



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE  
TABASCO**



**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS**

**SÍNTESIS DE CO-CATALIZADORES DE Ni, Ru, Pt Y Au EN g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-  
TiO<sub>2</sub> PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA**

**TRABAJO RECEPCIONAL BAJO LA MODALIDAD DE TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

**PRESENTA**

**M.C. DAVID SALAZAR MARÍN**

**BAJO LA DIRECCIÓN DE:**

**DR. DURVEL DE LA CRUZ ROMERO**

**PROFESOR INVESTIGADOR**

**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS**

**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**

**EN CODIRECCIÓN:**

**DR. SRINIVAS GODAVARTHI**

**SECIHTI INVESTIGADORES POR MÉXICO**

**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS**

**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**

**CUNDOCACAN, TABASCO A 06 DE OCTUBRE DEL 2025**

### **Declaración de autoría y originalidad**

En la Ciudad de Villahermosa, Tabasco, el día 06 del mes de octubre del año 2025, el que suscribe David Salazar Marín alumno del Programa de Doctorado en Ciencias con orientación en Materiales con número de matrícula 192A23003, 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: SÍNTESIS DE COCATALIZADORES DE Ni, Ru, Pt Y Au EN g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub> PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA dirigida por el Dr. Durvel de la Cruz Romero en codirección con el Dr. Srinivas Godavarthi.

#### **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 06 de octubre de 2025.



David Salazar Marín

## Autorización de Impresión



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



DIRECCIÓN

02 de octubre de 2025

**M.C. DAVID SALAZAR MARÍN**  
**EGRESADO 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 "**SÍNTESIS DE CO-CATALIZADORES DE Ni, Ru, Pt Y Au EN g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub> PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA**" dirigido por el Dr. Durvel de la Cruz Romero y Dr. Srinivas Godavarthi, bajo la modalidad de titulación por Tesis.

La Comisión revisora conformada por el Dr. Richard Falconi Calderón, Dr. Ignacio Cuahtémoc López, Dr. Durvel De La Cruz Romero, Dr. Adib Abiu Silahua Pavón, Dra. Adriana Guadalupe Jiménez Vázquez, Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez y Dra. Zenaida Guerra Que aprobó el documento en virtud de reunir 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**



C.C.P.- Archivo.

Dir'Dra.HPV/JP'Dra.EAM/jkal

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 Cesión de Derechos

Villahermosa, Tabasco a 06 de octubre del 2025

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR y AUTORES en la producción, creación y/o realización de la obra denominada SÍNTESIS DE CO-CATALIZADORES DE Ni, Ru, Pt Y Au EN g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TIO<sub>2</sub> PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA.

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

	
	M.C. David Salazar Marín
Dr. Dúvel de la Cruz Romero Director	
	Dr. Srinivas Godavarthi Codirector

## Dedicatoria

Dedico este trabajo, con profundo amor y gratitud, a mi esposa **Viviana Ovando Gallardo**, por su apoyo incondicional, paciencia y comprensión en cada etapa de este camino. A pesar de las adversidades y de ciertos retrasos en el proceso de titulación derivados de causas personales, su fortaleza y acompañamiento constante fueron fundamentales para que lograra concluir esta tesis.

A mi hija **Tamara Lissette Salazar Ovando**, fuente de inspiración y motivo permanente para superarme, le agradezco por brindarme la energía y esperanza necesarias en cada paso de este trayecto.

Deseo expresar mi más sincero reconocimiento al **Dr. Durvel de la Cruz Romero**, mi asesor de tesis, por su constante orientación y valiosa guía académica. Su apoyo desde mis estudios de maestría y su impulso para adentrarme en el ámbito de la investigación han sido determinantes en el desarrollo de este proyecto y en mi formación científica.

De igual manera, manifiesto un especial agradecimiento al **Dr. Srinivas Godavarthi**, mi co-asesor, por su notable compromiso con mi formación académica y por su calidad humana. Su disposición para orientarme y escucharme, tanto en lo académico como en lo personal, ha representado un apoyo invaluable a lo largo de esta etapa.

