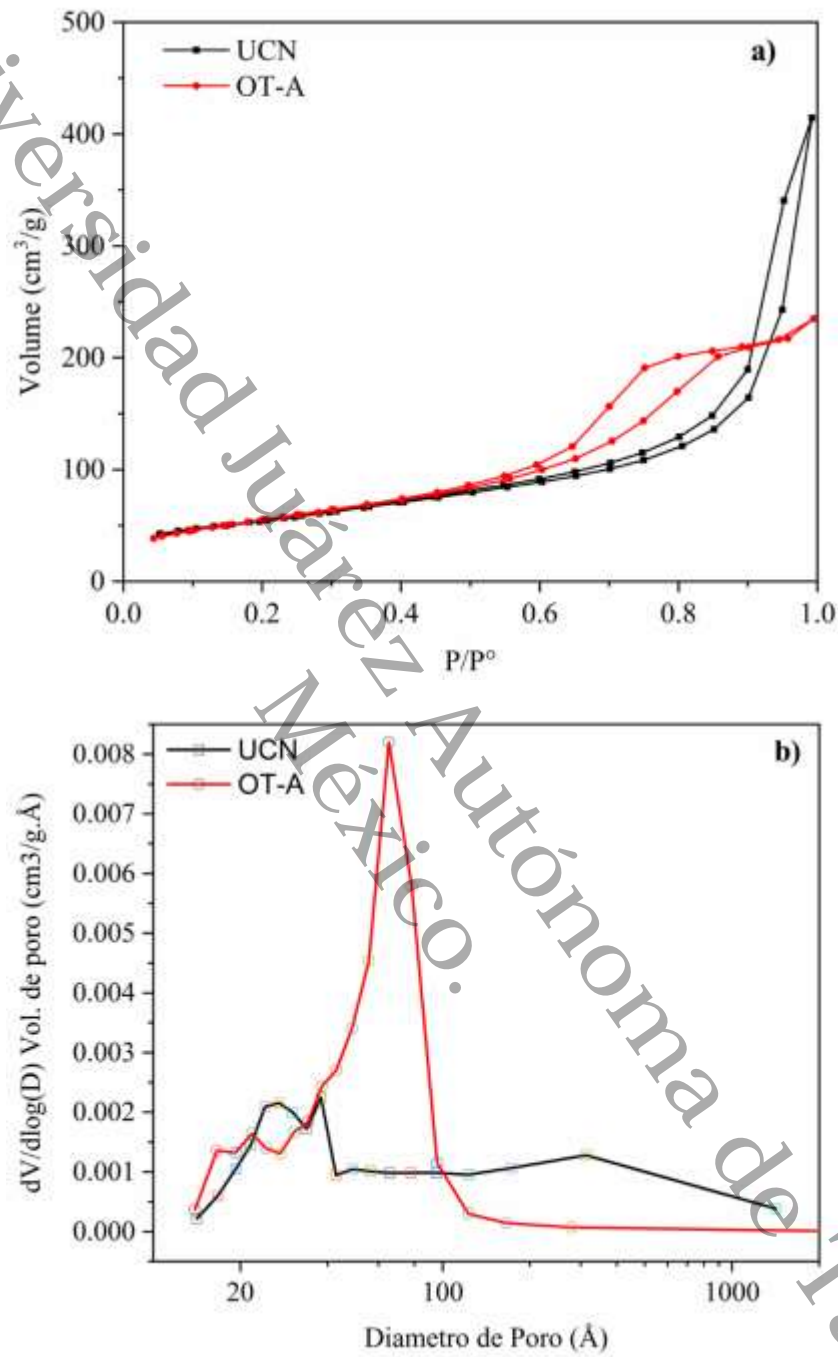


Figura 4.3. **a)** Isothermas de adsorción – desorción de las muestras UCN y OT-A y su **b)** Distribución de tamaño de poros.

### **4.1.3. Caracterización de las propiedades superficiales por BET**

La porosidad y el área superficial de las muestras UCN y OT-A fueron estudiadas con la técnica de Fisisorción de Nitrógeno, y se pueden calcular a partir de las isothermas de adsorción-desorción. Como podemos observar en la Figura 4.3 **a)** las isothermas para UCN y OT-A, muestran que son de tipo IV con lazos de histéresis H3 lo que nos indica la presencia de sólidos mesoporosos con estructura de placas paralelas [63, 66, 67, 71]. En la Figura 4.3 **b)** tenemos la gráfica de distribución de tamaño de poros donde podemos confirmar el comportamiento de ambos materiales como sólidos mesoporosos, ya que se pueden observar picos centrados en aproximadamente 3.8 nm (38 Å) y 6.5 nm (65 Å) para el UCN y OT-A respectivamente. Para el caso del UCN la presencia de mesoporos en la estructura del material puede atribuirse a la liberación de NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O durante el calentamiento de la urea utilizada como precursor del mismo y tiene la ventaja con respecto a otros precursores que es exfoliado directamente en su proceso de síntesis [67]. Ahora bien, con respecto al OT-A, su proceso de síntesis hidrotermal influyó significativamente en la superficie y textura de los poros, ya que durante el tratamiento hidrotermico utilizando una rampa de calentamiento adecuada y una temperatura de 180 °C se obtuvo una estructura en capas finas con mesoporos. Con un tratamiento hidrotermico a una temperatura mucho más alta, obtendríamos OT-A mucho más cristalino y sin formar las nano estructuras en capas [63, 72].

## **4.2. Compuesto con heterounión entre el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>**

### **4.2.1. Caracterización estructural por DRX**

Como se puede observar en la Figura 4.4, esta vez se llevó a cabo la síntesis entre los materiales UCN y OT-A por el método hidrotermal descrito en la sección 3.2.3. En esta Figura podemos ver que los picos de difracción en 27.5° y 25.2° que pertenecen tanto al UCN y OT-A son detectables en todas las muestras analizadas, lo que indica la formación de los compuestos entre ambos materiales [61, 73, 74]. De igual forma se puede ver que al disminuir

la proporción del UCN, la intensidad del pico característico de este material disminuye gradualmente [75]. Además, el pico característico del OT-A en el compuesto es más ancho que en el OT-A puro, lo que implicaría una disminución en el tamaño promedio de los cristalitas [76].

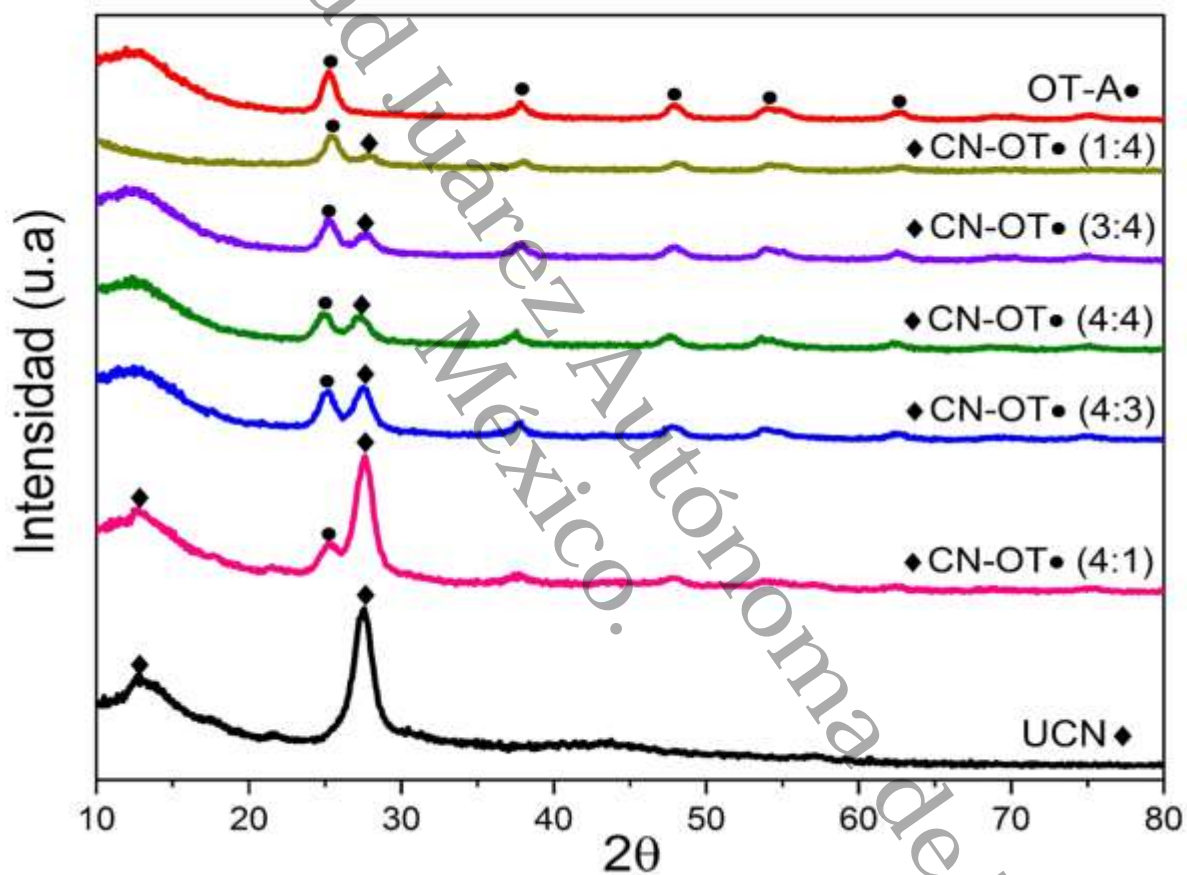


Figura 4.4. Patrones DRX del UCN, OT-A y del compuesto CN-OT variando la proporción de ambos materiales puros.

#### 4.2.2. Caracterización óptica por UV-vis DRS

De igual forma a como se llevó a cabo la caracterización del material puro UCN y OT-A por UV-vis, se realizaron las mediciones para los compuestos entre ambos materiales. Así, en la Figura 4.5 se puede observar los resultados obtenidos para esta medición, a modo de comparación se graficaron también los resultados de los materiales puros y se puede ver que después de acoplar estos dos materiales semiconductores, los compuestos CN-OT muestran una propiedad de absorción mejorada, y los bordes de absorción cambian significativamente a una longitud de onda más larga en comparación con el OT-A puro. En los espectros de absorción de la Figura 4.5 a) se pueden ver longitudes de onda que van desde 400, 465 y 460 nm para el OT-A, UCN y CN-OT respectivamente, mostrando claramente que los bordes de absorción de las muestras CN-OT se desplazan hacia la región de menor energía. Este resultado implica que la formación de los compuestos CN-OT puede hacer que se desplacen a la región de menor energía, y así mejorar la actividad fotocatalítica en la región del espectro visible. Además como se observa en la Figura 4.5 b), los valores de banda ancha del OT-A, UCN y CN-OT se calcularon con la función transformada de Kubelka-Munk obteniendo resultados de 3.0, 2.6 y 2.8 eV respectivamente. Se puede ver que la banda ancha del OT-A se redujo con la adición del UCN, observando un mejoramiento de la misma con irradiación de luz visible, promoviendo así la generación de más  $e^-/h^+$  fotogenerados al llevarse a cabo la síntesis del compuesto CN-OT [43, 61, 73, 74, 76].

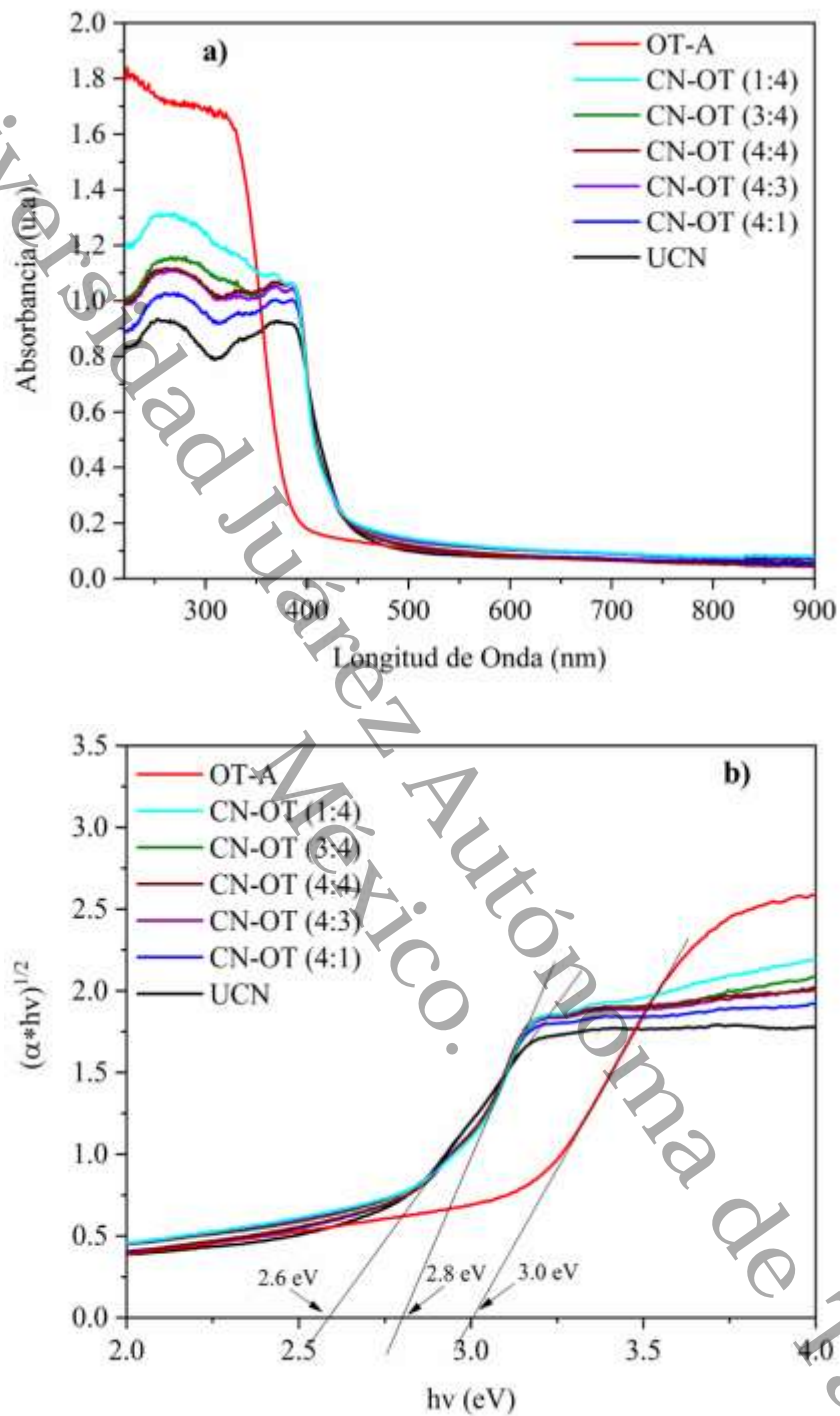


Figura 4.5. a) Espectros UV-vis correspondientes a los fotocatalizadores entre el UCN y OT-A con diferente proporción de ambos materiales, y su b) Función transformada de Kubelka-Munk.

