



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO



DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

**HETEROUNIÓN DE  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  PARA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA  
DE HIDRÓGENO Y SU MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE CARGA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. Héctor Martínez García

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

Dr. Srinivas Godavarthi

EN CODIRECCIÓN:

Dr. José Gilberto Torres Torres

EN CODIRECCIÓN EXTERNA:

Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez

Cunduacán, Tabasco a 10 de octubre de 2024

## Declaración de autoría y originalidad

En la Ciudad de Villahermosa, Tabasco, el día 10 del mes de octubre del año 2024, el que suscribe Héctor Martínez García alumno del Programa de Doctorado en Ciencias con orientación en Materiales con número de matrícula 182A23003, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del grado de doctor en ciencias, titulada: HETEROUNIÓN DE  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  PARA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO Y SU MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE CARGA dirigida por el Dr. Srinivas Godavarthi en codirección con los doctores: José Gilberto Torres Torres y Virginia Hidolina Collins Martínez.

**DECLARO QUE:** La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita. Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente Villahermosa, Tabasco a 10 de octubre de 2024.



---

Héctor Martínez García

## Autorización de impresión



**UJAT**  
UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA, ACCIÓN EN LA FE”



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



2024  
**Felipe Carrillo  
PUERTO**  
FUNDACIÓN DEL INSTITUTO  
REVOLUCIONARIO Y SOCIALISTA  
DEL NOROCCIDENTE  
DE MÉXICO

DIRECCIÓN

30 de septiembre de 2024

**M.C. HÉCTOR MARTÍNEZ GARCÍA  
PASANTE DE DOCTORADO EN CIENCIAS  
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES  
PRESENTE**

Por medio del presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado “**HETEROUNIÓN DE  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  PARA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO Y SU MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE CARGA**”, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL  
DIRECTORA**



DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo

DIR'DRA.HPV/JP'DRA.EAM/jkal\*\* Jk

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.  
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

## Carta de 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 doctorado denominada "HETEROUNIÓN DE  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  PARA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO Y SU MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE CARGA", 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 más 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 Villahermosa, Tabasco, a los 10 días del mes de octubre del año 2024.

Autorizó



---

Héctor Martínez García

Matricula: 182A23003

## Carta de sesión de derechos

Villahermosa, Tabasco a 10 de octubre de 2024. Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR y AUTORES en la producción, creación y/o realización de la obra denominada: HETEROUNIÓN DE  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  PARA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO Y SU MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE CARGA. Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

### COLABORADORES



Dr. Srinivas Godavarthi

**Director**



M.C. Héctor Martínez García



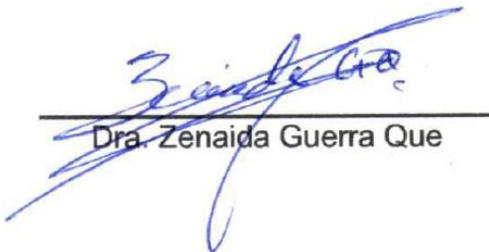
Dr. José Gilberto  
Torres Torres

**Codirector**



Dra. Virginia Hidolina  
Collins Martínez

**Codirectora**



Dra. Zenaida Guerra Que

### TESTIGOS



M.C. David Salazar Márín

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Dedicatoria

*Para mi amada esposa Jennifer. tu apoyo incondicional y constante compañía han sido mi mayor fortaleza en cada paso de este camino. te amo.*

## Agradecimientos

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a quienes han sido pilares fundamentales en el desarrollo de este proyecto.

En primer lugar, extiendo mi gratitud al Dr. Srinivas Godavarthi, cuyo apoyo incondicional a lo largo de diversas etapas de este trabajo ha sido invaluable. Su amistad y guía han contribuido significativamente a mi crecimiento profesional y personal.

A la Dra. Virginia H. Collins Martínez, le estoy sinceramente agradecido por su respaldo durante mi estancia en el CIMAV. Su dedicación y compromiso han sido esenciales para el éxito de esta investigación.

Asimismo, quiero reconocer al Dr. José Gilberto Torres Torres, cuyo apoyo en la parte experimental del proyecto ha sido decisivo. Su experiencia y orientación han marcado una diferencia significativa en el progreso de este trabajo.

Por último, quiero agradecer a la comisión dictaminadora por su valioso apoyo y orientación en la mejora de mi tesis. Agradezco a la Dra. Alejandra Elvira Espinosa de los Monteros Reyna, a la Dra. María Antonia Lunagómez Rocha, al Dr. David Salvador García Zaleta, al Dr. Ignacio Cuauhtémoc López, al Dr. Richart Falconi Calderón, al Dr. Durvel de la Cruz Romero, y al Dr. Adib Abiu Silahua Pavón por la generosidad de su tiempo y esfuerzo en la revisión y evaluación de mi investigación. Sus comentarios y sugerencias han sido fundamentales para enriquecer este trabajo.

A todos ustedes, gracias por su acompañamiento en esta tesis.

## Índice de contenido

Declaración de autoría y originalidad .....	iii
Autorización de impresión.....	v
Carta de sesión de derechos .....	vii
Dedicatoria .....	ix
Agradecimientos.....	xi
Índice de figuras .....	xvi
Índice de tablas.....	xviii
Resumen .....	xix
Abstract .....	xxi
Palabras clave .....	xxiii
<b>1. Introducción.....</b>	<b>25</b>
1.1.1 Energía solar .....	25
1.1.2 El hidrógeno .....	26
1.2 División catalítica del agua.....	29
1.3 Antecedentes.....	30
1.3.1 Dióxido de titanio .....	31
1.3.2 Nitruro de carbono grafitico.....	33
1.4 Diseño de fotocatalizadores.....	34
1.4.1 Heterouniones de nitruro de carbono y dióxido de titanio.....	38
1.5 Justificación .....	42
1.6 Pregunta de investigación.....	43
1.7 Hipótesis.....	44
1.8 Objetivo general.....	45
1.8.1 Objetivos específicos .....	45
<b>2. Metodología .....</b>	<b>46</b>
2.1Diseño experimental .....	46
2.1.1 Análisis de datos.....	46
2.2 Síntesis de catalizadores .....	47
2.2.1 Síntesis de dióxido de titanio .....	47
2.2.2 Síntesis de nitruro de carbono grafitico.....	48

2.2.3 Síntesis de compuestos de nitruro de carbono y dióxido de titanio .....	48
2.2.4 Síntesis de compuesto de nitruro de carbono y dióxido de titanio con platino .....	48
2.3 Técnicas de caracterización.....	49
2.3.1 Difracción de rayos X.....	49
2.3.2 Espectrofotometría UVvis .....	50
2.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	50
2.3.4 Microscopía electrónica de barrido .....	51
2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	51
2.3.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	52
2.3.7 Fisorción de nitrógeno.....	52
2.3.8 Cromatografía de gases .....	52
2.3.9 Microscopía de fuerza sonda Kelvin .....	53
2.3.10 Análisis electroquímico .....	53
2.3.11 Fotoluminiscencia .....	54
2.4 Condiciones de reacción para producir hidrógeno .....	54
<b>3. Resultados y discusiones de catalizadores puros .....</b>	<b>55</b>
3.1 Nitruro de carbono .....	55
3.1.1 Espectrofotometría UV-vis .....	55
3.1.2 Difracción de rayos X.....	56
3.1.3 Infrarrojo por transformada de Fourier .....	57
3.1.4 Fisorción de nitrógeno.....	58
3.1.5 Microscopía electrónica de barrido .....	59
3.1.6 Fotoluminiscencia .....	60
3.1.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	61
3.2 Dióxido de titanio .....	63
3.2.1 Espectrofotometría UV-vis .....	63
3.2.2 Difracción de rayos X.....	64
3.2.3 Espectrofotometría por transformada de Fourier.....	65
3.2.4 Fisorción de nitrógeno.....	66
3.2.5 Microscopía electrónica de barrido .....	67
3.2.6 Microscopía electrónica de transmisión .....	68

3.2.7 Fotoluminiscencia .....	69
3.2.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	70
<b>4. Resultados y discusiones de heterouniones de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>71</b>
4.1 Difracción de rayos X .....	72
4.2 Espectrofotometría UV-vis.....	75
4.3 Fisisorción de nitrógeno .....	76
4.4 Microscopia electrónica de barrido .....	78
4.4 Microscopia electrónica de transmisión .....	79
4.5 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	80
4.6 Electroquímica .....	81
4.6.1 Potencial de circuito abierto .....	81
4.6.2 Voltametría cíclica .....	83
4.6.3 Voltamperometría de barrido lineal .....	85
4.6.4 Cronoamperometría.....	87
4.6.5 Representación gráfica de la ecuación Mott-Schottky.....	89
4.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	93
4.8 Evolución fotocatalítica de hidrógeno.....	95
<b>5. Mecanismo de transferencia de cargas fotogeneradas.....</b>	<b>97</b>
5.1 Alineación de bandas de la heterounión de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> antes y después del contacto.....	97
5.2 Mecanismo de transferencia de carga .....	104
<b>Conclusiones.....</b>	<b>108</b>
Perspectivas .....	109
Referencias .....	110
Anexo. 1. Artículo publicado en revista especializada.....	121
Anexo 2. Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional.....	124

## Índice de figuras

Fig. 1. 1, Métodos para obtener hidrógeno. ....	26
Fig. 2. 1, Representación del método sol-gel. ....	47
Fig. 3. 1, Espectro de absorbancia de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y gráfica de Tauc. ....	55
Fig. 3. 2, Difracción de rayos X del catalizador g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	56
Fig. 3. 3, Identificación de grupos funcionales del catalizador g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a través de FTIR. ....	57
Fig. 3. 4, Volumen de poro y lazos de histéresis del catalizador g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	58
Fig. 3. 5, Micrografías de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	59
Fig. 3. 6, Intensidad PL del catalizador g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	60
Fig. 3. 7, XPS, energía de enlace (a y b) ....	61
Fig. 3. 8, Espectro de absorbancia de TiO <sub>2</sub> y Gráfica de Tauc. ....	63
Fig. 3. 9, Difracción de rayos X del catalizador TiO <sub>2</sub> . ....	64
Fig. 3. 10, Identificación de grupos funcionales del catalizador TiO <sub>2</sub> a través de FTIR. ....	65
Fig. 3. 11, Volumen de poro y lazos de histéresis del catalizador TiO <sub>2</sub> . ....	66
Fig. 3. 12, Micrografía del catalizador TiO <sub>2</sub> . ....	67
Fig. 3. 13, Micrografía del catalizador TiO <sub>2</sub> . ....	68
Fig. 3. 14, Intensidad PL del catalizador TiO <sub>2</sub> . ....	69
Fig. 3. 15, XPS, energía de enlace (a y b), niveles energéticos de los núcleos de oxígeno y titanio (c y d). ....	70
Fig. 4. 1, Difractogramas de materiales compuestos y puros de TiO <sub>2</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	72
Fig. 4. 2, Plano (001) de la fase anatasa. ....	73
Fig. 4. 3, Gráfica de Tauc para determinar la brecha de energía de los materiales puros y compuestos de TiO <sub>2</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	75
Fig. 4. 4, Lazos de histéresis de los semiconductores puros y compuestos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y TiO <sub>2</sub> . ....	76
Fig. 4. 5, Micrografías de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (a), TiO <sub>2</sub> (b), 5GT (c y d). ....	78
Fig. 4. 6, Microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores a)T y b)5GT. ....	79
Fig. 4. 7, Espectro de FTIR de las muestras puras de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y TiO <sub>2</sub> y compuestos. .	80

Fig. 4. 8, Fotovoltaje OCP, para las muestras de T y compuestos $I_0=87.4 \text{ mW cm}^{-2}$ . .	81
Fig. 4. 9, Voltamogramas cíclicos, utilizando $v=50 \text{ mVs}^{-1}$ en un electrolito de $\text{K}_2\text{SO}_4$ 0.3 M.....	83
Fig. 4. 10, LSV en oscuridad, iluminación constante y cortada. ....	85
Fig. 4. 11, Cronoamperogramas para la condición anódica (0.8V vs ref, y la condición catódica (-0.6 V vs Ref).....	88
Fig. 4. 12, Potencial <i>flatband</i> de los catalizadores compuestos. ....	91
Fig. 4. 13, Espectros de alta resolución de XPS, (a) O1s de $\text{TiO}_2$ (b) O1s de 5GT (c)Ti 2p de $\text{TiO}_2$ (d) Ti 2p de 5GT (e) N 1s de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ (f) N1s de 5GT (g) C 1s de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ y (h) C1s de 5GT.....	93
Fig. 4. 14, Evolución de hidrógeno de los catalizadores puros y compuestos de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , $\text{TiO}_2$ y compuestos. ....	95
Fig. 4. 15, Producción de hidrógeno por hora de los catalizadores puros y compuestos de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ y $\text{TiO}_2$ . ....	96
Fig. 5. 1, Determinación del espectro de banda de valencia mediante XPS.....	98
Fig. 5. 2, Alineación de bandas de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ y $\text{TiO}_2$ puros. ....	99
Fig. 5. 3, Alineación de la banda después del contacto en condiciones ideales (calculado).....	100
Fig. 5. 4, Alineación de bandas después del contacto (experimental). ....	103
Fig. 5. 5, Espectro de fotoluminiscencia de los catalizadores puros y compuestos. .	104
Fig. 5. 6, (a) espectros ESR de DMPO-•OH, (b) antes del contacto (c) después del contacto, posiciones de banda con potenciales de generación de radicales.....	106

## Índice de tablas

Tabla 1, Comparación de las ventajas y desventajas de los principales procesos de producción de hidrógeno. ....	28
Tabla 2, Catalizadores de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y TiO <sub>2</sub> empleados en producción de hidrógeno. ....	40
Tabla 3, Distancia interplanar de los planos identificados a partir de la difracción en microscopía electrónica de transmisión.....	69
Tabla 4, Tamaño de cristalito de materiales puros y compuestos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y TiO <sub>2</sub> . ...	74
Tabla 5, Área específica, volumen y diámetro de poro de los catalizadores puros y compuestos.....	77
Tabla 6, Valores registrados por Mott-Schottky.....	90
Tabla 7, Valores para determinar VBO y CBO.....	102

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Resumen

En esta Tesis se exponen los resultados obtenidos de la evaluación fotocatalítica de semiconductores compuestos de dióxido de titanio y nitruro de carbono grafitico. Se sintetizaron catalizadores puros de nitruro de carbono grafitico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ , fases: anatasa/brookita) y compuestos de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ .

La variación de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (1, 5 y 10%) en los catalizadores compuestos de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  demostró que el catalizador con 5 % de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  fue el que más produjo hidrógeno (aproximadamente  $692 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ), la técnica de caracterización de fotoelectroquímica fue útil para dilucidar porque este catalizador fue el mejor.

La estabilidad en las alineaciones de bandas de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{TiO}_2$  antes y después de los compuestos, se estudiaron a partir de la técnica de Microscopia de fuerza Kelvin para determinar la función trabajo, el análisis UVvis se empleó para determinar el *band gap*, la microscopía electrónica de rayos X fue útil para determinar la banda de valencia máxima y el método de Kraut para calcular los desfases de bandas. Estos análisis revelaron la formación de la heterounión entre el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{TiO}_2$  es de tipo escalonada. Finalmente, los estudios de ESR fueron determinantes para verificar cual era el mecanismo de transferencia de carga del  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  y se asoció a un mecanismo de esquema Z.

## Abstract

To present the results from the photocatalytic evaluation of semiconductors for hydrogen production. To synthesize pure catalysts of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>, phases: anatase/brookite), and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites.

To demonstrate that varying the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> content (1, 5, and 10%) in the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite catalysts shows the catalyst with 5% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> achieves the highest hydrogen production (approximately 692 μmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>). To utilize photoelectrochemical characterization techniques to elucidate why this catalyst is the most effective.

To investigate the stability of band alignments between g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub> before and after forming the composites using Kelvin probe force microscopy to determine the work function. To use UV-Vis analysis to determine the band gap, X-ray electron microscopy to determine the maximum valence band, and the Kraut method to calculate the band offsets. To reveal through these analyses that the heterojunction formed between g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub> is of the staggered type. To verify the charge transfer mechanism of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites through ESR studies, which indicate a Z-scheme mechanism.

Palabras clave

Fotocatálisis, semiconductores, heterounión, esquema Z, hidrógeno

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## 1. Introducción

La fotocatalisis ha experimentado un rápido avance en las últimas décadas, marcado por diversos avances en disciplinas como la física de semiconductores, la fisicoquímica, la ciencia de los materiales, etc. En este primer apartado se abordan las generalidades de la fotocatalisis, los semiconductores, heterouniones y el hidrógeno. Actualmente, el desarrollo de energías renovables mantiene un gran interés debido al aumento en el consumo energético y la contaminación que se genera a partir de los métodos convencionales, siendo el hidrógeno una futura alternativa para suplir gradualmente las energías de fuentes no renovables<sup>1,2</sup>.

La energía solar es una opción atractiva para la conversión directa de la luz solar en el vector energético de gas hidrógeno. La producción de hidrógeno mediante la división del agua con energía solar es una ruta prometedora hacia un sistema energético eficiente y sostenible, debido a que la combustión de hidrógeno no genera gases de dióxido de carbono<sup>3</sup>. Se proyecta que el consumo global actual de energía se duplicará para el año 2050<sup>4</sup>, este escenario no solo plantea riesgos ambientales, sino que también conlleva impactos significativos en la salud humana.

### 1.1.1 Energía solar

El sol se destaca como una fuente primaria de energía con un gran potencial para forjar un futuro energético sostenible y limpio<sup>5</sup>. La aplicación más avanzada de la energía solar reside en la capacidad de transformar la luz en un combustible sostenible, específicamente mediante la producción de hidrógeno a partir de la división del agua en oxígeno e hidrógeno; la capacidad del hidrógeno para convertirse directamente en un combustible químico, susceptible de ser almacenado, transportado y utilizado según las necesidades, tiene un papel clave en la transición hacia un sistema energético más sostenible<sup>6,7</sup>.

La combustión de hidrógeno, a diferencia de otros combustibles, no genera emisiones de dióxido de carbono, sino que produce únicamente agua. Este aspecto resalta la naturaleza ambientalmente amigable del hidrógeno como una alternativa energética<sup>8,9</sup>.

### 1.1.2 El hidrógeno

El gas hidrógeno tiene aplicaciones como combustible de automóviles, trenes, aviones, etc.<sup>10,11</sup> Esta sería una alternativa para reducir la dependencia de combustibles convencionales que generan emisiones de gases tóxicos, el hidrógeno se presenta como una fuente con la capacidad de generar electricidad para los hogares y la industria<sup>12</sup>.

La figura 1.1, proporciona un panorama general de los métodos empleados para producir hidrógeno, abarcando diversas fuentes energéticas que van desde la solar y eólica hasta la geotérmica y la nuclear.

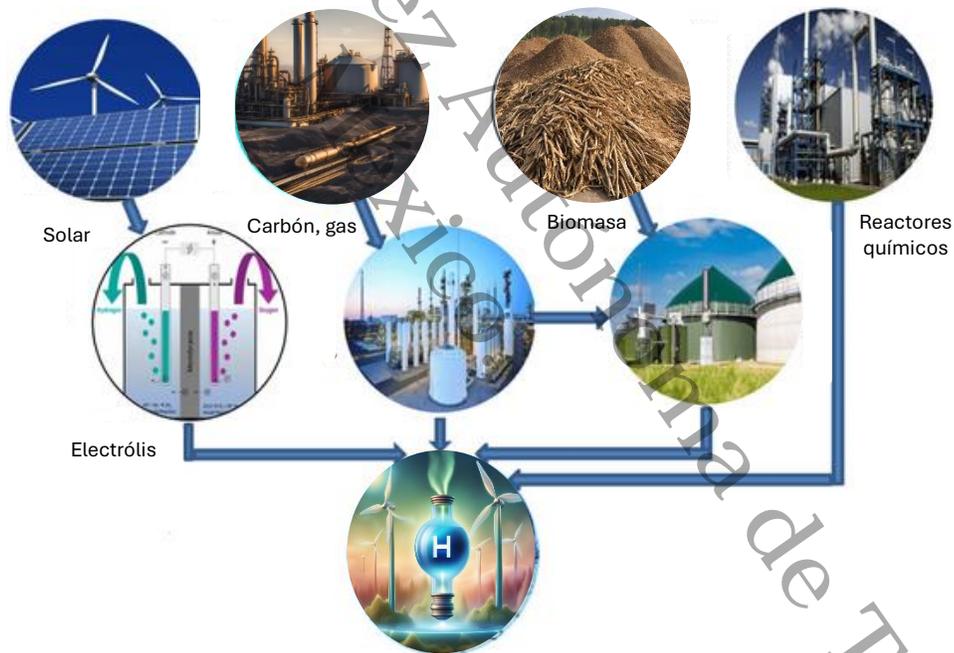


Fig. 1. 1, Métodos para obtener hidrógeno.

La clasificación actual del hidrógeno se realiza mediante un código de colores como se muestra en la figura 1.2. El hidrógeno verde proviene de fuentes renovables como la energía eólica, solar o hidroeléctrica. El hidrógeno azul se produce a partir de metano con captura y almacenamiento de carbono. el dorado se forma geológicamente en la corteza terrestre mediante reacciones del agua con óxido de hierro. El hidrógeno rosa se obtiene mediante energía nuclear. El hidrógeno de color turquesa genera grafito sólido como subproducto. El hidrógeno gris también utiliza metano, pero sin captura de carbono. El hidrógeno marrón de lignito y negro proviene del carbón<sup>13</sup>.

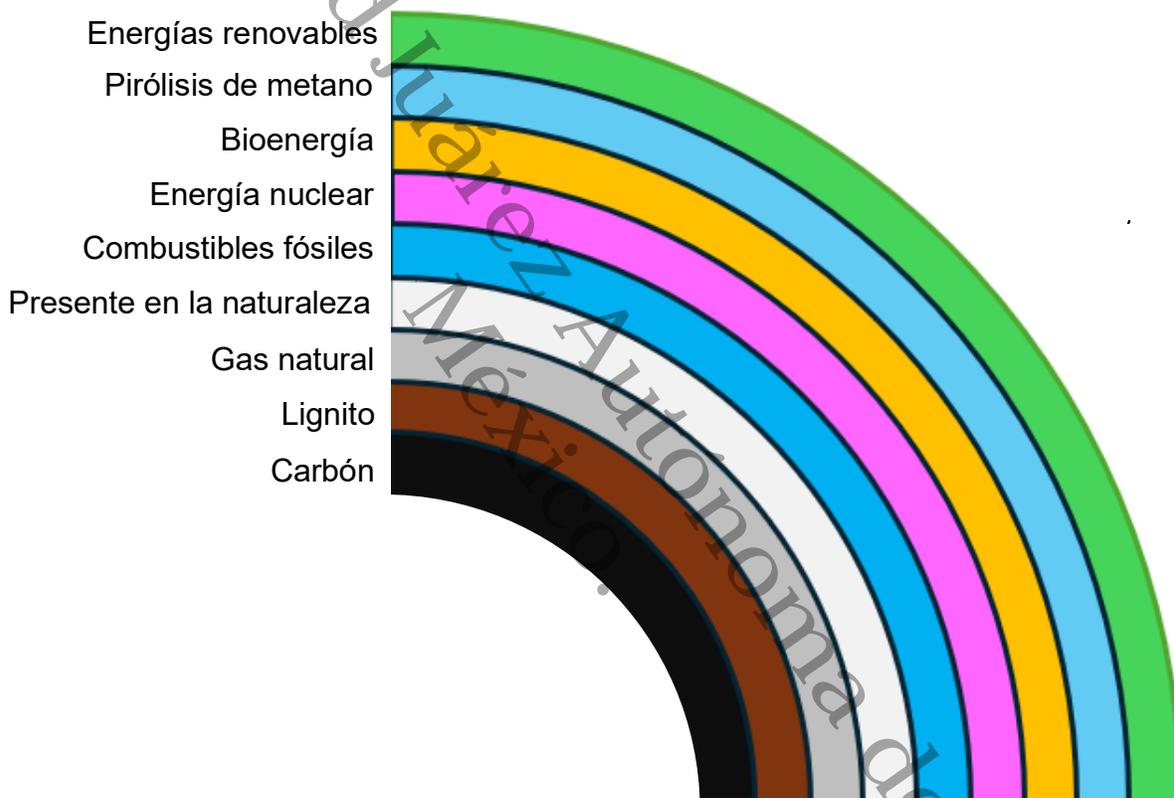


Fig. 1.2, Clasificación del hidrógeno mediante código de colores.

La generación de hidrógeno a partir de la fotocátalisis se considera de color verde, debido a que se puede emplear la radiación solar como energía renovable para llevar a cabo la reacción de *water splitting*.

A pesar de que el hidrógeno es el elemento más abundante en la tierra, la obtención de hidrógeno en forma molecular es compleja, en la figura 1.3, se representan las formas actuales para obtener hidrógeno<sup>14,15</sup>.

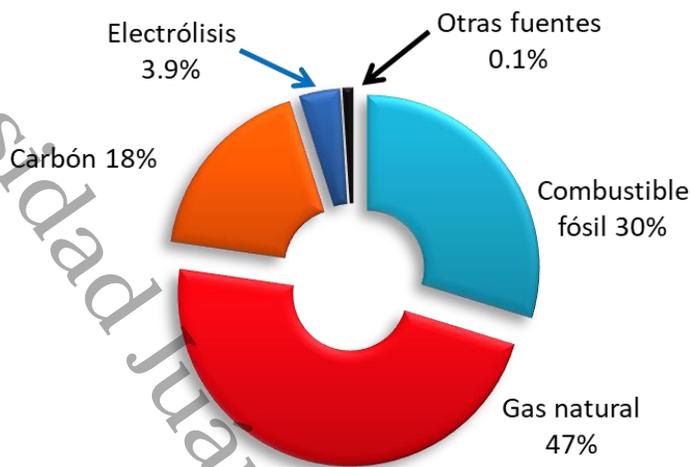


Fig. 1. 3, Fuentes de producción de hidrógeno. (Figura adaptada de Rohini Singh *et al.*<sup>16</sup>).

Según las predicciones, se espera que aumente la producción de hidrógeno y que se utilice más en la industria eléctrica y el transporte. En la Tabla 1 se compara cómo se produce el hidrógeno en los principales procesos.

Tabla 1, Comparación de las ventajas y desventajas de los principales procesos de producción de hidrógeno. Adaptación<sup>17</sup>.

Proceso	Ventajas	Desventajas
Reformado con vapor	Tecnología de bajo costo.	Emisión de CO y CO <sub>2</sub> , altas temperaturas.
Oxidación parcial	Baja necesidad de desulfurización.	Emisión de CO y CO <sub>2</sub> , altas temperaturas, formación de aceites pesados y coque.
Reformado autotérmico	Infraestructura existente, tecnología desarrollada.	Emisión de CO y CO <sub>2</sub> , requiere oxígeno de alta pureza.
Gasificación de biomasa	Materias primas económicas, reciclaje de residuos industriales.	Variación en el rendimiento de H <sub>2</sub> debido a las diferentes composiciones de biomasa, altas temperaturas de operación.
Pirólisis	Baja emisión de CO <sub>2</sub>	Alto consumo de energía, grandes cantidades de carbono, baja eficiencia del combustible.
Electrólisis	Emisiones de CO <sub>2</sub> nulas, O <sub>2</sub> como subproducto	Costoso.

La energía solar que llega a la superficie de la Tierra en el espectro electromagnético se rige por las siguientes regiones: UV (~5 %), visible (~45 %) e IR (~50 %) <sup>18</sup>. En la figura 1.4, se representa una planta de producción de hidrógeno a partir de fotocátalisis (división fotocatalítica del agua), en la que podrían obtenerse 570 toneladas de hidrógeno al día, empleando una superficie de 25 km<sup>2</sup> con una eficiencia del 10 %.

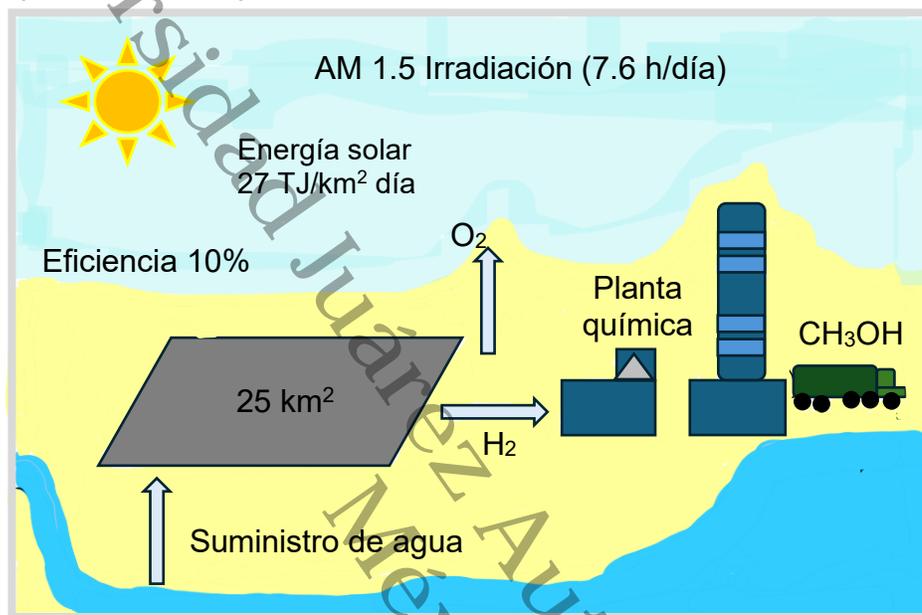


Fig. 1. 4, Propuesta de diseño de una planta solar para producción de hidrógeno.  
(Figura adaptada de Kazuhiko Maeda et al.<sup>19</sup>).

## 1.2 División catalítica del agua

La fotocátalisis de manera simplificada se podría definir como una reacción química que es acelerada por radiación electromagnética, cuando la radiación incide con cierta energía en un fotocatalizador inmerso en agua, podría superar la energía de activación y llevar a cabo una reacción química para dividir la molécula de agua en gas hidrógeno y oxígeno. La generación del hidrógeno mediante la división fotocatalítica del agua está ganando cada vez más atención, diversos investigadores han desarrollado muchos métodos para mejorar la eficiencia del fotocatalizador, principalmente modificando su morfología, cristalización y propiedades eléctricas<sup>20,21</sup>.

Los semiconductores tienen un papel fundamental en la fotocatalisis de la división del agua. La eficiencia fotocatalítica está estrechamente relacionada con la propiedad fisicoquímica de los semiconductores. Los fotocatalizadores de semiconductores con diferentes estructuras de banda prohibida son distintos en capacidad de absorción de luz, así como específica en la reacción que podría ser catalizado. Además, la morfología de un fotocatalizador puede dictar su superficie específica, afectando la adsorción de reactivos y la desorción del producto como resultado. La combinación de dos o más semiconductores podría conducir a efectos sinérgicos en la catalización de reacciones que podrían no de lo contrario, sería factible con un solo componente.

### 1.3 Antecedentes

En 1972, Fujishima y Honda descubrieron que el electrodo de  $\text{TiO}_2$  puede descomponer el agua y producir hidrógeno con radiación solar<sup>22</sup>. Se han estudiado diversos tipos de catalizadores con aplicaciones fotocatalíticas, cada uno tiene sus ventajas y desventajas. En esta investigación, se abordó particularmente los fotocatalizadores de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{TiO}_2$ , ambos semiconductores presentan propiedades estratégicas para la eficiente conversión de agua en hidrógeno y oxígeno<sup>23</sup>.

Los semiconductores tienen una región de energía vacía donde no hay niveles de energía disponibles, la región vacía va desde la banda de valencia llena hasta la banda de conducción, esta región es llamada brecha de banda. La energía mínima necesaria para excitar un electrón de la banda de conducción a la banda de valencia se conoce como brecha de banda (*band gap*, por sus siglas en inglés)<sup>24</sup>.

En la figura 1.5, se muestran valores de *band gap* de diversos semiconductores, así como las posiciones relativas de la banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC) de semiconductores que son adecuados para fotocatalisis.

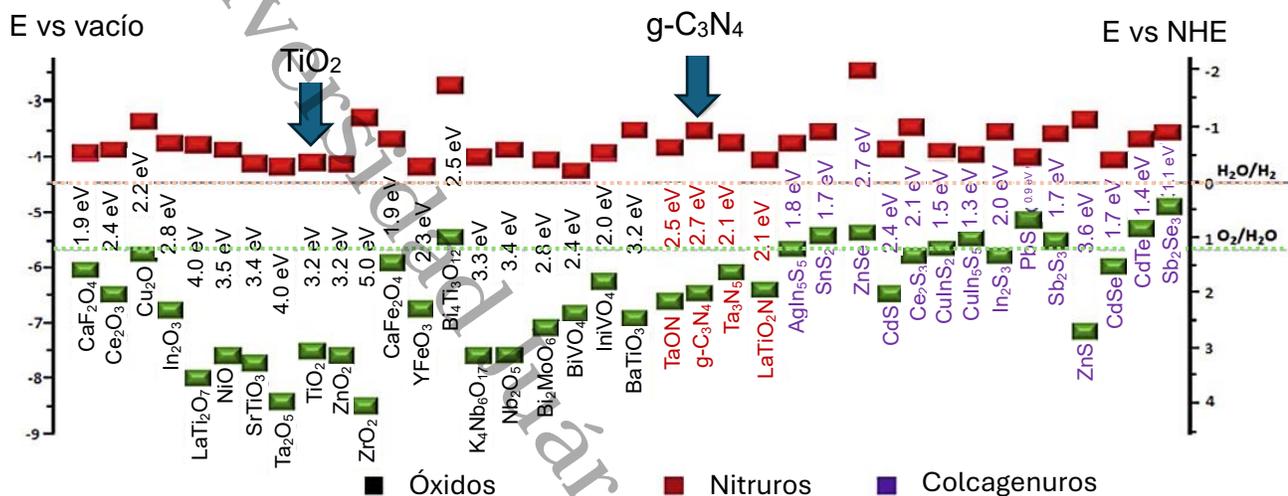


Fig. 1. 5, Band gap de diferentes semiconductores. (Figura adaptada de Kumar *et al.* <sup>25</sup>).

Los semiconductores de dióxido de titanio y nitruro de carbono tienen las posiciones relativas de las bandas adecuadas para formar un semiconductor compuesto que pueda mejorar las propiedades de absorción de luz y reducir las recombinaciones que son limitaciones en semiconductores puros.

### 1.3.1 Dióxido de titanio

Entre los fotocatalizadores empleados en fotocatalisis, el TiO<sub>2</sub> es de los catalizadores más empleados debido a su fotoestabilidad, alta eficiencia, posiciones apropiadas del borde de la banda, estabilidad química y naturaleza no tóxica<sup>26</sup>.