Asimismo, agradezco a la **Dra. Hermicenda Pérez Vidal**, cuyo apoyo y confianza me permitieron contar con las condiciones necesarias para culminar este proceso académico y alcanzar la titulación del doctorado. Su respaldo ha sido fundamental para el desarrollo de mi trayectoria.

También extiendo mi agradecimiento a mis suegros, **Martha Gallardo Velázquez** y **Raúl Ovando Custodio**, por el apoyo brindado a nuestra familia, el cual fue decisivo para sobrellevar los desafíos y mantenernos firmes en la consecución de esta meta.

Finalmente, agradezco a mis padres y familia por inculcarme los valores y la perseverancia necesarios para alcanzar mis metas, así como a todas las personas que, de manera directa o indirecta, contribuyeron a la culminación de este trabajo de investigación.

## Agradecimientos

Quiero agradecer al proyecto Ciencia de Frontera 2023, del programa con clave CF-2023-G-1177. Y el apoyo del **Dr. Mohan Kumar Kesarla** del ICF-UNAM

también quiero expresar mi agradecimiento al **Dr. Ágileo Hernández Gordillo** por el apoyo brindado en la evaluación fotocatalítica de los materiales desarrollados en esta investigación, trabajo que se llevó a cabo en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM. Su colaboración y disposición fueron fundamentales para fortalecer la calidad de los resultados obtenidos.

Asimismo, extiendo mi gratitud a la **Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez** por el apoyo brindado con la aplicación de diversas técnicas de caracterización en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua. Su orientación y acompañamiento contribuyeron significativamente a la consolidación de este trabajo.

De igual manera, agradezco a la futura **Dra. Nayi Cristel Castillo Gallegos** por su valioso respaldo en la realización de caracterizaciones efectuadas en el Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT). Su apoyo técnico y disposición fueron de gran importancia para el avance de esta investigación.

## Índice de contenido

### Tabla de contenido

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Palabras Clave.....	3
Introducción.....	4
1.1. Producción de hidrógeno por fotocatalisis.....	6
1.2. Óxido de titanio modificado (C-N-TiO <sub>2</sub> ).....	7
1.3. Nitruro de carbono grafitico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ).....	9
1.4. Tipos de heterouniones.....	9
1.4.1 Heterounión de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> .....	10
1.5. Uso de cocatalizadores en materiales semiconductores.....	13
Capítulo 2. Justificación.....	14
Pregunta de investigación.....	16
Capítulo 3. Hipótesis.....	16
Capítulo 4. Objetivos.....	17
4.1. Objetivo general.....	17
4.2. Objetivos específicos.....	17
Capítulo 5. Metodología.....	18
5.1. Técnicas de caracterización:.....	18
Capítulo 6. Síntesis, caracterizaciones y resultados de catalizadores puros (TiO <sub>2</sub> ) y catalizadores modificados (C-N-TiO <sub>2</sub> Y C-N-TiO <sub>2</sub> + Metal).....	24
6.1. Síntesis de TiO <sub>2</sub> .....	24
6.2. Síntesis de C-N-TiO <sub>2</sub> .....	25
6.3. Síntesis de C-N-TiO <sub>2</sub> + Cocatalizador.....	26

6.4. Difracción de rayos X (DRX) .....	27
6.5. Espectroscopía UV-Vis.....	30
6.6. Determinación de la banda prohibida por el método Kubelka-Munk.....	32
6.7. Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) .....	34
6.8. Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	37
6.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	42
6.10 Evaluación fotocatalítica.....	44
Capítulo 7. Síntesis, caracterizaciones y resultados de catalizadores g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , C-NTiO <sub>2</sub> y g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> .....	46
7.1. Síntesis de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	46
7.2. Síntesis de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> .....	47
7.3. Difracción de rayos X (DRX).....	48
7.4. Espectroscopía UV-Vis.....	50
7.5. Determinación de la banda prohibida por el método Kubelka-Munk.....	51
7.6. Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) .....	53
7.7. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	55
7.8. Cronoamperometría .....	57
7.9. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	59
7.10 Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	61
7.11. Evaluación fotocatalítica.....	64
7.12. Diagrama de Mott-Schottky y mecanismo de transferencia de carga.....	66
Capítulo 8. Síntesis, caracterizaciones y resultados de catalizadores g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> , g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /metal/C-N-TiO <sub>2</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /metal.....	69
8.1. Síntesis de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /Metal y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Metal/C-N-TiO <sub>2</sub> .....	69