### 4.2.3. Caracterización de las propiedades superficiales por BET

Para el caso de los compuestos entre el UCN y OT-A se midieron las porosidades y áreas superficiales de los materiales mediante la técnica de Fisisorción de N<sub>2</sub> al igual que los materiales puros. En la Figura 4.6 se puede observar las isotermas de adsorción – desorción para los diferentes fotocatalizadores preparados por método hidrotermal a 180 °C, mostrando un comportamiento de isotermas tipo IV con lazos de histéresis H3 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC que indica la característica de sólidos mesoporosos con un comportamiento de placas paralelas en los diferentes materiales estudiados. Además se puede ver que a medida que la proporción del OT-A incrementa, hay una disminución en el área de superficie, así como en el volumen total y el tamaño de poro. Esto se puede atribuir a la formación de placas del OT-A que se pueden depositar en la superficie del UCN o incrustarse en los poros, reduciendo así el área de superficie y el volumen total de poros. También se pudo observar que con respecto a los materiales puros UCN y OT-A que tienen un tamaño de poro de 3.8 y 6.5 nm respectivamente, los compuestos preparados en esta síntesis tuvieron un incremento de hasta 15.7 nm con respecto al tamaño de poro, el cual fue disminuyendo hasta 8.8 nm al incrementar la proporción del OT-A como se observa en la Figura 4.7. De forma inversa sucedió con el compuesto preparado en mayor proporción del UCN teniendo un incremento tanto en el área de superficie como en el tamaño de poro con respecto los preparados en mayor proporción del OT-A [74, 77-80]. Más adelante, al final de la sección 4.3.3, se muestra un resumen comparativo de las áreas de superficie, volumen y tamaño de poros de las muestras preparadas en este trabajo

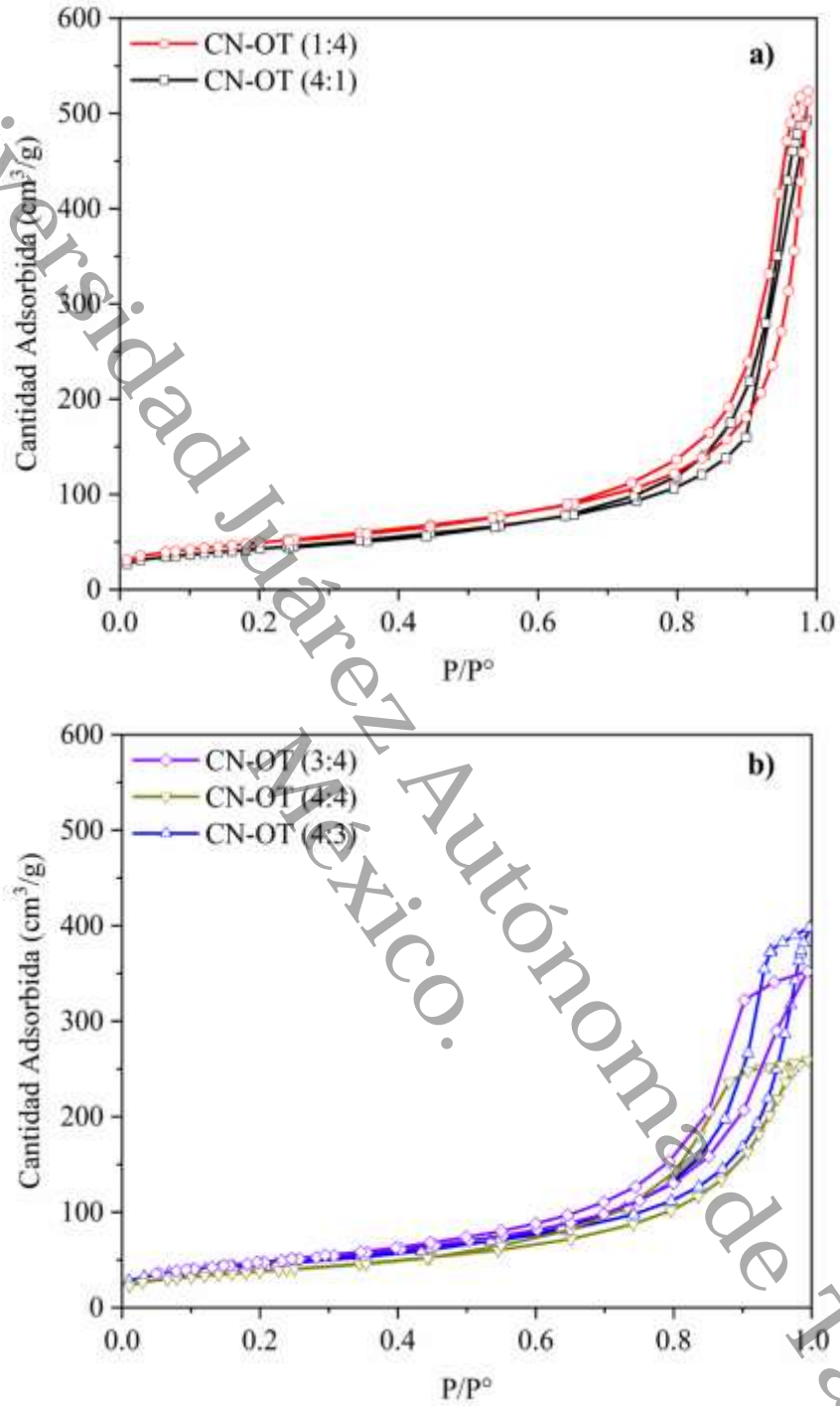


Figura 4.6. Isothermas de adsorción – desorción correspondientes a los fotocatalizadores entre el UCN y OT-A con diferente proporción de ambos materiales.

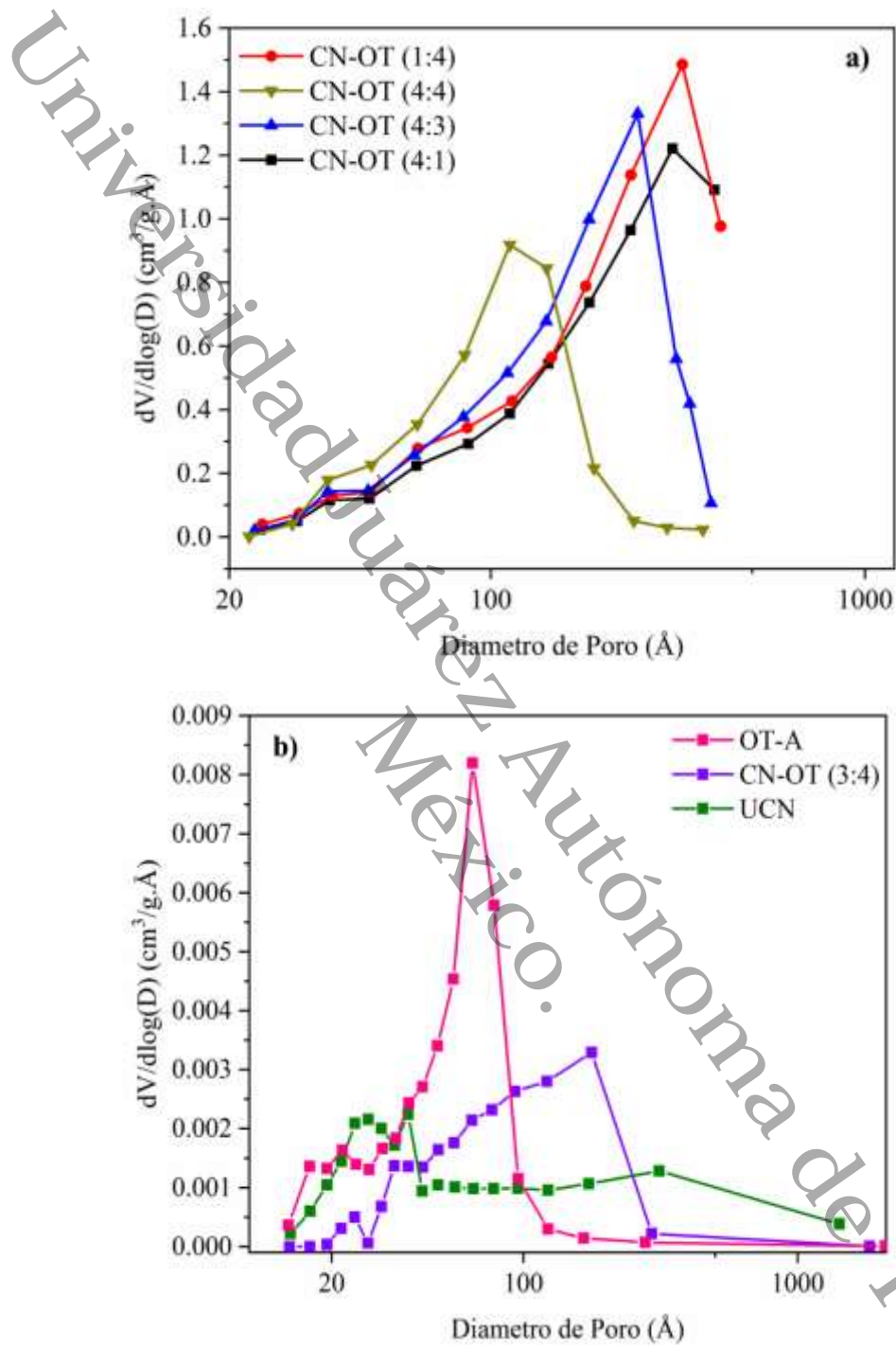


Figura 4.7. Distribución de tamaño de poros de a los fotocatalizadores entre el UCN y OT-A con diferente proporción de ambos materiales.



### 4.3. Fotocatalizadores g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> con 3% de Pt.

#### 4.3.1. Caracterización estructural por DRX

Como se puede observar en la Figura 4.8 después de la fotodeposición de Pt se muestran los DRX de las muestras CN-OT-A con 3% Pt, y se puede observar que los picos característicos de los materiales UCN y OT-A no presentan ningún cambio en su posición, con respecto a los DRX reportados en la Figura 4.4 de la sección 4.2.1, lo que sugiere que la fotodeposición del Pt no altera los parámetros en la red del material; además no se observó Pt en ninguna de las muestras analizadas en esta caracterización, esto puede deberse a su alta dispersión y a las pequeñas nanopartículas del mismo, pudiéndose encontrar por debajo del límite de detección del equipo [48, 81, 82].

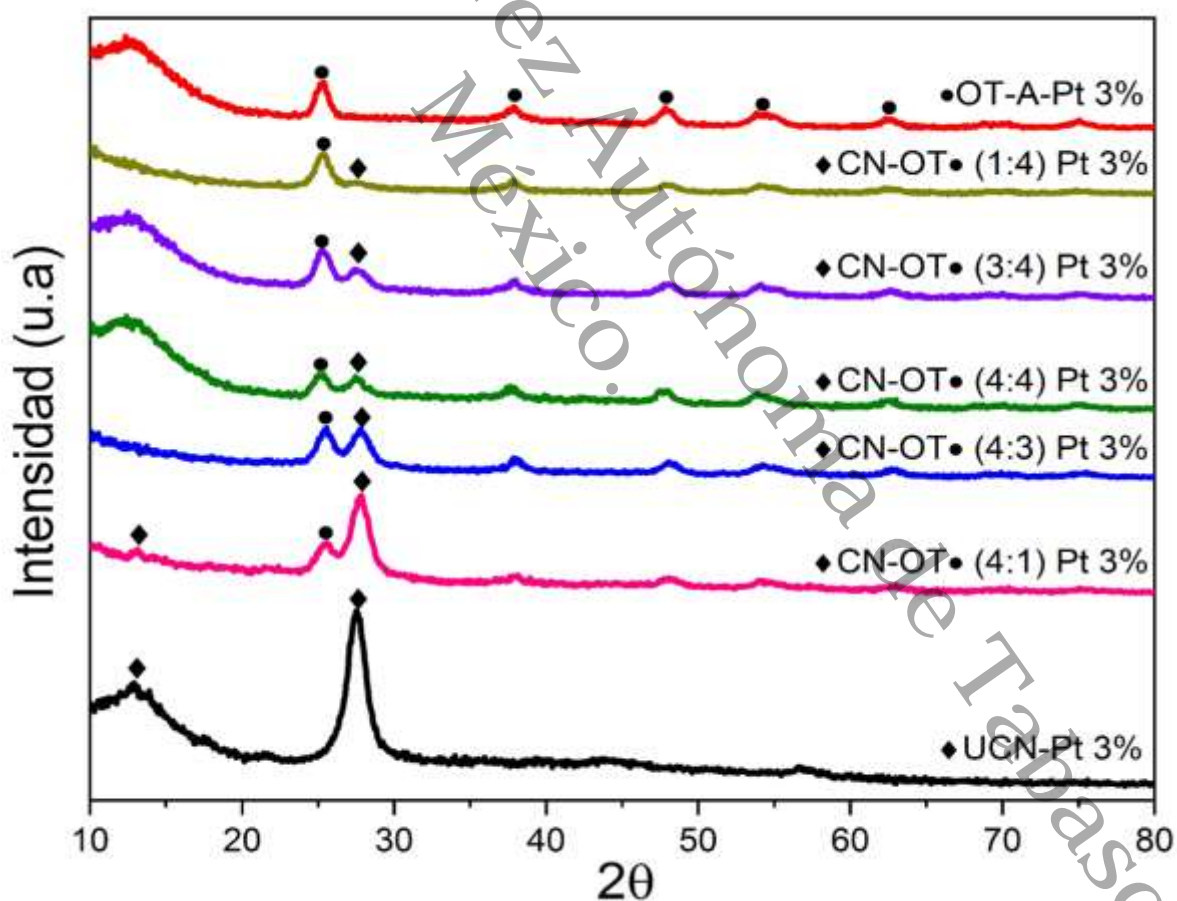


Figura 4.8. Patrones DRX de UCN Pt 3%, OT-A Pt 3% y CN-OT Pt 3%.