El TiO<sub>2</sub> solo es activo con irradiación ultravioleta (UV), lo que limita la aplicación del TiO<sub>2</sub>, debido a esta limitación en las últimas décadas, se han desarrollado numerosos métodos para aumentar la eficiencia fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> como el acoplamiento con otros semiconductores para aumentar la absorbancia de la luz visible y aumentar la eficiencia de separación de los pares de electrones foto-generados durante la fotocatalisis.

El  $\text{TiO}_2$  enfrenta un desafío clave: La tendencia a una reacción de recombinación electrón-hueco no deseada y veloz. Para contrarrestar este problema, se recurre a reactivos de sacrificio en conjunto con el  $\text{TiO}_2$ , elevando así la eficiencia fotocatalítica. Una estrategia común es incorporar agentes sacrificantes (AS), como el metanol, etanol, trietanolamina, entre otros. Estos reactivos juegan un papel crucial al atrapar los huecos ( $\text{AS} + \text{h}^+$  / productos de oxidación) y concentrar los electrones en la fase de reducción de la reacción ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- / \text{H}_2$ ). Además, su función principal es prevenir la recombinación no deseada de electrones y huecos, optimizando así el proceso<sup>27-29</sup>.

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) presenta diversas fases cristalinas, y la actividad catalítica está influenciada por la proporción y la combinación de estas fases en el semiconductor. Se ha reportado que los semiconductores de  $\text{TiO}_2$  con una mezcla de fases anatasa/brookita muestran una mejor producción de hidrógeno en comparación con el  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa P25 (anatasa/rutilo). Las interacciones entre estas fases favorecen una transferencia de electrones más eficiente, ya que retrasan la recombinación de pares electrón-hueco. Esto conduce a una mejor separación de los (electrones y huecos) generados durante la excitación fotocatalítica, reduciendo su recombinación y aumentando la disponibilidad de electrones para la reacción de reducción que produce hidrógeno<sup>30</sup>.

### 1.3.2 Nitruro de carbono grafítico

El nitruro de carbono grafítico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) tiene una estructura que se asume en dos dimensiones (fig. 1.6), con el marco de tri-s-triazina unida por aminas ternarias; que es térmica y químicamente estable. Este compuesto ha generado gran interés dentro de la fotocatalisis debido a su *bandgap* de aproximadamente 2.7 eV, que es un valor adecuado para producción de hidrógeno<sup>31</sup>; uno de los métodos empleados para mejorar la eficiencia del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  es a través de la fabricación de heterouniones<sup>32,33</sup>.

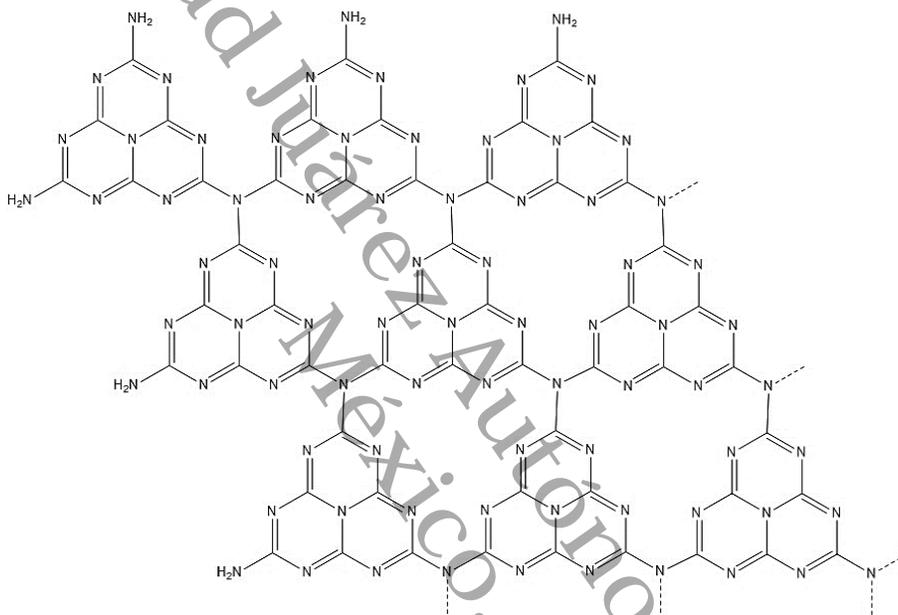


Fig. 1. 6, Estructura tri-s-triazina (heptazina) de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .  
(Figura adaptada de Lingru Kong *et al.*<sup>34</sup>).

El nitruro de carbono cuenta con una estructura en capas de Van der Waals que consta de planos grafíticos  $\pi$ -conjugados conformados mediante hibridación  $sp^2$  de átomos de carbono y nitrógeno. La distancia de apilamiento de dos capas de nitruro de carbono es  $d = 3.26 \text{ \AA}$ .

El nitruro de carbono grafítico, a pesar de tener una buena capacidad de absorción de luz visible y potenciales de banda adecuados para la producción de hidrógeno mediante la división del agua, presenta varias limitaciones que dificultan su uso generalizado como fotocatalizador eficiente. Entre las principales desventajas del nitruro de carbono puro se

encuentran la rápida recombinación de electrones y huecos, lo que reduce su eficiencia, un tiempo de excitación limitado, menor movilidad de los portadores de carga, baja permeabilidad a la luz visible y una superficie específica reducida<sup>35</sup>. Debido a estas limitaciones, la investigación actual se centra en desarrollar materiales compuestos que superen estos problemas.

El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> muestra una banda prohibida indirecta con un máximo de banda de valencia, tiene el potencial de tener el borde de banda apropiado para aplicaciones de división de agua, además, el acoplamiento de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con otros materiales semiconductores podría ampliar su rango espectral, esta modificación ha reportado la mejora en la capacidad de generación de hidrógeno<sup>36,37</sup>. La modificación superficial de la estructura y morfología tiene el potencial de favorecer la separación de cargas y reducir la brecha de banda debido al aumento del área específica y a una separación eficiente de portadores de carga<sup>38</sup>.

Se han propuesto muchos métodos para lograr una mejor separación de los pares electrón-agujero generados por la luz en fotocatalizadores semiconductor, como la combinación de elementos, el dopaje con metales y no metales y las heterouniones<sup>39</sup>. Dentro de estas estrategias, las heterouniones en los fotocatalizadores han demostrado ser uno de los métodos más prometedores para la preparación eficiente de fotocatalizadores debido a su mejora en la separación de los pares electrón-agujero<sup>40</sup>.

#### 1.4 Diseño de fotocatalizadores

Una de las variables a considerar para diseñar un catalizador es la banda prohibida, debido a que está directamente relacionada en la generación y separación de pares e/h (electrón-hueco). Para la producción de hidrógeno se requieren niveles específicos para aumentar la eficiencia fotocatalítica. Aunque se han reportado diversos catalizadores, se tienen limitaciones para satisfacer las crecientes necesidades energéticas y producirlo a escala industrial.

En el ámbito del desarrollo de fotocatalizadores eficaces, se ha identificado la interdependencia de propiedades electrónicas, superficiales y microestructurales. Estos procesos son aplicados con el propósito de elevar la eficiencia de los fotocatalizadores, mitigando la recombinación de cargas fotogeneradas, y constituyen contribuciones significativas en la continua mejora de la tecnología para la producción de hidrógeno mediante semiconductores.

El diseño de fotocatalizadores con un buen rendimiento para la división del agua es un tema crítico. Los principales requisitos que debe cumplir un catalizador fotocatalítico son los siguientes<sup>41-43</sup>.

- Estabilidad física y química, ya que trabajan bajo radiación UV o visible.
- Alta área específica con buena energía de superficie, esto debido a la posibilidad de cobrar portadores (electrones y huecos).
- La banda de conducción debe ser más negativa que el potencial de reducción de  $H^+/H_2$  y el nivel más alto de la banda de valencia más negativo que la oxidación de  $O_2/H_2O$ ; para permitir el transporte eficiente de electrones y huecos para la generación de  $H_2$  y  $O_2$ .

Los semiconductores empleados en fotocatálisis cuyos niveles energéticos se caracterizan por una banda de valencia llena y banda de conducción vacía, estos niveles energéticos son activados mediante energía fotónica; la absorción de un fotón en el catalizador con mayor energía que la brecha de banda será útil para promover la migración de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y la formación del par electrón-hueco, si hay disponible un estado compuesto adecuado para atrapar el electrón o el hueco; se evita la recombinación y es probable que ocurran reacciones de oxidación y reducción posteriores. Los electrones de la banda de conducción son buenos reductores y los huecos de la banda de valencia son buenos oxidantes<sup>44,45</sup>.

En general, se puede representar la reacción general para producción de hidrógeno a partir de la división fotocatalítica de agua (*water splitting*), como se muestra en la figura 1.7, que implica tres pasos principales:

- Los electrones y los huecos se generan dentro de las partículas semiconductoras por excitación a través de la banda prohibida.
- Los electrones y los huecos fotogenerados se separan y transfieren a la superficie del semiconductor para participar en reacciones de oxidación-reducción debido a la interacción con especies adsorbidas en la superficie. En este proceso, los electrones fotogenerados son aceptados por especies como el oxígeno ( $O_2$ ), mientras que los huecos pueden oxidar a las especies donadoras presentes. La migración ocurre porque las reacciones de reducción y oxidación solo se llevan a cabo cuando los potenciales de las especies adsorbidas son más positivos y negativos que los niveles de la banda de conducción (CB) y de la banda de valencia (VB) del semiconductor, respectivamente<sup>46</sup>.
- Los electrones y agujeros fotogenerados están atrapados por sitios activos en la superficie (cocatalizadores de reducción y oxidación) y consumidos por reacciones catalíticas de reducción de agua y oxidación. Notablemente, la recombinación de portadores fotoexcitados generalmente ocurre en una escala de tiempo del orden de picosegundos, junto con estas reacciones. Por lo tanto, la separación de carga en las partículas del fotocatalizador y las reacciones redox en su superficie deben proceder dentro de las vidas de los portadores fotoexcitados para una división exitosa del agua<sup>47-49</sup>.

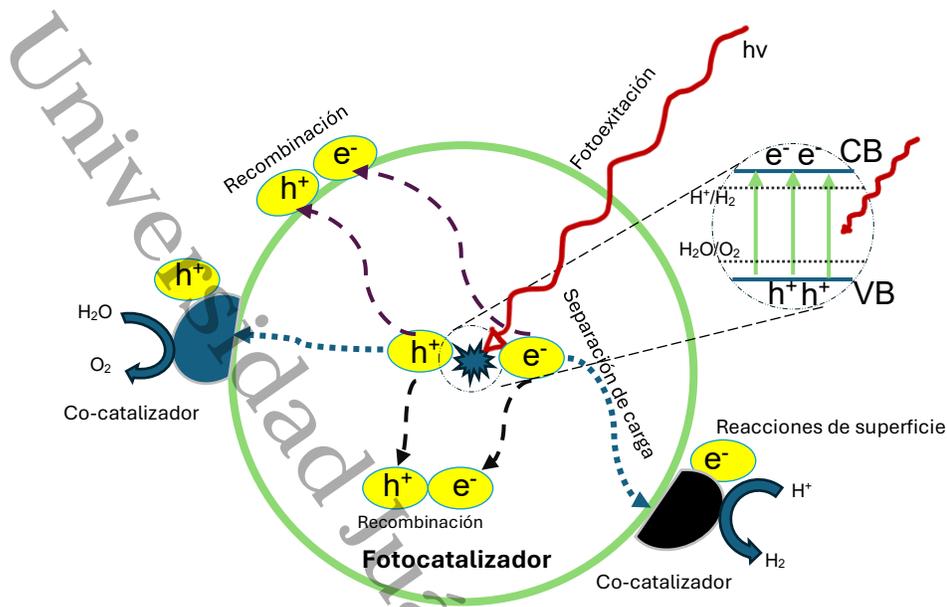
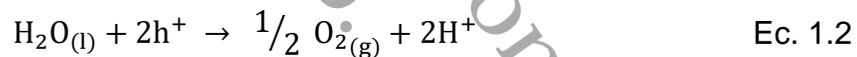


Fig. 1. 7, Mecanismo de *water splitting* basado en semiconductores. (Figura adaptada de Rengui Li <sup>50</sup>).

Las reacciones de la división del agua (*water splitting*) se muestran a continuación:



Las reacciones intermedias son:



La energía libre estándar ( $\Delta G^0$ ) para el rompimiento de la molécula del agua es de 1.23 eV o 238 kJ/mol. El potencial de oxidación estándar de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  es de 1.23 eV.

El hidrógeno es un gas altamente inflamable, la densidad del hidrógeno es  $0.0899 \text{ g L}^{-1}$  a PTE, la entalpía de combustión es de  $-286 \text{ kJ mol}^{-1}$  como se muestra en la ecuación:



El potencial de reducción de protones ( $H^+/H_2$ ) es (0-0.59 pH, V vs. NHE, electrodo de hidrógeno normal), y el potencial de oxidación del agua ( $O_2/H_2O$ ) es (1.23-0.59 pH, V vs. NHE). Por lo tanto, la separación de la molécula de agua (pH = 7) requiere 0.41 V para el desprendimiento de hidrógeno y 0.82 V para evolución de oxígeno.

#### 1.4.1 Heterouniones de nitruro de carbono y dióxido de titanio

La heterounión es un proceso relevante para el diseño de fotocatalizadores que permite la combinación de semiconductores de banda ancha, como el dióxido de titanio, con semiconductores de banda estrecha como el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Este proceso puede mejorar la eficiencia fotocatalítica al disminuir la tasa de recombinación de los pares foto-generados de electrones-hueco. La heterounión tiene un efecto sinérgico que aporta fotoestabilidad y mejora la separación de cargas<sup>51</sup>.

A pesar de los avances significativos alcanzados, tanto la eficiencia cuántica aparente como la eficiencia en la separación de las cargas fotogeneradas en heterouniones siguen siendo bajas en los procesos de fotocatalisis<sup>52</sup>. Además, la alta resistencia interfacial se refiere a la dificultad que tienen los portadores de carga (electrones y huecos) para moverse a través de la interfaz entre diferentes materiales. Esta resistencia puede provocar una acumulación de carga en la interfaz, lo que resulta en una menor eficiencia en la transferencia de energía y en el transporte de portadores<sup>53</sup>. Estas limitaciones afectan de manera considerable el rendimiento general de los materiales, lo que restringe su eficacia para aplicaciones de fotocatalisis más eficientes y a mayor escala.

Para mejorar las heterouniones en fotocatalisis, se proponen diversas estrategias clave que están interrelacionadas de manera efectiva. En primer lugar, es fundamental desarrollar diseños avanzados que integren interfases entre semiconductores, utilizando heterouniones en esquemas Z. Esto permitirá minimizar la tasa de recombinación y optimizar la dinámica de transferencia de carga, con el objetivo de maximizar la eficiencia cuántica. Además, es crucial prestar especial atención a la dirección selectiva de cargas, lo que facilitará su migración y separación eficiente. Por último, es esencial reducir el desajuste de red en la interfaz y asegurar un alineamiento de bandas favorable entre las capas combinadas, así como considerar la composición, morfología y estructuras

cristalinas de los materiales en la interfaz, dado que estas propiedades afectan significativamente la actividad fotocatalítica<sup>54</sup>.

Para el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , se han reportado estrategias para mejorar la evolución del  $\text{H}_2$ , dentro de estas se encuentran las heterouniones de tipo II y esquema Z, como se muestra en la figura 1.8.

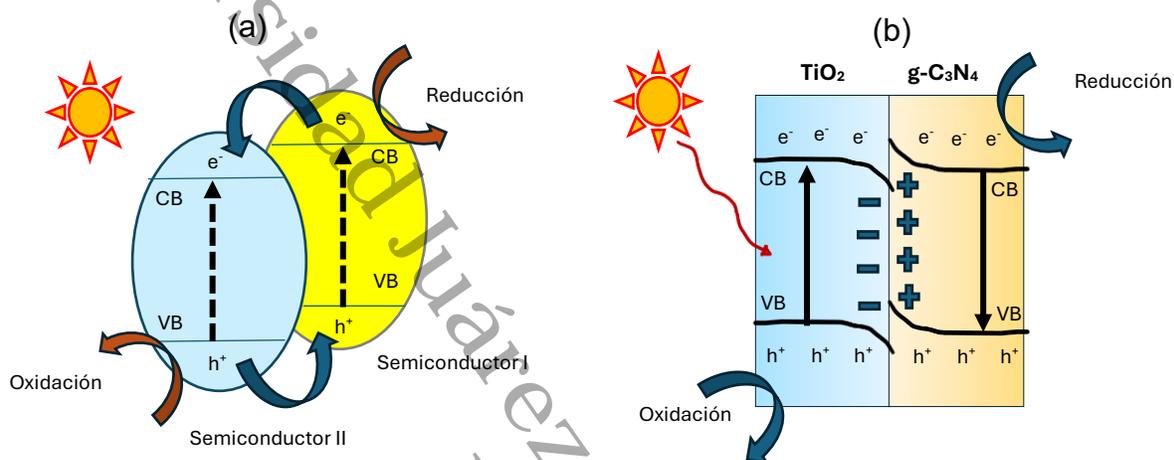


Fig. 1. 8, Diagramas energéticos de la división fotocatalítica del agua basados en: (a) Heterounión II y (b) esquema Z.

El compuesto de  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , se presenta como un fotocatalizador viable para la división fotocatalítica del agua en condiciones de luz visible, requiriendo la presencia de reactivos de sacrificio. La ventaja de este semiconductor radica en su banda prohibida óptica aproximada de 2.7 eV. Su estabilidad en soluciones acuosas, tanto ácidas como básicas, se atribuye a la estabilidad de los enlaces covalentes entre los átomos de nitrógeno y carbono. No obstante, a pesar de estas propiedades favorables, la actividad catalítica del compuesto  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  se muestra moderadamente mejor que los semiconductores puros<sup>55</sup>.

A continuación, se presenta una revisión bibliográfica sobre semiconductores compuestos de  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , abordando específicamente el tipo de heterounión, método de síntesis, parámetros de reacción, agente de sacrificio y producción de hidrógeno. A pesar de que existen artículos similares sobre  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , es importante destacar que el método de síntesis de los catalizadores puros y el enfoque de fotoanclaje para unir ambos catalizadores son diferentes.

Tabla 2, Catalizadores de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> empleados en producción de hidrógeno.

Catalizador reportado	Tipo de heterounión	Método de síntesis	Parámetros de reacción	Agente de sacrificio	Producción de hidrógeno de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Referencia
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 2D	Tipo II	hidrotermal	Lámpara de Xe, 300 W	Trietanolamina (10 % vol)	18200 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ≈5 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	56
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Esquema Z	hidrotermal	Lámpara de Xe, 300 W	Nal	10.23 μmol h <sup>-1</sup> ≈11 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	57
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Esquema Z	<i>Template</i>	Lámpara de Xe, 300 W	Metanol (25 % vol)	200.8 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ≈88 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	58
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	ND	Suspensión	4 leds UV (3 W)	Metanol (25 % vol)	5.6 μmol h <sup>-1</sup> ≈31 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	59
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Tipo II	Polimerización	Lámpara de Xe, 300 W (λ > 420 nm)	Trietanolamina (10 % vol)	513 μmol h <sup>-1</sup> ≈10.8 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	60
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	ND	Calcinación	Lámpara de Xe, 500 W	Metanol (25 % vol)	55.979 μmol h <sup>-1</sup> ≈5 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	61
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	ND	Hidrotermal	Lámpara de Xe, 300 W	Trietanolamina	≈36 μmol h <sup>-1</sup> ≈1.3 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	62

Ag-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	ND	Sol-gel	Lámpara de Xe, 300 W	Metanol y etanol	≈1198 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ≈2.6 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	63
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> {101}/TiO <sub>2</sub>	Tipo II	Tratamiento térmico <i>in situ</i>	Lámpara de Xe, 300 W	Trietanolamina (10 % vol)	1.78 mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> 9.3 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	64
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	ND	Calcinación	Lámpara de Xe, 500 W	Metanol	920 μmol h <sup>-1</sup> 22 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	65
TiOF <sub>2</sub> - g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ND	Térmico	Lámpara de Xe, 300 W	Trietanolamina	137.7 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> 1.4 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	66
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	ND	<i>Electro-spinning</i>	Lámpara de Xe, 300 W	Metanol	171 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> 4.5 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	67
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	ND	Termólisis	Lámpara de Xe, 300 W	Glicerol (10 % vol)	≈1300 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ≈6.5 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	68
Anatasa-rutilo TiO <sub>2</sub> - g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tipo II	Híbrido termoestable	Lámpara de Xe, 300 W	Etanol (50 %vol)	≈360 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ≈7.2 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	69
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	ND	Ultrasonido	Lámpara de Xe, 300 W	Trietanolamina (10 % vol)	≈220 μmol h <sup>-1</sup> ≈7.2 veces más alto que g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	70

## 1.5 Justificación

El aprovechamiento de la energía fotónica para la producción de hidrógeno mediante la división fotocatalítica del agua es una de las estrategias más prometedoras para la generación de energía limpia y sostenible. Sin embargo, los fotocatalizadores monofásicos, como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y el nitruro de carbono grafítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ), presentan limitaciones significativas que impiden alcanzar una eficiencia adecuada en la producción de hidrógeno. Estas limitaciones incluyen la rápida recombinación de pares electrón-hueco, lo que reduce drásticamente la cantidad de electrones disponibles para las reacciones de reducción, así como la baja capacidad de absorción de luz visible y una capacidad redox insuficiente para completar el proceso de división del agua de manera efectiva. En este contexto, la construcción de sistemas de fotocatalizadores heteroestructurados, como las heterouniones  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , emerge como una estrategia eficiente para superar estos obstáculos. La formación de una heterounión escalonada entre los dos semiconductores facilita la separación efectiva de los pares electrón-hueco al crear una barrera energética que previene su recombinación. Además, la transferencia de carga en estos sistemas sigue un mecanismo de tipo Z, lo que permite que los electrones y huecos se dirijan de manera más eficiente hacia las reacciones de reducción y oxidación respectivas, mejorando así la actividad fotocatalítica global.

## 1.6 Pregunta de investigación

¿Cómo puede la heterounión de compuestos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en un semiconductor ( $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) mejorar la eficiencia de la producción de hidrógeno mediante fotocátalisis?

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## 1.7 Hipótesis

Se espera que los semiconductores puros ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) tengan una baja eficiencia en la producción de hidrógeno en comparación con la heterounión de  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ . La heterounión tiene el potencial de mejorar significativamente esta eficiencia, especialmente cuando se presenta un esquema Z. Este sistema es capaz de reducir eficazmente la recombinación de pares electrón/hueco, lo que extiende el tiempo promedio de vida de los portadores de carga antes de recombinarse. La separación espacial de las cargas en la heterounión mejora su migración hacia los sitios activos, lo que aumenta el rendimiento fotocatalítico. Los fotocatalizadores basados en el esquema Z, específicamente con  $\text{TiO}_2$ , han demostrado un excelente desempeño en la fotocatalisis para la división del agua, alargando la vida de los portadores de carga y reduciendo la tasa de recombinación.

## 1.8 Objetivo general

- Evaluar la producción de hidrógeno mediante fotocátalisis del fotocatalizador g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, variando los porcentajes de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 1.8.1 Objetivos específicos

- Evaluar la producción de hidrógeno de los catalizadores puros de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>, así como los compuestos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.
- Evaluar el efecto del contenido de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en la heterounión g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, con porcentaje masa de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 1, 5 y 10 %.
- Determinar el mecanismo de transferencia de carga en el catalizador con mayor producción de hidrógeno.

## 2. Metodología

En este apartado se describen los precursores empleados para sintetizar los catalizadores puros de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , asimismo, las condiciones y técnicas de caracterización que se emplearon para caracterizar los semiconductores puros y compuestos de nitruro de carbono y dióxido de titanio.

### 2.1 Diseño experimental

Se planteó un diseño donde se evaluaron catalizadores puros y compuestos como se muestra en la siguiente tabla.

	<b>Catalizador</b>	<b>Código</b>	<b>Porcentaje de <math>\text{TiO}_2</math></b>	<b>Porcentaje de <math>\text{g-C}_3\text{N}_4</math></b>
Puros	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	100	0
	$\text{g-C}_3\text{N}_4$	$\text{g-C}_3\text{N}_4$	0	100
Compuestos	$\text{TiO}_2$ con 1 % de $\text{g-C}_3\text{N}_4$	1GT	99	1
	$\text{TiO}_2$ con 5 % de $\text{g-C}_3\text{N}_4$	5GT	95	5
	$\text{TiO}_2$ con 10 % de $\text{g-C}_3\text{N}_4$	10GT	90	10

#### 2.1.1 Análisis de datos

A partir de la evaluación fotocatalítica se determinó cuál catalizador es más efectivo en la producción de hidrógeno. Y se realizaron estudios ópticos, electrónicos y fisicoquímicos para dilucidar el mecanismo de transferencia de carga en el catalizador más eficiente en cuanto a producción de hidrógeno.

## 2.2 Síntesis de catalizadores

### 2.2.1 Síntesis de dióxido de titanio

El dióxido de titanio (T) se sintetizó mediante el método sol-gel, empleando como precursores los siguientes reactivos: butóxido de titanio,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Ti}$  (97 % Aldrich), butanol (99.9 %, Baker), agua desionizada (Milli-Q, Millipore Corp.) y ácido acético glacial (99%, Sigma-aldrich). La reacción se llevó a cabo en un vaso de precipitado con agitación a temperatura de 25 °C, donde, el butóxido y el alcohol se colocaron en el vaso de precipitado, el agua y el ácido acético en el embudo de goteo. Las relaciones estequiométricas molares fueron las siguientes agua-butóxido (8:1) y butanol-agua (1:16). Concluida la reacción el proceso continuó con el envejecimiento del gel por 12 h y posteriormente se secó en una estufa a 100 °C, finalmente se calcinó el polvo a 500°C por 3 horas, este proceso de sol-gel, se representa en la figura 2.1.

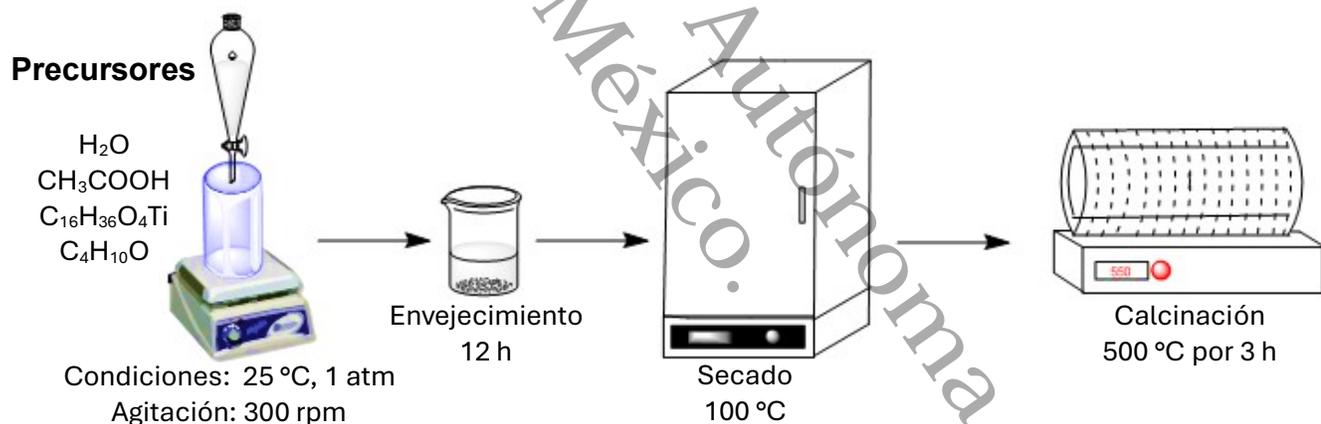


Fig. 2. 1, Representación del método sol-gel.

### 2.2.2 Síntesis de nitruro de carbono grafitico

El nitruro de carbono grafitico (G) se sintetizó en dos etapas, la primera etapa consta en la síntesis de *bulk* g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a través del proceso de polimerización de melamina, se colocó melamina (Sigma-Aldrich, 99% AR) en un crisol de alúmina y se calentó en una mufla a 500 °C con una rampa de calentamiento de 9 °C min<sup>-1</sup>. La segunda etapa consta de la oxidación térmica del *bulk* de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para obtener g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a través del calentamiento a 550 °C en una mufla con una rampa de calentamiento a 9 °C min<sup>-1</sup>.

### 2.2.3 Síntesis de compuestos de nitruro de carbono y dióxido de titanio

Se emplearon los catalizadores puros de nitruro de carbono y dióxido de titanio para formar compuestos de 1, 5 y 10 %masa de nitruro de carbono (1GT, 5GT y 10GT, respectivamente). Los compuestos se prepararon añadiendo los semiconductores puros de G y T en etanol (Sigma-Aldrich, 95%), la suspensión se dispersó en ultrasonido a 40 khz por 10 minutos, después se agitó magnéticamente y se irradió por 2 horas con una lampara de halogenuros metálicos de 250 W, finalmente se lavó el catalizador con agua desionizada y se secó en una estufa a 100 °C.

### 2.2.4 Síntesis de compuesto de nitruro de carbono y dióxido de titanio con platino

Para sintetizar el catalizador P5GT se realizó el método de fotodeposición de Pt (3%) empleando como precursor el ácido hexacloroplatínico H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9%). En un matraz kitasato se colocó el catalizador 5GT en suspensión y se añadió el ácido hexacloroplatínico disuelto en agua, se irradió la mezcla con una lámpara de halogenuros metálicos de 250 W durante 2 horas y se mantuvo conectado a una bomba de vacío. Después se realizó la separación por decantación y lavado del catalizador con agua desionizada, repitiendo este paso por 3 veces, finalmente, se secó el catalizador P5GT en una estufa a 100 °C.

## 2.3 Técnicas de caracterización

La determinación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales se realizó a través de diversas técnicas de caracterización para comprender la estructura cristalina, morfología, composición y mecanismo de transferencia de carga, a continuación, se describirán las técnicas que se emplearon en este trabajo de investigación.

### 2.3.1 Difracción de rayos X

Se realizó la caracterización estructural de todas las muestras mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas fueron obtenidos utilizando un difractómetro XRD Bruker™ D8 ADVANCE, con radiación  $K\alpha_1$  de Cu ( $\lambda=1.5406$  nm), operando a una potencia de 1.6 kW (40 kV, 40 mA). El tamaño de cristal en las diferentes fases se estimó a partir del ensanchamiento de los picos de difracción en la mitad de su altura, empleando la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.1). Además, las fracciones de anatasa y rutilo fueron determinadas considerando las intensidades relativas de los picos de difracción correspondientes a los planos cristalinos (101) de anatasa y (111) de rutilo.

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde,  $K$  representa la constante de Scherrer, cuyo valor depende de la morfología de los cristales ( $K=0.9$ ),  $B$  corresponde al ancho del pico a la mitad de su altura,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de rayos X, equivalente a 0.15406 nm, y  $\theta$  es el ángulo de difracción según la ley de Bragg.

### 2.3.2 Espectrofotometría UVvis

Los espectros de absorbancia UV-vis fueron obtenidos con un espectrofotómetro VARIAN CARY, modelo 300 conc, equipado con una esfera integradora, y el ancho de la banda prohibida (band gap) se determinó utilizando el diagrama de Tauc. A partir de los espectros, expresados según la ecuación de Tauc<sup>71</sup> (Ecuación 2.2), se calculó el band gap de todas las muestras, siguiendo el método propuesto por Tauc (1963). Este método se basa en la intersección de una línea recta con el eje de las abscisas  $h\nu$  en la región de comportamiento lineal del diagrama de  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  vs  $(h\nu)$ , conocido como diagrama de Tauc.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde,  $A$  es la pendiente de la línea en la región lineal del diagrama de Tauc,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $E_g$  representa el band gap, y  $n$  es un coeficiente que depende del tipo de transición electrónica.

### 2.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los espectros de fotoelectrones de rayos X (XPS) fueron analizados utilizando un espectrómetro K-Alpha de Thermo Scientific, equipado con una fuente de radiación monocromática  $\text{AlK}\alpha$  (1486 eV). El sistema cuenta con un analizador de electrones de geometría semiesférica y una precámara diseñada para eliminar el agua quimisorbida presente en la superficie de los fotocatalizadores.

### 2.3.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de las muestras se examinó utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo JEOL JSM-7401F. Este equipo emplea haces de electrones. Estos electrones son manipulados mediante lentes condensadoras y de objetivo, todas ellas magnéticas. Posteriormente, el haz de electrones se utiliza para escanear la muestra a lo largo de su superficie mediante las bobinas de barrido. Este proceso resulta en la emisión de diversos tipos de electrones, siendo un detector responsable de contar la cantidad de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Esta técnica proporciona información detallada sobre la estructura del material bajo estudio. En otras palabras, revela la distribución y los espacios entre los átomos, así como los tamaños y formas de las partículas que componen el material sólido. Además, el método puede ofrecer información acerca de la textura superficial del material, la cual está estrechamente vinculada con su tamaño y forma.

### 2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Se empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2100, que utiliza un filamento de hexaboruro de lantano (LaB<sub>6</sub>) como fuente de electrones, para obtener imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La preparación de las muestras para HRTEM consistió en suspender los fotocatalizadores en alcohol isopropílico, depositarlos sobre una rejilla de cobre recubierta con carbono y dejarlos secar a temperatura ambiente.

El microscopio electrónico de transmisión operó a 20 kV, equipado con un cañón de emisión de electrones, lo que permitió alcanzar una resolución de 0.19 nm. Las muestras se prepararon dispersando las nanopartículas sobre una rejilla de cobre recubierta con malla de carbono.

### 2.3.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

El análisis espectral mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se realizó utilizando un equipo Thermo Scientific Nicolet iS10, con el objetivo de identificar los grupos funcionales presentes. Esta técnica se empleó para registrar los interferogramas de los semiconductores analizados. Los parámetros operativos incluyeron un rango espectral de  $4000-1000\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 32 barridos. Para el análisis, la muestra de fotocatalizadores se colocó entre dos ventanas de  $\text{CaF}_2$ , asegurando que no se formaran grietas para permitir el paso del haz a través del catalizador.

### 2.3.7 Fisisorción de nitrógeno

El volumen, diámetro y forma de los poros se determinaron mediante experimentos de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  utilizando el equipo de fisisorción de nitrógeno TRISTAR 3020 II de la marca MICROMETRICS a  $-196.2\text{ °C}$ . Antes de la medición, las muestras se sometieron a un proceso de desgasificación en una celda de cuarzo con atmósfera de nitrógeno. La desgasificación se llevó a cabo a una temperatura de  $150\text{ °C}$  durante 2 horas. La resonancia del espín electrónico (ESR, Jeol, JES-TE300) se utilizó para detectar la presencia de radicales, y se utilizó 5,5-dimetil-1-pirrolin-N-óxido (DMPO) como agente captador de espín.