8.2. Difracción de rayos X (DRX).....	70
8.3. Espectroscopía UV-Vis.....	71
8.4. Determinación de la banda prohibida por el método Kubelka-Munk.....	73
8.5. Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	75
8.6. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	77
8.7. Cronoamperometría.....	78
8.8. Impedancia.....	80
8.9. Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	81
8.10. Producción de hidrógeno.....	83
Capítulo 9. Mecanismos de transferencia de carga propuestos S-Scheme + Metal Y All Solid Z-Scheme.....	85
Capítulo 10. Conclusiones Generales De Resultados.....	87
Perspectivas.....	89
Artículos publicados.....	91
Referencias.....	93
Anexo 7.....	106

**Índice de tablas**

<b>Tabla 1.</b> Valores de Bandgap del TiO <sub>2</sub> , C-N-TiO <sub>2</sub> y C-N-TiO <sub>2</sub> : Metal.	34
<b>Tabla 2.</b> Propiedades texturales del TiO <sub>2</sub> , C-N-TiO <sub>2</sub> y C-N-TiO <sub>2</sub> : Metal.	36
<b>Tabla 3.</b> Producción de hidrógeno de los materiales sintetizados.	44
<b>Tabla 4.</b> Valores de banda prohibida del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , C-N-TiO <sub>2</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub>	51
<b>Tabla 5.</b> Propiedades texturales de los materiales sintetizados.	54
<b>Tabla 6.</b> Producción de hidrógeno de los materiales sintetizados.	65
<b>Tabla 7.</b> Propiedades texturales de los materiales sintetizados.	76
<b>Tabla 8.</b> Producción de hidrógeno de los materiales sintetizados	83
<b>Tabla 9.</b> Comparación de los sistemas propuestos All Solid Z-Scheme y S-Scheme + cocatalizador.	86

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Densidad de estados para las fases de TiO <sub>2</sub> : a) anatasa, b) rutilo y c) brookita. Adaptado de (Du et al., 2022). .....	8
<b>Figura 2.</b> Heterouniones de a) tipo I, b) tipo II y c) tipo III reproducido con permiso de (Salazar-Marín et al., 2024a). .....	10
<b>Figura 3.</b> Diferentes tipos de heterouniones, dependiendo sus mecanismos de transferencia de carga: heterounión tipo II a) y heterounión en S-Scheme o Direct Z-Scheme b). Adaptado de (Salazar-Marín et al., 2024a). .....	11
<b>Figura 4.</b> Síntesis de TiO <sub>2</sub> por el método sol-gel. ....	25
<b>Figura 5.</b> Síntesis de C-N-TiO <sub>2</sub> por el método sol-gel modificado. ....	26
<b>Figura 6.</b> Síntesis de C-N-TiO <sub>2</sub> + metales por fotodeposición. ....	26
<b>Figura 7.</b> Difractograma de rayos X de a) C-N-TiO <sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel modificado y TiO <sub>2</sub> puro sintetizado por sol-gel; b) C-N-TiO <sub>2</sub> por sol-gel modificado con diferentes cocatalizadores; c) TiO <sub>2</sub> puro sintetizado por sol-gel. ....	27
<b>Figura 8.</b> Espectro de absorción UV-Vis de a) C-N-TiO <sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel modificado y TiO <sub>2</sub> puro sintetizado por sol-gel; b) C-N-TiO <sub>2</sub> sintetizado por sol-gel modificado y metales. ....	30
<b>Figura 9.</b> Determinación de la banda prohibida del TiO <sub>2</sub> , C-N-TiO <sub>2</sub> y C-N-TiO <sub>2</sub> : Metal utilizando el método Kubelka-Munk. ....	32
<b>Figura 10.</b> Gráfico de los valores de banda prohibida obtenidos del TiO <sub>2</sub> , C-N-TiO <sub>2</sub> y C-N-TiO <sub>2</sub> : Metal. ....	34
<b>Figura 11.</b> Isotermas de adsorción y desorción de a) TiO <sub>2</sub> puro sintetizado por sol-gel y C-N-TiO <sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel modificado; b) C-N-TiO <sub>2</sub> sintetizado por sol-gel modificado con metales. ....	34
<b>Figura 12.</b> Micrografías MEB-EDS e histograma del TiO <sub>2</sub> . ....	37
<b>Figura 13.</b> Micrografías MEB-EDS e histograma del C-N-TiO <sub>2</sub> . ....	40
<b>Figura 14.</b> Espectro FTIR del TiO <sub>2</sub> y C-N-TiO <sub>2</sub> . ....	42
<b>Figura 15.</b> Espectro FTIR del C-N-TiO <sub>2</sub> sintetizado por sol-gel modificado y metales. ....	43
<b>Figura 16.</b> Producción de hidrógeno de los materiales sintetizados. ....	44
<b>Figura 17.</b> Síntesis de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> por policondensación de melamina. ....	47
<b>Figura 18.</b> Síntesis de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> por fotoanclaje. ....	48