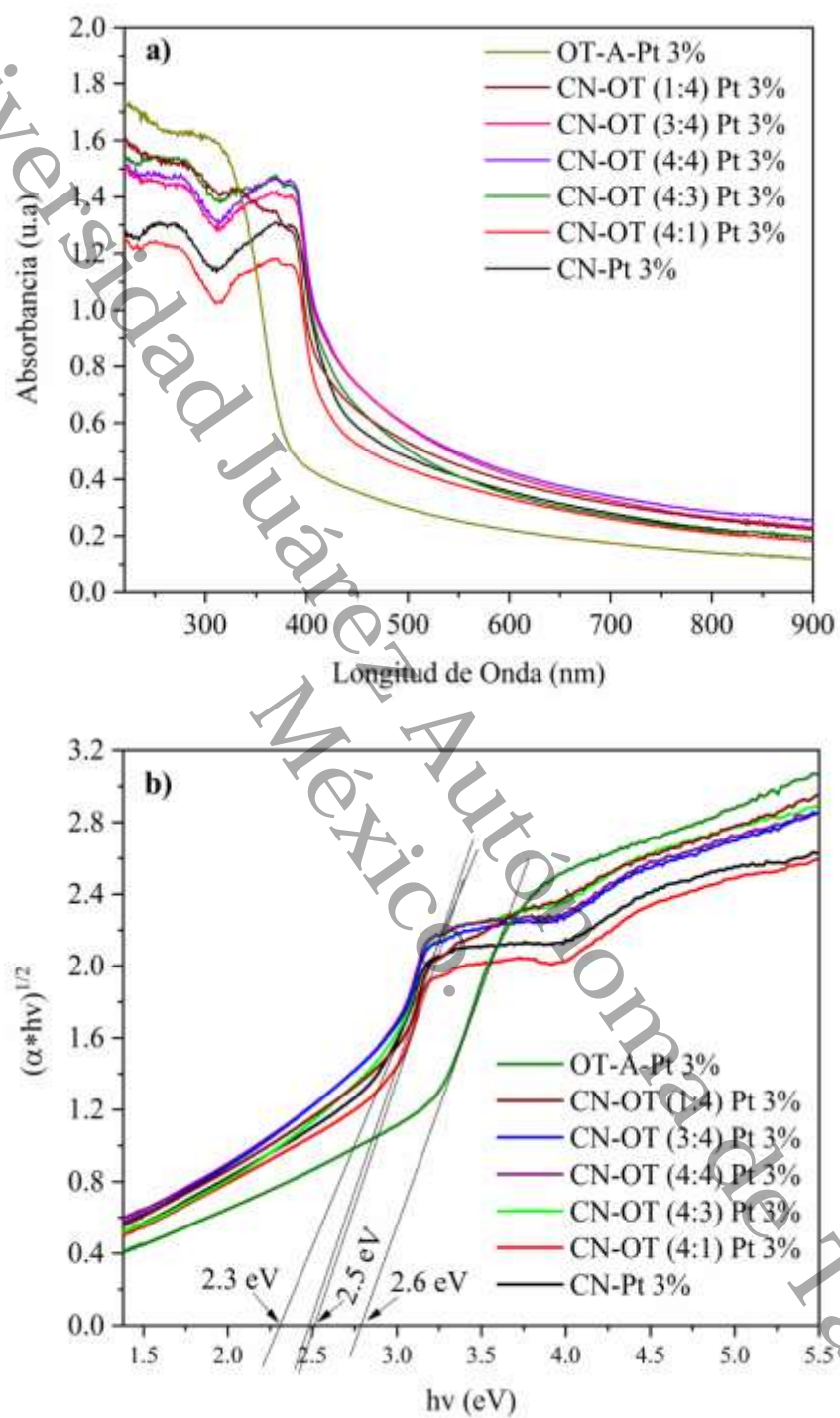


Figura 4.9. **a)** Espectros de absorbancia correspondientes a los fotocatalizadores CN-Pt 3%, OT-A-Pt 3% y CN-OT Pt 3% con su **b)** Función transformada de Kubelka-Munk.

#### 4.3.2. Caracterización óptica por UV-vis DRS

Para el caso de las muestras preparadas con 3% de Pt, las propiedades ópticas se estudiaron mediante los espectros de reflectancia difusa UV-vis (DRS) al igual que en los casos anteriores. Como se muestra en la Figura 4.9 a) los espectros de absorción de cada una de las muestras analizadas mejoraron la capacidad de absorción de luz en el espectro visible con respecto a las muestras analizadas en la Figura 4.5 a), en particular el CN-Pt 3% y los compuestos CN-OT Pt 3% que se encuentran entre 470 y 650 nm respectivamente, esto se puede atribuir a la contribución de las nanopartículas de Pt cargadas en los compuestos estudiados en este caso. Como era de esperarse el OT-A-Pt 3% también muestra una contribución hacia el visible por las nanopartículas de Pt cargadas en el material, pero esta contribución es aún mejor al depositar el Pt en la superficie de los compuestos; por lo tanto la banda ancha calculada en la Figura 4.9 b) de los materiales en estudio van desde 2.3, 2.5 y 2.6 eV respectivamente, las cuales son inferiores a las calculadas para los materiales puros UCN, OT-A y para los compuestos sin Pt. Como se pudo ver en la discusión de los resultados de UV-vis de los compuestos CN-OT ya existía mejora en la banda ancha de los materiales con respecto al OT-A, esto se debe a la introducción del UCN en los compuestos, adsorbiendo más fotones e incrementando los pares de ( $e^-/h^+$ ) fotogenerados, mejorando de esta manera la actividad fotocatalítica de los materiales en apoyo a nuestro supuesto de que el UCN actúa como sensibilizador de luz visible [47, 81, 83-85]. Cabe mencionar que la fotodeposición del Pt fue realizada en la región del espectro visible a como se indicó en la sección 3.2.4.

#### 4.3.3. Caracterización de las propiedades superficiales por BET

Se realizó el análisis de Fisisorción de Nitrógeno (BET) para los compuestos CN-OT con 3% de Pt depositados en la superficie de cada uno de los compuestos que se observan en la Figura 4.10, y, se puede ver que para el caso del UCN y OT-A puros, en la Figura 4.10 a) y de acuerdo a los datos presentados en la Tabla 4.1, el área superficial disminuye de 192 a 74  $m^2/g$  y de 200 a 163  $m^2/g$  respectivamente, teniendo un incremento en el tamaño de poros de 3.8 a 6.1 nm para el caso del UCN y una disminución 6.5 a 4.3 nm para el caso del OT-A.

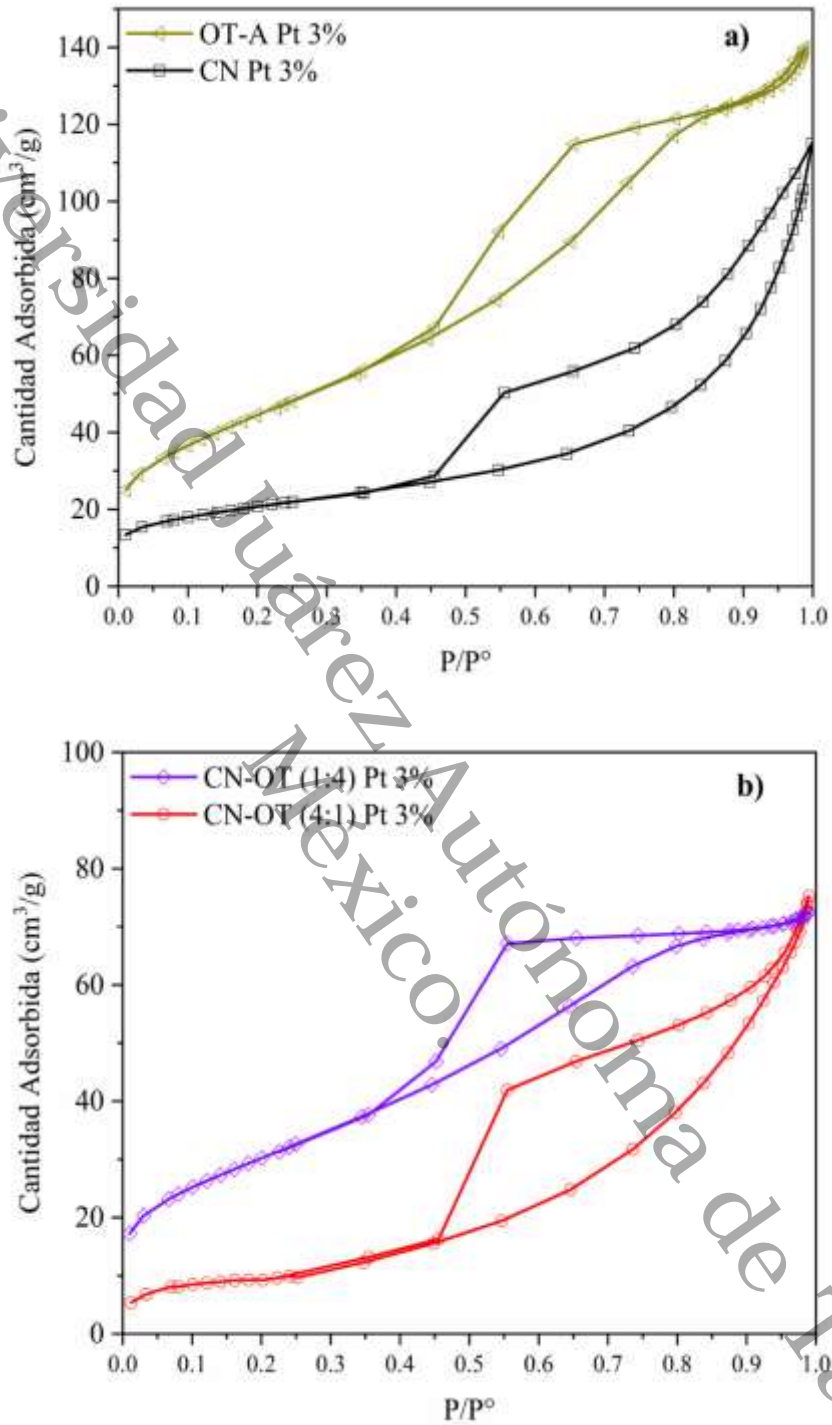


Figura 4.10. Isothermas de adsorción – desorción correspondientes a los fotocatalizadores **a)** CN-Pt 3%, OT-A-Pt 3% y **b)** CN-OT Pt 3%.

Este comportamiento puede atribuirse a las nanopartículas de Pt depositadas en la superficie del UCN y OT-A, estando aun dentro de la clasificación de solidos mesoporosos con isoterma tipo IV y con lazos de histéresis H3 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Estudiando la Figura 4.10 **b**), se puede observar que para los compuestos CN-OT con 3% de Pt existe un decremento significativo con respecto al área de superficie y al tamaño de poro como podemos ver en el resumen de la Tabla 4.1 y en la Figura 4.11, este comportamiento puede deberse por la deposición de las nanopartículas de Pt en la superficie del material, ocasionando un bloqueo en los poros del compuesto disminuyendo así las propiedades texturales de los materiales. Aunque la isoterma siga siendo tipo IV, el cambio se observa en el ciclo de histéresis que paso a ser de tipo H3 a H2 que está asociado con poros en forma de tintero y en la cual se presenta el efecto de bloqueo de poros. Debido a esto surge la cavitación de la fase vapor representado por la caída abrupta en la desorción.

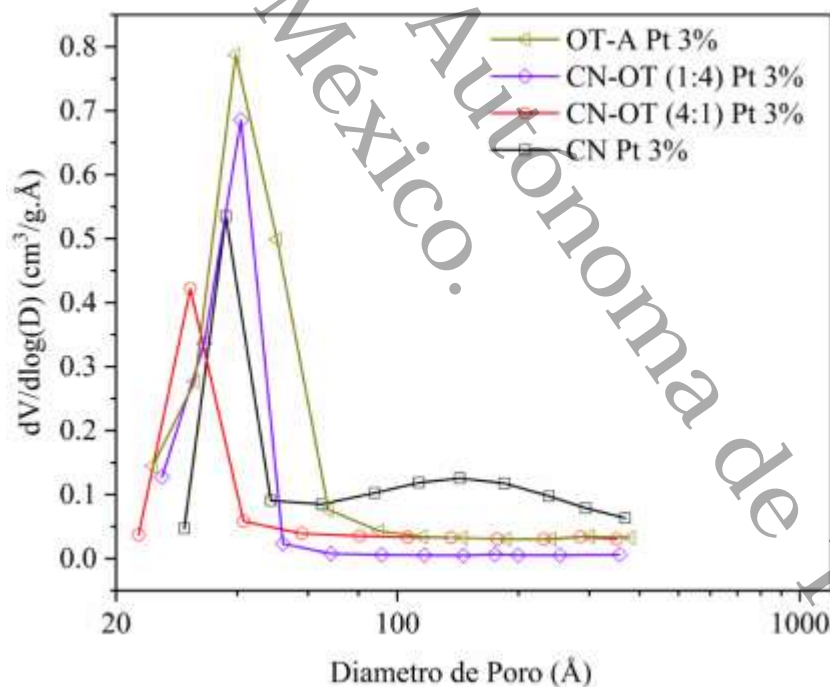


Figura 4.11. Distribución de tamaño de poros de los fotocatalizadores CN-Pt 3%, OT-A-Pt 3% y CN-OT Pt 3%.