### 2.3.8 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica de análisis instrumental que permite la separación previa de una mezcla de sustancias que ya están en estado gaseoso o que pueden ser fácilmente convertidas en gases. Un cromatógrafo de gases está compuesto por una fase móvil gaseosa (gas portador) que circula a través de un sistema de columnas, un puerto de inyección para la introducción de la muestra, una columna de separación con la fase estacionaria, un sistema de calefacción que regula la temperatura de desorción de los analitos en la columna, y un sistema de detección que se mantiene

a una temperatura específica. El tipo de detector varía según las separaciones a realizar, siendo el detector de Conductividad Térmica (TCD) el universal más común. El equipo también cuenta con un sistema de adquisición de datos, integrado por un ordenador y un software especializado. Las sustancias se separan en función de sus propiedades termodinámicas y su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria de la columna.

### 2.3.9 Microscopía de fuerza sonda Kelvin

La determinación la función trabajo (WF) implicó medir la diferencia de potencial de contacto (CPD) entre la muestra y una punta de sonda de oro. Esto se realizó utilizando un sistema de sonda Kelvin (KP Technology SKP 5050), que implicó desarrollar películas delgadas de la cada uno de los fotocatalizadores, los polvos se disolvieron en una solución de agua desionizada y etanol (1: 1.5 %<sub>volumen</sub>) con una cierta cantidad de acetilacetona, se tomó un volumen de 70  $\mu\text{L}$  de la solución obtenida y se depositó sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) pre-limpiados mediante un proceso de centrifugado. El proceso de centrifugado se realizó a una velocidad de 2000 rpm durante 30 segundos. Luego, los sustratos se calentaron al aire en una placa caliente a una temperatura de 120 °C durante 15 minutos. El sistema se permitió estabilizar en condiciones oscuras y de aire durante 15 minutos antes de cada medición.

### 2.3.10 Análisis electroquímico

Se utilizó un bipotenciostato/galvanostato (SP-300, Bio-logic) para realizar todas las mediciones electroquímicas utilizando una celda de tres electrodos, donde los vidrios depositados con FTO, una varilla de grafito y un electrodo Ag|AgCl se emplearon como electrodos de trabajo, contador y referencia, respectivamente. Antes del depósito del fotocatalizador, los sustratos de vidrio FTO se limpiaron mediante ultrasonido en una secuencia de acetona, isopropanol y agua durante 10 minutos. Se creó una suspensión de los materiales activos dispersando 15 mg de fotocatalizador en 1 mL de isopropanol. A partir de esta solución, se centrifugaron dispersiones de 30  $\mu\text{L}$  sobre los vidrios FTO previamente limpiados a 1800 rpm, se dejaron secar durante el proceso de centrifugado

y luego se calentaron al aire en un horno/muffla a 300 °C durante 2 horas. El electrolito en todos los casos fue 0.3 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a menos que se indique lo contrario. La irradiación de luz se realizó utilizando un simulador solar LED (PICO, G2V Optics) con una potencia de irradiación de  $I_0 = 87.4 \text{ mW cm}^{-2}$ , utilizando un espectro AM 1.5G con una contribución IR minimizada ( $\lambda \geq 1100 \text{ nm}$ ) para evitar el calentamiento de la muestra se utilizó un sistema de ventilación para experimentos de luz intermitente fabricado en CIDETEC.

### 2.3.11 Fotoluminiscencia

Se empleó un espectrofotómetro de fluorescencia estándar (Varian Cary Eclipse) para llevar a cabo las mediciones de espectro de luminiscencia y excitación en la región Ultravioleta-Visible. Este dispositivo está equipado con diversas fuentes de luz, entre las cuales se utilizó una lámpara continua de Xenón de 450 W. Además, cuenta con un monocromador que posibilita la selección de la longitud de onda de excitación de la muestra. Posteriormente, la muestra se dirige hacia un fotomultiplicador, donde se amplifica la señal de emisión. Es importante destacar que el detector se encuentra ubicado a un ángulo de 90° con respecto a la luz de excitación, garantizando así que la luz detectada provenga exclusivamente de la muestra.

### 2.4 Condiciones de reacción para producir hidrógeno

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo con volumen de 200 mL con agitación magnética y empleando como agente de sacrificio trietanolamina (Sigma-Aldrich, 99%) al 10 % volumen, la cantidad de catalizador para cada reacción fue de 100 mg, para evaluar la producción de hidrógeno se tomaron muestras de 0.2 mL cada 60 minutos durante 8 horas y se midieron en un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer, Clarus 500).

### 3. Resultados y discusiones de catalizadores puros

En este apartado se describen los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización fisicoquímicas de los catalizadores puros de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>.

#### 3.1 Nitruro de carbono

##### 3.1.1 Espectrofotometría UV-vis

En la Fig. 3.1 se determinó a partir de la absorbancia el borde de absorción del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en longitudes aproximadamente de 440 nm. La intensidad de absorción observada para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se encuentra en la región visible. El nitruro de carbono gráfico es un fotocatalizador sensible a la luz visible, pero su actividad se ve limitada principalmente por la rápida recombinación de portadores de carga<sup>72</sup>.

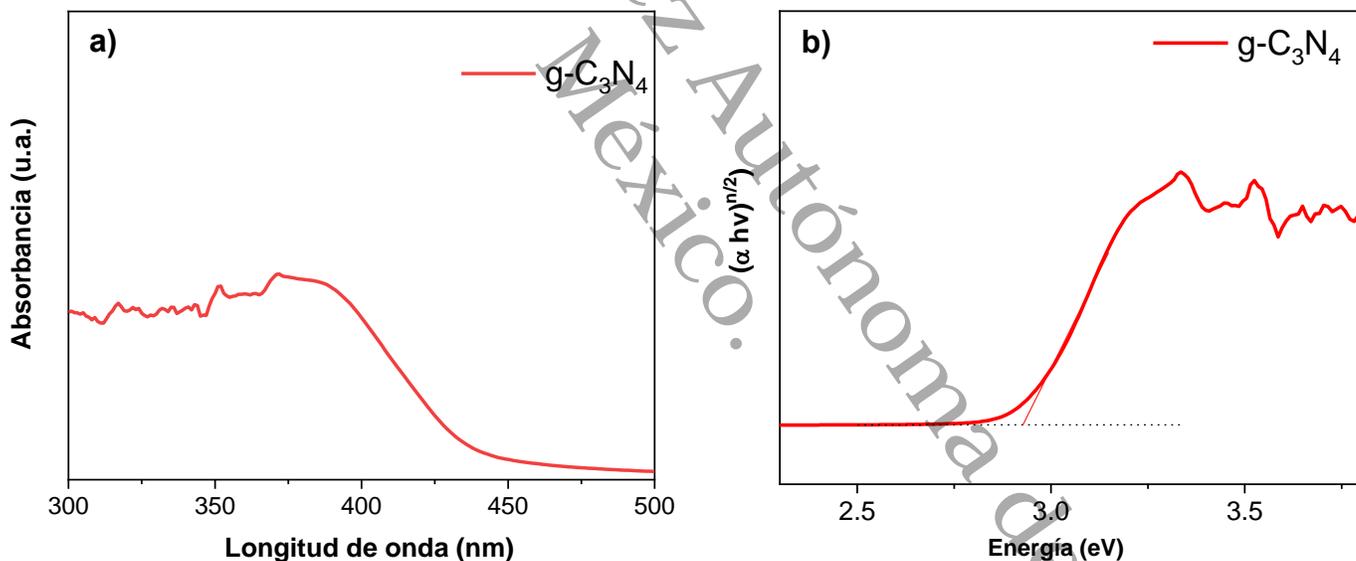


Fig. 3. 1, Espectro de absorbancia de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y gráfica de Tauc.

A partir del método de Tauc se determinó el *band gap* a partir del trazado de un coeficiente de absorción óptica como se muestra a continuación<sup>73</sup>.

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = A(E - E_g)$$

Ec. 3.1

donde  $\nu$  es la frecuencia del fotón/luz,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal,  $E_g$  es la energía de banda prohibida,  $h$  es la constante de Planck,  $A$  es una constante de proporcionalidad y  $n$  es una constante que depende de la naturaleza de la transición electrónica, para transiciones directas e indirectas, el valor de  $n$  es igual a  $\frac{1}{2}$  y 2, respectivamente.

Se estimó el borde de absorción de energía empleando la ecuación de Tauc contra la energía, y se determinó que para el nitruro de carbono el *bandgap* tiene un valor de 2.93 eV, que corresponde a la fase s-triazina.

### 3.1.2 Difracción de rayos X

En la figura 3.2, se muestra el difractograma de rayos x, donde el plano cristalino característico del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro fueron identificados dos picos pronunciados en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a 27.4° y 13.1°, que se pueden indexar a los planos de difracción (002) y (001) del nitruro de carbono similar al grafito, corresponden al pico característico de apilamiento interplanar de sistemas aromáticos y al empaquetamiento estructural entre capas, respectivamente<sup>74,75</sup>. El pico que aparece en 13° del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, corresponde a las unidades de tri-s-triazina está formada por capas con una distancia entre capas de 3.19 Å<sup>76</sup>.

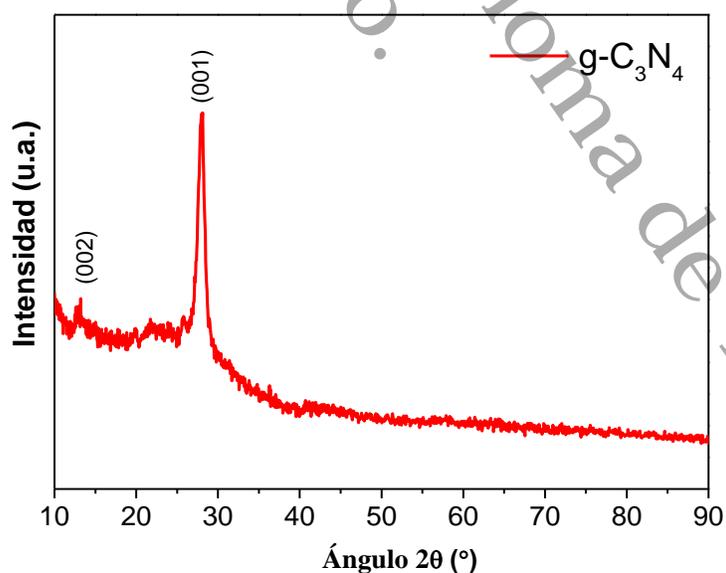


Fig. 3. 2, Difracción de rayos X del catalizador g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 3.1.3 Infrarrojo por transformada de Fourier

Se identificaron los grupos funcionales de los fotocatalizadores mediante análisis espectral FTIR, como se muestran en la Fig. 3.3, el catalizador de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  puro mostró picos característicos alrededor de 803, 880, 1220-1640 y 3050-3280  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, que se relacionan a las frecuencias de estiramiento N-H, C-N y C=N de los heterociclos y los modos vibracionales de los enlaces terminales N-H de la fase s-triazina<sup>77-79</sup>.

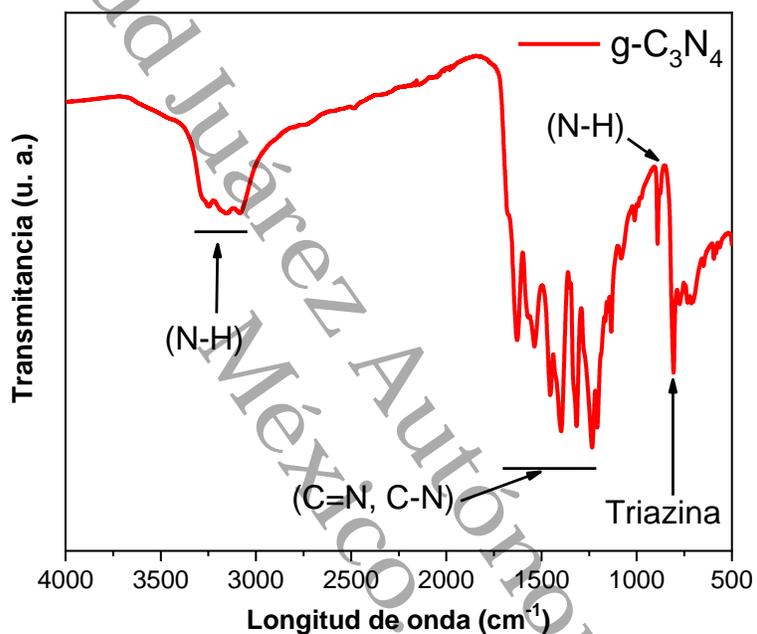


Fig. 3. 3, Identificación de grupos funcionales del catalizador  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  a través de FTIR.

### 3.1.4 Fisisorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$ , junto con su distribución de tamaño de poro representada en el recuadro, se muestran en la Fig. 3.4. Las áreas específicas para el catalizador puro de  $g-C_3N_4$  se determinó en  $160.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Las mediciones de adsorción de nitrógeno presentan un bucle de histéresis de tipo IV, característico de materiales mesoporosos. El catalizador  $g-C_3N_4$  presentó bucles de histéresis de tipo H3, que se observan típicamente en materiales con placas paralelas agrupadas. El análisis Barrett-Joyner-Halenda (BJH) reveló que los tamaños promedio de los poros de  $9.62 \text{ nm}$ , respectivamente, con volúmenes de poros de  $0.32 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . La mayoría de los poros se distribuyeron entre  $1$  y  $10 \text{ nm}$ .

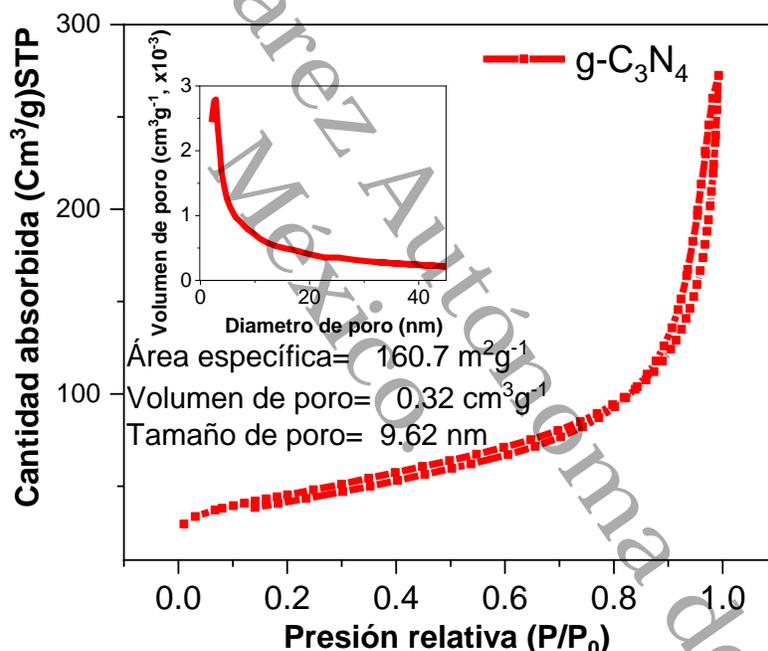


Fig. 3. 4, Volumen de poro y lazos de histéresis del catalizador  $g-C_3N_4$ .

Los nanomateriales deben contar con una amplia área superficial específica, siendo este el requisito más importante para lograr su efectividad en aplicaciones fotocatalíticas. Además, se ha descubierto que una característica adicional crucial para los nanomateriales en estas aplicaciones es su morfología porosa<sup>80,81</sup>.

### 3.1.5 Microscopía electrónica de barrido

Se realizaron micrografías de las muestras para determinar la morfología empleando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-7401F, asimismo, se determinó la distribución de tamaño de grano (fig. 3.5e).

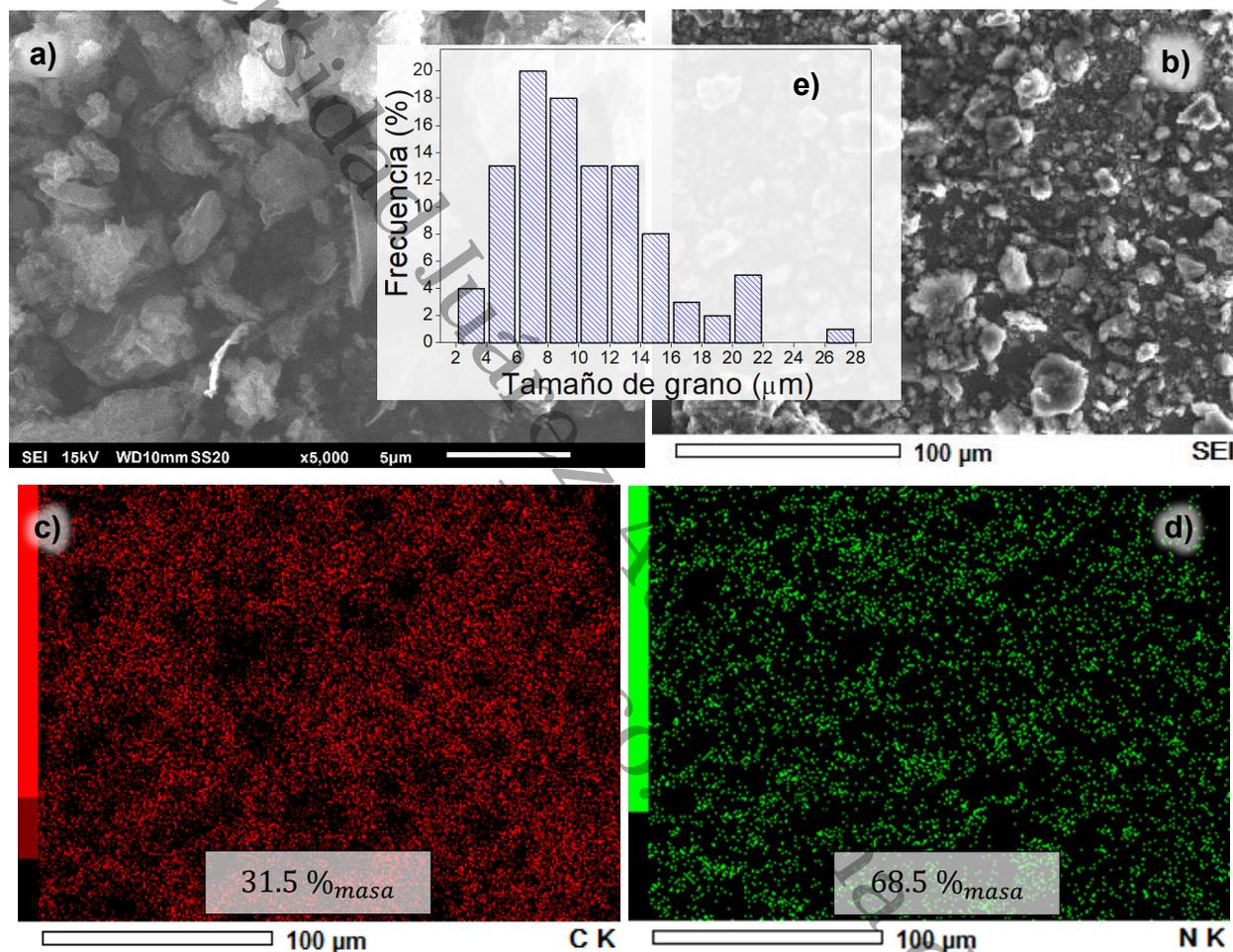


Fig. 3. 5, Micrografías de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

En la figura 3.5a y 3.5b se observa una estructura laminar de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que coincide con la determinación de la distancia interplanar asociada a capas laminares de nitruro de carbono. Los mapeos de los elementos C (carbono) y N (nitrógeno) se pueden observar en la Figura 3.5c y 3.5d, lo que confirma la estructura de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Los elementos C, N están distribuidos de manera homogénea para el nitruro de carbono gráfico.

### 3.1.6 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es una técnica valiosa para estudiar la migración, transferencia y eficiencia de separación en materiales semiconductores. El espectro de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro será una referencia para comprender el aumento de la actividad fotocatalítica de compuestos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, a través de estos espectros se puede confirmar la migración de los portadores de carga fotogenerados y el proceso de recombinación retardada<sup>82</sup>.

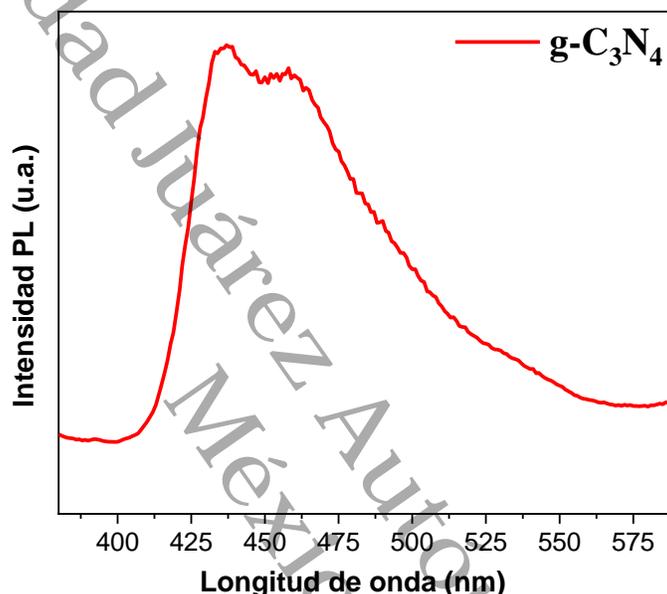


Fig. 3. 6, Intensidad PL del catalizador g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

El espectro de fotoluminiscencia del nitruro de carbono se muestra en la Figura 3.6. Normalmente, se emite una PL amplia con máximos cercanos a 430-460 nm. Los espectros de PL del nitruro de carbono involucran estados  $\pi$ -conjugados en la banda de conducción y pares solitarios de nitrógeno en la banda de valencia. Los estados que consisten en la banda  $sp^3 \sigma$  C-N, la banda  $sp^2 \pi$  C-N y el estado de par solitario (PS) del átomo de nitrógeno de unión son responsables de la luminiscencia del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>83</sup>. La PL de alta energía cerca de 450-460 nm se encuentra cerca de la brecha de banda y se atribuye a la emisión de los bordes de banda (transiciones  $\pi$ - $\pi^*$ )<sup>84-86</sup>. La PL de menor energía cerca de 500-510 nm se atribuye a estados dentro de la brecha de banda (transiciones  $n$ - $\pi^*$ ), posiblemente involucrando átomos de nitrógeno terciarios<sup>87</sup>.

### 3.1.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Se estimaron las posiciones de la banda de valencia de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> extrapolando un ajuste lineal al borde de menor energía de enlace de la fotoemisión de la banda de valencia hasta la línea base de los espectros de la banda de valencia (VB) de XPS que se muestran en la Figura 3.7b. El potencial del borde de la VB fue de alrededor de 1.41 eV para uCN, 1.39 eV para mCN y 1.14 eV para dCN, valores cercanos a los de la literatura.

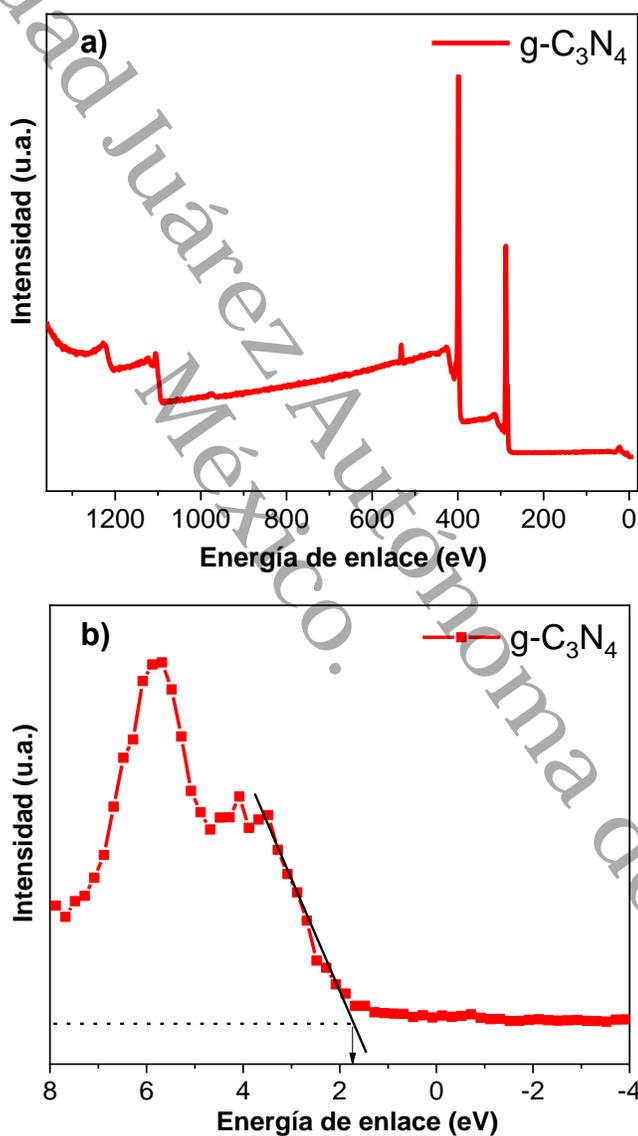


Fig. 3. 7, XPS, energía de enlace (a y b)

Los espectros de alta resolución de rayos X de los niveles de núcleo de carbono y nitrógeno (1s) para la muestra I se representan en las Figuras 3.8a y 3.8b. Los espectros C 1s consisten en dos picos de valores de energía de enlace a 284.7 eV y 288.1 eV, que están asociados con carbono grafito y carbono coordinado trigonal con nitrógeno en tres posiciones, respectivamente<sup>88</sup>. En la figura 3.8a, se observa que los espectros O1s del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro mostraron picos alrededor de 531.7eV, que fueron asignados al grupo superficial absorbido (-OH).

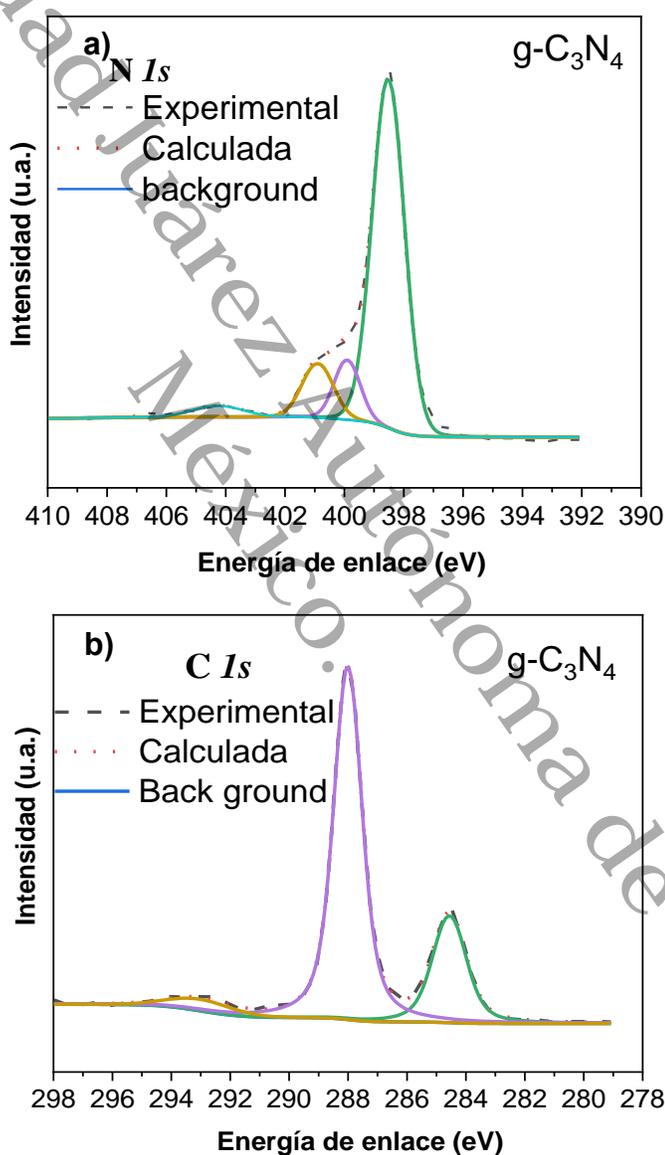


Fig. 3. 8, Niveles energéticos de los núcleos de carbono y nitrógeno (a y b).

## 3.2 Dióxido de titanio

### 3.2.1 Espectrofotometría UV-vis

En las gráficas que se muestran en la figura 3.9a se determinó que el borde de absorción del  $\text{TiO}_2$  puro se encuentra alrededor de 390 nm, la intensidad de absorción observada para el  $\text{TiO}_2$  es predominantemente mayor en la región ultravioleta. La figura 3.9b muestra el punto de intersección de la tangente en la gráfica que proporciona una buena aproximación de la energía del *band gap* de 3.16 eV.

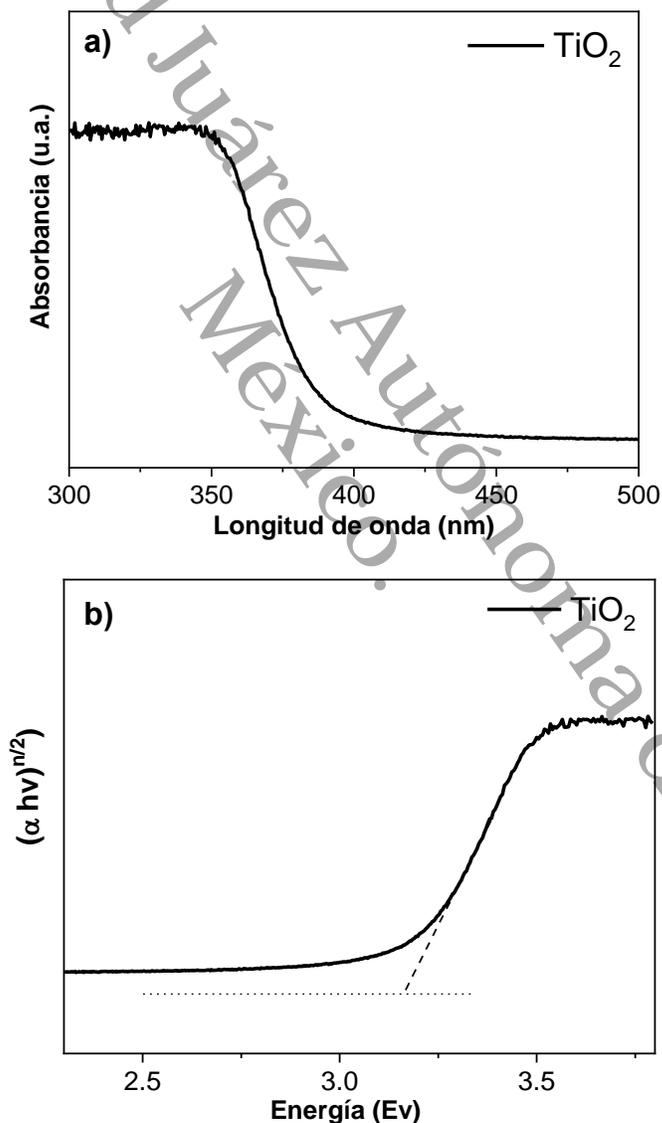


Fig. 3. 9, Espectro de absorción de  $\text{TiO}_2$  y Gráfica de Tauc.

### 3.2.2 Difracción de rayos X

La figura 3.10, se muestra el patrón de difracción de rayos X del catalizador de  $\text{TiO}_2$ , la muestra se caracterizó empleando el equipo Bruker D2 Phaser con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), en el rango de  $20\text{-}90^\circ$  en ángulo  $2\theta$ , para la fase anatasa de dióxido de titanio se identificaron los planos cristalinos (101), (004), (200), (105), (211) y (204) para los ángulos  $2\theta$ :  $25.41^\circ$ ,  $37.7^\circ$ ,  $48.1^\circ$ ,  $23.8^\circ$ ,  $53.19^\circ$  y  $62.7^\circ$  respectivamente, estos planos corresponden con la fase Anatasa reportada en la tarjeta (00-078-2486). Asimismo, se identificó el plano cristalino (211), para el ángulo  $2\theta$ :  $30.98^\circ$ , que corresponden a la fase brookita reportada en la tarjeta (00-075-1582). Para la fase anatasa en el plano (101) es beneficioso para mejorar la actividad fotocatalítica por la transferencia de electrones huecos. La fase anatasa tiene un grupo espacial  $I41/amd^{89}$  y la brookita un grupo espacial  $Pbca$  ortorrómbica<sup>90</sup>, este polimorfo es un semiconductor de tipo n debido a la presencia de vacancias de oxígeno<sup>91</sup>. El tamaño promedio de los cristales de las principales fases detectadas osciló entre 19 y 38 nm. Y un pequeño pico que coincide con el plano cristalino de brookita que coincide de acuerdo con las fases determinadas a través de microscopía electrónica de transmisión.

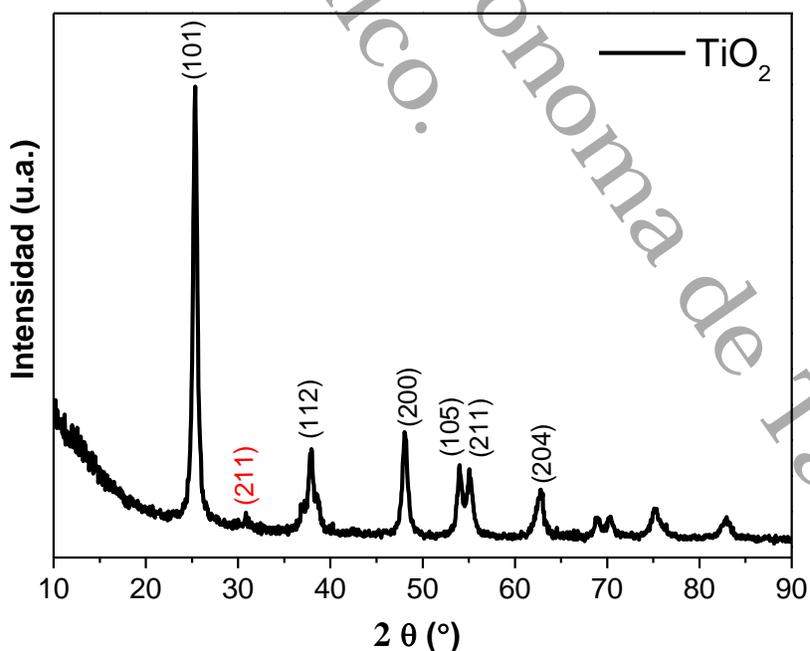


Fig. 3. 10, Difracción de rayos X del catalizador  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2.3 Espectrofotometría por transformada de Fourier

Se identificaron los grupos funcionales para el  $\text{TiO}_2$  mediante análisis espectral FTIR y se muestra en la figura 3.11. El  $\text{TiO}_2$  puro reveló picos alrededor de una banda amplia entre 400, 700, 1645 y 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$  que se asocian a los modos de flexión de los enlaces de Ti-O, Ti-O-Ti, Ti-OH y a al estiramiento de O-H, respectivamente<sup>92,93</sup>.