<b>Figura 19.</b> Difractograma de rayos X del C-N-TiO <sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel modificado, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> .	48
<b>Figura 20.</b> Espectro de absorbancia UV-Vis del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , C-N-TiO <sub>2</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> .	50
<b>Figura 21.</b> Determinación de la banda prohibida del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , C-N-TiO <sub>2</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> utilizando el método Kubelka-Munk.	51
<b>Figura 22.</b> Isotermas de adsorción y desorción de a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ; b) C-N-TiO <sub>2</sub> y c) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> .	53
<b>Figura 23.</b> Espectro FTIR del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , C-N-TiO <sub>2</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> .	55
<b>Figura 24.</b> Variación de la fotocorriente en función del tiempo en cronoamperometría de los materiales sintetizados.	57
<b>Figura 25.</b> Diagrama de Nyquist para la impedancia de los materiales sintetizados.	59
<b>Figura 26.</b> Espectros XPS de alta resolución de a) C 1s del C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , C-N-TiO <sub>2</sub> y C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> , b) N 1s del C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , C-N-TiO <sub>2</sub> y C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> , c) O 1s del C-N-TiO <sub>2</sub> y C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> , y d) Ti 2p del C-N-TiO <sub>2</sub> y C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> .	61
<b>Figura 27.</b> a) Tasa promedio de producción de hidrógeno fotocatalítico y b) producción de hidrógeno fotocatalítico por hora, para muestras de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , C-N-TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> y C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> .	64
<b>Figura 28.</b> Diagramas de Mott-Schottky de a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y b) C-N-TiO <sub>2</sub> .	66
<b>Figura 29.</b> Alineación de bandas entre C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y C-N-TiO <sub>2</sub> a) Antes del contacto b) Después del contacto en el escenario ideal c) Después del contacto en el escenario experimental.	69
<b>Figura 30.</b> Síntesis de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /metal y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /metal/C-N-TiO <sub>2</sub> .	70
<b>Figura 31.</b> Difractograma de rayos X del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /Metal y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Metal/C-N-TiO <sub>2</sub> .	70
<b>Figura 32.</b> Espectro de absorción UV-Vis del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /Metal y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Metal/C-N-TiO <sub>2</sub> .	71
<b>Figura 33.</b> Determinación de la banda prohibida del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /Metal y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Metal/C-N-TiO <sub>2</sub> .	73
<b>Figura 34.</b> Isotermas de adsorción y desorción del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /Metal y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Metal/C-N-TiO <sub>2</sub> .	75
<b>Figura 35.</b> Espectro FTIR del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /Metal y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Metal/C-N-TiO <sub>2</sub> .	77

<b>Figura 36.</b> Variación de la fotocorriente en función del tiempo en cronoamperometría del, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /Metal y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Metal/C-N-TiO <sub>2</sub> .....	78
<b>Figura 37.</b> Diagrama de Nyquist para la impedancia del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /Metal y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Metal/C-N-TiO <sub>2</sub> .....	80
<b>Figura 38.</b> Espectros XPS de alta resolución Del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /metal/C-N-TiO <sub>2</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /metal.....	81
<b>Figura 39.</b> a) Tasa promedio de producción de hidrógeno fotocatalítico y b) producción de hidrógeno fotocatalítico por hora, para muestras del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /Metal y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Metal/C-N-TiO <sub>2</sub> .....	83
<b>Figura 40.</b> Mecanismos de transferencia de carga propuestos a) S-Scheme+Metal y b) All Solid Z-Scheme. ....	85