Tabla 4.1. Resumen de propiedades texturales, ópticas y estructurales del UCN, OT-A, CN-OT y CN-OT Pt 3%.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>total</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Tamaño de poro (nm)	Band Gap (eV)	Tamaño de cristalito (nm)
UCN	192	1.25	3.8	2.6	5.4
OT-A	200	0.37	6.5	3.0	7.6
CN-OT (4:1)	152	0.66	15.7	2.8	4.0
CN-OT (4:3)	162	0.59	12.8	2.8	8.4
CN-OT (4:4)	135	0.39	8.8	2.8	7.9
CN-OT (3:4)	167	0.55	18.0	2.8	5.8
CN-OT (1:4)	176	0.66	15.7	2.8	6.5
CN Pt 3%	74	0.16	6.1	2.3	5.4
CN-OT (4:1) Pt 3%	32	0.098	4.0	2.5	6.0
CN-OT (4:3) Pt 3%	NM	NM	NM	2.5	7.4
CN-OT (4:4) Pt 3%	NM	NM	NM	2.4	8.3
CN-OT (3:4) Pt 3%	NM	NM	NM	2.4	6.5
CN-OT (1:4) Pt 3%	110	0.12	3.7	2.5	6.9
OT-A Pt 3%	163	0.21	4.3	2.7	8.5

Nota: NM, No medido

#### 4.4. Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)

En este estudio realizado para la muestra CN-OT (3:4), en la Figura 4.12 **a)** y **b)**, se puede ver las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dispersas en la superficie de la estructura en nano láminas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, después de combinar ambos materiales. Este resultado indica un excelente contacto interfacial entre el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y el TiO<sub>2</sub>. En la imagen HRTEM 4.12 **c)** y **d)**, se logró medir la distancia interplanar de 0.349 nm, 0.233 nm y 0.187 nm de los planos cristalinos (1 0 1), (0 0 4) y (2 0 0) del TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa respectivamente, concordando con el análisis DRX

para el  $\text{TiO}_2$  descrito en la sección 4.1.1. Estos resultados revelan claramente que al formar el compuesto entre el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y el  $\text{TiO}_2$ , forman una heterounión bien estructurada como se puede ver en las Figuras 4.12 **c**) y **d**). Además, la heterounión entre ambos materiales puede beneficiar una separación más efectiva de los ( $e^-/h^+$ ) fotoinducidos dentro de la estructura del compuesto en comparación con los materiales puros [61, 74, 76, 86]. Para confirmar aún más la heterounión, se realizó un análisis por XPS para la misma muestra CN-OT (3:4), y poder determinar los estados de enlace químico de cada elemento principal de los materiales puros y del compuesto con heterounión. En la siguiente sección se hace un análisis profundo de esta caracterización (XPS).

#### 4.5. Análisis de los espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS)

Los estados de enlace químico de cada elemento del material puro UCN, OT-A y el compuesto CN-OT (3:4) fueron analizados mediante la técnica XPS. Durante la exploración de los espectros de las muestras presentadas en la Figura 4.13 y 4.14, se observó la presencia de los elementos principales de cada uno de los materiales estudiados.

En la Figura 4.15 y 4.16 se muestran los espectros de Core Level (CL) de alta resolución y las deconvoluciones de cada elemento principal de las muestras analizadas. El espectro CL C1s del UCN puro se comparó con el compuesto CN-OT como se muestra en la Figura 4.15 (**a**, **b**) y fueron identificados 3 picos. Los C1s del UCN mostraron picos alrededor de 292.8, 287.6, y 284.2 eV, que pertenecen a los tres átomos de C coordinados en  $\text{C-NH}_2$  ( $\text{C}_{3c}$ ), enlace  $\text{C sp}^2$  en el grupo  $\text{N-C=N}$  ( $\text{C}_{2c}$ ), y carbono adventicio respectivamente [87-89]. Los espectros del compuesto CN-OT (3:4) también mostraron picos similares, excepto que el pico a 292.8 eV tiende a desaparecer, desarrollándose un nuevo pico a 285.5 eV asignándolo al enlace C-O [90]. Observando los espectros de C1s, es claro que, los grupos de aminas primarias  $-\text{NH}_2$  no condensadas durante la policondensación de la urea se unen generalmente a las especies de carbono en el anillo heptazina del UCN y son reemplazados con oxígeno durante la síntesis hidrotérmica del compuesto CN-OT, indicando el desarrollo exitoso en la heterounión del UCN y OT-A.

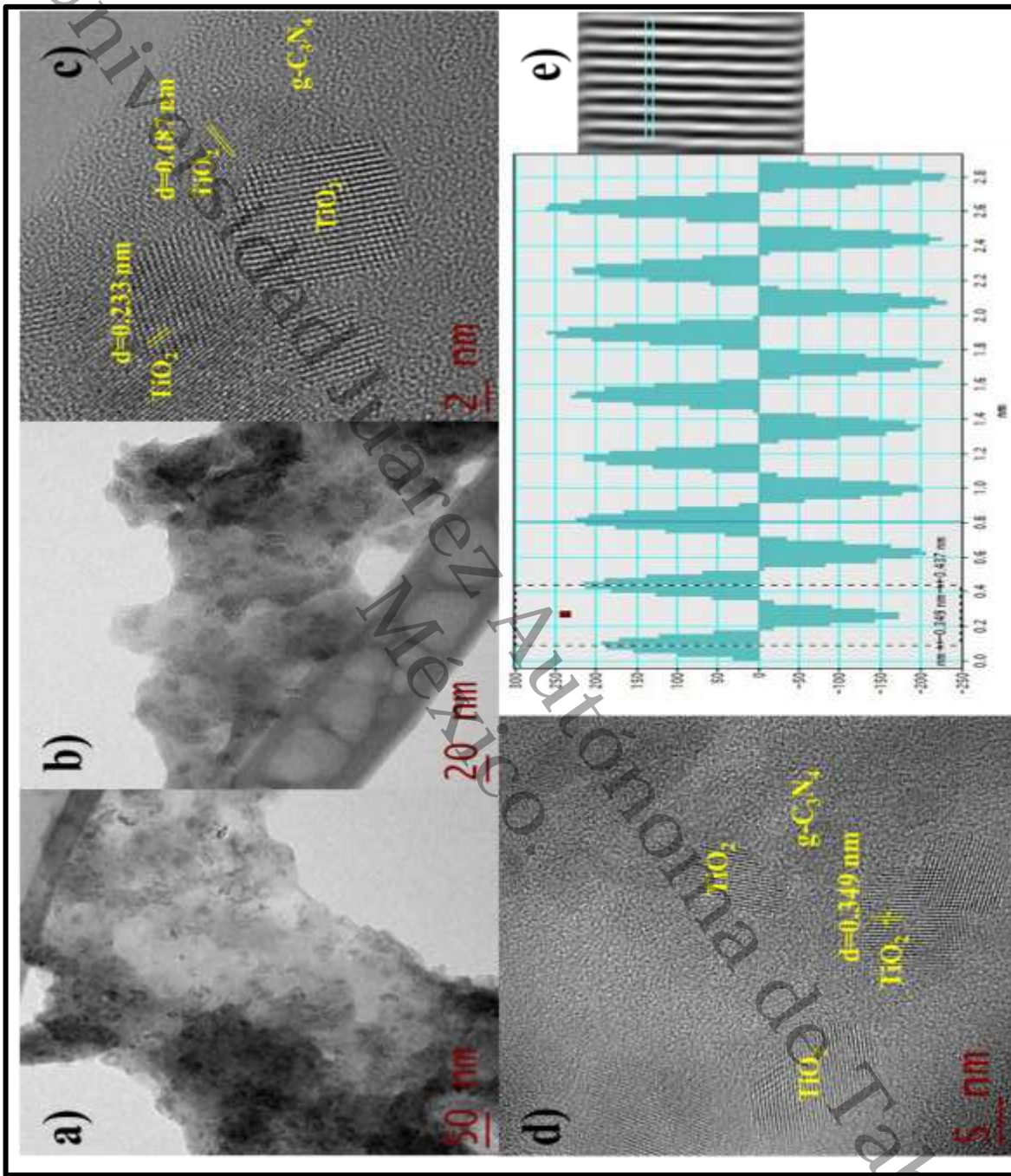


Figura 4.12. TEM a), b) y HRTEM c), d) imágenes para el compuesto CN-OT (3:4)



La Figura 4.15 (c, d) muestra los espectros N1s del UCN y CN-OT observando picos a 398.1, 399.6, 400.7 y 403.8 eV, los cuales son asignados a los átomos de N  $sp^2$  hibridados unidos a átomos de C (C = N – C) en los anillos de triazina ( $N_{2C}$ ), átomos de N  $sp^2$  hibridados unidos a tres átomos (C – N) (– C) – C) o (C – N) (– C) – H) ( $N_{3C}$ ), enlaces C – N – H y N – N, respectivamente para el UCN. A pesar de que en los espectros N1s para el UCN mostraron un espectro similar, no se observa una presencia o una intensidad reducida de las aminas terminales no condensadas (pico C – N – H) después de haber hecho una revisión cuidadosa. Este resultado concuerda con el análisis del espectro C1s anterior. Los picos de O1s ajustados cerca de 529.5 (O1) y 530.6 (O2) para OT-A son mostrados en la Figura 4.16 (a) y son asignados a O – Ti y Ti – OH respectivamente. El compuesto CN-OT (3:4) muestra picos similares en la Figura 4.16 (b) con un desplazamiento del rojo muy pequeño en la posición del pico. La relación (O2/O1) entre los dos picos cambio significativamente de 0.40 (OT-A) a 1.26 (CN-OT). Esto podría deberse al crecimiento de un pico combinado relacionado con O – Ti – N [91] durante la síntesis del compuesto en presencia del UCN. En la Figura 4.16 (c y d) se muestran los espectros Ti 2p del OT-A y del CN-OT con sus deconvoluciones. Ambos materiales mostraron picos alrededor de 458 y 464 eV, siendo identificados como los picos  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  indicando la presencia de  $Ti^{4+}$  en ambas muestras. Durante el análisis de estos espectros no fueron identificados picos de  $Ti^{3+}$  o  $Ti^{2+}$ .

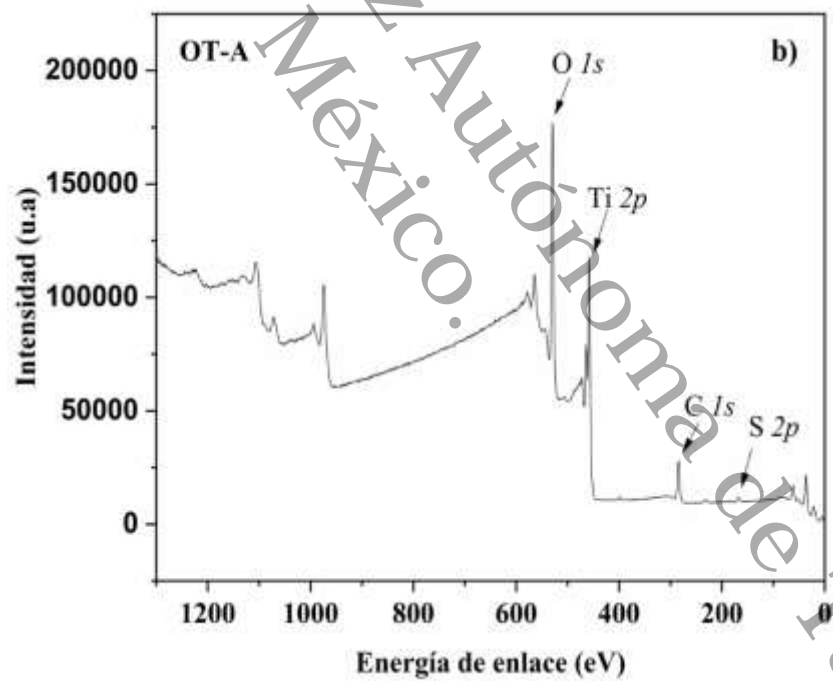
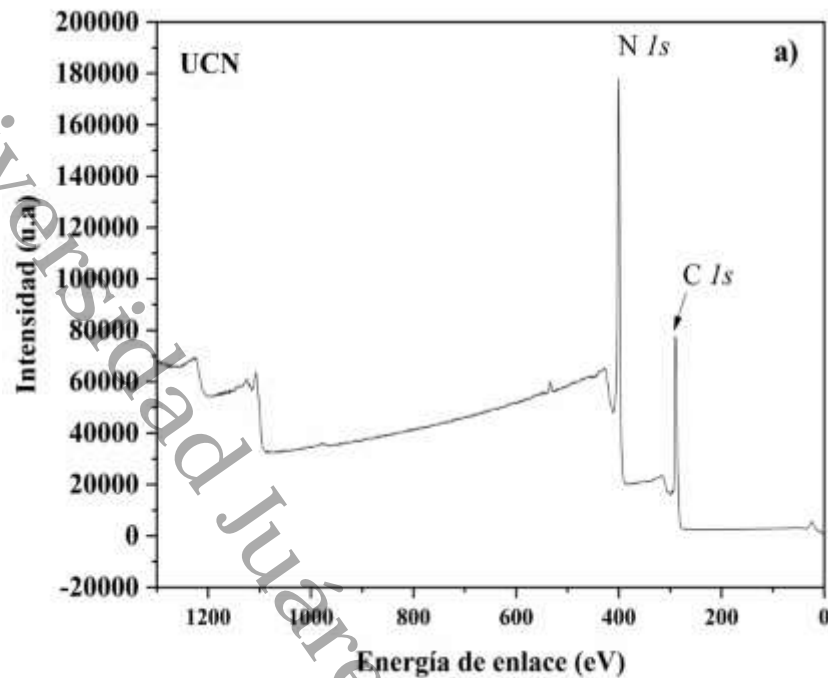


Figura 4.13. Espectro XPS de los materiales puros UCN y OT-A.