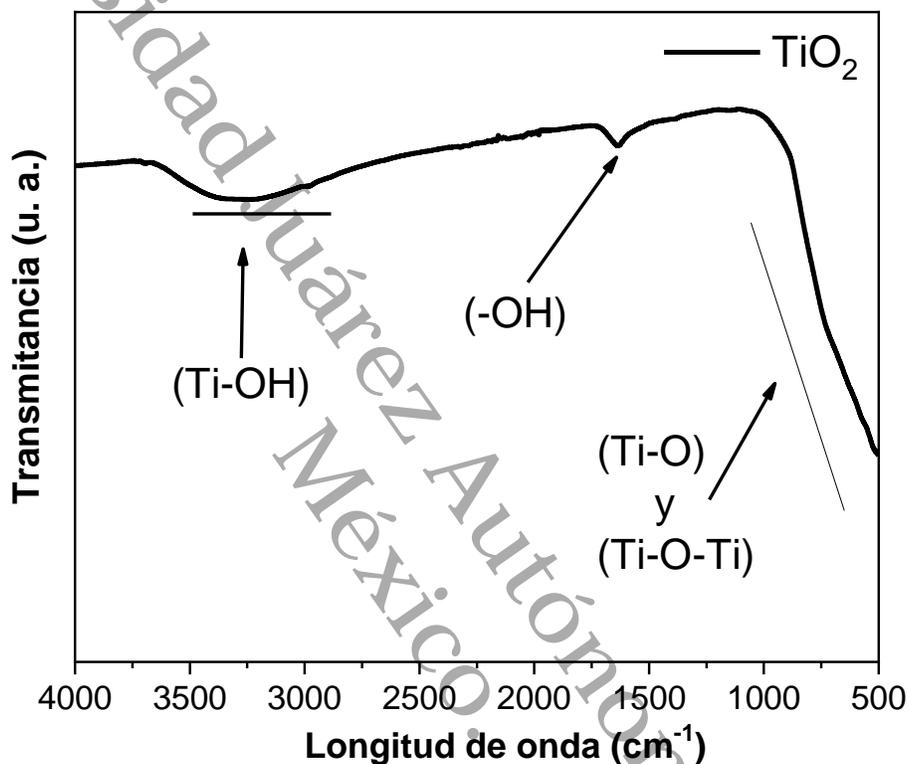


Fig. 3. 11, Identificación de grupos funcionales del catalizador  $\text{TiO}_2$  a través de FTIR.

### 3.2.4 Fisisorción de nitrógeno

El catalizador  $\text{TiO}_2$  mostró bucles de histéresis de tipo  $\text{H}_2$ , indicativos de una estructura de poros ligeramente más compleja, atribuida a la disposición cristalina del material. El análisis Barrett-Joyner-Halenda (BJH) reveló que los tamaños promedio de los poros para el  $\text{TiO}_2$  de 12.5 nm, con volúmenes de poros de  $0.19 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , la mayoría de los poros se distribuyeron entre 5 y 18 nm.

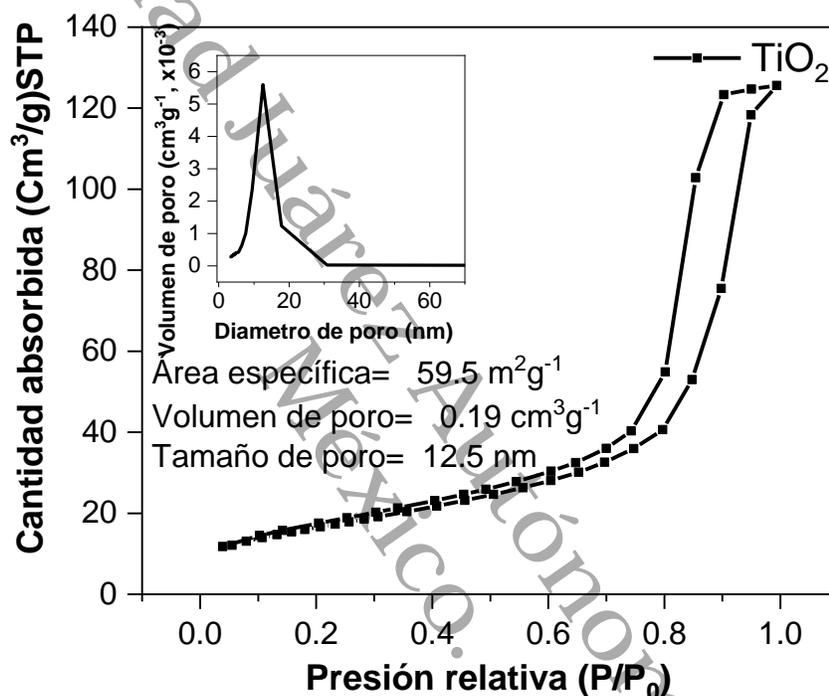


Fig. 3. 12, Volumen de poro y lazos de histéresis del catalizador  $\text{TiO}_2$ .

Para explorar más a fondo la estructura detallada de los fotocatalizadores, se midieron las isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y las distribuciones de tamaño de poro correspondientes (Figura 3.12). La curva del catalizador  $\text{TiO}_2$  se puede clasificar como una isoterma de tipo IV con bucles de histéresis de tipo H1, lo que indica poros tipo tintero. La distribución del tamaño de poro promedio de T es de 12.5 nm.

### 3.2.5 Microscopía electrónica de barrido

Se realizaron micrografías de las muestras para determinar la morfología empleando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-7401F, asimismo, se determinó la composición a través de un análisis elemental en zonas puntuales.

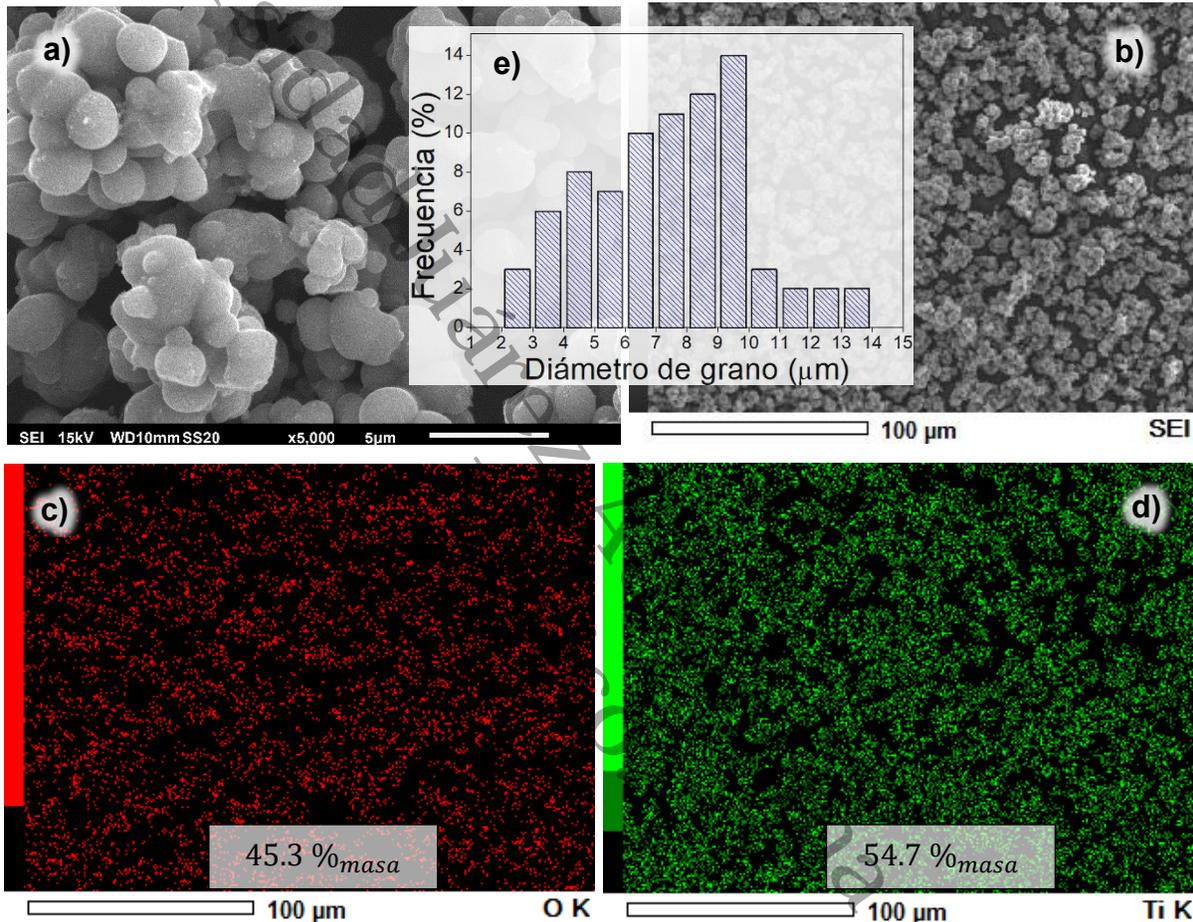


Fig. 3. 13, Micrografía del catalizador  $\text{TiO}_2$ .

La morfología del  $\text{TiO}_2$  puro presenta aglomerados de partículas irregulares semiesféricas, en la figura 3.13a, se observa que el mapeo elemental confirmó la presencia homogénea de los elementos Ti y O (figuras 3.13c y 3.13d). La distribución de diámetro de grano se determinó de 2 a 14  $\mu\text{m}$ , como se muestra en la figura 3.13e.

### 3.2.6 Microscopía electrónica de transmisión

Se analizó la morfología y se calculó la distancia interplanar empleando un equipo de microscopía electrónica de transmisión marca JEOL modelo jem 2100 a 200 kV y con fuente de electrones un filamento de Hexaboruro de lantano (LaB<sub>6</sub>).

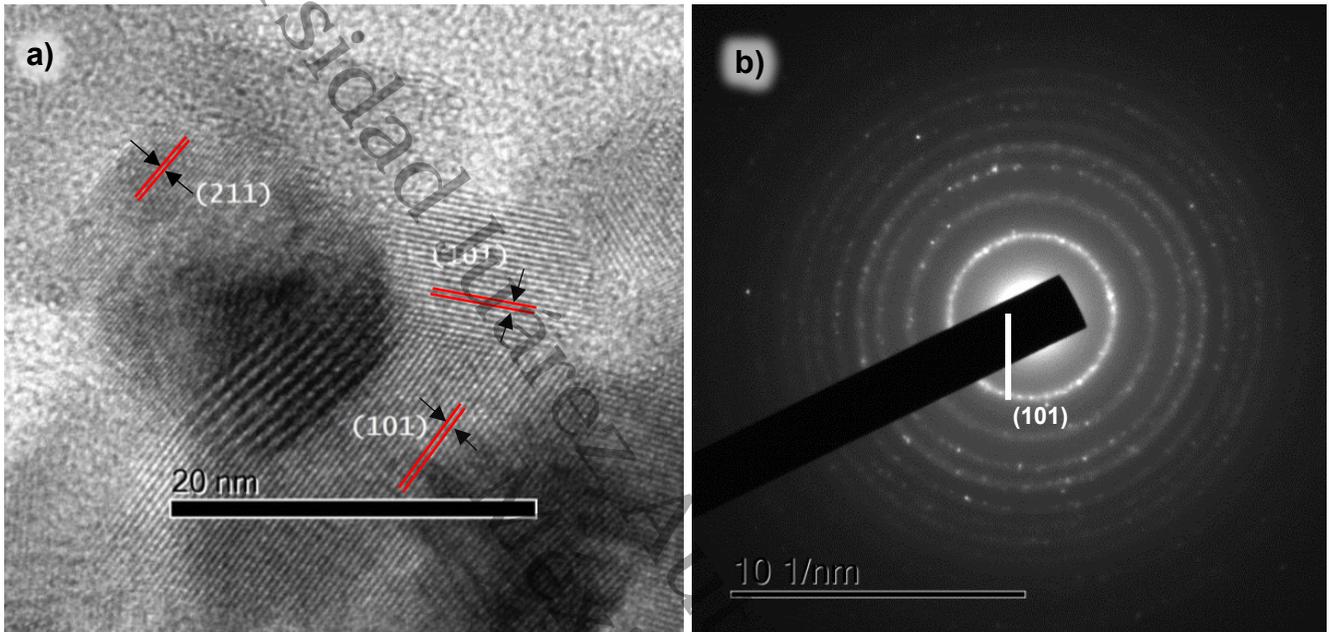


Fig. 3. 14, Micrografía del catalizador TiO<sub>2</sub>.

Las micrografías de TiO<sub>2</sub>, muestran la presencia de dos fases de TiO<sub>2</sub> (anatasa y brookita) que coincide con la difracción de rayos X. La distancia interplanar de 0.351 nm puede atribuirse al plano (101) de la anatasa o al plano (120) de la brookita que se traslapan y se puede observar en la intensidad del primer anillo en la imagen 3.14b. La distancia interplanar de 0.291 nm puede atribuirse al plano (211) de la brookita, también indican la existencia simultánea de fases de anatasa y brookita bien definidas dentro del TiO<sub>2</sub>. El anillo (211) en la figura 3.14b, es poco definido debido al bajo contenido de brookita. Para la figura 3.14a se realizó el análisis a través de GATAN para determinar la distancia interplanar presenta de 0.32 nm, que corresponde al plano (101) del TiO<sub>2</sub> anatasa.

En la siguiente tabla se muestran los planos identificados a través de las micrografías, así como las distancias interplanares de cada fase cristalina.

Tabla 3, Distancia interplanar de los planos identificados a partir de la difracción en microscopía electrónica de transmisión.

Fase cristalina	Planos	Distancia interplanar (Å)
Anatasa	(101)	3.51
Brookita	(211)	2.91

### 3.2.7 Fotoluminiscencia

El análisis de fotoluminiscencia del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ , se empleó para estudiar la eficiencia de separación de pares electrón-hueco, efecto que se estudia en el apartado número 4 de esta tesis. Generalmente, una alta intensidad de fotoluminiscencia se asocia con una alta eficiencia de recombinación de pares electrón-hueco, lo que indica una baja actividad fotocatalítica. En la figura 3.15 se muestra el espectro con un pico de excitación más intenso alrededor de 390 nm, lo que se debió principalmente a la luminiscencia de excitón libre en el borde<sup>94</sup>.

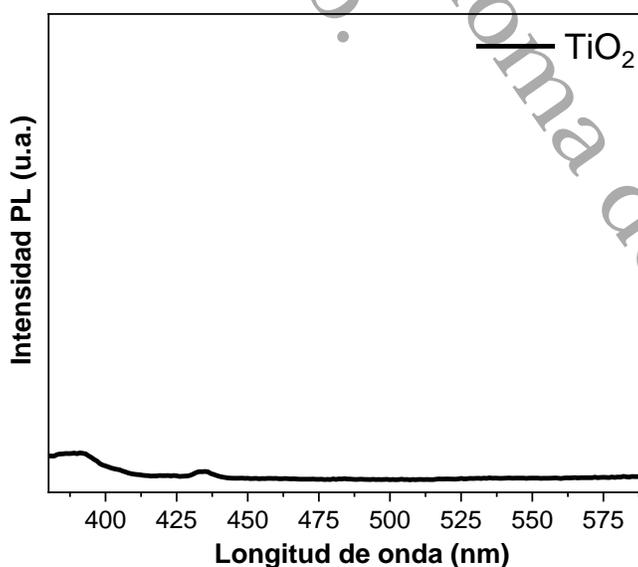


Fig. 3. 15, Intensidad PL del catalizador  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

El análisis de la línea Ti 2p (Figura 3.16d), la región espectral Ti 2p mostró el típico doblete de división de espín-órbita de los estados Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub>, la separación observada siendo constante e igual a 5.7 en todas las muestras estudiadas, lo que confirma la única presencia de especies de Ti<sup>4+</sup> en la superficie<sup>95</sup>. En cuanto al espectro de O 1s (Figura 3.16c), se observaron dos componentes: de acuerdo con la literatura, el que se encuentra a menor energía de enlace se asigna a especies de oxígeno en la red cristalina (O<sup>2-</sup>), y el que se encuentra a mayor energía de enlace a grupos de agua/OH adsorbidos en la superficie<sup>96</sup>.

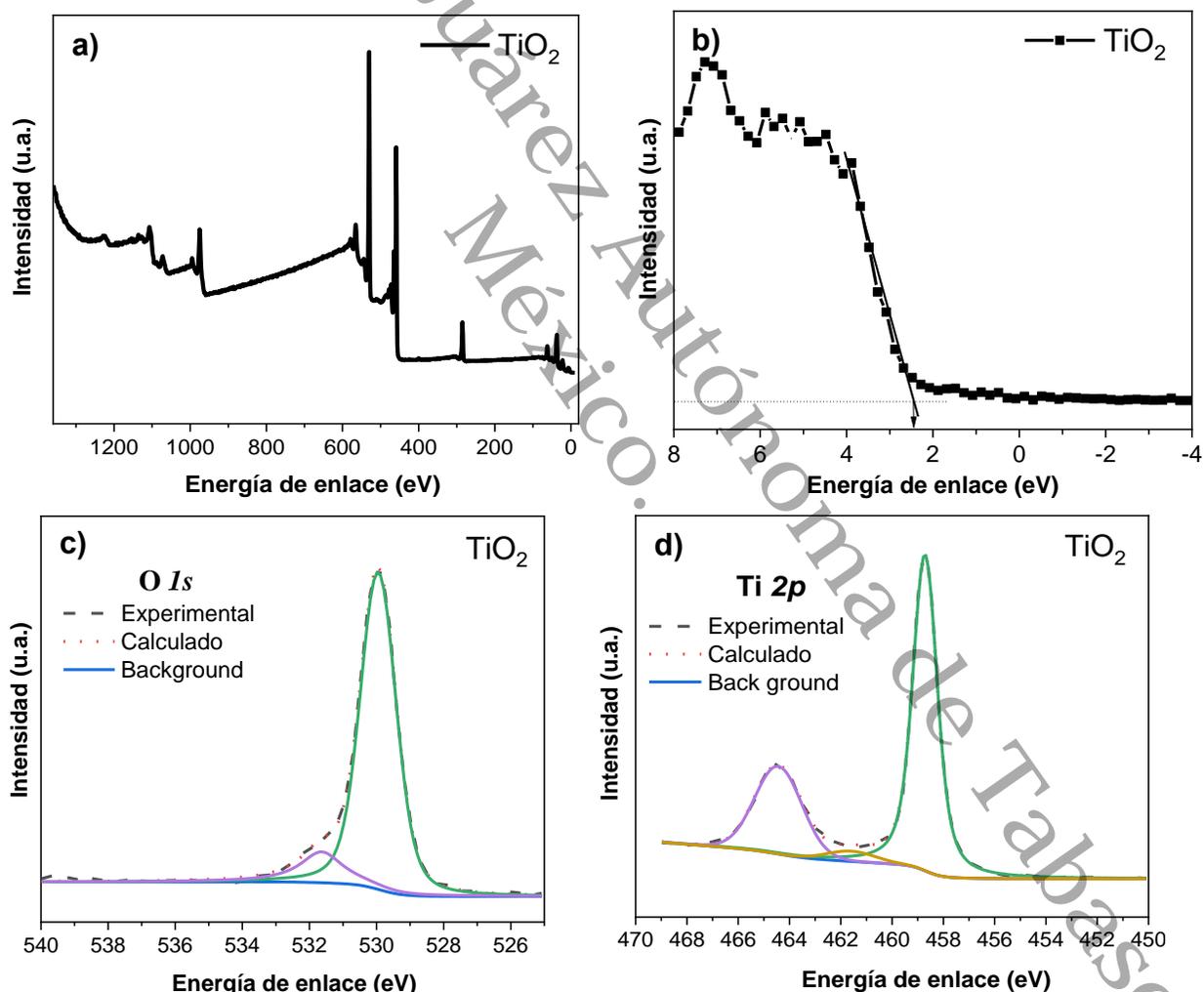


Fig. 3. 16, XPS, energía de enlace (a y b), niveles energéticos de los núcleos de oxígeno y titanio (c y d).

#### 4. Resultados y discusiones de heterouniones de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

En este apartado se abordan las caracterizaciones y análisis de los catalizadores compuestos por g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>, se emplearon diversas técnicas que permiten dilucidar la evolución de hidrógeno respecto al contenido de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en cada una de las muestras. La revisión de los antecedentes ha demostrado que las heterouniones de compuestos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> presentan una mayor actividad fotocatalítica que los semiconductores, debido a la facilitación de la separación de los portadores de carga fotogenerados. En este apartado tiene como objetivo dilucidar el efecto en los porcentajes de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para mejorar la producción de hidrógeno.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## 4.1 Difracción de rayos X

Se determinaron las fases cristalinas para los compuestos puros de nitruro de carbono y dióxido de titanio, así como los compuestos: 1GT, 5GT y 10GT, los difractogramas muestran predominancia de los planos cristalinos del dióxido de titanio con sus fases anatasa (♦) y brookita (●), debido mayor porcentaje de masa, sin embargo, al aumentar el porcentaje de nitruro de carbono (\*) el plano (101) de la anatasa se desplazó de  $25.4^\circ$  a  $25.2^\circ$ , el desplazamiento en el pico de difracción puede verse afectado por varios factores. En los compuestos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> no se muestra el pico característico de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> debido a la baja composición, cuando es inferior a 50 %, no se observa el pico de nitruro de carbono<sup>88</sup>.

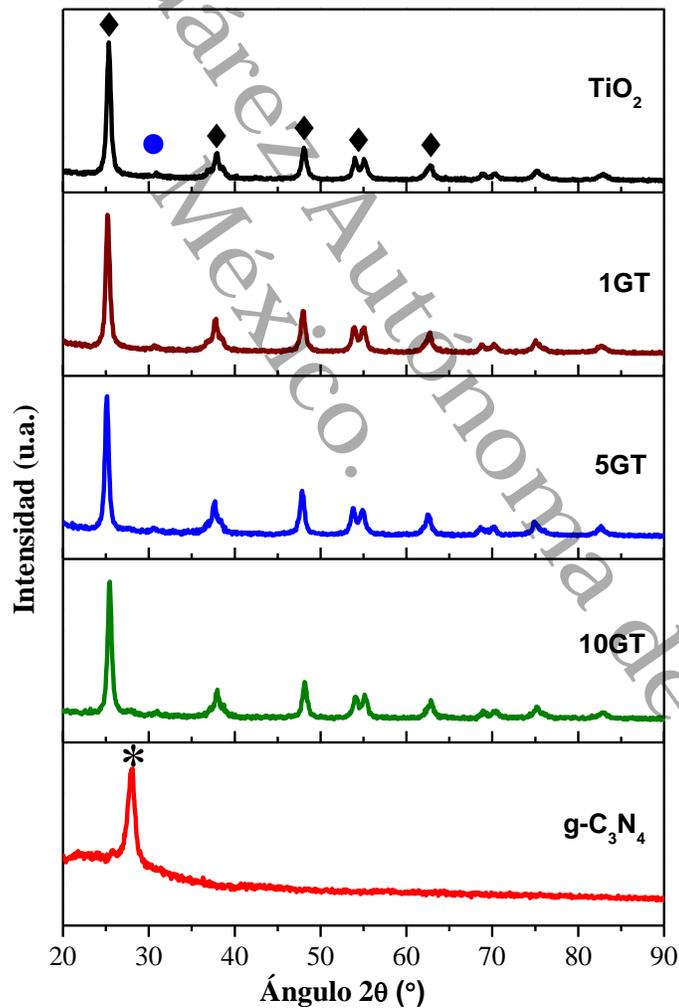


Fig. 4. 1, Difractogramas de materiales compuestos y puros de TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

El desfase en el pico asociado al plano (101) en un difractograma de rayos X indica que los parámetros de la celda unitaria del material han cambiado (Fig. 4.2), lo cual puede ser una manifestación de tensiones internas o distorsiones en la red cristalina. Un desplazamiento del pico hacia la derecha en el difractograma sugiere un aumento en los parámetros de la celda unitaria, mientras que un desplazamiento hacia la izquierda indica una disminución<sup>97</sup>.

Aunque la obtención de valores específicos y la cuantificación de los cambios en los parámetros de la celda unitaria podrían proporcionar una caracterización más detallada de los materiales estudiados, este análisis no fue considerado dentro del alcance del proyecto. La técnica de caracterización se enfocó principalmente en identificar los planos cristalinos, el ensanchamiento y desplazamiento de los picos en los difractogramas de rayos X, lo cual indica variaciones en la cristalinidad del material.

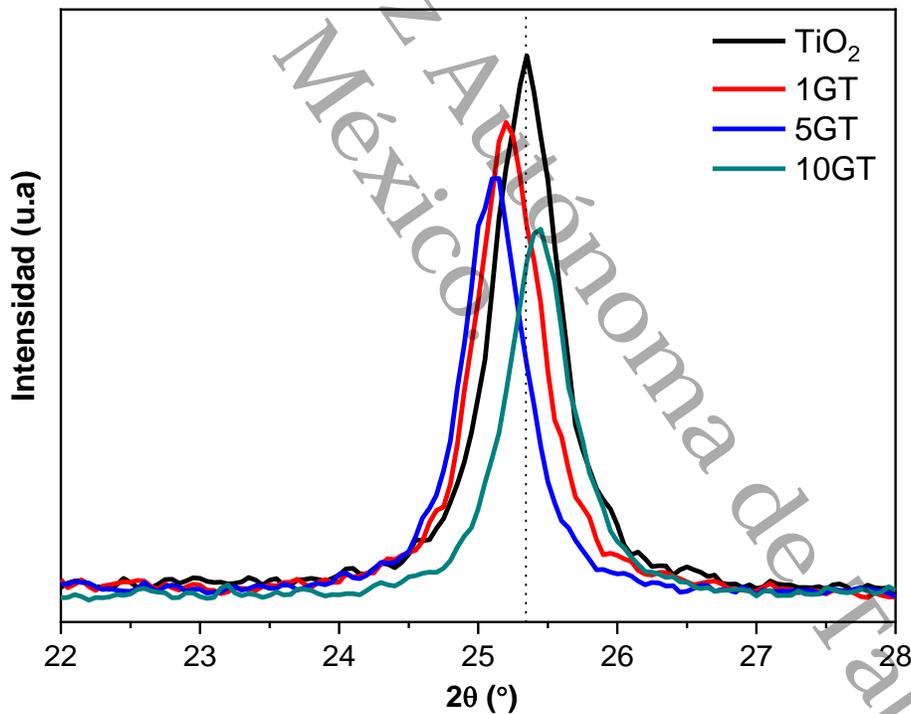


Fig. 4. 2, Plano (001) de la fase anatasa.

A partir de los difractogramas se determinó el tamaño de cristalito empleando la ecuación de Scherrer, como se muestra en la tabla 4, los patrones de difracción revelan que al aumentar la concentración de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en la heterounión de GT, los picos correspondientes a la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> se vuelven más débiles y anchos, lo que indica una disminución en su cristalinidad. Esta reducción de la cristalinidad puede afectar la estructura de las bandas del material. En particular, la menor cristalinidad introduce desórdenes en la red cristalina, lo que puede reducir la banda prohibida y causar un corrimiento al rojo, aumentando la absorción de luz en longitudes de onda más largas. Además, afecta la movilidad de los portadores de carga, debido a una mayor dispersión en los defectos de la red, lo que puede disminuir la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas<sup>98</sup>.

Tabla 4, Tamaño de cristalito de materiales puros y compuestos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>.

Catalizador	T	G	1GT	5GT	10GT
Angulo 2θ	25.31	28.08	25.28	25.30	25.29
Tamaño de cristal (nm)	9.9	16.35	16.47	16.88	17.23

## 4.2 Espectrofotometría UV-vis

Los compuestos de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  exhiben una mayor intensidad de absorción de luz en comparación con el  $\text{TiO}_2$  puro. Al formar heterouniones con  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , la región de absorción del  $\text{TiO}_2$  se desplaza hacia longitudes de onda más largas, observándose un notable corrimiento hacia el rojo, alcanzando aproximadamente 540 nm en la muestra 10GT, con un 10% en masa de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Esto indica que el catalizador compuesto permite una utilización más eficiente de la luz visible, lo que favorece la generación de un mayor número de pares electrón-hueco, cruciales para mejorar el proceso fotocatalítico. Además, la banda prohibida de 2.93 eV del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  le permite absorber luz en una amplia gama de longitudes de onda dentro del espectro visible. El adecuado posicionamiento de los niveles de reducción de la banda de conducción y de oxidación de la banda de valencia optimiza las reacciones catalíticas<sup>99</sup>.

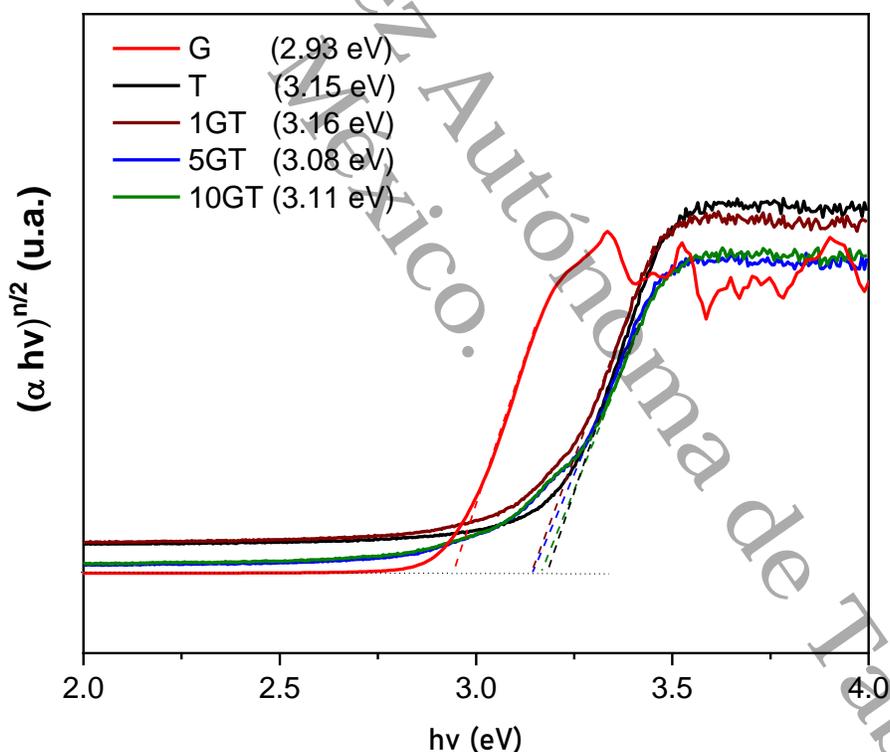


Fig. 4. 3, Gráfica de Tauc para determinar la brecha de energía de los materiales puros y compuestos de  $\text{TiO}_2$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

### 4.3 Fisisorción de nitrógeno

Se determinó el área específica para los catalizadores puros y compuestos de T y G, para los catalizadores puros fueron  $59.5$  y  $160.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, la adsorción de nitrógeno para ambos materiales presentó un lazo de histéresis tipo IV, correspondiente a materiales mesoporosos, el catalizador G presentó lazos de histéresis tipo H3 que se obtienen con materiales aglomerados en placas paralelas, esta estructura con alta porosidad que puede ofrecer una gran cantidad de canales para la difusión, la migración y separación de carga<sup>100,101</sup>. El catalizador T tiene lazos de histéresis tipo H2 relacionada a una estructura de poro un poco más compleja, debido al arreglo cristalino del material, como se muestra en la figura 4.4.

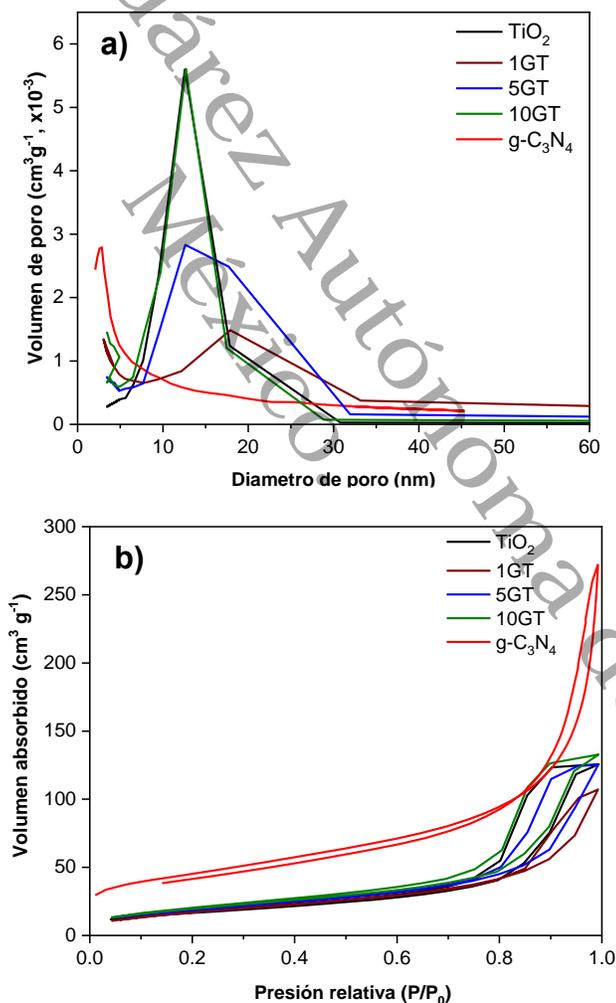


Fig. 4. 4, Lazos de histéresis de los semiconductores puros y compuestos de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{TiO}_2$ .

Los materiales compuestos de nitruro de carbono 1GT, 5GT y 10GT presentaron las siguientes áreas específicas: 64.4, 68.4 y 72.7 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, como se muestra en la tabla 5. El aumento de área se asocia al porcentaje de nitruro de carbono presente en las muestras, debido a que aumenta el área proporcionalmente a la cantidad de G, los lazos de histéresis presentes en los compuestos son de tipo H2 relacionada a tipos de poros complejos<sup>102</sup>.

Tabla 5, Área específica, volumen y diámetro de poro de los catalizadores puros y compuestos.