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Resumen

La presente investigación se centra en el desarrollo de materiales fotocatalíticos avanzados para la producción de hidrógeno a partir de agua. Se aborda la síntesis, caracterización y evaluación de heterouniones basadas en dióxido de titanio dopado con carbono y nitrógeno (C-N-TiO<sub>2</sub>) y nitruro de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), modificados con diferentes cocatalizadores metálicos (Ni, Ru, Pt y Au). La motivación principal radica en la necesidad de generar fuentes limpias de energía frente a la creciente demanda energética mundial y a los efectos del cambio climático.

El enfoque metodológico incluyó la modificación del TiO<sub>2</sub> mediante dopaje con melamina, lo que permitió disminuir su banda prohibida y extender su actividad hacia la región visible del espectro solar. Posteriormente, se estudió la incorporación de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y la formación de heterouniones, cuyo acoplamiento electrónico favoreció la separación de cargas y mejoró la eficiencia en la reacción fotocatalítica. La adición de cocatalizadores metálicos mostró desempeños diferenciados, siendo el platino el que alcanzó la mayor producción de hidrógeno (1657  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ ), seguido del oro con resultados igualmente destacados. La disposición de los metales dentro del sistema reveló la importancia de la localización de los sitios activos en los mecanismos de transferencia de carga, como los esquemas S-Scheme, S-Scheme+Metal y All Solid Z-Scheme.

Las técnicas de caracterización empleadas incluyeron difracción de rayos X, espectroscopía UV-Vis, FTIR, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, fisisorción de nitrógeno, análisis electroquímicos y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, todas ellas orientadas a correlacionar las propiedades estructurales, texturales y electrónicas de los materiales con su desempeño fotocatalítico. Los resultados confirmaron que la sinergia entre los semiconductores y los cocatalizadores es fundamental para optimizar la eficiencia de producción de hidrógeno.

## Abstract

This research focuses on the development of advanced photocatalytic materials for hydrogen production from water. The study addresses the synthesis, characterization, and evaluation of heterojunctions based on carbon and nitrogen-doped titanium dioxide (C-N-TiO<sub>2</sub>) and graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), modified with different metallic co-catalysts (Ni, Ru, Pt, and Au). The main motivation lies in the urgent need for clean energy sources to meet global demand while mitigating the effects of climate change.

The methodological approach included the modification of TiO<sub>2</sub> through melamine doping, which decreased its bandgap and extended its activity toward the visible light region of the solar spectrum. The incorporation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and the formation of heterojunctions enabled more efficient charge separation, enhancing photocatalytic performance. The addition of metallic co-catalysts showed differentiated outcomes, with platinum achieving the highest hydrogen production (1657 μmol/g•h), followed by gold with similarly promising results. The positioning of metals within the system highlighted the relevance of active site distribution in charge transfer mechanisms, such as the S-Scheme, S-Scheme+Metal, and All Solid Z-Scheme.

Characterization techniques included X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy, FTIR, scanning and transmission electron microscopy, nitrogen physisorption, electrochemical analyses, and X-ray photoelectron spectroscopy. These methods enabled the correlation of structural, textural, and electronic properties with photocatalytic performance. The findings confirm that the synergy between semiconductors and co-catalysts is essential for optimizing hydrogen generation efficiency

**Palabras Clave**

Producción de hidrógeno, C-N-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, heterounión, cocatalizadores

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Introducción

La creciente demanda energética y la necesidad de mitigar los efectos del cambio climático han impulsado la búsqueda de fuentes de energía limpias y renovables. En este contexto, el hidrógeno se presenta como un vector energético prometedor, debido a su alta densidad energética y a que su combustión genera únicamente agua como subproducto (Neves et al., 2018; Veit et al., 2019). Sin embargo, la producción eficiente y sostenible de hidrógeno sigue siendo un desafío que requiere la innovación en materiales y procesos.