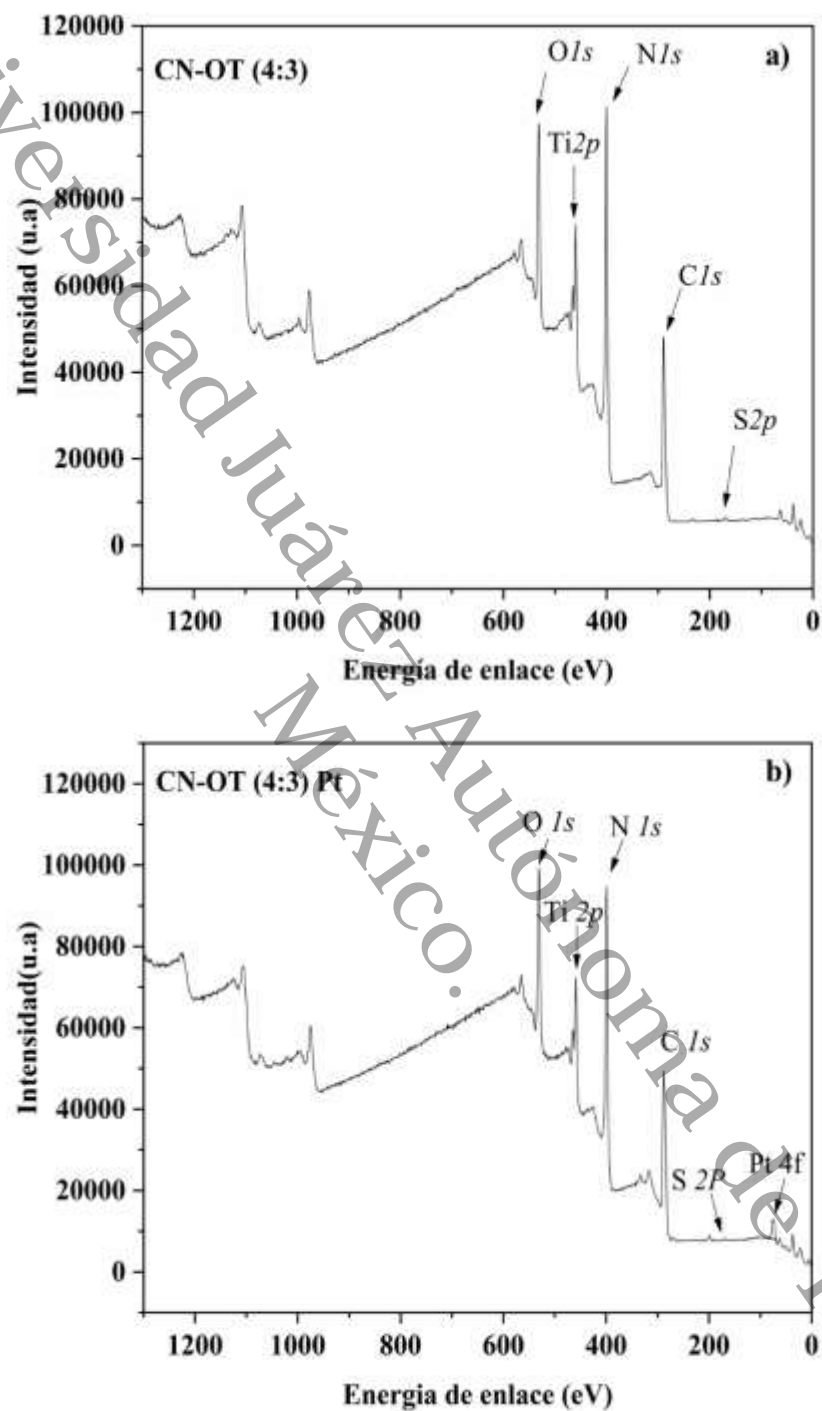


Figura 4.14. Espectro XPS de los compuestos CN-OT (3:4) y CN-OT (3:4) Pt 3%.

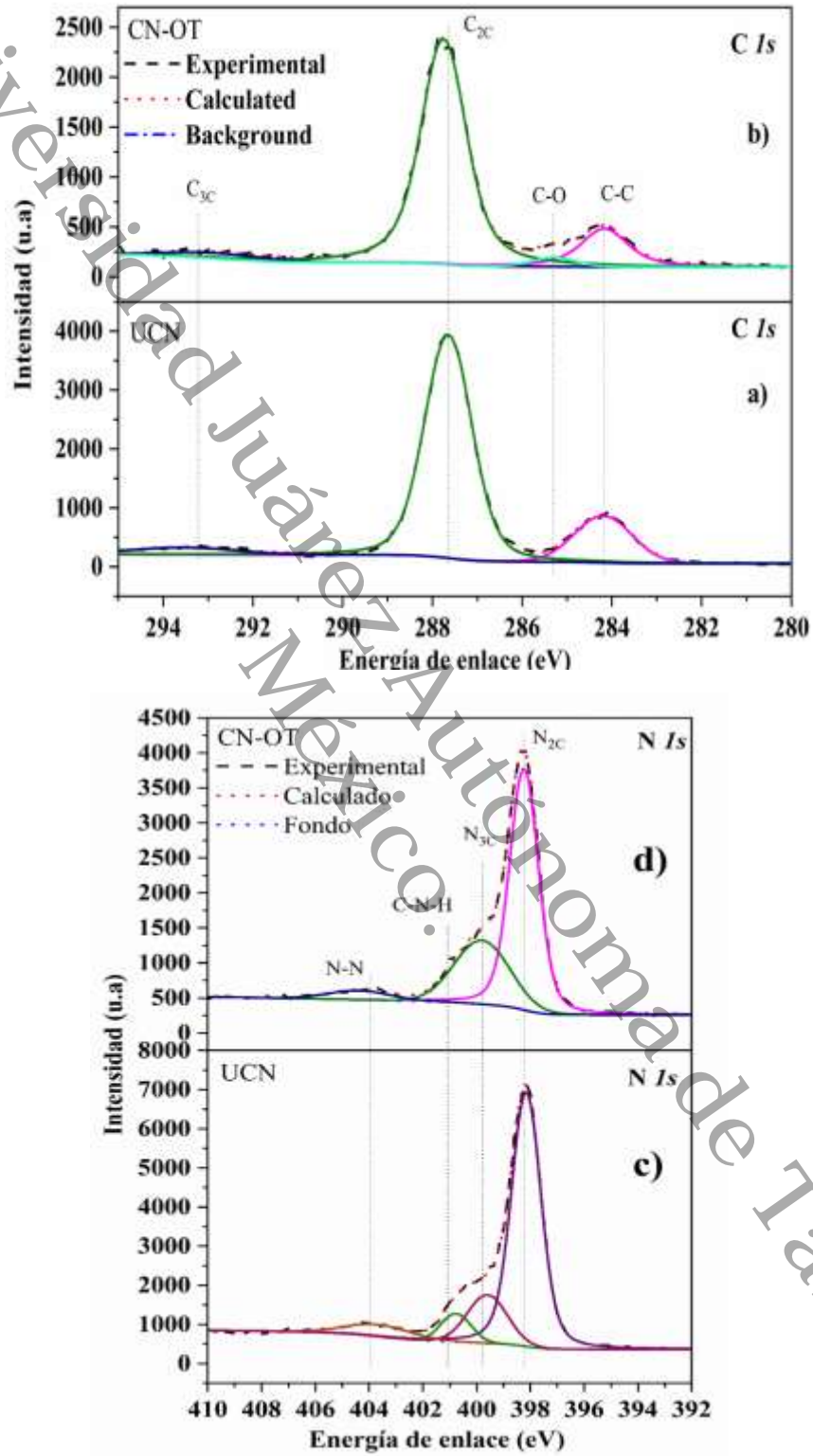


Figura 4.15. Comparación de alta resolución XPS para los espectros C1s y N1s.

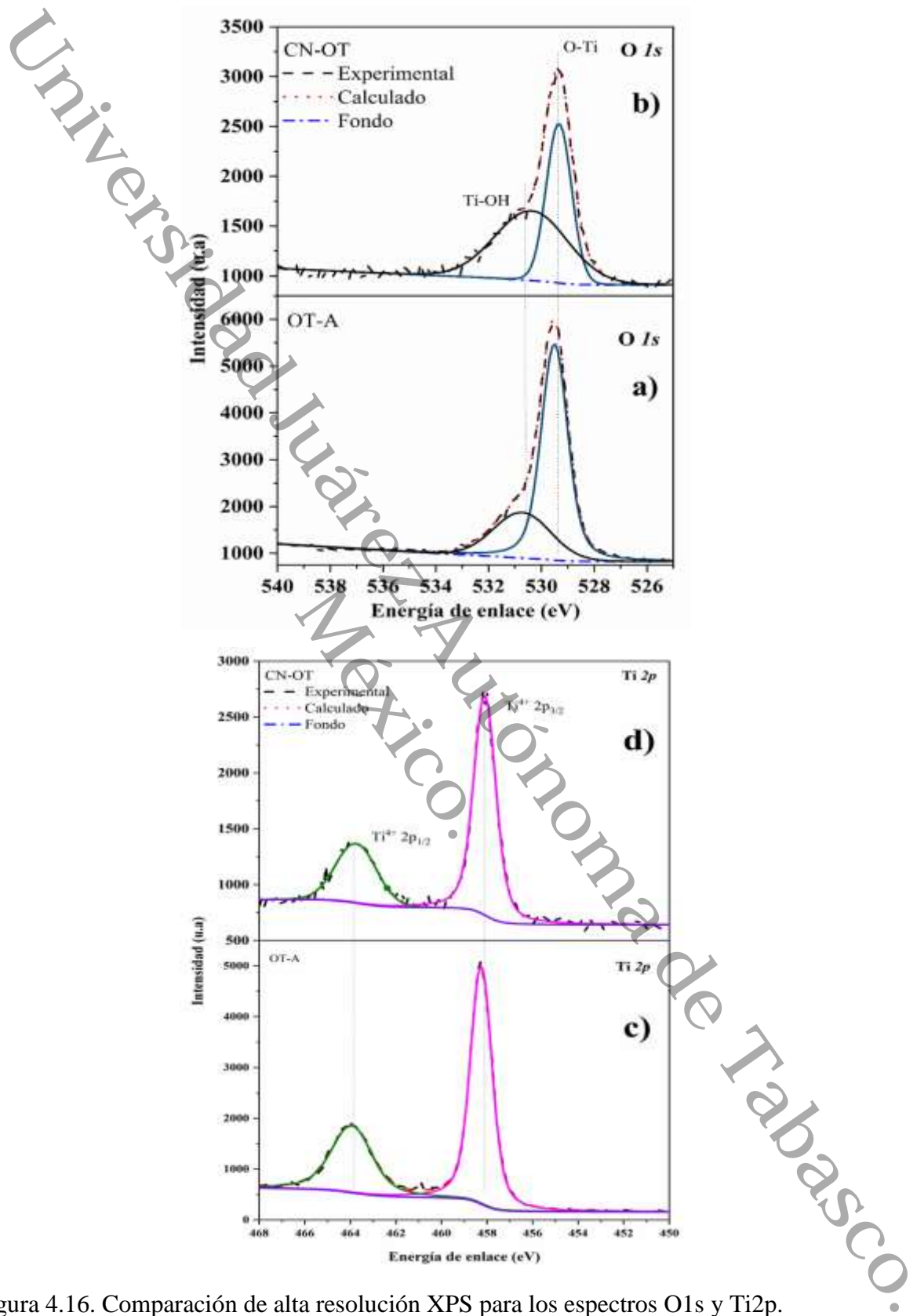


Figura 4.16. Comparación de alta resolución XPS para los espectros O1s y Ti2p.

## **4.6. Evaluación fotocatalítica hacia la producción de Hidrógeno.**

### **4.6.1. Evolución del H<sub>2</sub> utilizando UCN, OT-A puros y los compuestos CN-OT.**

Los experimentos de la evaluación fotocatalítica hacia la producción de hidrógeno con las muestras sintetizadas, fueron realizados bajo irradiación de luz visible (400 – 760 nm) en presencia de Trietanolamina (TEA) como agente de sacrificio para atrapar los agujeros ( $h^+$ ) fotoinducidos. Como podemos observar en la Figura 4.17 la tasa de evolución del hidrógeno de los materiales puros UCN y OT-A fueron de 1.65 y 4.28  $\mu\text{mol/g h}$  respectivamente, mostrando una tasa relativamente baja, lo cual podemos atribuir a la rápida recombinación de los ( $e^-/h^+$ ) fotogenerados, a la limitada eficiencia de captación de luz visible en el caso del OT-A, así como al gran sobrepotencial del H<sub>2</sub> para los semiconductores. Curiosamente cuando el UCN y OT-A son llevados a la síntesis hidrotermica para lograr la heterounión tipo II entre ambos, la cual se discutió en la sección 4.5, la actividad fotocatalítica del compuesto CN-OT puede ser promovida a como lo podemos ver en la Figura 4.17, ya que la tasa de evolución del Hidrógeno para el CN-OT (4:3) y CN-OT (3:4) fueron de 13.84 y 6.64  $\mu\text{mol/g h}$  respectivamente, es decir 8.4 y 4.0 veces más que el UCN. Este mejoramiento en la fotoactividad del compuesto lo podemos atribuir a la heterounión tipo II que se da en el material, ya que este tipo de heterounión puede promover significativamente una eficiente separación entre los ( $e^-/h^+$ ), retrasando así su recombinación y prolongando su vida útil. Por lo tanto, para la fotocatalisis la alineación de las bandas del tipo II debe ser altamente deseada. Además, ya que el UCN tiene una amplia absorción de luz visible, eficiencia y transporte de los orificios electrónicos, también se implica la transferencia de electrones fotoinducidos desde la banda de conducción del UCN al OT-A, en lugar de una forma inversa. Dado que el borde de la banda de conducción del UCN es más negativo que el de OT-A, los electrones fotoinducidos en la superficie del UCN se transfieren fácilmente al OT-A a través de la interfaz bien desarrollada y reducen  $H^+$  a H<sub>2</sub>.

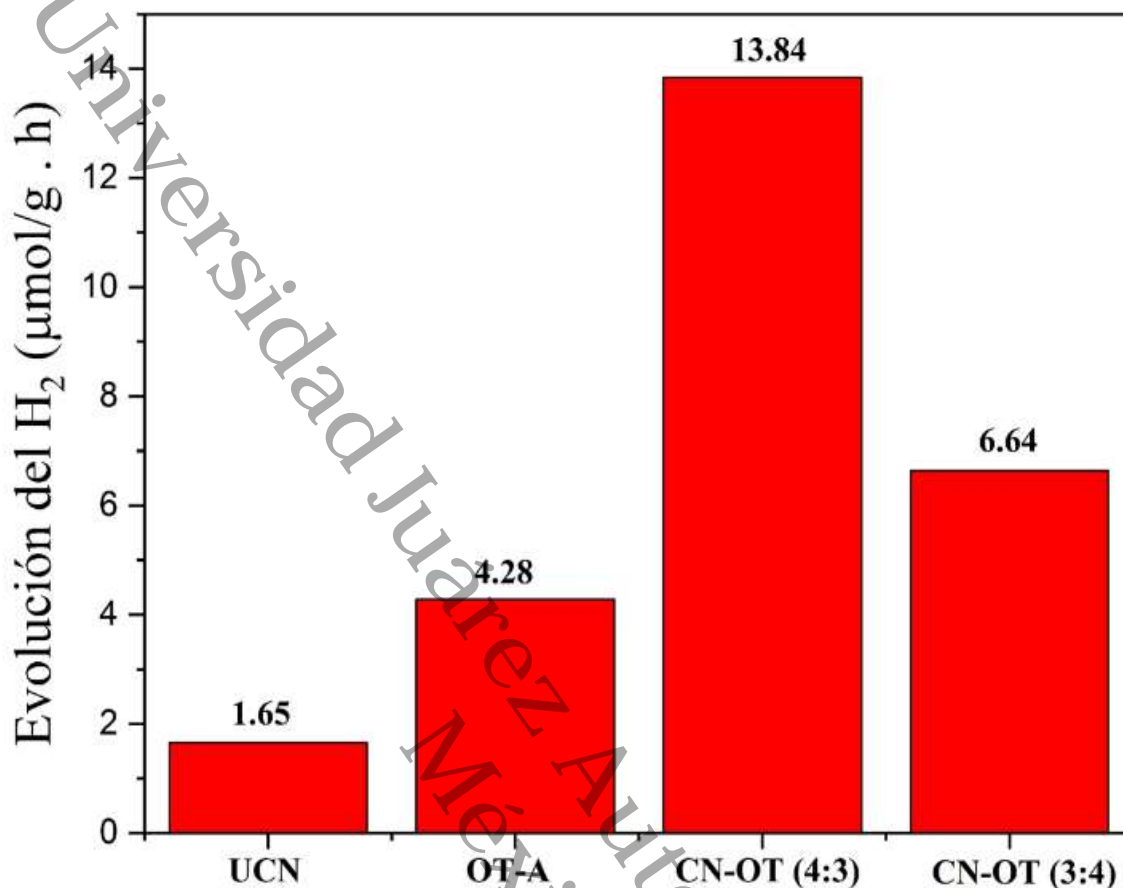


Figura 4.17. Evolución fotocatalítica del Hidrógeno a 8 horas de reacción.