Catalizador	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) BET	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro (nm)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	160.7	0.329	9.62
TiO <sub>2</sub>	59.5	0.193	12.56
1GT	64.4	0.154	17.88
5GT	68.4	0.185	12.62
10GT	72.7	0.200	12.66

#### 4.4 Microscopia electrónica de barrido

Las micrografías de G muestran una morfología de aglomerados de 1 a 5  $\mu\text{m}$  de estructuras en forma láminas (Fig. 4.5a), a una mayor magnificación se puede apreciar las estructuras laminares que componen los aglomerados, característicos de materiales de tipo grafitico. Esta morfología de hojuelas permite tener mayor área específica. Los catalizadores de T presentan aglomerados de semiesferas de 1 a 3  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.5b).

Las micrografías del catalizador 5GT exhiben características similares a los aglomerados de T y partículas en forma de placa dispersadas en la superficie correspondiente a partículas de G, estos aglomerados forman estructuras irregulares de 2 a 8  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.5c), donde la región externa se compone en su mayoría de nitruro de carbono dispersado de forma homogénea (Fig. 4.5d). El aumento en el área específica corresponde a la contribución superficial del catalizador G.

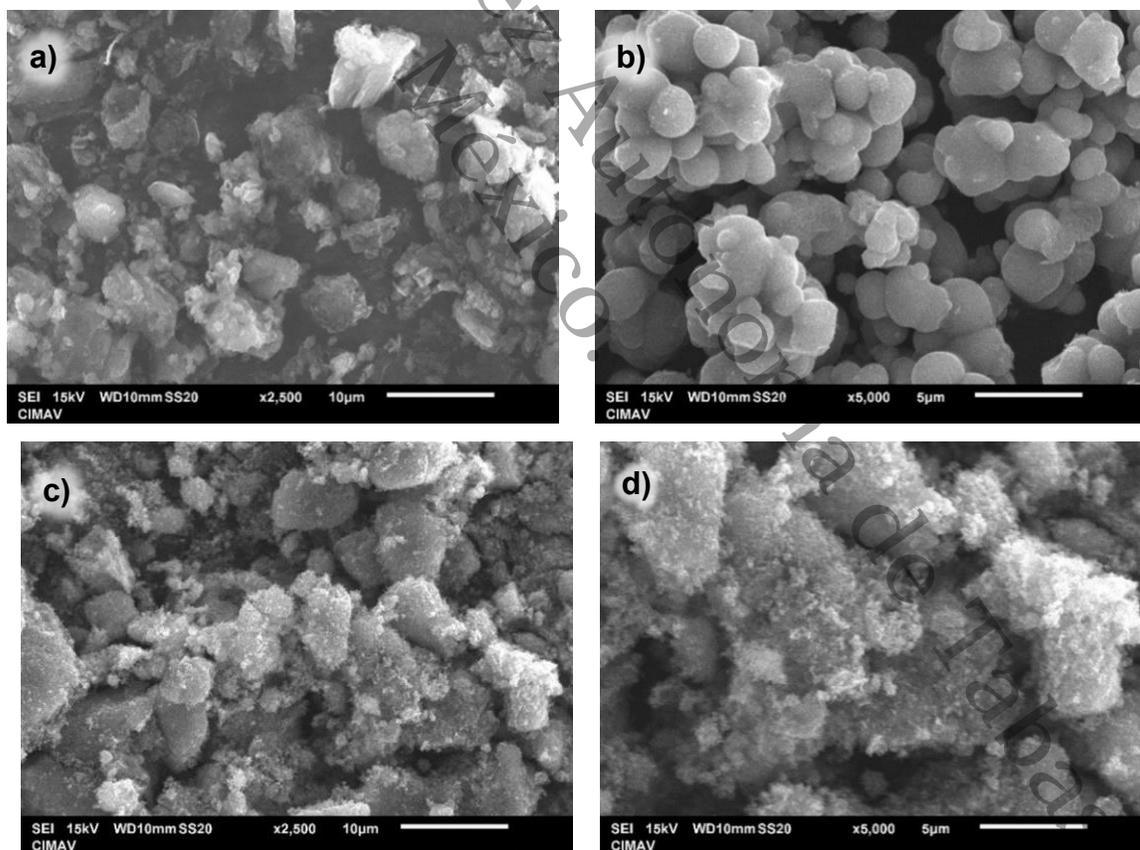


Fig. 4. 5, Micrografías de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a), TiO<sub>2</sub> (b), 5GT (c y d).

#### 4.4 Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 4.6 se muestran las micrografías del compuesto de 5GT, se trata de un semiconductor compuesto por diferentes fases cristalógicas, se identificaron los planos (101) y (211) de las fases cristalinas anatasa y brookita, respectivamente. Las micrografías muestran las fases de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>, donde el nitruro de carbono se muestra como aglomerados en los límites de la estructura de TiO<sub>2</sub>.

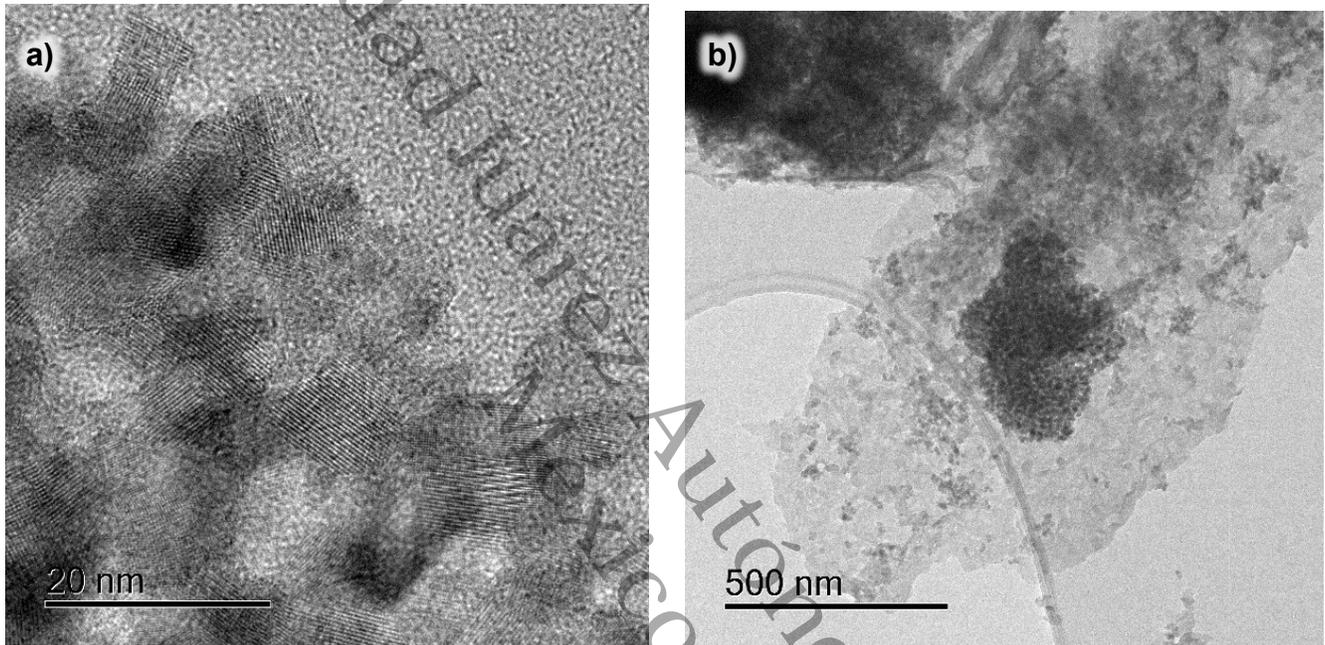


Fig. 4. 6, Microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores a)T y b)5GT.

Se puede observar que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figura 4.6b) tiene una estructura laminar alrededor del TiO<sub>2</sub> que revela la interacción semiconductor-semiconductor. Las micrografías muestran que los semiconductores generan aglomerados donde las superficies de ambos materiales puros están en contacto para formar uniones que permitan las interacciones electrónicas para mejorar la eficiencia fotocatalítica.

#### 4.5 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos funcionales de los materiales fotocatalizadores fueron analizados mediante espectroscopía FTIR, como se muestra en la Fig. 4.7. En la muestra de la heterounión 1GT, debido a la muy baja cantidad de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, solo se observaron picos correspondientes al TiO<sub>2</sub>. No obstante, la presencia tanto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como de TiO<sub>2</sub> en las heterouniones se confirma claramente en las muestras con mayor proporción de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, como 5GT y 10GT, en las cuales aparecen los picos característicos de ambos materiales puros, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>.

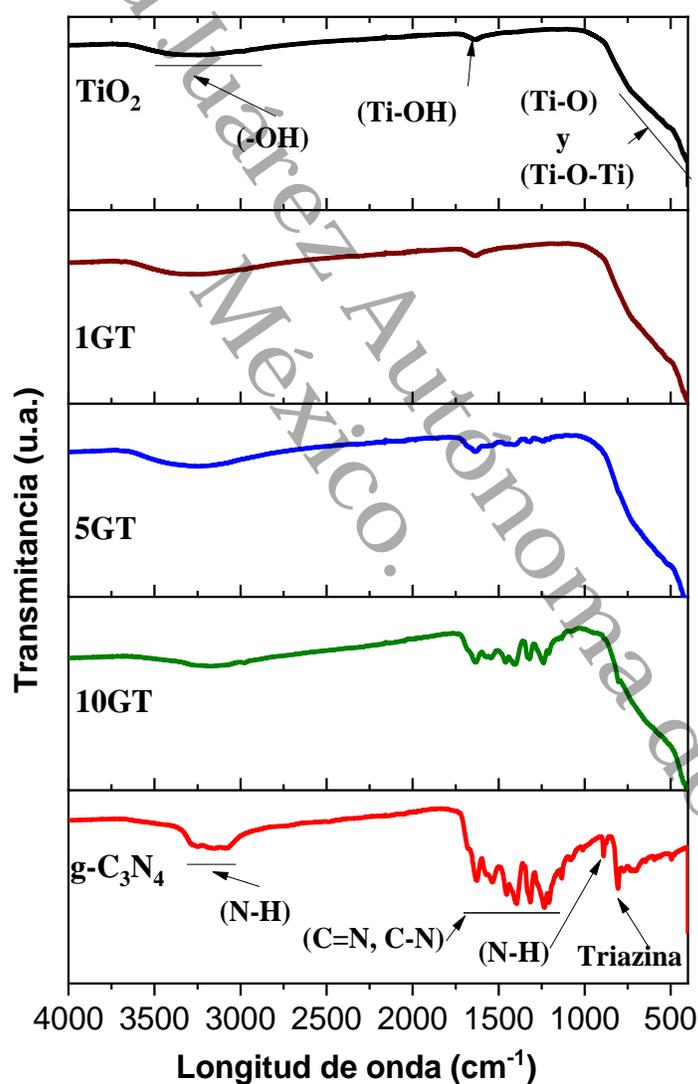


Fig. 4. 7, Espectro de FTIR de las muestras puras de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> y compuestos.

## 4.6 Electroquímica

### 4.6.1 Potencial de circuito abierto

Se obtuvieron las mediciones de potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) para verificar el contacto óhmico y el comportamiento del semiconductor. Esta técnica permite la observación de varios foto-efectos que se suceden simultáneamente en el sistema, como la separación y recombinación de portadores de carga, la eliminación de electrones, la captura de estados superficiales/profundos, tiempo de vida de electrones, entre otros. La figura 4.8, muestra la evolución del fotovoltaje OCP para las muestras evaluadas, donde previo a la medición se estabilizaron las mediciones durante 30 minutos y luego se observó un cambio de potencial seguido de la irradiación de luz.

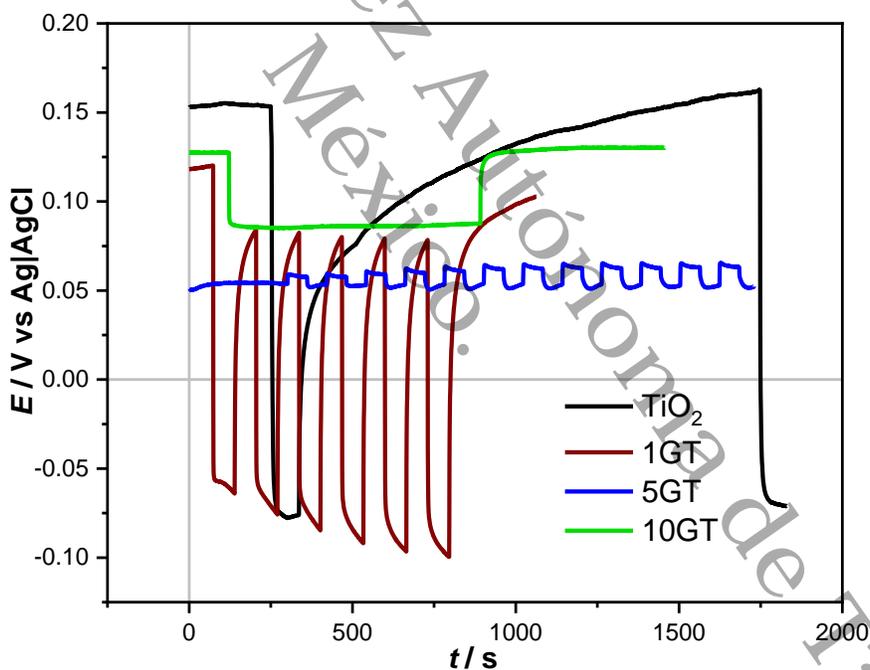


Fig. 4. 8, Fotovoltaje OCP, para las muestras de T y compuestos  $I_0 = 87.4 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Cualitativamente, si existe un contacto óhmico adecuado entre el sustrato FTO y la muestra, la respuesta ante la irradiación será rápida. Este último se observa desde la línea inicial casi constante que parte desde  $t=0$  s, luego una caída repentina en E

(potencial). Una caída negativa representativa de un semiconductor tipo n, que es el componente mayoritario ( $\text{TiO}_2$ ) en la serie compuesta con nitruro de carbono, excepto en la muestra de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ .

La magnitud de la caída está relacionada con la capacidad del puesto para separar cargas y superar los procesos negativos a la separación de cargas, en particular, la recombinación. Después de un periodo de tiempo, el valor alcanzara un nuevo nivel de estabilidad, caracterizado por una nueva meseta, impulsada por la irradiación de luz. A continuación, el paso final es la interrupción de la luz, donde se obtendrá información relacionada con el tiempo de vida del electrón en la longitud Debye (DL).

No todas las muestras presentan la misma estabilidad o reactividad, la muestra T inicialmente muestra un OCP estable, alcanzando rápidamente un fotovoltaje estable con  $\Delta E = -0.225 \text{ V}$  al irradiar la muestra y una recuperación lenta, un comportamiento típico en semiconductores cristalinos. El resto de las muestras observan una característica compartida al interrumpir la fuente de iluminación: una recuperación rápida casi simétrica del fotovoltaje. Esta característica podría asociarse con la presencia de la interfaz entre g- $\text{C}_3\text{N}_4$  y  $\text{TiO}_2$ . Para la muestra de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , el valor potencial inicial en reposo (oscuridad) es claramente más anódico que para el resto de las muestras, así como menos estable durante los distintos procesos. Los problemas de contacto óhmico se pueden ignorar para la muestra, como la caída repentina de la iluminación y los valores de OCP obtenidos notablemente diferentes. No observa una tendencia clara en cuanto a la magnitud del fotovoltaje y la cantidad de G.

#### 4.6.2 Voltametría cíclica

La figura 4.9, presenta voltamogramas cíclicos de las muestras evaluadas con velocidad de barrido  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  en un electrolito de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a 0.3 M. Los voltamogramas reportados son los estabilizados después de varios ciclos, con un mínimo de 10 ciclos.

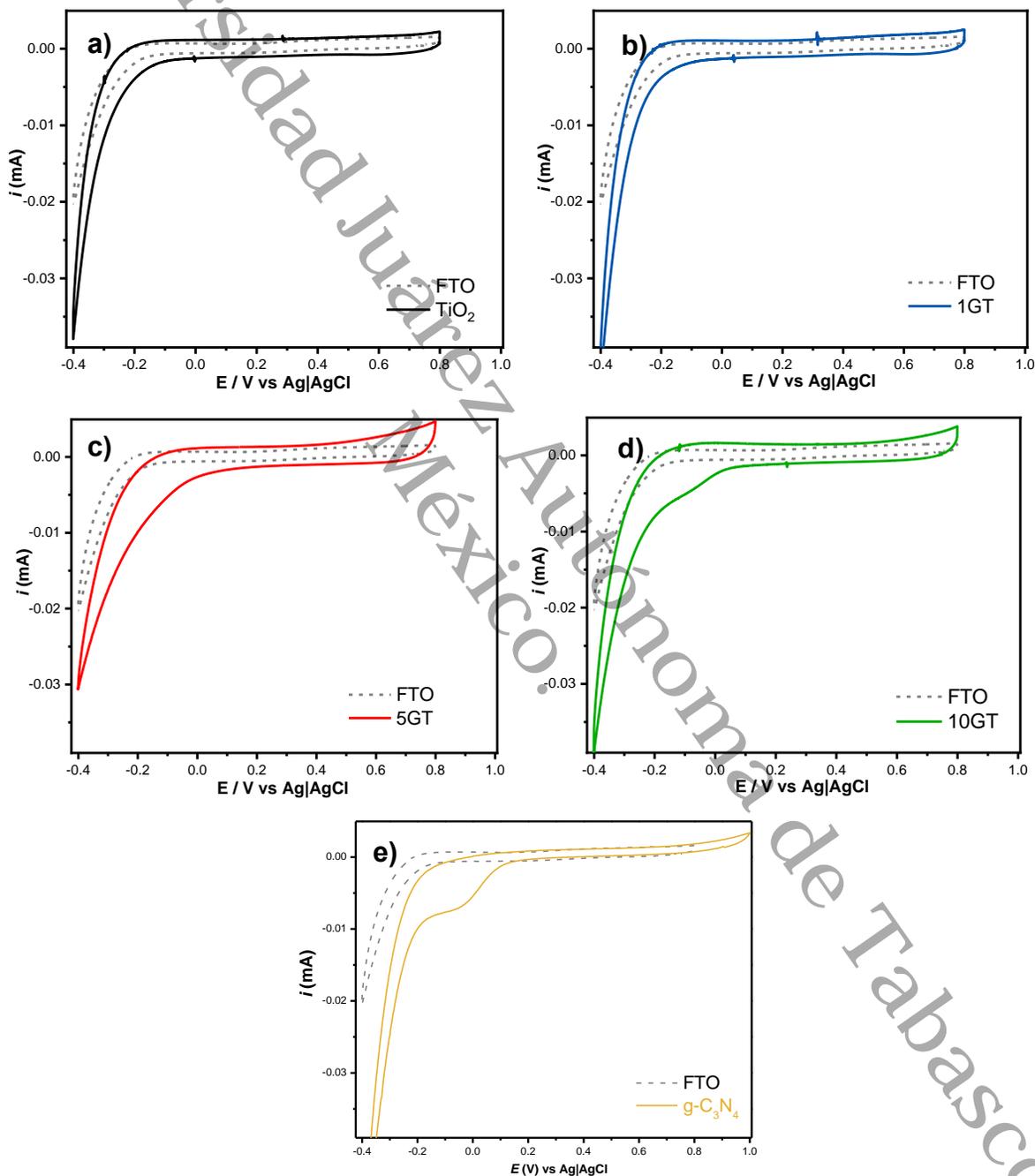


Fig. 4. 9, Voltamogramas cíclicos, utilizando  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$  en un electrolito de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.3 M.

En cada gráfico se muestra el valor sustrato FTO considerado como blanco. Dentro del potencial evaluado no se observaron picos anódicos ni catódicos significativos, debido a la naturaleza de las muestras, se obtuvo una forma típica de un semiconductor tipo n para los voltamogramas estables de todas las muestras. Un semiconductor tipo n se caracteriza por un régimen de agotamiento en la mayoría de los potenciales anódicos (característica estrecha) y una región más capacitiva correspondiente al régimen de acumulación en los potenciales catódicos (0.2 a 0.3 V, frente a Ag|AgCl). Esta región particular está asociada con sitios de captura de electrones, provenientes de defectos cristalinos o fenómenos similares al dopaje.

El régimen de acumulación para las muestras 5GT y 10GT presenta una distribución más amplia de estados de energía, lo que se infiere del amplio hombro catódico de 0 a 0.3 V vs Ag|AgCl. La muestra 10GT presenta una característica más acentuada que sugiere una mayor densidad local de estados de energía, lo que podría atribuirse al mayor contenido de G, en comparación con las muestras 1GT y 5GT. Finalmente, el catalizador G muestra la característica observada en muestras anteriores en la región catódica.

### 4.6.3 Voltamperometría de barrido lineal

Los voltamogramas de barrido lineal se muestran en la figura 4.10, se representa un barrido anódico en  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ , desde el potencial más catódico 0.4 V Ag|AgCl, hasta el potencial de inversión más superior de 1.0 frente a Ag|AgCl. El barrido de potencial lento permite el agotamiento de la corriente de carga, por lo que se minimizan las contribuciones capacitativas. Los voltamogramas se evaluaron bajo iluminación interrumpida para una mejor evaluación de la corriente fotogenerada, atribuida a la oxidación del agua. El corte de luz, cada 10 s, permite apreciar la generación de corriente durante el barrido de potencial.

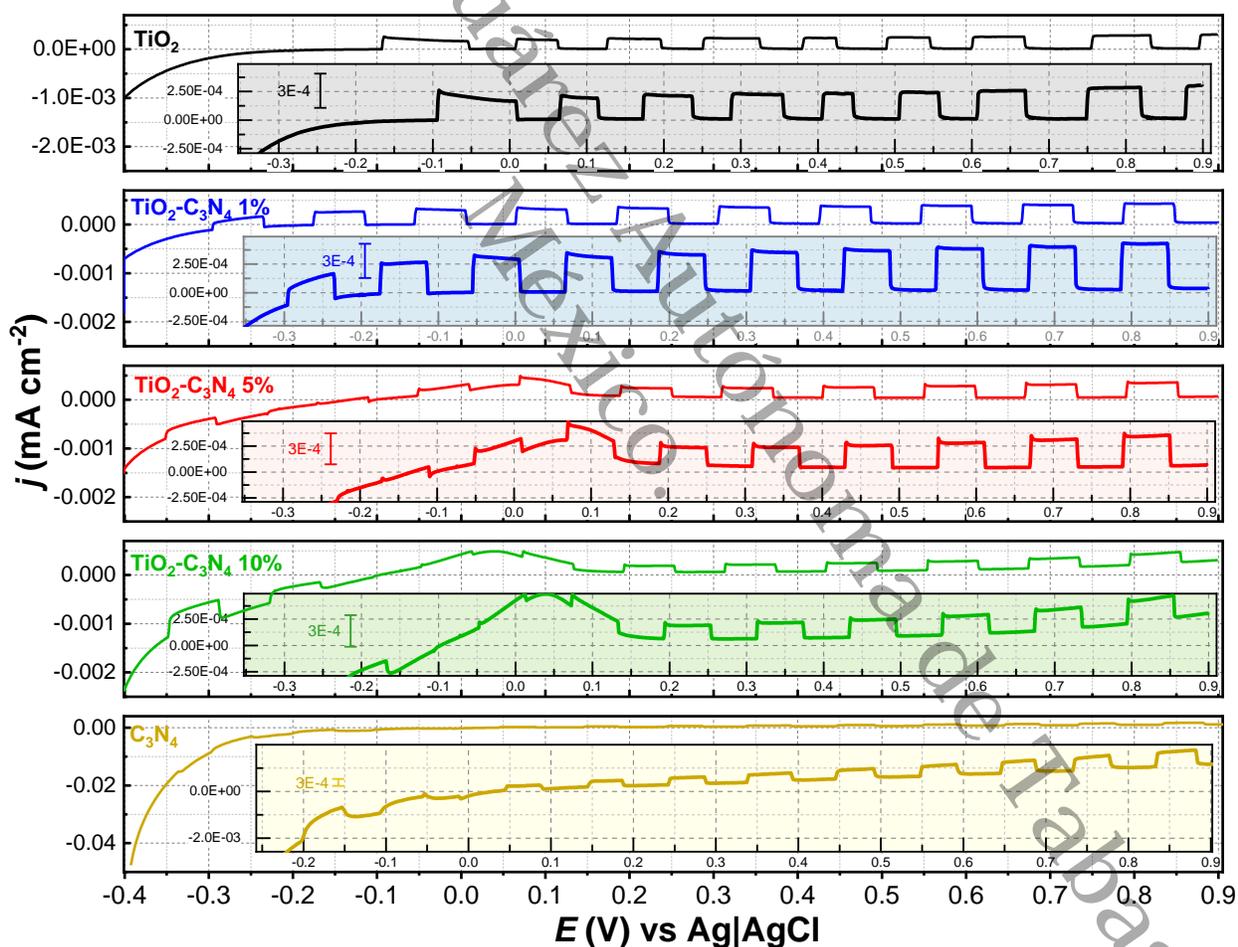


Fig. 4. 10, LSV en oscuridad, iluminación constante y cortada.

El recuadro sombreado muestra una ampliación de la misma ventana potencial, para una mejor representación del  $j_{ph}$  cortado.

En general, todas las muestras presentaron un rápido aumento y extinción de la fotocorriente durante la estimulación y relajación de las muestras, respectivamente, esta característica es representativa de un buen contacto óhmico entre el semiconductor y el conductor electrónico (FTO).

Los sobreimpulsos solo se observan en las muestras 5GT y 10GT en sobrepotenciales,  $\eta \geq 0.5V$  frente a Ag|AgCl. Los sobreimpulsos son indicativos de una separación rápida del par electrón-hueco después de la excitación del fotón, seguida de una desactivación rápida que conduce a una disminución repentina en la intensidad de la corriente, ya que estos electrones no pueden extraerse lo suficientemente rápido hacia el circuito exterior. Los procesos de desactivación se ejemplifican mejor mediante la recombinación, pero también incluyen la eliminación de electrones de moléculas absorbidas en la superficie compuesta o la captura de electrones de defectos cristalinos, entre otros procesos. En teoría, a sobrepotenciales más altos que el potencial de inicio, los sobreimpulsos deberían disminuir y debería observarse una característica más cuadrática, como en el caso de las muestras T y 1GT. No se encontraron sobreimpulsos negativos en las condiciones evaluadas, la muestra 1GT muestra una fotocorriente mejorada en comparación con la muestra T y refleja una separación de huecos-electrones y una captación de electrones mejorada. Este efecto es beneficioso para aplicaciones de separación de agua, particularmente para la reacción de evolución de oxígeno (OER).

Las muestras 5GT y 10GT muestran un comportamiento fotoelectroquímico dual que cambia de valores fotocatódicos a fotoanódicos entre  $-0.15 V$  y  $-0.1 V$  frente a Ag|AgCl, respectivamente. En la muestra 10GT se aprecia un realce de la corriente fotocatódica, que puede estar asociado al mayor contenido de G. Al mismo tiempo, la fotocorriente anódica en la muestra 10GT es menor en comparación con la muestra 5GT, lo que revela un posible proceso competitivo en el rango de potencial evaluado. Este comportamiento dual sugiere que las muestras 5GT y 10GT son materiales prometedores para la reacción de evolución de hidrógeno.

Finalmente, la muestra G confirma lo observado en las muestras 5GT y 10GT, donde el catalizador G presenta un comportamiento de fotocorriente dual (catódica y anódica), con un potencial de transición cercano a 0 contra Ag|AgCl. También es de destacar que la magnitud de la fotocorriente anódica es la más alta de todas las muestras.

#### 4.6.4 Cronoamperometría

Se utilizó cronoamperometría para determinar la respuesta de generación de fotocorriente en un sobrepotencial donde se ha superado la recombinación. Se consideraron dos condiciones para las mediciones a partir de las observaciones en las curvas LSV: un potencial anódico para evolución de oxígeno y un potencial catódico para evolución de hidrógeno. El potencial anódico se aproximó a partir de LSV y, por homogeneidad, se seleccionó  $E = 0.8$  V frente a  $E_{ref}$ . las mediciones comienzan permitiendo la estabilización de la corriente durante 60 s para alcanzar un valor estable cercano a cero para descargar el condensador de doble capa de la polarización inicial (figura 4.11). Cabe destacar que no todas las muestras alcanzan este valor, inicialmente aquellas con un mayor contenido de G. luego, se utilizan periodos intermitentes de 60 s de iluminación y oscuridad para evaluar el inicio y decaimiento de la fotocorriente, y ambos procesos ocurren rápidamente, lo que confirma el buen contacto óhmico entre el sustrato y el fotocatalizador. Los sobreimpulsos están casi ausentes en la condición anódica, como se observa en los LSV. Con pulsos de iluminación aumentados, la fotocorriente tiende a volverse más estable. La tendencia para la estabilidad de la corriente es la siguiente  $G > 10GT > 5GT > T > 1GT$ . Excepcionalmente, la muestra G es bastante consistente con cada pulso de iluminación y la caída de la corriente ocurre rápidamente.

La condición catódica se ensayó con  $E = -0.60$  V frente a  $E_{ref}$ , ya que este potencial representa el valor de energía donde comienza la evolución de hidrógeno. La muestra de T como se esperaba no genera  $H_2$ . Sin embargo, es interesante ver que hay alguna respuesta de fotocorriente, aunque muy mínima. El resto de las muestras, como se observan en las gráficas de LSV, muestran actividad fotocatódica significativa para

producir hidrogeno (semiconductor de tipo p), en el orden siguiente, muestra 10GT>5GT>G>1GT>T. Aquí, observamos el efecto de tener una mayor concentración de G en el compuesto, lo que parece beneficiar a fotocorrientes catódicas más altas, asociadas con la producción de hidrogeno. Cualitativamente hablando, los sobreimpulsos (picos) están presentes en las muestras 5GT y 10GT, donde la composición de G es mayor, lo que sugiere algún efecto de atrapamiento de electrones cuando se forman los portadores de carga. La muestra 5GT tiene una mayor estabilidad, observada a partir de los sobreimpulsos y con un valor de fotocorriente promedio más constante, con respecto a la muestra 10GT. Estas mediciones de CA sugieren que las muestras 5GT y 10GT son las composiciones más prometedoras para una aplicación de división de agua mediante fotocatalisis.

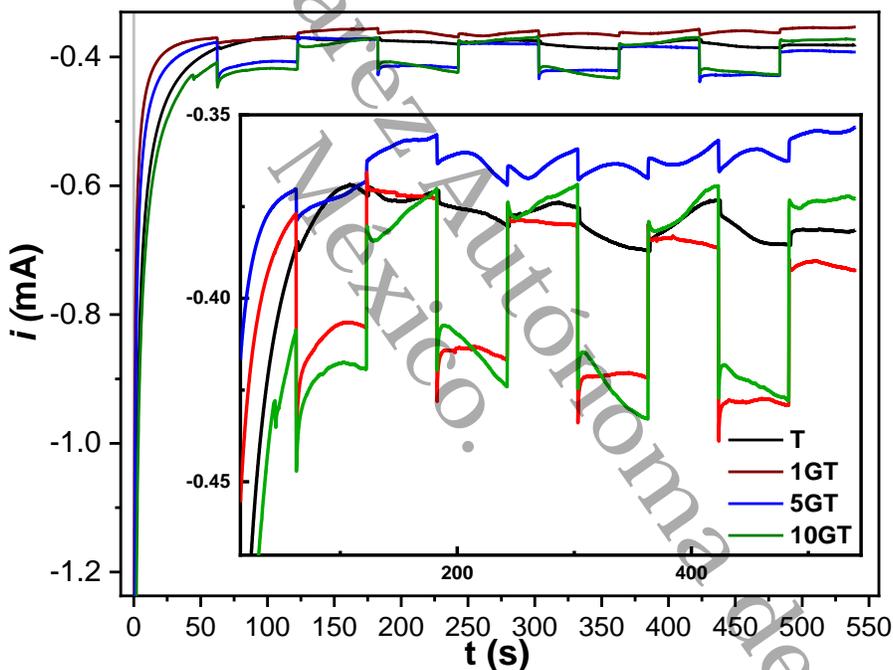


Fig. 4. 11, Cronoamperogramas para la condición anódica (0.8V vs ref, y la condición catódica (-0.6 V vs Ref).

#### 4.6.5 Representación gráfica de la ecuación Mott-Schottky

Para evaluar la capacitancia de la capa de carga espacial, en el compuesto semiconductor se registraron los gráficos de Mott-Schottky. Los datos se registraron aplicando una serie de pasos de potencial en la dirección catódica a partir del potencial de inversión superior ( $E=0.8$  V vs Ag|AgCl) determinado a partir de los CV asociados con el régimen de agotamiento. El electrolito era una solución de  $K_2SO_4$  a 0.3M mientras se usaba con vidrio FTO recubierto por centrifugado con la muestra, una varilla de grafito y Ag|AgCl como electrodo de trabajo, electrodo de referencia, respectivamente. Se aplicó un periodo de potencial constante de 60 s en cada paso de potencial evaluado para agotar la carga de doble capa. Este fue un tratamiento de precondicionamiento para que el electrodo lograra un valor de corriente estable para la validez de las mediciones de impedancia. Se realizó un escaneo de frecuencia de 100 kHz a 100 mHz, midiendo 6 puntos sobre 10, promediando los resultados de las tres mediciones con una amplitud de perturbación de 10 mVrpms. El rango de frecuencia se consideró válido para el análisis de MS cuando se cumplió el criterio  $\partial \log Z'' : \partial \log f = -1$ . La figura muestra los gráficos de MS para las diferentes muestras evaluadas dentro de su respectivo rango válido de frecuencia y potencial.

El potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) se puede estimar a partir del cambio en la pendiente de las líneas de frecuencia, utilizando la formula:

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left( E - E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad \text{Ec. 4.2}$$

donde  $C_{sc}$  es la capacitancia de la región de carga espacial,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del  $TiO_2$ ,  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio libre,  $A$  es el área de la muestra que está en contacto con el electrolito (se empleó el área geométrica),  $e$  es la carga elemental,  $N_D$  es la densidad de donantes,  $E$  es el potencial aplicado,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta.

La siguiente tabla resume el  $E_{FB}$  obtenido para cada muestra.

Tabla 6, Valores registrados por Mott-Schottky.

Catalizador	Rango analizado E (V vs Ag AgCl)	f, (Hz)	$E_{fb}$ (V vs Ag AgCl)	Promedio $\partial \log Z'' / \partial \log$ f
T	0.13 a 0.69	1.0 a 82.0	-1.27 a -1.22	-0.93
1GT	0.08 a 0.74	1.0 a 268	-1.10 a -1.08	-0.94
5GT	0.19 a 0.74	0.148 a 1.6	-1.15 a -0.86	-0.88
10GT	0.19 a 0.63	1.0 a 37	-1.34 a -1.12	-0.95
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-0.25 a 0.60	1.0 a 171.9	-1.23 a -1.05	-0.93

El material puro de TiO<sub>2</sub> (Fig. 4.13a) presenta un comportamiento típico de un semiconductor de tipo n, donde las diferentes líneas de frecuencia convergen hacia valores de potencial más catódicos. Esto indica la presencia de múltiples estados de energía, cada uno asociado con una constante dieléctrica específica.