La fotocatalisis ha emergido como una de las estrategias más atractivas para la generación de hidrógeno a partir del agua, aprovechando la energía solar para impulsar reacciones químicas (Chiu et al., 2019; Hisatomi & Domen, 2019; Kim et al., 2019; R. Li, 2017). En este sentido, la combinación de semiconductores con propiedades complementarias a través de la formación de heterouniones en presencia de un agente de sacrificio, ha demostrado mejorar significativamente la separación y transferencia de cargas foto inducidas, lo que se traduce en una mayor eficiencia en la producción de hidrógeno (Kumaravel et al., 2019a; Marchal et al., 2018; Velázquez et al., 2017; Waterhouse et al., 2015).

Esta tesis se centra en el estudio y desarrollo de un material heterounido compuesto por nitruro de carbono grafítico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) y dióxido de titanio dopado con carbono y nitrógeno ( $\text{C-N-TiO}_2$ ). El  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  es reconocido por su estabilidad química, su estructura en capas y su capacidad para absorber luz en la región visible, mientras que el  $\text{C-N-TiO}_2$ , modificado mediante dopaje con elementos no metálicos, presenta una banda prohibida ajustada que mejora su respuesta fotónica. La sinergia entre estos dos materiales permite aprovechar sus respectivas fortalezas: la absorción de luz y la rápida separación de electrones y huecos, lo que es crucial para optimizar el proceso fotoquímico de generación de hidrógeno.

Adicionalmente, para potenciar aún más la actividad fotocatalítica, se han incorporado diversos metales como cocatalizadores, a saber, oro (Au), platino (Pt), níquel (Ni) y rutenio (Ru). Estos metales actúan como centros activos para la reacción de reducción del agua, facilitando la transferencia de electrones y reduciendo la recombinación de cargas. Los resultados experimentales han mostrado que las heterouniones  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$  dopadas con Pt y Au ofrecen un desempeño superior en la producción de hidrógeno,

lo que subraya la importancia del diseño y la optimización de la interfaz material-cocatalizador en sistemas fotocatalíticos.

El objetivo principal de esta tesis es investigar en profundidad la síntesis, caracterización y desempeño fotocatalítico de estos materiales heterounidos, entendiendo el rol específico de cada componente y su interacción en el proceso de generación de hidrógeno. Se abordarán aspectos fundamentales como la optimización de las condiciones de dopaje, la influencia de la carga metálica en la eficiencia catalítica y la estabilidad de los materiales bajo condiciones operativas. Asimismo, se busca establecer correlaciones entre la estructura y la actividad catalítica, con miras a desarrollar nuevos materiales de alto rendimiento para aplicaciones energéticas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Capítulo 1. Marco teórico

### 1.1. Producción de hidrógeno por fotocátalisis

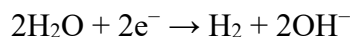
En la actualidad, el hidrógeno verde se ha posicionado como un vector energético estratégico para la descarbonización de los sectores productivos y el cumplimiento de los objetivos climáticos internacionales. A diferencia del hidrógeno gris, obtenido principalmente a partir de la reforma de gas natural, o del hidrógeno azul, asociado a la captura parcial de CO<sub>2</sub>, el hidrógeno verde se genera mediante procesos que emplean fuentes de energía renovables, principalmente solar y eólica, evitando la emisión de gases de efecto invernadero durante su producción. Su versatilidad como portador de energía, junto con su alta densidad energética y potencial para ser utilizado en transporte, generación eléctrica y procesos industriales, lo convierten en un pilar fundamental para la transición hacia una economía baja en carbono (Kourougianni et al., 2024).

El uso de agua como insumo principal y la radiación solar como fuente de energía para activar el proceso fotocatalítico permiten enmarcar esta investigación dentro de los lineamientos internacionales para la generación de energía limpia y sostenible. A diferencia de otros métodos convencionales de obtención de hidrógeno, que dependen de combustibles fósiles y generan emisiones de CO<sub>2</sub>, la fotocátalisis basada en materiales semiconductores dopados y heterounidos constituye una ruta ambientalmente amigable que aprovecha recursos abundantes y renovables, contribuyendo así al avance tecnológico necesario para consolidar la transición energética hacia un modelo sustentado en hidrógeno verde.