#### 4.6.2. Evolución del H<sub>2</sub> utilizando UCN, OT-A y compuestos CN-OT con 3% Pt.

Debido a que el mejoramiento fotocatalítico de los materiales CN-OT con la heterounión tipo II aún no es suficiente, debido a que siguen presentando baja fotoactividad hacia la evolución del hidrógeno; se decidió durante la ejecución de este proyecto depositar Pt como Co-catalizador en la superficie del compuesto mediante fotodeposición (sección 3.2.4). En la Figura 4.18.se presentan los resultados de la evolución del hidrógeno de los materiales preparados con 3% de Pt. Claramente podemos observar que al cargar las especies de Pt en los compuestos estudiados, la evolución del hidrógeno incrementa significativamente. Esto

lo podemos atribuir a las nanopartículas de Pt depositadas en la superficie de los materiales, que mejoraron la capacidad de absorción de luz en el espectro visible con respecto a los materiales evaluados en la sección 4.6.1. En la Figura 4.18 se puede observar que al depositar las nanopartículas de Pt en los materiales puros UCN y OT-A presentan un mejoramiento en la evolución del hidrógeno que va de 1.65 a 162 y de 4.28 a 358  $\mu\text{mol/g h}$  respectivamente. De igual forma existe un desarrollo eficiente en los compuestos CN-OT que va mejorando conforme se incrementa la proporción del OT-A, alcanzando una tasa evolutiva máxima del hidrógeno de 1041.6  $\mu\text{mol/g h}$  para el compuesto CN-OT (1:4) con mayor proporción de OT-A, sintetizado en este trabajo. Además, podemos asegurar que lo que nos beneficia en la evolución del hidrógeno, además de la contribución del Pt, es la heterounión entre el UCN y OT-A, ya que como se pudo ver en los resultados de la Figura 4.18 los materiales puros con Pt no alcanzaron los resultados que se obtuvieron con los materiales CN-OT con Pt, y esto se debe también a la introducción del UCN en los compuestos ya que este puede absorber más fotones en el espectro visible e incrementar los pares ( $e^-/h^+$ ) fotogenerados, mejorando así la actividad fotocatalítica de los materiales evaluados hacia la producción de hidrógeno. No podemos dejar de mencionar que al entrar en contacto el Pt con el compuesto (metal noble/semiconductor) se forma una barrera de Schottky que es la que promueve la separación de los ( $e^-/h^+$ ) fotogenerados, retrasando aún más la recombinación e incrementando la vida útil de los mismos. En la Figura 4.19 podemos ver la evolución del hidrógeno durante las 8 horas de reacción para la muestra CN-OT (1:4) Pt 3%, que alcanzó una evolución máxima de 8,333  $\mu\text{mol/g}$ .



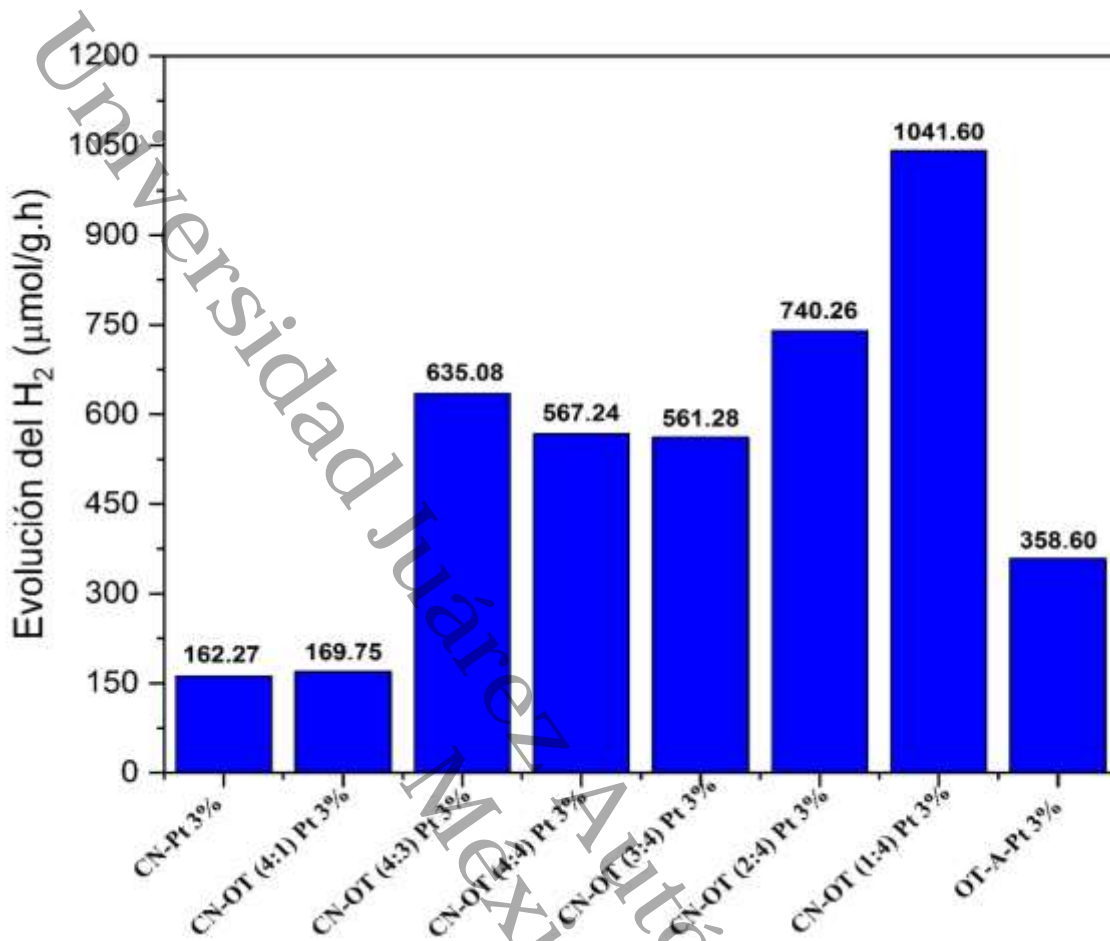


Figura 4.18. Evaluación fotocatalitica hacia la evolución del hidrógeno, utilizando 3 % de Pt como Co-catalizador.

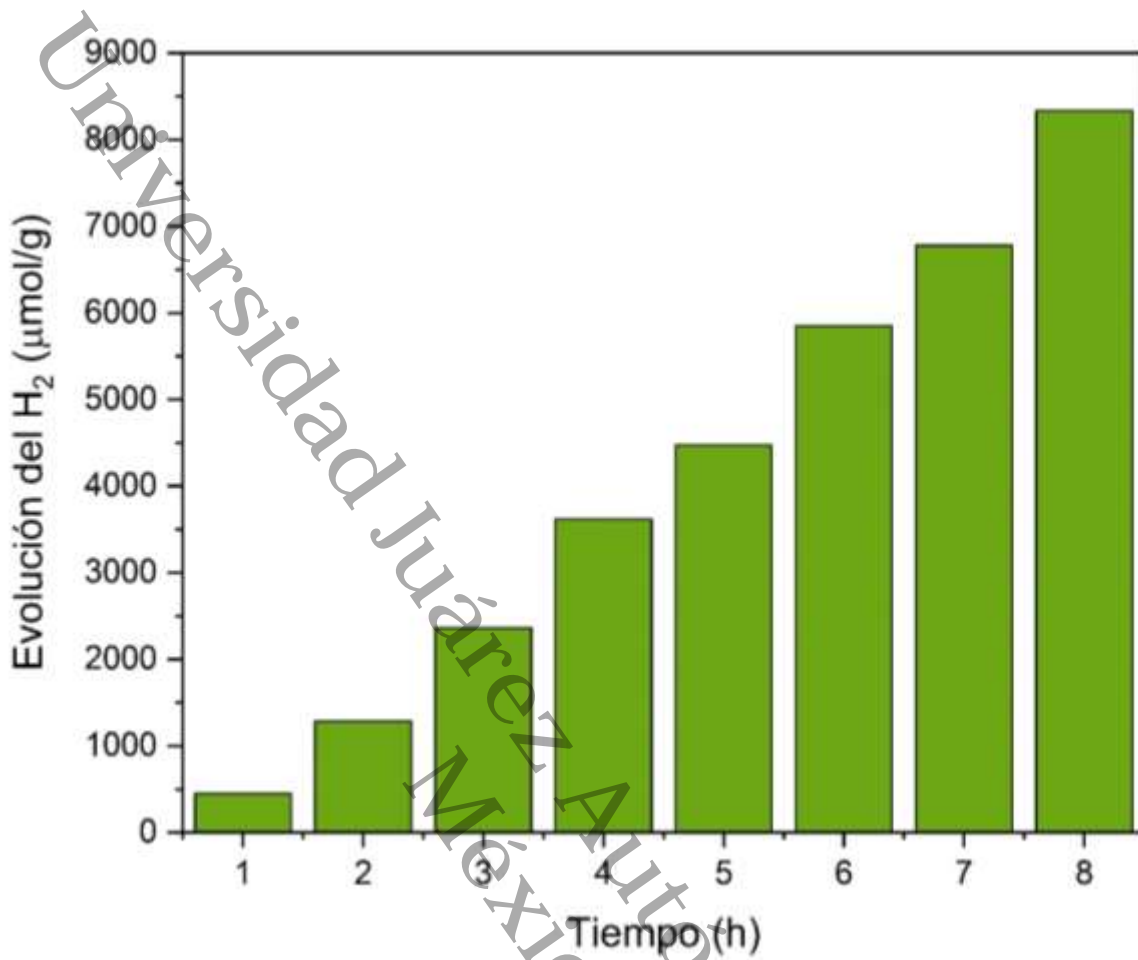


Figura 4.19. Evolución del hidrógeno durante 8 horas de reacción del compuesto CN-OT (1:4) Pt 3%.

#### 4.7. Alineación de las bandas

El desplazamiento de la banda de valencia ( $\Delta E_V$ ) y el de la banda de conducción ( $\Delta E_C$ ) se determinan siguiendo el método de Kraut [92]. Inicialmente, el máximo de la banda de valencia (BVM) se obtiene de su respectivo espectro de banda de valencia al identificar el punto de intersección entre el plano de la distribución de energía y el ajuste lineal del borde preliminar como se muestra en la Figura 4.20 a) y b) para el UCN y OT-A puros. La banda de valencia máxima para ambos materiales puros están alrededor de 1.16 y 1.71 eV respectivamente.

El desplazamiento de la banda de valencia ( $\Delta E_V$ ) puede ser determinado por la siguiente ecuación.

$$\Delta E_V = (E_{Ti2p}^{OT-A} - E_{BVM}^{OT-A}) - (E_{N1s}^{UCN} - E_{BVM}^{UCN}) - (E_{Ti2p}^{CN-OT} - E_{N1s}^{CN-OT}) \dots \dots \dots (4.1)$$

El desplazamiento de la banda de conducción puede ser determinado por la siguiente ecuación.

$$\Delta E_C = E_g^{OT-A} - E_g^{UCN} - \Delta E_V \dots \dots \dots (4.2)$$

Donde  $E_{Ti2p}^{OT-A}$  &  $E_{N1s}^{UCN}$ ,  $E_{BVM}^{OT-A}$  &  $E_{BVM}^{UCN}$ ,  $E_g^{OT-A}$  &  $E_g^{UCN}$  son los niveles energía (CL), BVM y valores de brechas de energía para los materiales puros OT-A y UCN respectivamente. De acuerdo con las ecuaciones (4.1 y 4.2), el desplazamiento de la banda de valencia y de conducción son de aproximadamente 0.28 y 0.12 eV. Por lo tanto, en el compuesto CN-OT (3:4) la banda de valencia y de conducción del OT-A son más bajas que las del UCN formando así una heterounión de tipo II utilizando los valores presentados en la Tabla 4.2. La alineación de las bandas calculadas después de la interacción entre el OT-A y UCN se representa en la Figura 4.22.