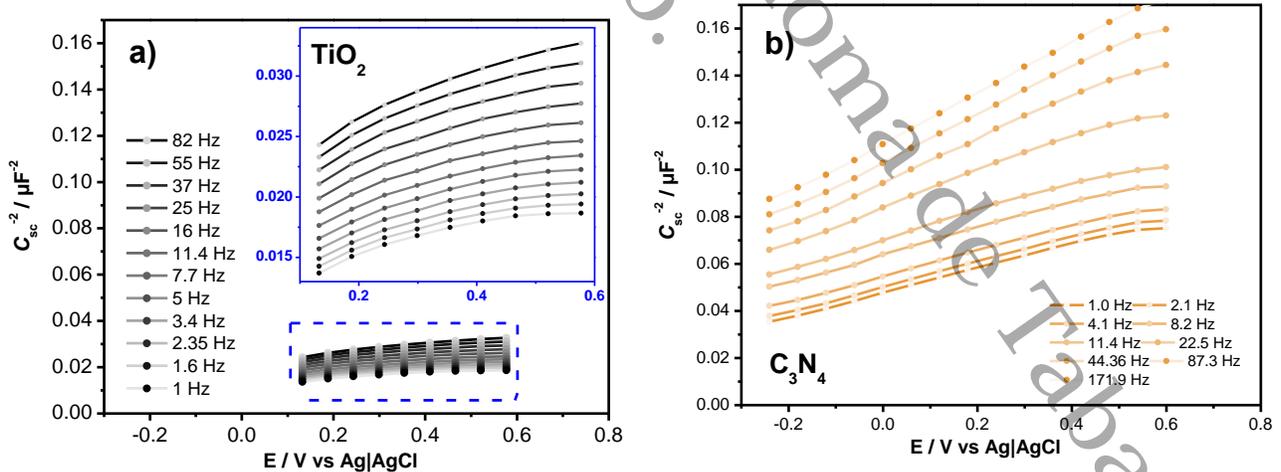


Fig. 4.13 Flatband de los compuestos puros de a)TiO<sub>2</sub> y b)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Los estados de energía pueden estar relacionados con diferentes defectos microestructurales presentes en el material, una situación muy común en materiales nanoestructurados. De manera similar, se encuentra una convergencia en las líneas de frecuencia en la muestra de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Fig. 4.13b) hacia potenciales más bajos y va acompañada de un pequeño desplazamiento de E<sub>fb</sub> hacia potenciales más anódicos. El contacto de ambos materiales en el compuesto se evidencia por la extensión del rango de frecuencia válido mientras se conserva el carácter de tipo n y también por el aumento de la fotocorriente en los gráficos LSVs (Fig. 4.10).

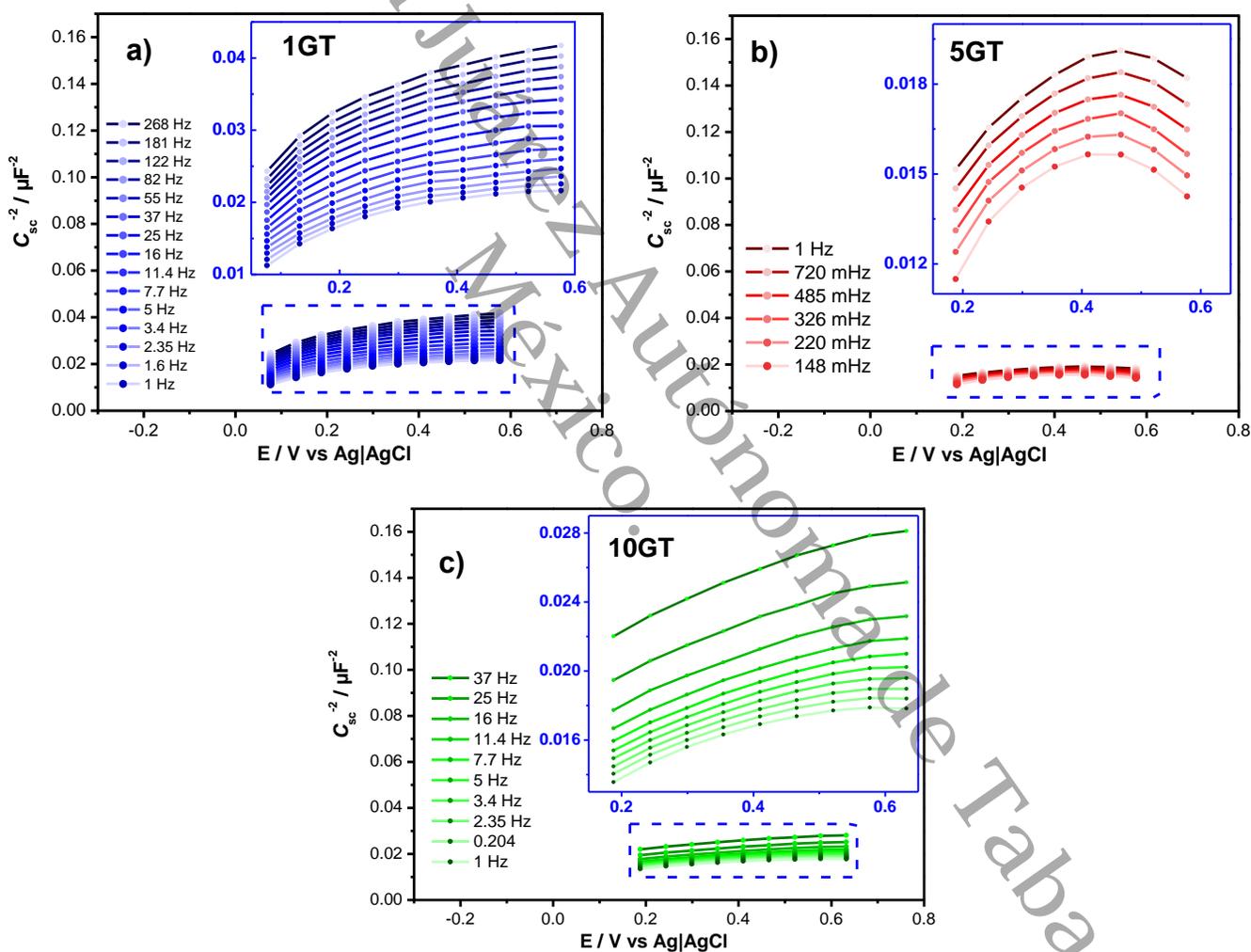


Fig. 4. 12, Potencial *flatband* de los catalizadores compuestos.

El catalizador 1GT presenta un rango de frecuencia válido para el análisis MS en el rango más largo (por debajo de 1 Hz), posiblemente debido al cambio en la naturaleza semiconductor de tipo n a tipo p, como se observa en los gráficos LSVs (Fig. 4.10). Lo último se observa en la transición de fotocorrientes anódicas (comportamiento de tipo n) a fotocorrientes catódicas (comportamiento de tipo p), cerca de  $-0.15$  V vs Ag|AgCl. Tal observación también es válida para el catalizador 5GT (Fig. 4.10) en el comportamiento de fotocorriente en los gráficos LSV.

Para el análisis MS del catalizador 5GT, el  $E_{fb}$  calculado aparece en un rango de potencial más negativo con una dispersión de potencial más corta que el catalizador 1GT y exhibe una convergencia de estados de energía hacia frecuencias más largas. Por último, el catalizador 10GT presenta una dispersión más amplia para el  $E_{fb}$ , lo que refleja la presencia de varios posibles estados de energía. Es notable que se encuentra una pendiente positiva para esta muestra, lo que podría deberse a la competencia entre los caracteres de tipo n y p, como se observa en las fotocorrientes anódicas y catódicas en los gráficos LSVs (Fig. 4.10). Sin embargo, el comportamiento de tipo n domina en la respuesta general bajo las condiciones evaluadas.

En general, la adición de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> al TiO<sub>2</sub> muestra una competencia entre el régimen de acumulación para ambos materiales, donde se calcula la capacitancia de carga espacial. La extrapolación de la convergencia ocurre cerca de  $-0.15$  V vs Ag|AgCl (donde tiene lugar el comportamiento de conmutación en la fotocorriente en LSV) y es especialmente notable en el catalizador de TiO<sub>2</sub> (Fig. 4.12b). Con el aumento de la masa de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en el compuesto, aumenta la densidad de estados de energía. Esto podría ser una indicación de un acoplamiento favorable de bandas de energía entre ambos materiales.

La pendiente negativa en los gráficos MS que caracteriza a un semiconductor de tipo p se encontraría en los potenciales más catódicos ( $E < -0.15$  V vs Ag|AgCl). Desafortunadamente, a tales potenciales, la estabilidad de la corriente antes de la perturbación de impedancia difiere de cero ( $i \approx 0$ ), debido a una posible evolución de H<sub>2</sub>. La corriente aumenta catódicamente hacia potenciales más negativos con una mayor

carga de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Por lo tanto, las mediciones en esta región presentan limitaciones, lo que dificulta la definición precisa de la pendiente negativa. Además, en esta zona de potencial, los regímenes de acumulación de ambos fotocatalizadores se superponen, lo que puede contribuir a la corriente no nula observada.

#### 4.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Con el fin de obtener información adicional sobre la naturaleza de los enlaces de C y N, se realizaron análisis de XPS para investigar los materiales de carbono nitruro sintetizados.

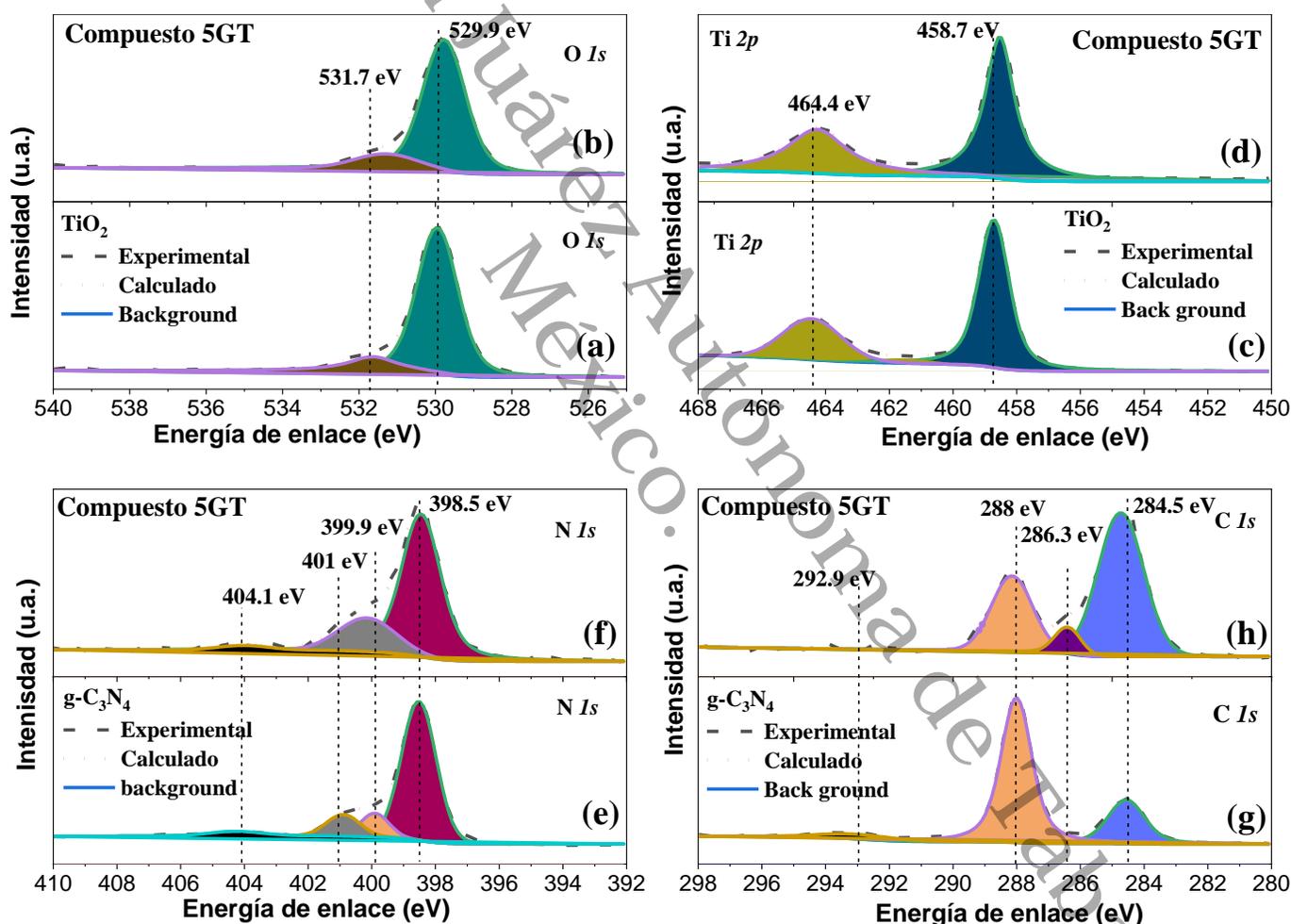


Fig. 4. 13, Espectros de alta resolución de XPS, (a) O1s de TiO<sub>2</sub> (b) O1s de 5GT (c)Ti 2p de TiO<sub>2</sub> (d) Ti 2p de 5GT (e) N 1s de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (f) N1s de 5GT (g) C 1s de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y (h) C1s de 5GT.

El O1s puro de TiO<sub>2</sub>, mostraron picos alrededor de 531.7 y 522.9 eV y se asociaron al grupo (-OH) absorbido en la superficie y al Ti-O. El material compuesto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> también presentó picos similares con un ligero cambio hacia una energía de enlace más baja. Hay una variación significativa del área del pico de Ti-OH que indica una variación en la hidrofilia de la superficie. Por otro lado, la deconvolución de Ti 2p mostró picos alrededor de 464.4 y 458.7 eV asignados a Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub>.

El compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> también mostró estados de enlace similares, sin embargo, ligeramente alrededor del lado de baja energía puede indicar la interacción en la superficie con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para el catalizador de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, se observaron tres picos alrededor de 404.1, 401, 399.9 y 398.5 eV y se asociaron al enlace N-N o N-C, el grupo funcional amino C-NH, C-N(-C)-C (Sp<sup>2</sup> híbrido tres nitrógenos coordinados), C-N=C (dos nitrógenos coordinados), respectivamente. Sin embargo, para el compuesto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, el pico N 1s del grupo NH<sub>x</sub> sin condensar desapareció e indica estados de enlace químico ligeramente diferentes del compuesto. C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mostró picos alrededor de 292.9, 288 y 284.5 eV asignados a C-NH<sub>2</sub> (enlace entre tres carbonos coordinados del anillo aromático y NH<sub>2</sub> no condensado), (N=C-N) (SP<sup>2</sup> híbrido dos carbonos coordinados) y (C-C) un carbono coordinado en la superficie, respectivamente. Sin embargo, el material de heterounión g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> reveló un nuevo pico alrededor de 286.3 eV (asignado al C-O) y se desplazó ligeramente 288 y 284.5 eV, lo que sugiere un entorno químico modificado.

La usencia del pico de C-NH<sub>2</sub> eV junto con la presencia de C-O implica que el enlace NH<sub>2</sub> terminal débil se sustituyó con oxígeno mientras se preparaba el compuesto y la formación exitosa del enlace entre TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. El cambio en las energías de enlace de O1s, Ti 2p, N1s y C1s especifica el cambio en el entorno químico debido a la formación de nuevos estados de enlace entre TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## 4.8 Evolución fotocatalítica de hidrógeno

Se evaluó el rendimiento fotocatalítico de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> y compuestos se evaluaron para la generación de hidrogeno mediante la separación de agua en presencia de un agente de sacrificio (trietalonamina), la cantidad de evolución de hidrogeno de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> alcanzando, respectivamente después de 8 horas, como se muestra en la Fig. 4.14.

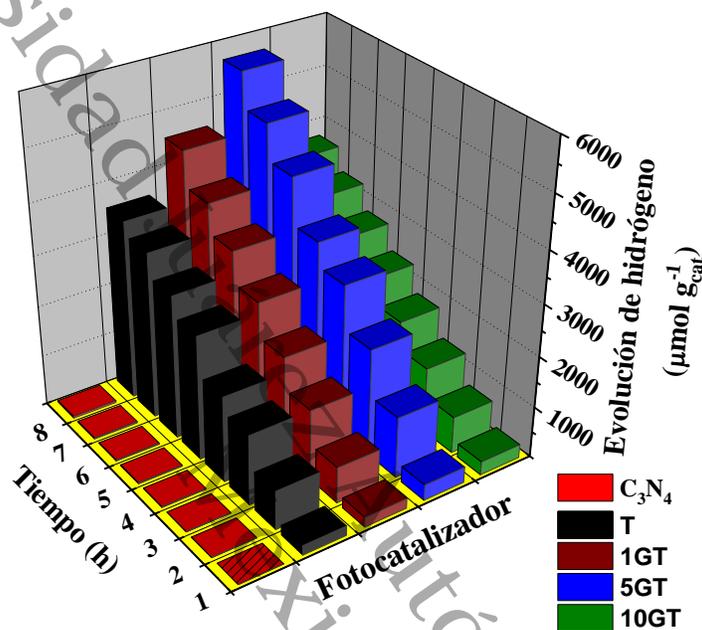


Fig. 4. 14, Evolución de hidrógeno de los catalizadores puros y compuestos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> y compuestos.

La tendencia de la cantidad de evolución de hidrógeno con el aumento de la proporción de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en el material compuesto especifica que la relación entre las cantidades de TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es importante para obtener propiedades fotocatalíticas óptimas.

El Pt en el fotocatalizador funciona como agente atrapador de electrones fotogenerados y mejora la velocidad de reacción en la fotocatalisis. Como era de esperar, se observan cantidades mejoradas de tasas de evolución de hidrógeno con materiales compuestos que contienen Pt fotodepositado, sin desviarse de la tendencia volcánica observada anteriormente. El curso temporal de la evolución del hidrógeno de los materiales compuestos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> antes y después de la fotodeposición de Pt se muestra en la figura y la relación lineal similar observada con el tiempo que especifica características

estables y consistentes de los materiales compuestos  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  estudiados en este trabajo. Como se confirmó a partir del análisis electroquímico, el 5 % de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tiene propiedades óptimas entre las muestras preparadas, el rendimiento de producción de hidrógeno fotocatalítico también es el más alto.

Después de 8 horas, la cantidad de hidrógeno producido por fotocatalizadores de heterounión con 1%, 5% y 10%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  es 549, 692, 447 ( $\mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ), respectivamente, como se muestra en la Fig. 4.15, El rendimiento es mayor (hasta 1.5 veces mayor) de los fotocatalizadores compuestos en comparación con sus homólogos puros indica la formación exitosa de la heterounión entre  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{TiO}_2$ .

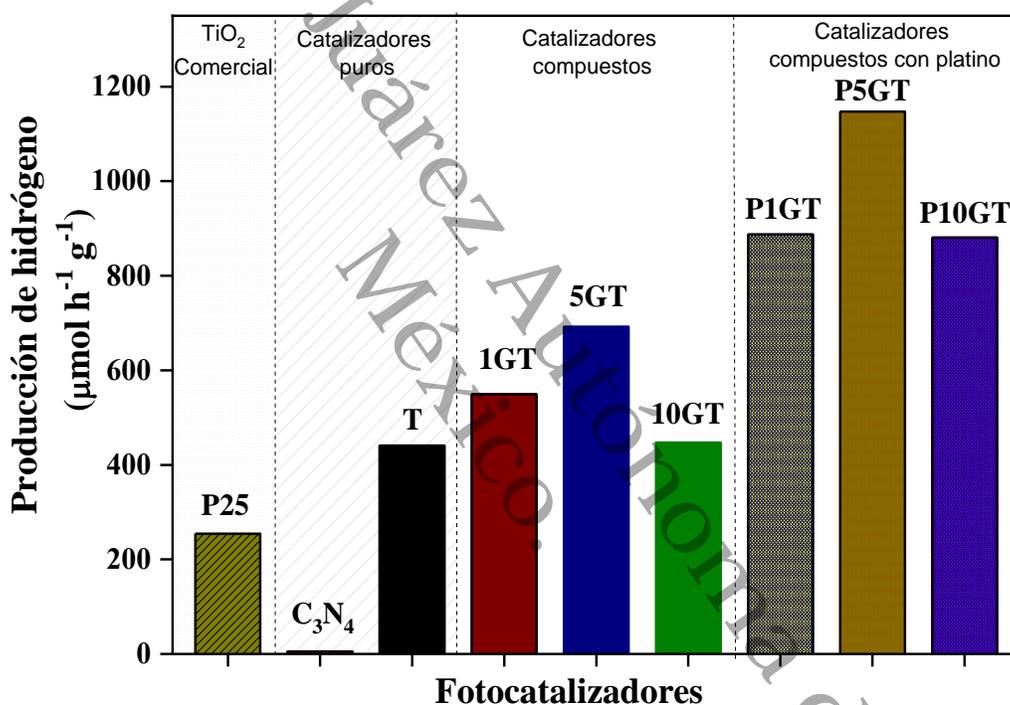


Fig. 4. 15, Producción de hidrógeno por hora de los catalizadores puros y compuestos de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{TiO}_2$ .

La división fotocatalítica del agua involucra dos reacciones a medias: la generación de  $\text{O}_2$  a través de la oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$  y la generación de  $\text{H}_2$  mediante la reducción de  $\text{H}^+$ . Los potenciales redox estándar de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}^+/\text{H}_2$  son 1.23 y 0 eV vs. NHE, respectivamente. Los resultados experimentales indican que la heterounión con el  $\text{TiO}_2$  es más eficiente para desencadenar las reacciones fotocatalíticas.

## 5. Mecanismo de transferencia de cargas fotogeneradas

En este apartado se estudia el mecanismo de transferencia de carga en el catalizador 5GT que mostró mayor evolución de hidrógeno comparado a los demás catalizadores con diferente porcentaje de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a través de técnicas de caracterización de microscopia de fuerza atómica con sonda de Kelvin, XPS, fotoluminiscencia y electroquímica, se dedujo el mecanismo de transferencia de carga en la heterounión de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> en el catalizador 5GT.

### 5.1 Alineación de bandas de la heterounión de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> antes y después del contacto

Para estudiar la alineación de bandas, se empleó la microscopia de sonda de Kelvin marca KP Technology modelo SKP 5050. Para el análisis las muestras se depositaron en películas delgadas sobre sustratos de óxido de estaño dopado con Flúor, estas muestras se suspendieron en agua desionizada y etanol en proporción (1:1) y acetilacetona. La función trabajo se determinó midiendo la diferencia del potencial de contacto entre la muestra y la punta de la sonda de oro, utilizando el sistema de sonda Kelvin. Previo a cada medición se estabilizaron las condiciones de luz y aire durante 15 minutos. Se determinó la función trabajo del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> y 5GT, que fue de 4.33 eV, 4.73 eV y 4.513 eV, respectivamente. Con estas mediciones se propuso la alineación de bandas.

A partir de los espectros de energía de enlace a través de XPS se determinó el máximo de la banda de valencia (VBM), como se muestra en la Fig. 5.1, se determinó encontrando el punto donde la distribución de energía plana se cruza con el ajuste lineal del borde inicial en los espectros de la banda de valencia correspondiente<sup>103</sup>, para los catalizadores puros y compuesto de 5GT.

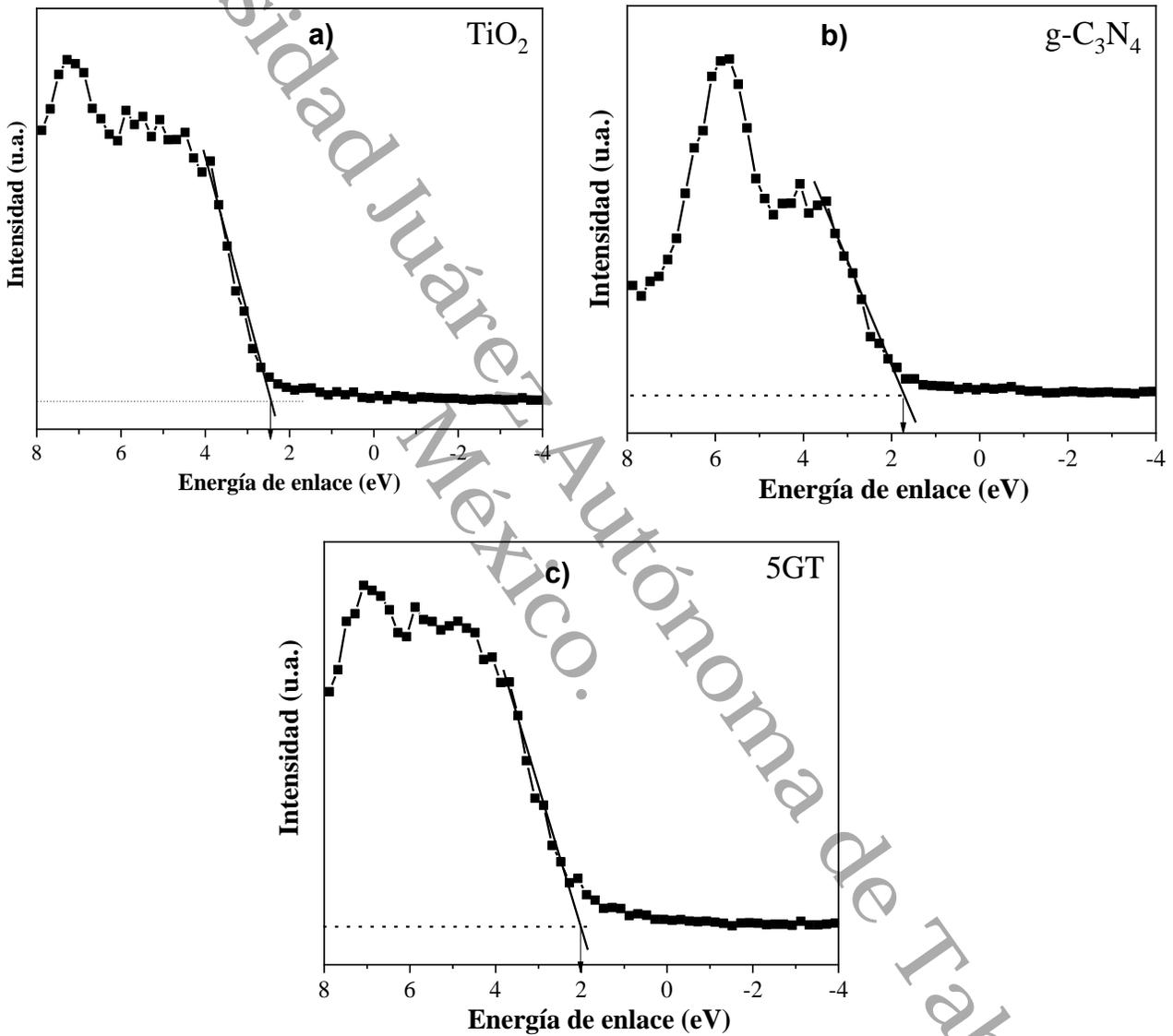


Fig. 5. 1, Determinación del espectro de banda de valencia mediante XPS.

En la figura 5.2 se ilustra la alineación de bandas de los catalizadores puros de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> antes de la formación de la heterounión. Siguiendo la regla de Anderson, que establece que los niveles de vacío de ambos materiales semiconductores que flanquean la heterounión deben estar alineados, se observa que la función de trabajo de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> supera a la de TiO<sub>2</sub>, con el nivel de Fermi de TiO<sub>2</sub> por encima del de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Esto provoca la migración de electrones de TiO<sub>2</sub> a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> al entrar en contacto, lo que, a su vez, da lugar a un campo eléctrico en la unión. La difusión de cargas persiste hasta que ambos semiconductores alcanzan el mismo nivel de energía de Fermi, lo que da como resultado que la banda se doble a lo largo de la interfaz.

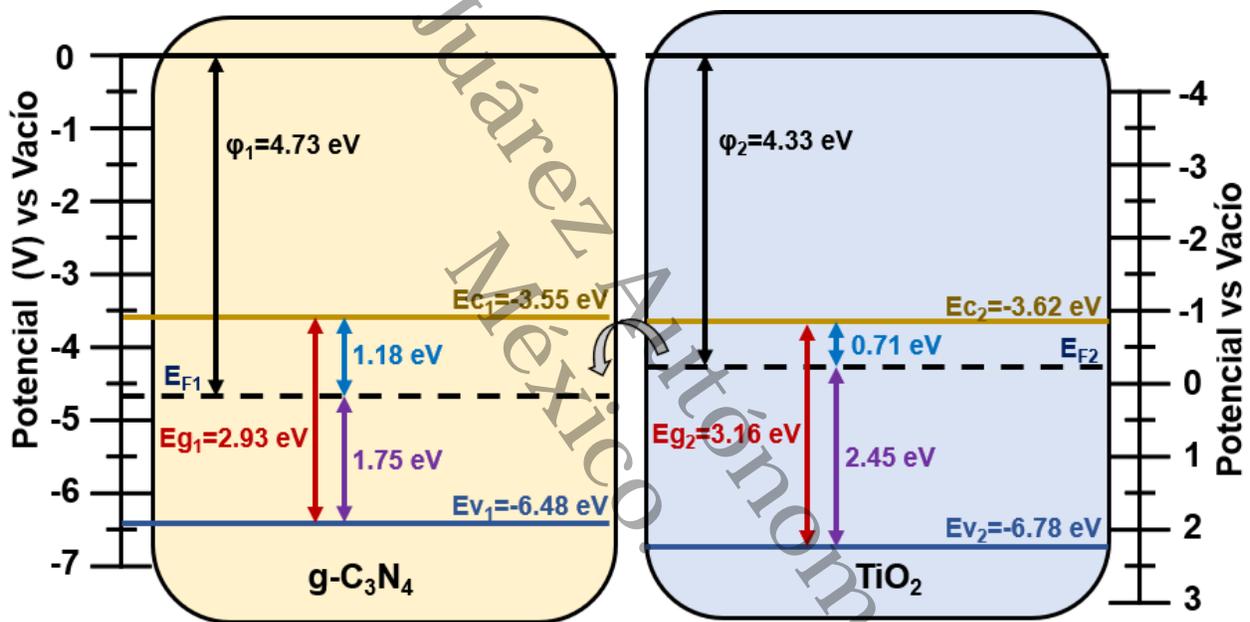


Fig. 5. 2, Alineación de bandas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> puros.

En un escenario ideal, cuando dos semiconductores se ponen en contacto, sus propiedades individuales permanecen sin cambios, incluidos sus parámetros de banda. Además, teniendo en cuenta que la función de trabajo compuesta es un promedio de las funciones de trabajo de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>, la alineación de bandas entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> en condiciones ideales se muestra en la Fig. 5.3, el alineamiento de bandas obtenido sugiere una disposición escalonada, donde el desplazamiento de la banda de valencia (VBO) es de 0.70 eV y el desplazamiento de la banda de conducción (CBO) es de 0.47 eV.

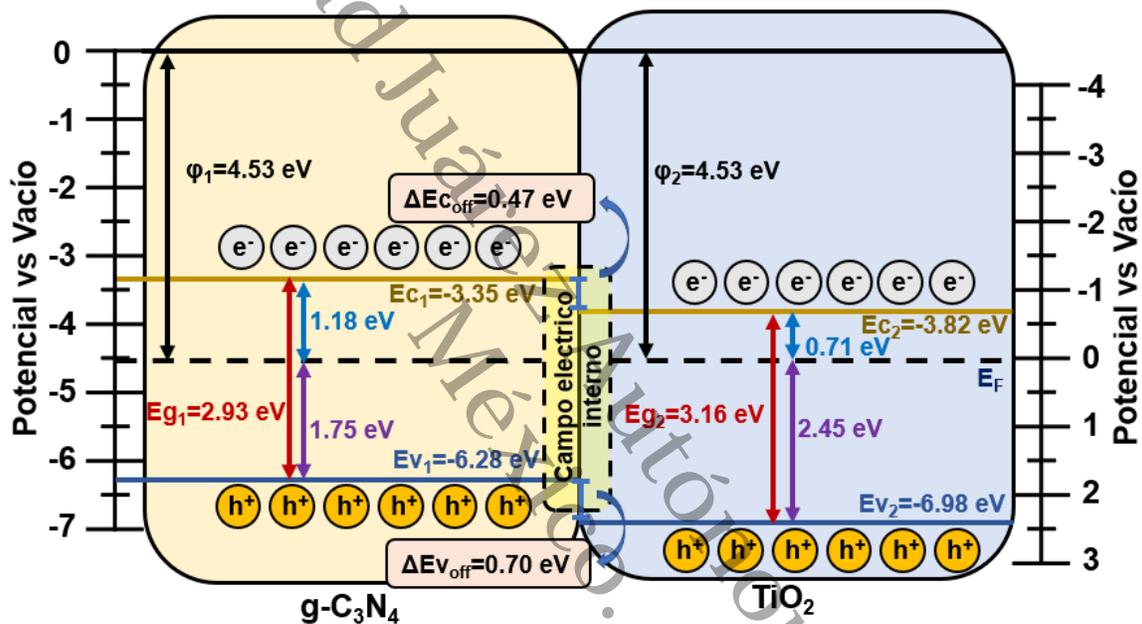


Fig. 5. 3, Alineación de la banda después del contacto en condiciones ideales (calculado).

Sin embargo, como se observa en el análisis XPS, generalmente se observan cambios en el entorno químico cuando dos semiconductores entran en contacto, lo que ciertamente alterará las propiedades electrónicas y, por lo tanto, la función de trabajo se desviará de las condiciones ideales.