La producción de hidrógeno a partir de la fotocátalisis es un proceso que aprovecha la energía luminosa, generalmente la luz solar, para inducir la reacción de división del agua y obtener hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) (Acar et al., 2014; Colón, 2016; Escobedo & de Lasa, 2021; Ismail & Bahnemann, 2014; Leung et al., 2010; Preethi & Kanmani, 2013). El material semiconductor es esencial porque absorbe la luz y genera pares electrón-hueco cuando es iluminado. Los electrones liberados durante este proceso son clave para iniciar la reacción de reducción del agua, mientras que los huecos contribuyen a la reacción de oxidación. Durante este proceso se añade un agente de sacrificio, que suele ser un compuesto orgánico, para actuar como donante de electrones. Este agente de sacrificio ayuda a facilitar la reacción redox y contribuye al suministro de electrones para la

producción de hidrógeno (Alvarado-Ávila et al., 2023; W. T. Chen et al., 2020; Galińska & Walendziewski, 2005; Ganapathy et al., 2023; Haider & Kang, 2014; Kumaravel et al., 2019b; Reza et al., 2023; T. Zhang & Lu, 2022).

Los electrones generados en el fotocatalizador participan en la reacción de reducción del agua, que se expresa como:



Los electrones liberados en esta reacción se combinan con protones para formar moléculas de hidrógeno gaseoso.

Los huecos resultantes en el fotocatalizador contribuyen a la reacción de oxidación del agente de sacrificio, que se puede expresar como:

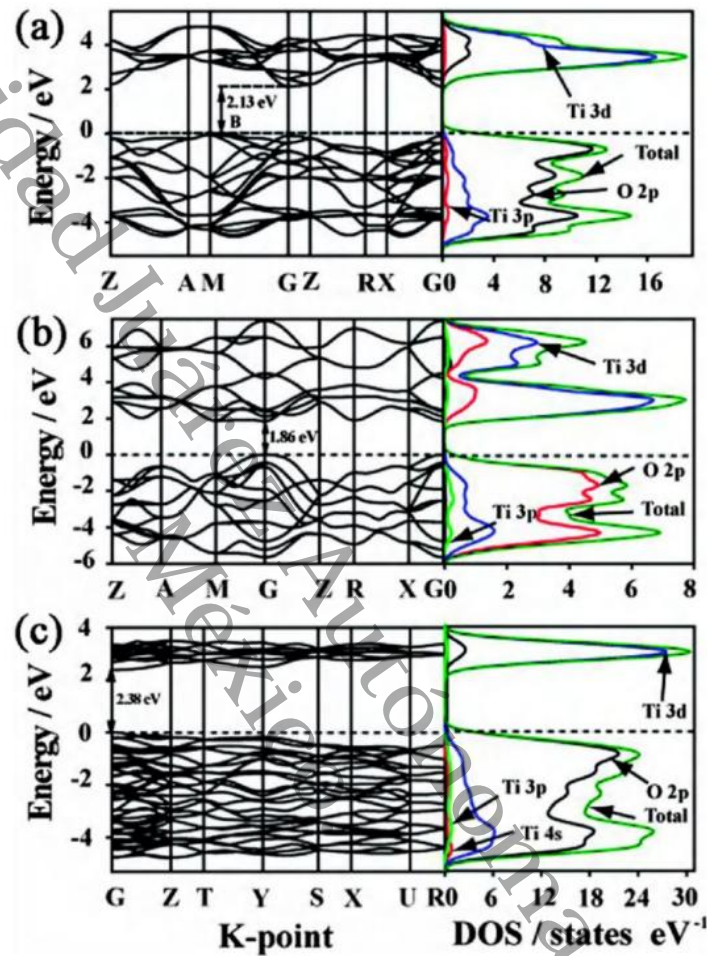


Donde A representa el agente de sacrificio. Los huecos ( $\text{h}^+$ ) son esenciales para equilibrar la carga y mantener activo el proceso.