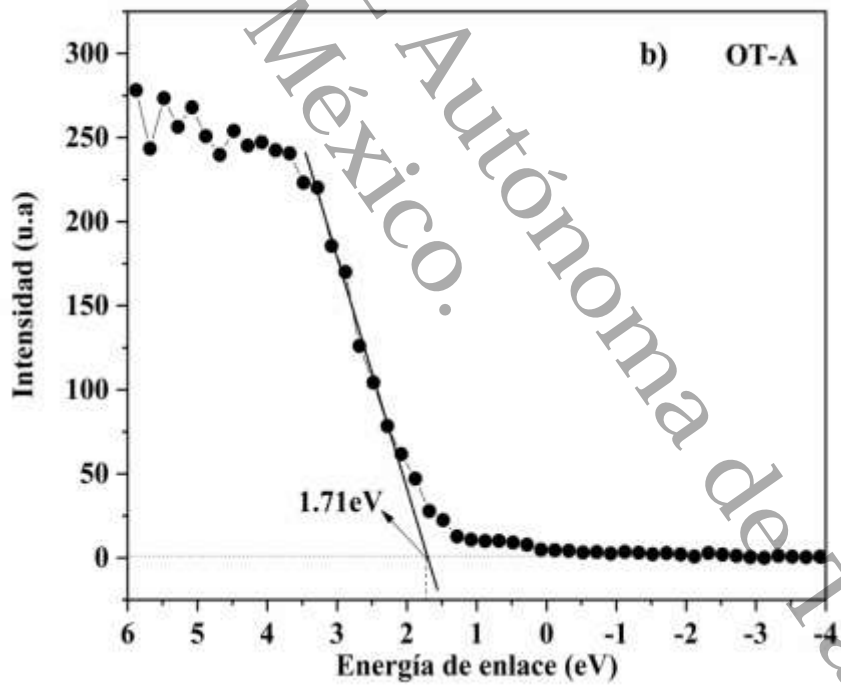
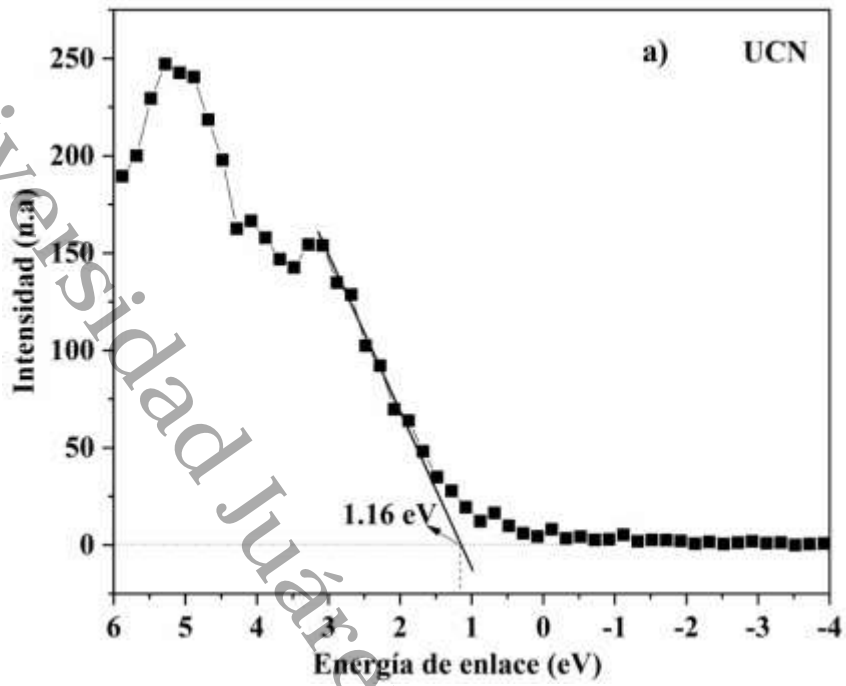


Figura 4.20. Valencia desde XPS para los materiales puros a) UCN y b) OT-A.

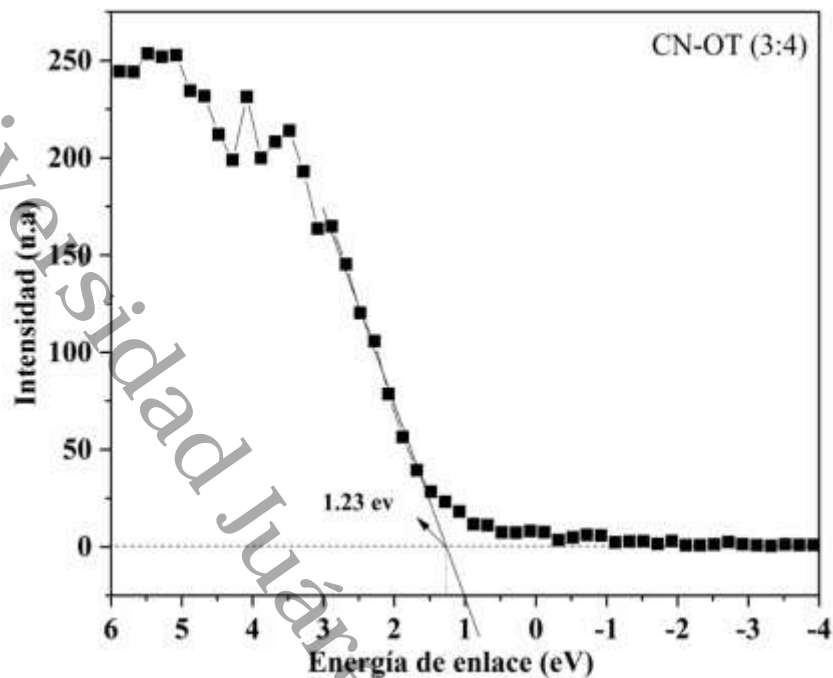


Figura 4.21. Valencia desde XPS para el compuesto CN-OT (3:4)

Tabla 4.2. Parámetros de los desplazamientos de las bandas.

	OT-A	UCN	CN-OT
<b>Ti 2p<sub>3/2</sub> (eV)</b>	458.27	--	458.09
<b>N 1s (eV)</b>	--	398.15	398.24
<b>BVM (eV)</b>	1.71	1.16	1.23
<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	3.0	2.6	2.8
<b>ΔE<sub>v</sub></b>	--	--	0.28
<b>ΔE<sub>c</sub></b>	--	--	0.12

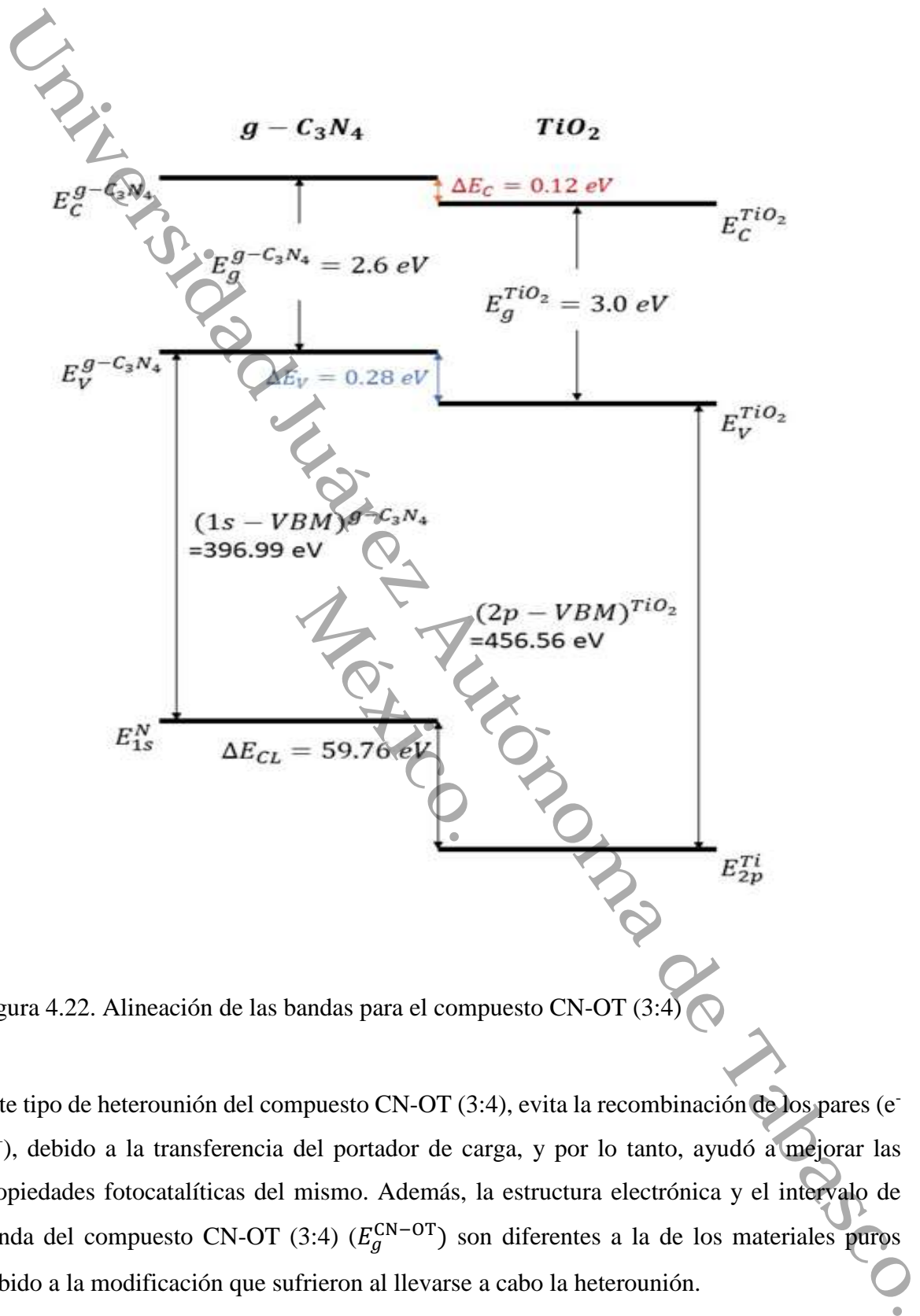


Figura 4.22. Alineación de las bandas para el compuesto CN-OT (3:4)

Este tipo de heterounión del compuesto CN-OT (3:4), evita la recombinación de los pares ( $e^-/h^+$ ), debido a la transferencia del portador de carga, y por lo tanto, ayudó a mejorar las propiedades fotocatalíticas del mismo. Además, la estructura electrónica y el intervalo de banda del compuesto CN-OT (3:4) ( $E_g^{CN-OT}$ ) son diferentes a la de los materiales puros debido a la modificación que sufrieron al llevarse a cabo la heterounión.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Conclusiones

En este trabajo de tesis se desarrolló la heterounión del  $g\text{-C}_3\text{N}_4 - \text{TiO}_2$  con una producción fotocatalítica mejorada de hidrógeno mediante el uso de síntesis hidrotermica in situ. El análisis XRD nos ayudó a confirmar las fases cristalinas de ambos materiales. Mediante análisis HRTEM se observó la interacción entre el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{TiO}_2$ , y a partir de los análisis de Core Level de los espectros XPS se confirmó la interacción entre ambos materiales con la formación de enlaces C-O y/o O-Ti-N. Los experimentos de la evolución fotocatalítica del hidrógeno a partir de la división del agua, confirmaron que los materiales de heterounión sintetizados tienen mayores eficiencias en comparación con los de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{TiO}_2$  puros. Mediante los análisis de los espectros de valencia XPS se confirmó la heterounión tipo II, y reveló la razón detrás de la actividad fotocatalítica mejorada de los materiales de heterounión  $g\text{-C}_3\text{N}_4 - \text{TiO}_2$ .

Durante el experimento fotocatalítico hacia la producción de hidrogeno, fueron evaluados los compuestos preparados, encontrando al  $g\text{-C}_3\text{N}_4 - \text{TiO}_2$  de proporción (1:4) como el más activo en la producción de hidrógeno, alcanzando una evolución de hasta  $8,333 \mu\text{mol/g}$ . Se depositó Pt (3%) como Co-catalizador en la red del compuesto con la finalidad de incrementar la evolución del hidrogeno.

De manera general podemos concluir en este trabajo que la síntesis hidrotermal utilizada para el desarrollo de materiales, es beneficiosa para la fotocatalisis, ya que nos brinda materiales con alta área de superficie y mesoporosos. Además que se logró formar la heterounión tipo II del  $g\text{-C}_3\text{N}_4 - \text{TiO}_2$  que es deseada para la fotocatalisis. También, logramos obtener el  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa pura utilizando la misma síntesis a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se espera que estos resultados puedan proporcionar un medio útil para continuar fabricando fotocatalizadores de alta eficiencia y promover su aplicación práctica en la producción de hidrógeno u otros campos.



## Referencias bibliográficas

- [1] C. Gian Luca, S. Elena, Photocatalytic Hydrogen Production, *Recent Patents on Engineering*, 4 (2010) 155-169.
- [2] A. Blasi, G. Fiorenza, C. Freda, V. Calabrò, 6 - Steam reforming of biofuels for the production of hydrogen-rich gas, in: A. Gugliuzza, A. Basile (Eds.) *Membranes for Clean and Renewable Power Applications*, Woodhead Publishing, 2014, pp. 145-181.
- [3] D. Graf, N. Monnerie, M. Roeb, M. Schmitz, C. Sattler, Economic comparison of solar hydrogen generation by means of thermochemical cycles and electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4511-4519.
- [4] G. Antonopoulou, I. Ntaikou, K. Stamatelatou, G. Lyberatos, 13 - Biological and fermentative production of hydrogen, in: R. Luque, J. Campelo, J. Clark (Eds.) *Handbook of Biofuels Production*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 305-346.
- [5] I. Dincer, C. Acar, Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 11094-11111.
- [6] R.G. Lemus, J.M. Martínez Duart, Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3929-3936.
- [7] L. Hurtado, J.Y. Moratilla, B.(2007), *El hidrógeno y la energía*.
- [8] S.E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry, (IUPAC Recommendations 2006), *Pure and Applied Chemistry*, 79 (2007) 293-465.
- [9] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012) 169-189.
- [10] J.R. Bolton, Solar photoproduction of hydrogen: A review, *Solar Energy*, 57 (1996) 37-50.
- [11] J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li, A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts, *Applied Surface Science*, 391 (2017) 72-123.
- [12] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewis, Solar Water Splitting Cells, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 6446-6473.

- [13] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, *International journal of hydrogen energy*, 27 (2002) 991-1022.
- [14] B. Wang, Y. Wang, Y. Lei, N. Wu, Y. Gou, C. Han, S. Xie, D. Fang, Mesoporous silicon carbide nanofibers with in situ embedded carbon for co-catalyst free photocatalytic hydrogen production, *Nano Research*, 9 (2016) 886-898.
- [15] L.-L. Tan, W.-J. Ong, S.-P. Chai, A.R. Mohamed, Visible-light-activated oxygen-rich TiO<sub>2</sub> as next generation photocatalyst: Importance of annealing temperature on the photoactivity toward reduction of carbon dioxide, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 1254-1263.
- [16] H. Zhang, X. Zuo, H. Tang, G. Li, Z. Zhou, Origin of photoactivity in graphitic carbon nitride and strategies for enhancement of photocatalytic efficiency: insights from first-principles computations, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 6280-6288.
- [17] G. Li, Z. Lian, W. Wang, D. Zhang, H. Li, Nanotube-confinement induced size-controllable g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots modified single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for stable synergetic photoelectrocatalysis, *Nano Energy*, 19 (2016) 446-454.
- [18] G. Zhang, M. Zhang, X. Ye, X. Qiu, S. Lin, X. Wang, Iodine modified carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts for hydrogen evolution, *Advanced Materials*, 26 (2014) 805-809.
- [19] Y. Shiraishi, Y. Kofuji, H. Sakamoto, S. Tanaka, S. Ichikawa, T. Hirai, Effects of surface defects on photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production by mesoporous graphitic carbon nitride under visible light irradiation, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 3058-3066.
- [20] X. Song, Y. Hu, M. Zheng, C. Wei, Solvent-free in situ synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite with enhanced UV-and visible-light photocatalytic activity for NO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 182 (2016) 587-597.
- [21] J. Xiao, Y. Xie, F. Nawaz, Y. Wang, P. Du, H. Cao, Dramatic coupling of visible light with ozone on honeycomb-like porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> towards superior oxidation of water pollutants, *Applied Catalysis B: Environmental*, 183 (2016) 417-425.
- [22] Y. Cui, G. Zhang, Z. Lin, X. Wang, Condensed and low-defected graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181 (2016) 413-419.