Por lo tanto, para la alineación de la banda después del contacto, hemos empleado el método de Kraut<sup>104</sup> para determinar el desplazamiento de la banda de valencia (VBO,  $\Delta E_{v_{off}}$ ) de la heterounión g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, lo que implica analizar los espectros de valencia y nivel del núcleo de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>, aplicando la siguiente ecuación.

$$\Delta E_{v_{off}} = \left( E_{Ti\ 2p}^{TiO_2/C_3N_4} - E_{N\ 1s}^{TiO_2/C_3N_4} \right) + \left( E_{N\ 1s}^{C_3N_4} - E_{VBM}^{C_3N_4} \right) - \left( E_{Ti\ 2p}^{TiO_2} - E_{VBM}^{TiO_2} \right) \quad \text{Ec. 5.1}$$

donde,

$E_{Ti\ 2p}^{TiO_2/C_3N_4}$ ,  $E_{N\ 1s}^{TiO_2/C_3N_4}$ , son las energías de enlace Ti2p del nivel del núcleo de TiO<sub>2</sub> y N1s nivel del núcleo de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> del compuesto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.  $E_{N\ 1s}^{C_3N_4}$  es la energía de enlace de N 1s del nivel del núcleo de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $E_{Ti\ 2p}^{TiO_2}$ , es la energía de enlace de Ti 2p del nivel del núcleo de TiO<sub>2</sub>,  $E_{VBM}^{C_3N_4}$  y  $E_{VBM}^{TiO_2}$  son las bandas de valencia máxima del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Es decir, empleando los valores de la brecha de banda de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> y banda de valencia (VBO) se puede medir el desplazamiento de la banda de conducción (CBO,  $\Delta E_{c_{off}}$ ) mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta E_{c_{off}} = \Delta E_{v_{off}} + E_{g^{C_3N_4}} - E_{g^{TiO_2}} \quad \text{Ec. 5.2}$$

La determinación de banda de energía prohibida se realizó mediante la utilización del método de Tauc basado en espectros de absorción UV-vis, resultando valores de 2.93 y 3.16 eV para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro y TiO<sub>2</sub> puro, respectivamente. Al aplicar las ecuaciones 5.1 y 5.2, se calcularon el VBO y el CBO y se encontró que eran 0.53 y 0.23 eV, respectivamente, como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7, Valores para determinar VBO y CBO.

	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	Valores en condiciones ideales		Valores experimentales	
			g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>
<b>E<sub>g</sub></b>	2.93	3.16	2.93	3.16	2.93	3.1
<b>φ</b>	4.73	4.33	4.53	4.53	4.513	4.513
<b>VBM</b>	1.75	2.45	1.75	2.45	1.75	2.03
<b>(φ + VBM)</b>	(-6.48)	(-6.78)	(-6.28)	(-6.98)	(-6.26)	(-6.54)
<b>CBM</b>	1.18	0.71	1.18	0.71	1.18	1.07
<b>(E<sub>g</sub> + VBM)</b>						
<b>(φ + CBM)</b>	(-3.55)	(-3.62)	(-3.35)	(-3.82)	(-3.33)	(-3.443)
<b>N<sub>1s</sub></b>	398.51				398.5	
<b>Ti<sub>2p 3/2</sub></b>	458.71				458.53	
<b>VBO</b>					0.53	
<b>CBO</b>					0.3	

Con base en estos valores experimentales, la alineación de la banda después del contacto de los dos semiconductores se propone y se ilustra en la Fig. 5.4. En el caso de los materiales compuestos, la determinación de la brecha de banda de los componentes individuales puede ser un desafío. Por lo tanto, la banda prohibida del compuesto se consideró como la del TiO<sub>2</sub> mientras que la banda prohibida del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se tomó de su forma pura, ya que se encontró que su banda prohibida era más cercana

a la del  $\text{TiO}_2$  y el compuesto contenía una mayor proporción de  $\text{TiO}_2$ . No obstante, vale la pena señalar que la función de trabajo identificada del compuesto (medida en 4.513 eV) difiere de la de los materiales puros constituyentes. En consecuencia, el Máximo de la Banda de Valencia y el Mínimo de la Banda de Conducción (CBM) de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  y  $\text{TiO}_2$ , respectivamente, dentro del compuesto asumirán nuevas posiciones.

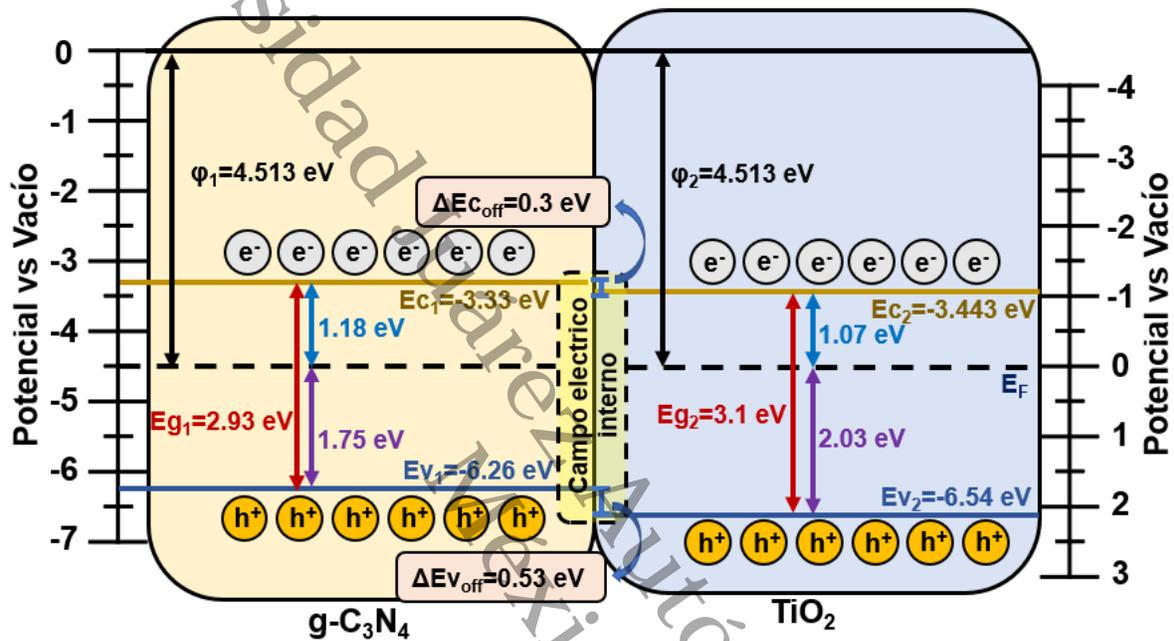


Fig. 5. 4, Alineación de bandas después del contacto (experimental).

Dado que CBO es mayor que la diferencia entre CBM y, de manera similar, VBO es mayor que la diferencia entre VBM, se puede inferir razonablemente que las bandas de conducción y valencia de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  se doblarán hacia arriba, mientras que las bandas de conducción y valencia de  $\text{TiO}_2$  se doblarán hacia abajo. Según el análisis de alineación de bandas, es evidente que se forma una heterounión de tipo escalonado entre  $\text{TiO}_2$  y g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , y el mecanismo de transferencia de carga puede adoptar una configuración de tipo II o de esquema Z. La presencia de esta alineación de bandas de tipo escalonado juega un papel fundamental en la reducción de la recombinación de pares de huecos de electrones fotoexcitados, lo que da como resultado una mejora observada en la producción de hidrógeno fotocatalítico para la heterounión g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ .

## 5.2 Mecanismo de transferencia de carga

Para determinar los espectros de emisión y excitación de fluorescencia se empleó un equipo marca Varían Cary modelo Eclipse a condiciones normales de presión y temperatura. Los espectros de fotoluminiscencia (PL) se utilizaron para obtener información sobre las propiedades de recombinación de los pares electrón-hueco, y los resultados se muestran en la Figura 5.5.

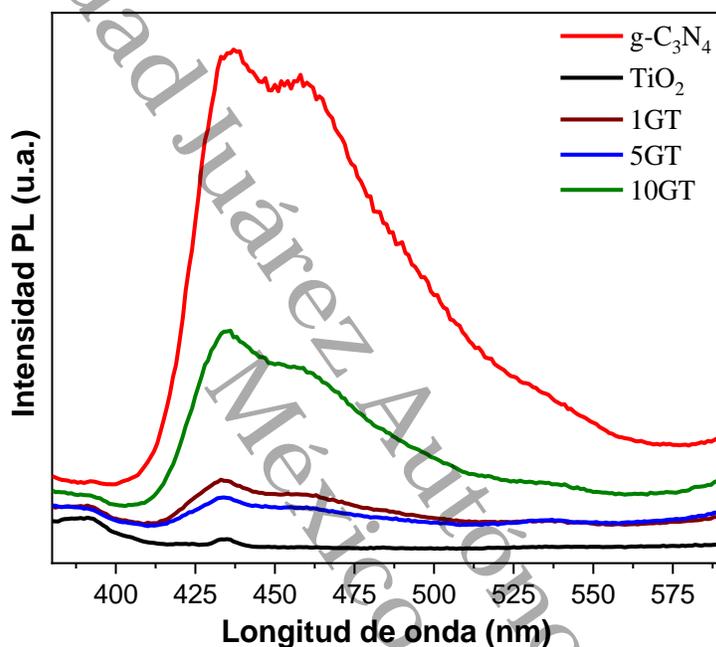


Fig. 5. 5, Espectro de fotoluminiscencia de los catalizadores puros y compuestos.

El catalizador g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mostró una amplia banda de emisión que oscilaba entre 415 y 550 nm, mientras que los materiales compuestos mostraron una banda de emisión azul-verde relativamente estrecha. La intensidad PL de TiO<sub>2</sub> fue casi insignificante. El pico de emisión de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se centró en 437nm; sin embargo, el material compuesto (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>) exhibió un desplazamiento hacia el rojo en comparación con el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro, que aumentó con un aumento en la cantidad de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Este corrimiento al rojo se puede atribuir al efecto Moss-Burstein, como se observa en el análisis UV-Vis. La alta tasa de recombinación de pares de huecos de electrones fotogenerados en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> resultó en la intensidad de fotoluminiscencia más alta entre los materiales estudiados. Entre todas las

muestras de heterounión, el compuesto de 5GT exhibió una intensidad de PL más débil, lo que indica una separación de carga mejorada o una mayor supresión de la recombinación de pares de huecos de electrones fotoinducidos, en línea con los resultados fotoelectroquímicos y fotocatalíticos y confirma la formación de heterounión.

El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mostró una amplia banda de emisión entre 415-550 nm, mientras que los materiales compuestos mostraron una banda de emisión relativamente estrecha azul-verde. El TiO<sub>2</sub> casi no mostro intensidad de PL. la banda del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alcanzó un máximo de 437 nm, sin embargo, el material compuesto mostró un corrimiento hacia el rojo en comparación con el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y con un aumento en la cantidad de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. El desplazamiento hacia el rojo se debe al efecto Moss-Burstein observado en el análisis UV-vis. El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mostro la mayor intensidad de PL debido a la alta tasa de recombinación de los pares electrón-huevos fotoinducidos. El catalizador 5GT mostro una intensidad más débil, que indica una separación de carga mejorada o una mayor supresión de la recombinación de par electrón-huecos fotoinducidos y de acuerdo con los resultados fotocatalíticos.

Como la alineación de la banda dio como resultado un tipo de heterounión escalonada, es importante determinar si la ruta de transferencia de carga en el material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> es de tipo II o esquema Z. Un posible enfoque es detectar los radicales •OH que se forman a un potencial OH-/•OH de 1.99 eV usando DMPO en una solución acuosa<sup>105,106</sup>. Se utilizó la técnica ESR (Electron Spin Resonance) con DMPO como agente atrapante para identificar los radicales •OH intermedios producidos a potenciales específicos. Si los agujeros reaccionan a un valor VB mayor que el potencial OH-/•OH, se generará una señal ESR. En este caso particular, el mecanismo de transferencia de carga con DMPO-•O<sub>2</sub>- no puede usarse porque tanto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como TiO<sub>2</sub> tienen un potencial CB más negativo que el potencial O<sub>2</sub>/•O<sub>2</sub>- de -0.33 eV, y esto resultará en un Señal DMPO-•O<sub>2</sub>- en todos los casos, lo que dificulta distinguir el Tipo II y el Esquema Z.

A partir de la Fig. 5.6 a, b y c, es evidente que la señal de DMPO-•OH estaba casi ausente para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro. Esto se debe a que tiene un potencial de 1.98 eV antes del contacto, lo que lo hace incapaz de formar radicales •OH. Sin embargo, el TiO<sub>2</sub> puro tiene un potencial de 2.28 eV antes del contacto y puede generar radicales •OH.

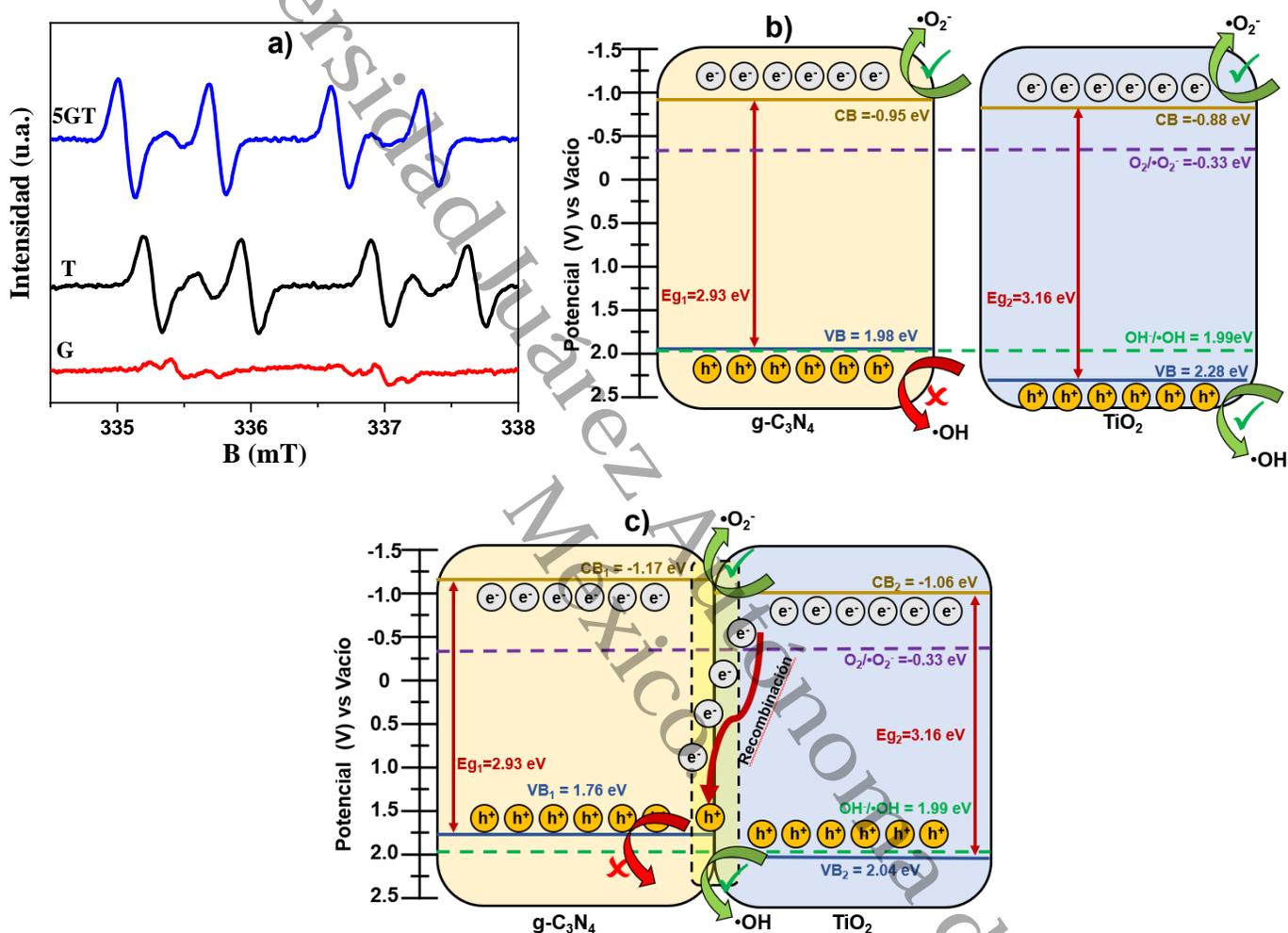


Fig. 5. 6, (a) espectros ESR de DMPO-•OH, (b) antes del contacto (c) después del contacto, posiciones de banda con potenciales de generación de radicales.

Como resultado, se observó la presencia de radicales DMPO-•OH junto con otros radicales en los espectros de ESR resultantes de TiO<sub>2</sub>. Se observaron espectros de ESR similares para la muestra compuesta, es decir, después de formar el contacto. Como los VBM de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> son 0.76 eV y 2.04 eV, respectivamente, es razonable confirmar que los agujeros en el VB de TiO<sub>2</sub> son responsables de la generación de radicales •OH.

Si la transferencia de carga fuera del tipo II, no se observaría señal de DMPO-•OH en los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, podemos confirmar que los agujeros fotogenerados permanecen en la banda de valencia (VB) de TiO<sub>2</sub>, lo que indica que la recombinación de carga ocurrirá en forma de esquema Z. Como es bien sabido, el enfoque del esquema Z ayuda a mantener los altos potenciales redox de los semiconductores prístinos, lo que da como resultado una actividad fotocatalítica mejorada.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Conclusiones

En este estudio, se sintetizó con éxito heterouniones g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> mediante el método de fotoanclaje, combinando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado mediante policondensación y sol-gel fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> (anatasa/brookita).

Todos los materiales de heterounión en este estudio demostraron una producción de hidrógeno fotocatalítico significativamente mejorada en comparación con sus contrapartes puras. A pesar de que el área específica de los materiales de heterounión de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> se encuentra entre los valores de TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro, sus propiedades fotocatalíticas mejoraron considerablemente debido a la reducción de recombinación de carga, lo que se confirmó mediante fotoluminiscencia y análisis fotoelectroquímicos.

El catalizador de 5GT fue el mejor catalizador logrando una producción de aproximadamente 692  $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ .

La determinación sistemática de la alineación de bandas entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> mostró la formación de un tipo de heterounión escalonada. El análisis ESR DMPO- $\cdot\text{OH}$  confirmó que el mecanismo de transferencia de carga siguió el esquema Z en las muestras compuestas, lo que explica las razones detrás de la mejora en la producción de hidrógeno fotocatalítico en los compuestos.

## Perspectivas

A partir de la conclusión de esta tesis, surgen diversas perspectivas de investigación que podrían explorarse en estudios futuros para profundizar en el conocimiento y optimizar el rendimiento de los sistemas fotocatalíticos basados en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Algunas de estas perspectivas son:

- Optimización de la composición y proporciones de los compuestos: Aunque se encontró que el catalizador 5GT es el más eficiente, sería interesante explorar variaciones en las proporciones de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> para determinar si es posible alcanzar un rendimiento aún mayor en la producción de hidrógeno.
- Modificación superficial y dopado de los materiales: Investigar el efecto del dopado con metales o no metales en los compuestos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> para mejorar aún más las propiedades fotocatalíticas, reduciendo la recombinación de cargas y extendiendo la respuesta a la luz visible.
- Análisis de las condiciones experimentales: Profundizar en el impacto de variables como la intensidad de la luz, el pH del medio de reacción o la presencia de co-catalizadores en el rendimiento fotocatalítico, optimizando las condiciones para una máxima producción de hidrógeno.
- Aplicaciones en fotocátalisis ambiental: Dado el éxito de la heterounión g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> en la producción de hidrógeno, también podría investigarse su aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos o en procesos de purificación de agua mediante fotocátalisis.

## Referencias

1. Barbir, F. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. *Energy* **34**, 308–312 (2009).
2. Gielen, D. *et al.* The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews* **24**, 38–50 (2019).
3. Martins, F., Felgueiras, C., Smitkova, M. & Caetano, N. Analysis of fossil fuel energy consumption and environmental impacts in European countries. *Energies (Basel)* **12**, 964 (2019).
4. Tachibana, Y., Vayssieres, L. & Durrant, J. R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting. *Nat Photonics* **6**, 511–518 (2012).
5. Osterloh, F. E. & Parkinson, B. A. Recent developments in solar water-splitting photocatalysis. *MRS Bull* **36**, 17–22 (2011).
6. Barber, J. Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. *Chem Soc Rev* **38**, 185–196 (2009).
7. Schneider, J., Kandiell, T. A. & Bahnemann, D. W. Solar photocatalytic hydrogen production: Current status and future challenges. in *Materials and Processes for Solar Fuel Production* 41–74 (Springer, 2014).
8. Kopteva, A., Kalimullin, L., Tsvetkov, P. & Soares, A. Prospects and obstacles for green hydrogen production in Russia. *Energies (Basel)* **14**, 718 (2021).
9. Litvinenko, V. S., Tsvetkov, P. S., Dvoynikov, M. V & Buslaev, G. V. Barriers to implementation of hydrogen initiatives in the context of global energy sustainable development. *Записки Горного Института* **244**, 428–438 (2020).
10. Hoffmann, P. *Tomorrow's Energy, Revised and Expanded Edition: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet.* (MIT press, 2012).
11. Yugo, M. & Soler, A. A look into the role of e-fuels in the transport system in Europe (2030–2050). *Concawe Review* **28**, 4–22 (2019).

12. Yue, M. *et al.* Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **146**, 111180 (2021).
13. Majewski, P., Salehi, F. & Xing, K. Green hydrogen. *AIMS ENERGY* **11**, 878–895 (2023).
14. Mandal, T. K. & Gregory, D. H. Hydrogen: a future energy vector for sustainable development. *Proc Inst Mech Eng C J Mech Eng Sci* **224**, 539–558 (2010).
15. His, S. Hydrogen: an energy vector for the future? (2004).
16. Singh, R. & Dutta, S. A review on H<sub>2</sub> production through photocatalytic reactions using TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-assisted catalysts. *Fuel* **220**, 607–620 (2018).
17. Stenina, I. & Yaroslavtsev, A. Modern Technologies of Hydrogen Production. *PROCESSES* **11**, (2023).
18. Herron, J. A., Kim, J., Upadhye, A. A., Huber, G. W. & Maravelias, C. T. A general framework for the assessment of solar fuel technologies. *Energy Environ Sci* **8**, 126–157 (2015).
19. Maeda, K. & Domen, K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *J Phys Chem Lett* **1**, 2655–2661 (2010).
20. Teichner, S. J. The origins of photocatalysis. *JOURNAL OF POROUS MATERIALS* **15**, 311–314 (2008).
21. Raja, V. & Jaffar Ali, B. M. Synergy of photon up-conversion and Z-scheme mechanism in graphitic carbon nitride nanoparticles decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **611**, 125862 (2021).
22. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).

23. Mohsin, M. *et al.* Semiconductor Nanomaterial Photocatalysts for Water-Splitting Hydrogen Production: The Holy Grail of Converting Solar Energy to Fuel. *Nanomaterials* **13**, 546 (2023).
24. Saravanan, R., Gracia, F. & Stephen, A. Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. in *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis* (eds. Khan, M. M., Pradhan, D. & Sohn, Y.) 19–40 (Springer International Publishing, Cham, 2017). doi:10.1007/978-3-319-62446-4\_2.
25. Kumar, S., Karthikeyan, S. & Lee, A. F. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis. *CATALYSTS* **8**, (2018).
26. Chiarello, G. L., Paola, A. Di, Palmisano, L. & Selli, E. Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen. *Photochemical & Photobiological Sciences* **10**, 355–360 (2011).
27. Fujishima, A., Rao, T. N. & Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews* **1**, 1–21 (2000).
28. Fujishima, A. & Zhang, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie* **9**, 750–760 (2006).
29. Zhang, T. & Lu, S. Sacrificial agents for photocatalytic hydrogen production: Effects, cost, and development. *Chem Catalysis* **2**, 1502–1505 (2022).
30. Ismail, A. A., Kandiel, T. A. & Bahnemann, D. W. Novel (and better?) titania-based photocatalysts: Brookite nanorods and mesoporous structures. *JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY* **216**, 183–193 (2010).
31. Zhu, A. Q., Qiao, L. L., Tan, P. F. & Pan, J. Interfaces of graphitic carbon nitride-based composite photocatalysts. *Inorg Chem Front* **7**, 4754–4793 (2020).
32. Ong, W.-J., Tan, L.-L., Ng, Y. H., Yong, S.-T. & Chai, S.-P. Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental

- Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem Rev* **116**, 7159–7329 (2016).
33. Niu, P. *et al.* Photocatalytic overall water splitting by graphitic carbon nitride. *InfoMat* **3**, 931–961 (2021).
  34. Kong, L., Wang, J., Ma, F., Sun, M. & Quan, J. Graphitic carbon nitride nanostructures: Catalysis. *Appl Mater Today* **16**, 388–424 (2019).
  35. Kyriakos, P., Hristoforou, E. & Belessiotis, G. V. Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) in Photocatalytic Hydrogen Production: Critical Overview and Recent Advances. *Energies (Basel)* **17**, (2024).
  36. Zhang, Z. *et al.*  $\pi$ -Conjugated In-Plane Heterostructure Enables Long-Lived Shallow Trapping in Graphitic Carbon Nitride for Increased Photocatalytic Hydrogen Generation. *Small* 2207173 (2023).
  37. Ke, Y., Yu, Z., Lin, X. & Yuan, Y. Synergistic effect of n- $\pi^*$  electronic transitions in porous ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets for efficient photocatalytic hydrogen production. *Appl Surf Sci* **627**, 157305 (2023).
  38. Xiao, M., Luo, B., Wang, S. & Wang, L. Solar energy conversion on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst: light harvesting, charge separation, and surface kinetics. *Journal of energy chemistry* **27**, 1111–1123 (2018).
  39. Gholipour, M. R., Dinh, C.-T., Béland, F. & Do, T.-O. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. *Nanoscale* **7**, 8187–8208 (2015).
  40. Zhou, L., Wang, L., Zhang, J., Lei, J. & Liu, Y. The preparation, and applications of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction catalysts—a review. *Research on Chemical Intermediates* **43**, 2081–2101 (2017).

41. Coronado, J. M., Fresno, F., Hernández-Alonso, M. D. & Portela, R. *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*. vol. 71 (Springer, 2013).
42. Takanabe, K. Photocatalytic water splitting: quantitative approaches toward photocatalyst by design. *ACS Catal* **7**, 8006–8022 (2017).
43. Kamat, P. V. Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. A criterion that cannot be ignored in photocatalyst design. *J Phys Chem Lett* **3**, 663–672 (2012).
44. Huang, Y. F. & Wu, J. H. Hydrogen production from water splitting by semiconductor oxides photocatalysis. *PROGRESS IN CHEMISTRY* **18**, 861–869 (2006).
45. Ibhaddon, A. O. & Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *CATALYSTS* **3**, 189–218 (2013).
46. Navidpour, A. H., Abbasi, S., Li, D. H., Mojiri, A. & Zhou, J. L. Investigation of Advanced Oxidation Process in the Presence of TiO<sub>2</sub> Semiconductor as Photocatalyst: Property, Principle, Kinetic Analysis, and Photocatalytic Activity. *CATALYSTS* **13**, (2023).
47. Li, Y., Li, X., Zhang, H., Fan, J. & Xiang, Q. Design and application of active sites in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts. *J Mater Sci Technol* **56**, 69–88 (2020).
48. Yuan, H. *et al.* Dual-channels separated mechanism of photo-generated charges over semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution: Interfacial charge transfer and transport dynamics insight. *Chemical Engineering Journal* **454**, 140442 (2023).
49. Kozlova, E. A. & Parmon, V. N. Heterogeneous semiconductor photocatalysts for hydrogen production from aqueous solutions of electron donors. *Russian Chemical Reviews* **86**, 870 (2017).

50. Li, R. Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions. *Chinese Journal of Catalysis* **38**, 5–12 (2017).
51. Fu, J. W., Yu, J. G., Jiang, C. J. & Cheng, B. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Heterostructured Photocatalysts. *Adv Energy Mater* **8**, (2018).
52. Zhong, Y. *et al.* Interface engineering of heterojunction photocatalysts based on 1D nanomaterials. *Catal Sci Technol* **11**, 27–42 (2021).
53. Wang, Q., Zhang, L., Liu, X. & Li, S. Two-dimensional semiconductor heterojunctions for optoelectronics and electronics. *Front Energy Res* **9**, 802055 (2021).
54. Eshete, M. *et al.* Charge steering in heterojunction photocatalysis: general principles, design, construction, and challenges. *Small Science* **3**, 2200041 (2023).
55. Yan, H. & Yang, H. TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite materials for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation. *J Alloys Compd* **509**, L26–L29 (2011).
56. Gu, W. *et al.* 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 Appl Mater Interfaces* **9**, 28674–28684 (2017).
57. Yan, J. *et al.* Fabrication of TiO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure for enhanced photocatalytic Z-scheme overall water splitting. *Appl Catal B* **191**, 130–137 (2016).
58. Wu, Z. *et al.* Preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> by template method and its photocatalytic performance. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **624**, 126756 (2021).
59. Jiang, Z., Zhu, C., Wan, W., Qian, K. & Xie, J. Constructing graphite-like carbon nitride modified hierarchical yolk-shell TiO<sub>2</sub> spheres for water pollution treatment and hydrogen production. *J Mater Chem A Mater* **4**, 1806–1818 (2016).

60. Tan, Y. *et al.* 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. *Appl Catal B* **230**, 260–268 (2018).
61. Wang, J., Huang, J., Xie, H. & Qu, A. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity for H<sub>2</sub> evolution by a simple method. *Int J Hydrogen Energy* **39**, 6354–6363 (2014).
62. Zhong, X. *et al.* TiO<sub>2</sub> nanobelts with a uniform coating of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a highly effective heterostructure for enhanced photocatalytic activities. *J Solid State Chem* **220**, 54–59 (2014).
63. Fajrina, N. & Tahir, M. Engineering approach in stimulating photocatalytic H<sub>2</sub> production in a slurry and monolithic photoreactor systems using Ag-bridged Z-scheme pCN/TiO<sub>2</sub> nanocomposite. *Chemical Engineering Journal* **374**, 1076–1095 (2019).
64. Shang, Q., Fang, Y., Yin, X. & Kong, X. Structure modulation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in TiO<sub>2</sub> {001}/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hetero-structures for boosting photocatalytic hydrogen evolution. *RSC Adv* **11**, 37089–37102 (2021).
65. Wadhai, S., Jadhav, Y. & Thakur, P. Synthesis of metal-free phosphorus doped graphitic carbon nitride-P25 (TiO<sub>2</sub>) composite: Characterization, cyclic voltammetry and photocatalytic hydrogen evolution. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **223**, 110958 (2021).
66. Liu, Y. & Ma, Z. TiOF<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite for visible-light driven photocatalysis. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **618**, 126471 (2021).
67. Zou, X. *et al.* Hierarchical meso/macro-porous TiO<sub>2</sub>/graphitic carbon nitride nanofibers with enhanced hydrogen evolution. *Mater Des* **202**, 109542 (2021).
68. Tatykayev, B. *et al.* Heterostructured g-CN/TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by thermolysis of g-CN/MIL-125 (Ti) composites for efficient pollutant degradation and hydrogen production. *Nanomaterials* **10**, 1387 (2020).

69. Fang, Y. *et al.* Facile synthesis of anatase/rutile TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multi-heterostructure for efficient photocatalytic overall water splitting. *Int J Hydrogen Energy* **45**, 17378–17387 (2020).
70. Zhang, B., Peng, X. & Wang, Z. Noble metal-free TiO<sub>2</sub>-coated carbon nitride layers for enhanced visible light-driven photocatalysis. *Nanomaterials* **10**, 805 (2020).
71. Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)* **15**, 627–637 (1966).
72. Wang, Z. *et al.* Water-assisted production of honeycomb-like gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with ultralong carrier lifetime and outstanding photocatalytic activity. *Nanoscale* **7**, 2471–2479 (2015).
73. Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E. & Birnie III, D. P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)* **252**, 1700–1710 (2015).
74. Matsumoto, S., Xie, E.-Q. & Izumi, F. On the validity of the formation of crystalline carbon nitrides, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Diam Relat Mater* **8**, 1175–1182 (1999).
75. Yan, H. J. & Yang, H. X. TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite materials for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation. *J Alloys Compd* **509**, L26–L29 (2011).
76. ZUO, H.-W. *et al.* Pt<sub>4</sub> clusters supported on monolayer graphitic carbon nitride sheets for oxygen adsorption: a first-principles study. *Acta Physico-Chimica Sinica* **32**, 1183–1190 (2016).
77. Zou, H. *et al.* Photocatalytic activity enhancement of modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by ionothermal copolymerization. *Journal of Materiomics* **1**, 340–347 (2015).
78. Dong, F., Li, Y., Wang, Z. & Ho, W.-K. Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets via thermal exfoliation. *Appl Surf Sci* **358**, 393–403 (2015).

79. Narkbuakaew, T. & Sujaridworakun, P. Synthesis of tri-S-triazine based g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for cationic rhodamine B degradation under visible light. *Top Catal* **63**, 1086–1096 (2020).
80. Taguchi, A. & Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and mesoporous materials* **77**, 1–45 (2005).
81. Yan, H. Soft-templating synthesis of mesoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light. *Chemical Communications* **48**, 3430–3432 (2012).
82. Patnaik, S., Martha, S. & Parida, K. M. An overview of the structural, textural and morphological modulations of gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> towards photocatalytic hydrogen production. *RSC Adv* **6**, 46929–46951 (2016).
83. Das, D., Shinde, S. L. & Nanda, K. K. Temperature-dependent photoluminescence of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: implication for temperature sensing. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 2181–2186 (2016).
84. Godin, R., Wang, Y., Zwijnenburg, M. A., Tang, J. & Durrant, J. R. Time-resolved spectroscopic investigation of charge trapping in carbon nitrides photocatalysts for hydrogen generation. *J Am Chem Soc* **139**, 5216–5224 (2017).
85. Jorge, A. B. *et al.* H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolution from water half-splitting reactions by graphitic carbon nitride materials. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 7178–7185 (2013).
86. Das, D., Shinde, S. L. & Nanda, K. K. Temperature-dependent photoluminescence of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: implication for temperature sensing. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 2181–2186 (2016).
87. Godin, R., Wang, Y., Zwijnenburg, M. A., Tang, J. & Durrant, J. R. Time-resolved spectroscopic investigation of charge trapping in carbon nitrides photocatalysts for hydrogen generation. *J Am Chem Soc* **139**, 5216–5224 (2017).

88. Boonprakob, N. *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> films. *J Colloid Interface Sci* **417**, 402–409 (2014).
89. Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B. & Causa, M. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. *Phys Rev B* **47**, 11717 (1993).
90. Gong, X.-Q. & Selloni, A. First-principles study of the structures and energetics of stoichiometric brookite TiO<sub>2</sub> surfaces. *Phys Rev B* **76**, 235307 (2007).
91. Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Comini, E., Sberveglieri, G. & Wlodarski, W. Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films* **517**, 2775–2780 (2009).
92. Al-Oubidy, E. A. & Kadhim, F. J. Photocatalytic activity of anatase titanium dioxide nanostructures prepared by reactive magnetron sputtering technique. *Opt Quantum Electron* **51**, 1–11 (2019).
93. Shan, Y. *et al.* Nanocellulose-derived carbon/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction with a hybrid electron transfer pathway for highly photocatalytic hydrogen peroxide production. *J Colloid Interface Sci* **599**, 507–518 (2021).
94. Lu, L., Shan, R., Shi, Y., Wang, S. & Yuan, H. A novel TiO<sub>2</sub>/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange. *Chemosphere* **222**, 391–398 (2019).
95. Linstrom, P. NIST chemistry webbook, NIST standard reference database number 69. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* **9**, 1–1951 (1998).
96. Bharti, B., Kumar, S., Lee, H.-N. & Kumar, R. Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Sci Rep* **6**, 32355 (2016).
97. Hernández, R. *et al.* X-ray diffraction Rietveld structural analysis of Au–TiO<sub>2</sub> powders synthesized by sol–gel route coupled to microwave and sonochemistry. *J Solgel Sci Technol* **95**, 239–252 (2020).

98. Pei, J., Li, H., Zhuang, S., Zhang, D. & Yu, D. Recent Advances in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalysts: A Review of Reaction Parameters, Structure Design and Exfoliation Methods. *Catalysts* **13**, 1402 (2023).
99. Zhang, H., Liu, J., Xu, T., Ji, W. & Zong, X. Recent advances on small band gap semiconductor materials ( $\leq 2.1$  eV) for solar water splitting. *Catalysts* **13**, 728 (2023).
100. Wudil, Y. S. *et al.* Tuning of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for photocatalysis: A critical review. *Arabian Journal of Chemistry* **16**, 104542 (2023).
101. Zou, X. *et al.* Hierarchical meso/macro-porous TiO<sub>2</sub>/graphitic carbon nitride nanofibers with enhanced hydrogen evolution. *Mater Des* **202**, 109542 (2021).
102. Wang, X. *et al.* Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light. *J Am Chem Soc* **131**, 1680–1681 (2009).
103. Jun, Y.-S. *et al.* Three-Dimensional Macroscopic Assemblies of Low-Dimensional Carbon Nitrides for Enhanced Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 11083–11087 (2013).
104. Kraut, E. A., Grant, R. W., Waldrop, J. R. & Kowalczyk, S. P. Precise determination of the valence-band edge in x-ray photoemission spectra: application to measurement of semiconductor interface potentials. *Phys Rev Lett* **44**, 1620 (1980).
105. Niu, L. *et al.* Highly dispersed g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on well-designed three-dimensional porous nanostructured ZrO<sub>2</sub> for high-performance photocatalytic degradation and H<sub>2</sub> production. *J Colloid Interface Sci* **638**, 324–338 (2023).
106. Lu, C. *et al.* Facile construction of CoO/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> pn heterojunction with following Z-Scheme pathways for simultaneous elimination of tetracycline and Cr (VI) under visible light irradiation. *J Alloys Compd* **904**, 164046 (2022).

Anexo. 1. Artículo publicado en revista especializada.

**Nombre del artículo:**

Rationally designed  $C_3N_4/TiO_2$  (anatase/brookite) heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen generation under visible light

**Autores:**

H. Martínez-García<sup>a</sup>, D. Salazar-Marín<sup>a</sup>, V. Collins-Martínez<sup>b</sup>, J.G. Torres-Torres <sup>a</sup>, M.K. Kesarla<sup>c</sup>, O.A. Jaramillo-Quintero<sup>d</sup>, N. Hernández-Como<sup>e</sup>, Goldie Oza<sup>f</sup>, F. Ortiz-Chi<sup>g</sup>, J.A. Diaz-Real<sup>f,\*\*</sup>, S. Godavarthi <sup>g,\*</sup>

**Resumen:**

In this study,  $C_3N_4$  was prepared using the polycondensation method, and  $TiO_2$  (ansate/Brookite) was synthesized using the solvothermal method. These materials were subsequently utilized to prepare  $C_3N_4/TiO_2$  heterojunction materials via the photoanchoring method, with the aim of improving photocatalytic hydrogen production. The physical, chemical, and optical properties of the composites were investigated to verify the formation of heterojunctions, as well as to assess the impact of varying levels of  $C_3N_4$  content (1%, 5%, and 10%) in the  $C_3N_4/TiO_2$  composite on hydrogen production. Notably, the composite with 5%  $C_3N_4$  demonstrated superior photocatalytic hydrogen production (approximately  $692 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ), and the underlying reasons were elucidated using photoelectrochemical characterization. To establish the band alignment of  $C_3N_4$  and  $TiO_2$  before and after contact, a comprehensive array of techniques was employed, encompassing Kelvin force microscopy to acquire work functions, UV–Vis spectral analysis to ascertain band gaps, XPS valence spectra to identify the Valence Band Maxima, and the Kraut method to calculate Band Offsets. These analyses revealed that the formation of the heterojunction is staggered in nature. Finally, utilization of ESR analysis has conclusively verified that the charge transfer mechanism inherent in the  $C_3N_4/TiO_2$  heterojunction adheres to the Z-scheme.

**Palabras clave:**  $C_3N_4$ ,  $TiO_2$ , Z-scheme, Band off set, Band alignment

**Institución de adscripción de cada autor:**

<sup>a</sup> *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT), C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México*

<sup>b</sup> *Departamento de Ingeniería y Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, 31136, México*

<sup>c</sup> *Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P 62210, Cuernavaca, Morelos, México*

<sup>d</sup> *Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, C.P. 62580, Temixco, Mor., México*

<sup>e</sup> *Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, Instituto Politécnico Nacional, México City, México*

<sup>f</sup> *Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Pedro Escobedo, Querétaro, C.P. 76703, México*

<sup>g</sup> *Investigadoras e Investigadores por México, División Academia de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Cunduacán, 86690, Tabasco, México*

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ceramint](http://www.elsevier.com/locate/ceramint)

## Rationally designed $C_3N_4/TiO_2$ (anatase/brookite) heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen generation under visible light

H. Martínez-García<sup>a</sup>, D. Salazar-Marín<sup>a</sup>, V. Collins-Martínez<sup>b</sup>, J.G. Torres-Torres<sup>a</sup>,  
M.K. Kesarla<sup>c</sup>, O.A. Jaramillo-Quintero<sup>d</sup>, N. Hernández-Como<sup>e</sup>, Goldie Oza<sup>f</sup>, F. Ortiz-Chi<sup>g</sup>,  
J.A. Diaz-Real<sup>f,\*\*</sup>, S. Godavarthi<sup>g,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICATAT), C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería y Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, 31136, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P. 62210, Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>d</sup> Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, C.P. 62580, Temixco, Mor., Mexico

<sup>e</sup> Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, Instituto Politécnico Nacional, México City, Mexico

<sup>f</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Pedro Escobedo, Querétaro, C.P. 76703, Mexico

<sup>g</sup> Investigadoras e Investigadores por México, División Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Cunduacán, 86690, Tabasco, Mexico

### ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

#### Keywords:

$C_3N_4$

$TiO_2$

Z-scheme

Band off set

Band alignment

### ABSTRACT

In this study,  $C_3N_4$  was prepared using the polycondensation method, and  $TiO_2$  (anatase/Brookite) was synthesized using the solvothermal method. These materials were subsequently utilized to prepare  $C_3N_4/TiO_2$  heterojunction materials via the photoanchoring method, with the aim of improving photocatalytic hydrogen production. The physical, chemical, and optical properties of the composites were investigated to verify the formation of heterojunctions, as well as to assess the impact of varying levels of  $C_3N_4$  content (1%, 5%, and 10%) in the  $C_3N_4/TiO_2$  composite on hydrogen production. Notably, the composite with 5%  $C_3N_4$  demonstrated superior photocatalytic hydrogen production (approximately  $692 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ), and the underlying reasons were elucidated using photoelectrochemical characterization. To establish the band alignment of  $C_3N_4$  and  $TiO_2$  before and after contact, a comprehensive array of techniques was employed, encompassing Kelvin force microscopy to acquire work functions, UV-Vis spectral analysis to ascertain band gaps, XPS valence spectra to identify the Valence Band Maxima, and the Kraut method to calculate Band Offsets. These analyses revealed that the formation of the heterojunction is staggered in nature. Finally, utilization of ESR analysis has conclusively verified that the charge transfer mechanism inherent in the  $C_3N_4/TiO_2$  heterojunction adheres to the Z-scheme.

### 1. Introduction

Amidst the current global energy crisis, the importance of sustainable and environmentally friendly solutions have become increasingly apparent, particularly those involving hydrogen production as a clean and regenerative energy source [1–5]. Photocatalytic water splitting has recently emerged as an encouraging strategy for hydrogen production, presenting a promising approach due to its potential as a viable and eco-friendly method of generating this valuable resource [6–9]. Since the seminal work on photocatalysis undertaken by Honda and Fujishima in 1972, Titanium dioxide ( $TiO_2$ ) has garnered significant attention as a photoactive semiconductor in heterogeneous photocatalysis owing to its

economical price, non-toxicity, and inherent safety.  $TiO_2$  is commonly utilized for degrading a broad spectrum of pollutants, such as drugs, dyes, biological components, and pesticide residues [10–12]. Nonetheless, there are various factors that restrict the effectiveness of  $TiO_2$  photocatalysis, including its large band gap, leading to inefficient absorption of visible light. Additionally, recombination and sluggish transport dynamics of photo-generated charge carriers further impede its performance. To optimize its performance,  $TiO_2$  has been extensively scrutinized by exploring modifications to its crystal structure, surface properties, particle size, and morphology [13–16].

On the other hand, within the promising photocatalyst materials, graphitic carbon nitride (g- $C_3N_4$ ) has exhibited tremendous potential for

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [jdiaz@cideteq.mx](mailto:jdiaz@cideteq.mx) (J.A. Diaz-Real), [sgodavarthi@conahcyt.mx](mailto:sgodavarthi@conahcyt.mx) (S. Godavarthi).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.084>

Received 6 May 2023; Received in revised form 7 July 2023; Accepted 6 August 2023

Available online 9 August 2023

0272-8842/© 2023 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

## Anexo 2. Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional

Título de Tesis:	HETEROUNIÓN DE g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> PARA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO Y SU MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE CARGA
Autor de la Tesis:	Héctor Martínez García
ORCID:	0000-0002-3153-6508
Resumen de la Tesis:	<p>En esta Tesis se exponen los resultados obtenidos de la evaluación fotocatalítica de semiconductores compuestos de dióxido de titanio y nitruro de carbono grafitico. Se sintetizaron catalizadores puros de nitruro de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>, fases: anatasa/brookita) y compuestos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.</p> <p>La variación de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1, 5 y 10%) en los catalizadores compuestos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> demostró que el catalizador con 5 % de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fue el que más produjo hidrógeno (aproximadamente 692 μmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>), la técnica de caracterización de fotoelectroquímica fue útil para dilucidar porque este catalizador fue el mejor.</p> <p>La estabilidad en las alineaciones de bandas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> antes y después de los compuestos, se estudiaron a partir de la técnica de Microscopia de fuerza Kelvin para determinar la función trabajo, el análisis UVvis se empleó para determinar el <i>band gap</i>, la microscopía electrónica de rayos X fue útil para determinar la banda de valencia máxima y el método de Kraut para calcular los desfases de bandas. Estos análisis revelaron la formación de la heterounión entre el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub> es de tipo escalonada. Finalmente, los estudios de ESR fueron determinantes para verificar cual era el mecanismo de transferencia de carga del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> y se asoció a un mecanismo de esquema Z.</p>

<p>Palabras claves de la Tesis:</p>	<p>Fotocatálisis, semiconductores, heterounión, esquema Z, hidrógeno.</p>
<p>Referencias citadas:</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Barbir, F. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. <i>Energy</i> <b>34</b>, 308–312 (2009).</li> <li>2. Gielen, D. <i>et al.</i> The role of renewable energy in the global energy transformation. <i>Energy Strategy Reviews</i> <b>24</b>, 38–50 (2019).</li> <li>3. Martins, F., Felgueiras, C., Smitkova, M. &amp; Caetano, N. Analysis of fossil fuel energy consumption and environmental impacts in European countries. <i>Energies (Basel)</i> <b>12</b>, 964 (2019).</li> <li>4. Tachibana, Y., Vayssieres, L. &amp; Durrant, J. R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting. <i>Nat Photonics</i> <b>6</b>, 511–518 (2012).</li> <li>5. Osterloh, F. E. &amp; Parkinson, B. A. Recent developments in solar water-splitting photocatalysis. <i>MRS Bull</i> <b>36</b>, 17–22 (2011).</li> <li>6. Barber, J. Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. <i>Chem Soc Rev</i> <b>38</b>, 185–196 (2009).</li> <li>7. Schneider, J., Kandiel, T. A. &amp; Bahnemann, D. W. Solar photocatalytic hydrogen production: Current status and future challenges. in <i>Materials and Processes for Solar Fuel Production</i> 41–74 (Springer, 2014).</li> <li>8. Kopteva, A., Kalimullin, L., Tsvetkov, P. &amp; Soares, A. Prospects and obstacles for green hydrogen production in Russia. <i>Energies (Basel)</i> <b>14</b>, 718 (2021).</li> <li>9. Litvinenko, V. S., Tsvetkov, P. S., Dvoynikov, M. V &amp; Buslaev, G. V. Barriers to implementation of hydrogen initiatives in the context of global energy sustainable development. <i>Записки Горного Института</i> <b>244</b>, 428–438 (2020).</li> </ol>

	<p>10. Hoffmann, P. <i>Tomorrow's Energy, Revised and Expanded Edition: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet</i>. (MIT press, 2012).</p> <p>11. Yugo, M. &amp; Soler, A. A look into the role of e-fuels in the transport system in Europe (2030–2050). <i>Concawe Review</i> <b>28</b>, 4–22 (2019).</p> <p>12. Yue, M. <i>et al.</i> Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. <i>Renewable and Sustainable Energy Reviews</i> <b>146</b>, 111180 (2021).</p> <p>13. Majewski, P., Salehi, F. &amp; Xing, K. Green hydrogen. <i>AIMS ENERGY</i> <b>11</b>, 878–895 (2023).</p> <p>14. Mandal, T. K. &amp; Gregory, D. H. Hydrogen: a future energy vector for sustainable development. <i>Proc Inst Mech Eng C J Mech Eng Sci</i> <b>224</b>, 539–558 (2010).</p> <p>15. His, S. Hydrogen: an energy vector for the future? (2004).</p> <p>16. Singh, R. &amp; Dutta, S. A review on H<sub>2</sub> production through photocatalytic reactions using TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-assisted catalysts. <i>Fuel</i> <b>220</b>, 607–620 (2018).</p> <p>17. Stenina, I. &amp; Yaroslavtsev, A. Modern Technologies of Hydrogen Production. <i>PROCESSES</i> <b>11</b>, (2023).</p> <p>18. Herron, J. A., Kim, J., Upadhye, A. A., Huber, G. W. &amp; Maravelias, C. T. A general framework for the assessment of solar fuel technologies. <i>Energy Environ Sci</i> <b>8</b>, 126–157 (2015).</p> <p>19. Maeda, K. &amp; Domen, K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. <i>J Phys Chem Lett</i> <b>1</b>, 2655–2661 (2010).</p> <p>20. Teichner, S. J. The origins of photocatalysis. <i>JOURNAL OF POROUS MATERIALS</i> <b>15</b>, 311–314 (2008).</p> <p>21. Raja, V. &amp; Jaffar Ali, B. M. Synergy of photon up-conversion and Z-scheme mechanism in graphitic carbon nitride nanoparticles</p>
--	---

	<p>decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>. <i>Colloids Surf A Physicochem Eng Asp</i> <b>611</b>, 125862 (2021).</p> <p>22. Fujishima, A. &amp; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. <i>Nature</i> <b>238</b>, 37–38 (1972).</p> <p>23. Mohsin, M. <i>et al.</i> Semiconductor Nanomaterial Photocatalysts for Water-Splitting Hydrogen Production: The Holy Grail of Converting Solar Energy to Fuel. <i>Nanomaterials</i> <b>13</b>, 546 (2023).</p> <p>24. Saravanan, R., Gracia, F. &amp; Stephen, A. Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. in <i>Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis</i> (eds. Khan, M. M., Pradhan, D. &amp; Sohn, Y.) 19–40 (Springer International Publishing, Cham, 2017). doi:10.1007/978-3-319-62446-4_2.</p> <p>25. Kumar, S., Karthikeyan, S. &amp; Lee, A. F. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis. <i>CATALYSTS</i> <b>8</b>, (2018).</p> <p>26. Chiarello, G. L., Paola, A. Di, Palmisano, L. &amp; Selli, E. Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen. <i>Photochemical &amp; Photobiological Sciences</i> <b>10</b>, 355–360 (2011).</p> <p>27. Fujishima, A., Rao, T. N. &amp; Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. <i>Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews</i> <b>1</b>, 1–21 (2000).</p> <p>28. Fujishima, A. &amp; Zhang, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. <i>Comptes Rendus Chimie</i> <b>9</b>, 750–760 (2006).</p> <p>29. Zhang, T. &amp; Lu, S. Sacrificial agents for photocatalytic hydrogen production: Effects, cost, and development. <i>Chem Catalysis</i> <b>2</b>, 1502–1505 (2022).</p> <p>30. Ismail, A. A., Kandiel, T. A. &amp; Bahnemann, D. W. Novel (and better?) titania-based photocatalysts: Brookite nanorods and</p>
--	---

	<p>mesoporous structures. <i>JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY</i> <b>216</b>, 183–193 (2010).</p> <p>31. Zhu, A. Q., Qiao, L. L., Tan, P. F. &amp; Pan, J. Interfaces of graphitic carbon nitride-based composite photocatalysts. <i>Inorg Chem Front</i> <b>7</b>, 4754–4793 (2020).</p> <p>32. Ong, W.-J., Tan, L.-L., Ng, Y. H., Yong, S.-T. &amp; Chai, S.-P. Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? <i>Chem Rev</i> <b>116</b>, 7159–7329 (2016).</p> <p>33. Niu, P. <i>et al.</i> Photocatalytic overall water splitting by graphitic carbon nitride. <i>InfoMat</i> <b>3</b>, 931–961 (2021).</p> <p>34. Kong, L., Wang, J., Ma, F., Sun, M. &amp; Quan, J. Graphitic carbon nitride nanostructures: Catalysis. <i>Appl Mater Today</i> <b>16</b>, 388–424 (2019).</p> <p>35. Kyriakos, P., Hristoforou, E. &amp; Belessiotis, G. V. Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) in Photocatalytic Hydrogen Production: Critical Overview and Recent Advances. <i>Energies (Basel)</i> <b>17</b>, (2024).</p> <p>36. Zhang, Z. <i>et al.</i> π-Conjugated In-Plane Heterostructure Enables Long-Lived Shallow Trapping in Graphitic Carbon Nitride for Increased Photocatalytic Hydrogen Generation. <i>Small</i> <b>2207173</b> (2023).</p> <p>37. Ke, Y., Yu, Z., Lin, X. &amp; Yuan, Y. Synergistic effect of n-π* electronic transitions in porous ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets for efficient photocatalytic hydrogen production. <i>Appl Surf Sci</i> <b>627</b>, 157305 (2023).</p> <p>38. Xiao, M., Luo, B., Wang, S. &amp; Wang, L. Solar energy conversion on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst: light harvesting, charge separation, and surface kinetics. <i>Journal of energy chemistry</i> <b>27</b>, 1111–1123 (2018).</p> <p>39. Gholipour, M. R., Dinh, C.-T., Béland, F. &amp; Do, T.-O. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for</p>
--	---

	<p>hydrogen production from water splitting. <i>Nanoscale</i> <b>7</b>, 8187–8208 (2015).</p> <p>40. Zhou, L., Wang, L., Zhang, J., Lei, J. &amp; Liu, Y. The preparation, and applications of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction catalysts—a review. <i>Research on Chemical Intermediates</i> <b>43</b>, 2081–2101 (2017).</p> <p>41. Coronado, J. M., Fresno, F., Hernández-Alonso, M. D. &amp; Portela, R. <i>Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications</i>. vol. 71 (Springer, 2013).</p> <p>42. Takanabe, K. Photocatalytic water splitting: quantitative approaches toward photocatalyst by design. <i>ACS Catal</i> <b>7</b>, 8006–8022 (2017).</p> <p>43. Kamat, P. V. Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. A criterion that cannot be ignored in photocatalyst design. <i>J Phys Chem Lett</i> <b>3</b>, 663–672 (2012).</p> <p>44. Huang, Y. F. &amp; Wu, J. H. Hydrogen production from water splitting by semiconductor oxides photocatalysis. <i>PROGRESS IN CHEMISTRY</i> <b>18</b>, 861–869 (2006).</p> <p>45. Ibhaddon, A. O. &amp; Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. <i>CATALYSTS</i> <b>3</b>, 189–218 (2013).</p> <p>46. Navidpour, A. H., Abbasi, S., Li, D. H., Mojiri, A. &amp; Zhou, J. L. Investigation of Advanced Oxidation Process in the Presence of TiO<sub>2</sub> Semiconductor as Photocatalyst: Property, Principle, Kinetic Analysis, and Photocatalytic Activity. <i>CATALYSTS</i> <b>13</b>, (2023).</p> <p>47. Li, Y., Li, X., Zhang, H., Fan, J. &amp; Xiang, Q. Design and application of active sites in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts. <i>J Mater Sci Technol</i> <b>56</b>, 69–88 (2020).</p> <p>48. Yuan, H. <i>et al.</i> Dual-channels separated mechanism of photo-generated charges over semiconductor photocatalyst for hydrogen</p>
--	---

	<p>evolution: Interfacial charge transfer and transport dynamics insight. <i>Chemical Engineering Journal</i> <b>454</b>, 140442 (2023).</p> <p>49. Kozlova, E. A. &amp; Parmon, V. N. Heterogeneous semiconductor photocatalysts for hydrogen production from aqueous solutions of electron donors. <i>Russian Chemical Reviews</i> <b>86</b>, 870 (2017).</p> <p>50. Li, R. Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions. <i>Chinese Journal of Catalysis</i> <b>38</b>, 5–12 (2017).</p> <p>51. Fu, J. W., Yu, J. G., Jiang, C. J. &amp; Cheng, B. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Heterostructured Photocatalysts. <i>Adv Energy Mater</i> <b>8</b>, (2018).</p> <p>52. Zhong, Y. <i>et al.</i> Interface engineering of heterojunction photocatalysts based on 1D nanomaterials. <i>Catal Sci Technol</i> <b>11</b>, 27–42 (2021).</p> <p>53. Wang, Q., Zhang, L., Liu, X. &amp; Li, S. Two-dimensional semiconductor heterojunctions for optoelectronics and electronics. <i>Front Energy Res</i> <b>9</b>, 802055 (2021).</p> <p>54. Eshete, M. <i>et al.</i> Charge steering in heterojunction photocatalysis: general principles, design, construction, and challenges. <i>Small Science</i> <b>3</b>, 2200041 (2023).</p> <p>55. Yan, H. &amp; Yang, H. TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite materials for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation. <i>J Alloys Compd</i> <b>509</b>, L26–L29 (2011).</p> <p>56. Gu, W. <i>et al.</i> 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. <i>ACS Appl Mater Interfaces</i> <b>9</b>, 28674–28684 (2017).</p> <p>57. Yan, J. <i>et al.</i> Fabrication of TiO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure for enhanced photocatalytic Z-scheme overall water splitting. <i>Appl Catal B</i> <b>191</b>, 130–137 (2016).</p>
--	---

	<p>58. Wu, Z. <i>et al.</i> Preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> by template method and its photocatalytic performance. <i>Colloids Surf A Physicochem Eng Asp</i> <b>624</b>, 126756 (2021).</p> <p>59. Jiang, Z., Zhu, C., Wan, W., Qian, K. &amp; Xie, J. Constructing graphite-like carbon nitride modified hierarchical yolk–shell TiO<sub>2</sub> spheres for water pollution treatment and hydrogen production. <i>J Mater Chem A Mater</i> <b>4</b>, 1806–1818 (2016).</p> <p>60. Tan, Y. <i>et al.</i> 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. <i>Appl Catal B</i> <b>230</b>, 260–268 (2018).</p> <p>61. Wang, J., Huang, J., Xie, H. &amp; Qu, A. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity for H<sub>2</sub> evolution by a simple method. <i>Int J Hydrogen Energy</i> <b>39</b>, 6354–6363 (2014).</p> <p>62. Zhong, X. <i>et al.</i> TiO<sub>2</sub> nanobelts with a uniform coating of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a highly effective heterostructure for enhanced photocatalytic activities. <i>J Solid State Chem</i> <b>220</b>, 54–59 (2014).</p> <p>63. Fajrina, N. &amp; Tahir, M. Engineering approach in stimulating photocatalytic H<sub>2</sub> production in a slurry and monolithic photoreactor systems using Ag-bridged Z-scheme pCN/TiO<sub>2</sub> nanocomposite. <i>Chemical Engineering Journal</i> <b>374</b>, 1076–1095 (2019).</p> <p>64. Shang, Q., Fang, Y., Yin, X. &amp; Kong, X. Structure modulation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in TiO<sub>2</sub> {001}/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hetero-structures for boosting photocatalytic hydrogen evolution. <i>RSC Adv</i> <b>11</b>, 37089–37102 (2021).</p> <p>65. Wadhai, S., Jadhav, Y. &amp; Thakur, P. Synthesis of metal-free phosphorus doped graphitic carbon nitride-P25 (TiO<sub>2</sub>) composite: Characterization, cyclic voltammetry and photocatalytic hydrogen evolution. <i>Solar Energy Materials and Solar Cells</i> <b>223</b>, 110958 (2021).</p> <p>66. Liu, Y. &amp; Ma, Z. TiOF<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite for visible-light driven photocatalysis. <i>Colloids Surf A Physicochem Eng Asp</i> <b>618</b>, 126471 (2021).</p>
--	--

	<p>67. Zou, X. <i>et al.</i> Hierarchical meso/macro-porous TiO<sub>2</sub>/graphitic carbon nitride nanofibers with enhanced hydrogen evolution. <i>Mater Des</i> <b>202</b>, 109542 (2021).</p> <p>68. Tatykayev, B. <i>et al.</i> Heterostructured g-CN/TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by thermolysis of g-CN/MIL-125 (Ti) composites for efficient pollutant degradation and hydrogen production. <i>Nanomaterials</i> <b>10</b>, 1387 (2020).</p> <p>69. Fang, Y. <i>et al.</i> Facile synthesis of anatase/rutile TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multi-heterostructure for efficient photocatalytic overall water splitting. <i>Int J Hydrogen Energy</i> <b>45</b>, 17378–17387 (2020).</p> <p>70. Zhang, B., Peng, X. &amp; Wang, Z. Noble metal-free TiO<sub>2</sub>-coated carbon nitride layers for enhanced visible light-driven photocatalysis. <i>Nanomaterials</i> <b>10</b>, 805 (2020).</p> <p>71. Tauc, J., Grigorovici, R. &amp; Vancu, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. <i>physica status solidi (b)</i> <b>15</b>, 627–637 (1966).</p> <p>72. Wang, Z. <i>et al.</i> Water-assisted production of honeycomb-like gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with ultralong carrier lifetime and outstanding photocatalytic activity. <i>Nanoscale</i> <b>7</b>, 2471–2479 (2015).</p> <p>73. Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E. &amp; Birnie III, D. P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. <i>physica status solidi (b)</i> <b>252</b>, 1700–1710 (2015).</p> <p>74. Matsumoto, S., Xie, E.-Q. &amp; Izumi, F. On the validity of the formation of crystalline carbon nitrides, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. <i>Diam Relat Mater</i> <b>8</b>, 1175–1182 (1999).</p> <p>75. Yan, H. J. &amp; Yang, H. X. TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite materials for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation. <i>J Alloys Compd</i> <b>509</b>, L26–L29 (2011).</p>
--	--

	<p>76. ZUO, H.-W. <i>et al.</i> Pt<sub>4</sub> clusters supported on monolayer graphitic carbon nitride sheets for oxygen adsorption: a first-principles study. <i>Acta Physico-Chimica Sinica</i> <b>32</b>, 1183–1190 (2016).</p> <p>77. Zou, H. <i>et al.</i> Photocatalytic activity enhancement of modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by ionothermal copolymerization. <i>Journal of Materiomics</i> <b>1</b>, 340–347 (2015).</p> <p>78. Dong, F., Li, Y., Wang, Z. &amp; Ho, W.-K. Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets via thermal exfoliation. <i>Appl Surf Sci</i> <b>358</b>, 393–403 (2015).</p> <p>79. Narkbuakaew, T. &amp; Sujaridworakun, P. Synthesis of tri-S-triazine based g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for cationic rhodamine B degradation under visible light. <i>Top Catal</i> <b>63</b>, 1086–1096 (2020).</p> <p>80. Taguchi, A. &amp; Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. <i>Microporous and mesoporous materials</i> <b>77</b>, 1–45 (2005).</p> <p>81. Yan, H. Soft-templating synthesis of mesoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light. <i>Chemical Communications</i> <b>48</b>, 3430–3432 (2012).</p> <p>82. Patnaik, S., Martha, S. &amp; Parida, K. M. An overview of the structural, textural and morphological modulations of gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> towards photocatalytic hydrogen production. <i>RSC Adv</i> <b>6</b>, 46929–46951 (2016).</p> <p>83. Das, D., Shinde, S. L. &amp; Nanda, K. K. Temperature-dependent photoluminescence of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: implication for temperature sensing. <i>ACS Appl Mater Interfaces</i> <b>8</b>, 2181–2186 (2016).</p> <p>84. Godin, R., Wang, Y., Zwijnenburg, M. A., Tang, J. &amp; Durrant, J. R. Time-resolved spectroscopic investigation of charge trapping in carbon nitrides photocatalysts for hydrogen generation. <i>J Am Chem Soc</i> <b>139</b>, 5216–5224 (2017).</p>
--	---

	<p>85. Jorge, A. B. <i>et al.</i> H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolution from water half-splitting reactions by graphitic carbon nitride materials. <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> <b>117</b>, 7178–7185 (2013).</p> <p>86. Das, D., Shinde, S. L. &amp; Nanda, K. K. Temperature-dependent photoluminescence of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: implication for temperature sensing. <i>ACS Appl Mater Interfaces</i> <b>8</b>, 2181–2186 (2016).</p> <p>87. Godin, R., Wang, Y., Zwijnenburg, M. A., Tang, J. &amp; Durrant, J. R. Time-resolved spectroscopic investigation of charge trapping in carbon nitrides photocatalysts for hydrogen generation. <i>J Am Chem Soc</i> <b>139</b>, 5216–5224 (2017).</p> <p>88. Boonprakob, N. <i>et al.</i> Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> films. <i>J Colloid Interface Sci</i> <b>417</b>, 402–409 (2014).</p> <p>89. Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B. &amp; Causa, M. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. <i>Phys Rev B</i> <b>47</b>, 11717 (1993).</p> <p>90. Gong, X.-Q. &amp; Selloni, A. First-principles study of the structures and energetics of stoichiometric brookite TiO<sub>2</sub> surfaces. <i>Phys Rev B</i> <b>76</b>, 235307 (2007).</p> <p>91. Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Comini, E., Sberveglieri, G. &amp; Wlodarski, W. Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO<sub>2</sub> thin films. <i>Thin Solid Films</i> <b>517</b>, 2775–2780 (2009).</p> <p>92. Al-Oubidy, E. A. &amp; Kadhim, F. J. Photocatalytic activity of anatase titanium dioxide nanostructures prepared by reactive magnetron sputtering technique. <i>Opt Quantum Electron</i> <b>51</b>, 1–11 (2019).</p> <p>93. Shan, Y. <i>et al.</i> Nanocellulose-derived carbon/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction with a hybrid electron transfer pathway for highly photocatalytic hydrogen peroxide production. <i>J Colloid Interface Sci</i> <b>599</b>, 507–518 (2021).</p>
--	--

	<p>94. Lu, L., Shan, R., Shi, Y., Wang, S. &amp; Yuan, H. A novel TiO<sub>2</sub>/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange. <i>Chemosphere</i> <b>222</b>, 391–398 (2019).</p> <p>95. Linstrom, P. NIST chemistry webbook, NIST standard reference database number 69. <i>J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph</i> <b>9</b>, 1–1951 (1998).</p> <p>96. Bharti, B., Kumar, S., Lee, H.-N. &amp; Kumar, R. Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. <i>Sci Rep</i> <b>6</b>, 32355 (2016).</p> <p>97. Hernández, R. <i>et al.</i> X-ray diffraction Rietveld structural analysis of Au–TiO<sub>2</sub> powders synthesized by sol–gel route coupled to microwave and sonochemistry. <i>J Solgel Sci Technol</i> <b>95</b>, 239–252 (2020).</p> <p>98. Pei, J., Li, H., Zhuang, S., Zhang, D. &amp; Yu, D. Recent Advances in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalysts: A Review of Reaction Parameters, Structure Design and Exfoliation Methods. <i>Catalysts</i> <b>13</b>, 1402 (2023).</p> <p>99. Zhang, H., Liu, J., Xu, T., Ji, W. &amp; Zong, X. Recent advances on small band gap semiconductor materials (<math>\leq 2.1</math> eV) for solar water splitting. <i>Catalysts</i> <b>13</b>, 728 (2023).</p> <p>100. Wudil, Y. S. <i>et al.</i> Tuning of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for photocatalysis: A critical review. <i>Arabian Journal of Chemistry</i> <b>16</b>, 104542 (2023).</p> <p>101. Zou, X. <i>et al.</i> Hierarchical meso/macro-porous TiO<sub>2</sub>/graphitic carbon nitride nanofibers with enhanced hydrogen evolution. <i>Mater Des</i> <b>202</b>, 109542 (2021).</p> <p>102. Wang, X. <i>et al.</i> Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light. <i>J Am Chem Soc</i> <b>131</b>, 1680–1681 (2009).</p> <p>103. Jun, Y.-S. <i>et al.</i> Three-Dimensional Macroscopic Assemblies of Low-Dimensional Carbon Nitrides for Enhanced Hydrogen Evolution. <i>Angewandte Chemie International Edition</i> <b>52</b>, 11083–11087 (2013).</p>
--	--

	<p>104. Kraut, E. A., Grant, R. W., Waldrop, J. R. &amp; Kowalczyk, S. P. Precise determination of the valence-band edge in x-ray photoemission spectra: application to measurement of semiconductor interface potentials. <i>Phys Rev Lett</i> <b>44</b>, 1620 (1980).</p> <p>105. Niu, L. <i>et al.</i> Highly dispersed g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on well-designed three-dimensional porous nanostructured ZrO<sub>2</sub> for high-performance photocatalytic degradation and H<sub>2</sub> production. <i>J Colloid Interface Sci</i> <b>638</b>, 324–338 (2023).</p> <p>106. Lu, C. <i>et al.</i> Facile construction of CoO/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> pn heterojunction with following Z-Scheme pathways for simultaneous elimination of tetracycline and Cr (VI) under visible light irradiation. <i>J Alloys Compd</i> <b>904</b>, 164046 (2022).</p>
--	--