- [23] D.M. Teter, R.J. Hemley, Low-compressibility carbon nitrides, *Science*, 271 (1996) 53-55.
- [24] A. Zambon, J.-M. Mouesca, C. Gheorghiu, P.-A. Bayle, J. Pécaut, M. Claeys-Bruno, S. Gambarelli, L. Dubois, s-Heptazine oligomers: promising structural models for graphitic carbon nitride, *Chemical science*, 7 (2016) 945-950.
- [25] Y. Zheng, L. Lin, B. Wang, X. Wang, Graphitic carbon nitride polymers toward sustainable photoredox catalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015) 12868-12884.
- [26] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of graphene/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 7355-7363.
- [27] Y. Cui, J. Zhang, G. Zhang, J. Huang, P. Liu, M. Antonietti, X. Wang, Synthesis of bulk and nanoporous carbon nitride polymers from ammonium thiocyanate for photocatalytic hydrogen evolution, *Journal of materials chemistry*, 21 (2011) 13032-13039.
- [28] S. Yan, Z. Li, Z. Zou, Photodegradation performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fabricated by directly heating melamine, *Langmuir*, 25 (2009) 10397-10401.
- [29] G. Liu, P. Niu, C. Sun, S.C. Smith, Z. Chen, G.Q. Lu, H.-M. Cheng, Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 11642-11648.
- [30] Y. Di, X. Wang, A. Thomas, M. Antonietti, Making Metal-Carbon Nitride Heterojunctions for Improved Photocatalytic Hydrogen Evolution with Visible Light, *ChemCatChem*, 2 (2010) 834-838.
- [31] Y. Wang, R. Shi, J. Lin, Y. Zhu, Enhancement of photocurrent and photocatalytic activity of ZnO hybridized with graphite-like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2922-2929.
- [32] H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang, Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 5234-5244.
- [33] Y. Wang, Q. Wang, X. Zhan, F. Wang, M. Safdar, J. He, Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review, *Nanoscale*, 5 (2013) 8326-8339.

- [34] J. Zhang, M. Zhang, R.Q. Sun, X. Wang, A facile band alignment of polymeric carbon nitride semiconductors to construct isotype heterojunctions, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 10145-10149.
- [35] R. Marshall, Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, *Advanced Functional Materials*, 24 (2014) 2421-2440.
- [36] Y.-P. Yuan, L.-W. Ruan, J. Barber, S.C.J. Loo, C. Xue, Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 3934-3951.
- [37] Y. Lu, D. Chu, M. Zhu, Y. Du, P. Yang, Exfoliated carbon nitride nanosheets decorated with NiS as an efficient noble-metal-free visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 17355-17361.
- [38] L. Ge, C. Han, X. Xiao, L. Guo, In situ synthesis of cobalt-phosphate (Co-Pi) modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts with enhanced photocatalytic activities, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142 (2013) 414-422.
- [39] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chemical reviews*, 107 (2007) 2891-2959.
- [40] J. Hong, Y. Wang, Y. Wang, W. Zhang, R. Xu, Noble-metal-free NiS/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for efficient photocatalytic hydrogen evolution from water, *ChemSusChem*, 6 (2013) 2263-2268.
- [41] M. Wang, S. Shen, L. Li, Z. Tang, J. Yang, Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts, *Journal of materials science*, 52 (2017) 5155-5164.
- [42] F. Dong, L. Wu, Y. Sun, M. Fu, Z. Wu, S.C. Lee, Efficient synthesis of polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 15171-15174.
- [43] R.A. Senthil, J. Theerthagiri, A. Selvi, J. Madhavan, Synthesis and characterization of low-cost g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation, *Optical Materials*, 64 (2017) 533-539.
- [44] P. Wu, J. Wang, J. Zhao, L. Guo, F.E. Osterloh, Structure defects in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> limit visible light driven hydrogen evolution and photovoltage, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 20338-20344.

- [45] J. Pan, M. You, C. Chi, Z. Dong, B. Wang, M. Zhu, W. Zhao, C. Song, Y. Zheng, C. Li, The two dimension carbon quantum dots modified porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nano-heterojunctions for visible light hydrogen production enhancement, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 6586-6593.
- [46] F. Deng, L. Zhao, X. Pei, X. Luo, S. Luo, Facile in situ hydrothermal synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnS<sub>2</sub> composites with excellent visible-light photocatalytic activity, *Materials Chemistry and Physics*, 189 (2017) 169-175.
- [47] S. Obregón, G. Colón, Improved H<sub>2</sub> production of Pt-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MnO<sub>x</sub> composites by an efficient handling of photogenerated charge pairs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 (2014) 775-782.
- [48] S. Liang, Y. Xia, S. Zhu, S. Zheng, Y. He, J. Bi, M. Liu, L. Wu, Au and Pt co-loaded g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation, *Applied Surface Science*, 358 (2015) 304-312.
- [49] K. Wenderich, G. Mul, Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 14587-14619.
- [50] J. Wojciechowska, E. Gitzhofer, J. Grams, A.M. Ruppert, N. Keller, Solar Light Induced Photon-Assisted Synthesis of TiO<sub>2</sub> Supported Highly Dispersed Ru Nanoparticle Catalysts, *Materials*, 11 (2018) 2329.
- [51] J.A. Jiménez-Miramontes, J.L. Domínguez-Arvizu, J.M. Salinas-Gutiérrez, M.J. Meléndez-Zaragoza, A. López-Ortiz, V. Collins-Martínez, Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of strontium ferrites towards H<sub>2</sub> production by water splitting under visible light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 30257-30266.
- [52] J. Xu, T.J.K. Brenner, L. Chabanne, D. Neher, M. Antonietti, M. Shalom, Liquid-Based Growth of Polymeric Carbon Nitride Layers and Their Use in a Mesoporous Polymer Solar Cell with Voc Exceeding 1 V, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 13486-13489.
- [53] J. Xu, G. Wang, J. Fan, B. Liu, S. Cao, J. Yu, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified TiO<sub>2</sub> nanosheets with enhanced photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 274 (2015) 77-84.

- [54] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nature Materials*, 8 (2008) 76.
- [55] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [56] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, 353 (1991) 737-740.
- [57] Y. Liu, R.O. Claus, Blue Light Emitting Nanosized TiO<sub>2</sub> Colloids, *Journal of the American Chemical Society*, 119 (1997) 5273-5274.
- [58] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2891-2959.
- [59] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 10871-10878.
- [60] Z. Tan, K. Sato, S. Takami, C. Numako, M. Umetsu, K. Soga, M. Nakayama, R. Sasaki, T. Tanaka, C. Ogino, A. Kondo, K. Yamamoto, T. Hashishin, S. Ohara, Particle size for photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with highly exposed {001} facets, *RSC Advances*, 3 (2013) 19268-19271.
- [61] Z. Tong, D. Yang, T. Xiao, Y. Tian, Z. Jiang, Biomimetic fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanosheets with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutant degradation, *Chemical Engineering Journal*, 260 (2015) 117-125.
- [62] Y. Li, X. Feng, Z. Lu, H. Yin, F. Liu, Q. Xiang, Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of C-dots modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanosheets composites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 513 (2018) 866-876.
- [63] C.-H. Huang, Y.-T. Yang, R.-A. Doong, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> via sol-gel process for dye-sensitized solar cells, *Microporous and Mesoporous Materials*, 142 (2011) 473-480.
- [64] K. Mohan Kumar, S. Godavarthi, T.V.K. Karthik, M. Mahendhiran, A. Hernandez-Eligio, N. Hernandez-Como, V. Agarwal, L. Martinez Gomez, Green synthesis of S-doped rod shaped anatase TiO<sub>2</sub> microstructures, *Materials Letters*, 183 (2016) 211-214.
- [65] X. Bai, L. Wang, R. Zong, Y. Zhu, Photocatalytic Activity Enhanced via g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanoplates to Nanorods, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 9952-9961.

- [66] L. Lin, H. Ou, Y. Zhang, X. Wang, Tri-s-triazine-Based Crystalline Graphitic Carbon Nitrides for Highly Efficient Hydrogen Evolution Photocatalysis, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 3921-3931.
- [67] B. Zhu, P. Xia, W. Ho, J. Yu, Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Applied Surface Science*, 344 (2015) 188-195.
- [68] G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, J. Qiu, A fantastic graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 20 (2014) 33-50.
- [69] J. Xu, Y. Li, S. Peng, G. Lu, S. Li, Eosin Y-sensitized graphitic carbon nitride fabricated by heating urea for visible light photocatalytic hydrogen evolution: the effect of the pyrolysis temperature of urea, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 7657-7665.
- [70] G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 209-219.
- [71] Y. Hou, Y. Zhu, Y. Xu, X. Wang, Photocatalytic hydrogen production over carbon nitride loaded with WS<sub>2</sub> as cocatalyst under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157 (2014) 122-127.
- [72] Z. Tan, K. Sato, S. Ohara, Synthesis of layered nanostructured TiO<sub>2</sub> by hydrothermal method, *Advanced Powder Technology*, 26 (2015) 296-302.
- [73] W. Chen, T.-Y. Liu, T. Huang, X.-H. Liu, G.-R. Duan, X.-J. Yang, S.-M. Chen, A novel yet simple strategy to fabricate visible light responsive C,N-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructures with significantly enhanced photocatalytic hydrogen generation, *RSC Advances*, 5 (2015) 101214-101220.
- [74] N. Boonprakob, N. Wetchakun, S. Phanichphant, D. Waxler, P. Sherrell, A. Nattestad, J. Chen, B. Inceesungvorn, Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> films, *Journal of Colloid and Interface Science*, 417 (2014) 402-409.
- [75] W. Gu, F. Lu, C. Wang, S. Kuga, L. Wu, Y. Huang, M. Wu, Face-to-Face Interfacial Assembly of Ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets for Enhanced Solar Photocatalytic Activity, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 28674-28684.

- [76] J. Li, Y. Liu, H. Li, C. Chen, Fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst with extended absorption wavelength range and enhanced photocatalytic performance, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 317 (2016) 151-160.
- [77] M.S. Akple, J. Low, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Yu, J. Zhang, Enhanced visible light photocatalytic H<sub>2</sub>-production of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WS<sub>2</sub> composite heterostructures, *Applied Surface Science*, 358 (2015) 196-203.
- [78] A. Qu, X. Xu, H. Xie, Y. Zhang, Y. Li, J. Wang, Effects of calcining temperature on photocatalysis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites for hydrogen evolution from water, *Materials Research Bulletin*, 80 (2016) 167-176.
- [79] Q. Tay, X. Wang, X. Zhao, J. Hong, Q. Zhang, R. Xu, Z. Chen, Enhanced visible light hydrogen production via a multiple heterojunction structure with defect-engineered g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and two-phase anatase/brookite TiO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, 342 (2016) 55-62.
- [80] Y. Tan, Z. Shu, J. Zhou, T. Li, W. Wang, Z. Zhao, One-step synthesis of nanostructured g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> evolution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 230 (2018) 260-268.
- [81] P. Devaraji, C.S. Gopinath, Pt – g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – (Au/TiO<sub>2</sub>): Electronically integrated nanocomposite for solar hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 601-613.
- [82] M. Liu, P. Xia, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub>-Production Activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets via Optimal Photodeposition of Pt as Cocatalyst, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2018) 10472-10480.
- [83] B. Chai, T. Peng, J. Mao, K. Li, L. Zan, Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)–Pt–TiO<sub>2</sub> nanocomposite as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 16745-16752.
- [84] Y. Zou, B. Yang, Y. Liu, Y. Ren, J. Ma, X. Zhou, X. Cheng, Y. Deng, Controllable Interface-Induced Co-Assembly toward Highly Ordered Mesoporous Pt@TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Performance, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1806214.
- [85] X. Wei, C. Shao, X. Li, N. Lu, K. Wang, Z. Zhang, Y. Liu, Facile in situ synthesis of plasmonic nanoparticles-decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction nanofibers and comparison



study of their photosynergistic effects for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution, *Nanoscale*, 8 (2016) 11034-11043.

[86] H. Zhang, F. Liu, H. Wu, X. Cao, J. Sun, W. Lei, In situ synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light, *RSC Advances*, 7 (2017) 40327-40333.

[87] A. Mishra, A. Mehta, S. Kainth, S. Basu, Effect of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loading on TiO<sub>2</sub>/Bentonite nanocomposites for efficient heterogeneous photocatalytic degradation of industrial dye under visible light, *Journal of Alloys and Compounds*, 764 (2018) 406-415.

[88] S. Martha, A. Nashim, K.M. Parida, Facile synthesis of highly active g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for efficient hydrogen production under visible light, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 7816-7824.

[89] M. Wu, J.-M. Yan, X.-w. Zhang, M. Zhao, Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with heating acetic acid treated melamine and its photocatalytic activity for hydrogen evolution, *Applied Surface Science*, 354 (2015) 196-200.

[90] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 17009-17019.

[91] C.K. Maity, G. Hatui, S.K. Tiwari, G. Udayabhanu, D.D. Pathak, G. Chandra Nayak, K. Verma, One pot solvothermal synthesis of novel solid state N-Doped TiO<sub>2</sub>/n-Gr for efficient energy storage devices, *Vacuum*, 164 (2019) 88-97.

[92] E.A. Kraut, R.W. Grant, J.R. Waldrop, S.P. Kowalczyk, Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra: Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials, *Physical Review Letters*, 44 (1980) 1620-1623.