## 1.2. Óxido de titanio modificado (C-N-TiO<sub>2</sub>)

Existen ocho tipos de estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub>; anatasa, rutilo, brookita, TiO<sub>2</sub>-H, TiO<sub>2</sub>-II, TiO<sub>2</sub>-III, TiO<sub>2</sub>-R, y TiO<sub>2</sub>-B (De Angelis et al., 2014; Du et al., 2022; Pantaroto et al., 2018; Tichapondwa et al., 2020). Sin embargo, solo las primeras tres fases cristalinas han sido investigadas ampliamente, principalmente por sus aplicaciones, ya que estas fases cristalinas se pueden formar de manera natural a presión atmosférica. La fase anatasa muestra una mejor actividad para la reducción de agua (Binetti et al., 2015; Nebel et al., 2019; J. Wang et al., 2017; X. H. Yang et al., 2011), mientras que el rutilo presenta una mejor actividad en la oxidación del agua (Amano et al., 2016; Migani & Blancafort, 2017; Miyoshi et al., 2018; Nakabayashi & Nosaka, 2013, 2015; Rao et al., 2021). Al mismo tiempo, comparado con la anatasa y el rutilo, la brookita presenta un mejor rendimiento en varias reacciones fotocatalíticas (Bellardita et al., 2017; Di Paola et al., 2013; Liu et al., 2012; Xie et al., 2009; Zerjav et al., 2022; J. Zhang et al., 2014). Las simulaciones de la teoría del funcional de la densidad mostradas en la **Figura 1** revelan que la banda prohibida calculada para el TiO<sub>2</sub> de anatasa, rutilo y brookita oscila entre 1,86 y 2,38 eV, valores inferiores a los experimentales. Estas subestimaciones se pueden atribuir a que la función de aproximación de gradiente generalizada suele subestimar la banda

prohibida de los semiconductores (J. Zhang et al., 2016). Sin embargo, estos resultados nos permiten considerar la banda prohibida calculada para la  $\text{TiO}_2$  anatasa indirecta, mientras que el rutilo y brookita puede considerarse un material de banda prohibida directo (Du et al., 2022).



**Figura 1.** Densidad de estados para las fases de  $\text{TiO}_2$ : a) anatasa, b) rutilo y c) brookita. Adaptado de (Du et al., 2022).

El dióxido de titanio en su fase anatasa, cuando se modifica, puede mejorar su eficiencia en la generación de hidrógeno mediante la fotocatalisis al agregar estados de energía y disminuir su banda prohibida. Algunas de las modificaciones comunes incluyen dopaje con otros elementos, como nitrógeno, carbono o metales de transición, y la incorporación de cocatalizadores (Heffner et al., 2021). La modificación del dióxido en la fase anatasa de titanio puede mejorar su capacidad para absorber la luz visible, ya que el  $\text{TiO}_2$  puro suele ser más efectivo en la región de la luz ultravioleta al tener una banda

prohibida aproximada de 3.2 eV (Muthukrishnan et al., 2023). Al disminuir la banda prohibida se amplía el rango de luz utilizable y aumenta la eficiencia fotocatalítica.

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

El nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) es un material prometedor en el ámbito de la fotocatálisis para la producción de hidrógeno (Mishra et al., 2019; L. Wang et al., 2020; Ye et al., 2015; X. Zhang & Jiang, 2022). Este material presenta propiedades semiconductoras y puede utilizarse como fotocatalizador para desencadenar la división del agua, generando así hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>). El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> posee una estructura de banda electrónica que le permite absorber luz en el rango visible, lo que aumenta su eficiencia como fotocatalizador cuando se expone a la luz solar, otras de las ventajas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es que puede sintetizarse de manera relativamente sencilla a partir de precursores orgánicos a través de métodos de síntesis de bajo costo, lo que lo convierte en una opción atractiva para aplicaciones prácticas, tiende a ser químicamente estable, lo que contribuye a su durabilidad y rendimiento sostenido durante las reacciones fotocatalíticas, además, la superficie del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contiene grupos funcionales nitrogenados, los cuales pueden actuar como sitios activos para la adsorción de especies reactivas, facilitando así las reacciones fotocatalíticas (Prasad et al., 2020; Rhimi et al., 2020).

### 1.4. Tipos de heterouniones

Una heterounión es la interfase formada por la unión entre dos semiconductores con estructuras de banda distintas; su alineación relativa define tres casos ideales: tipo I (bandas superpuestas), tipo II (escalonada) y tipo III (desalineada) (**Figura 2**).

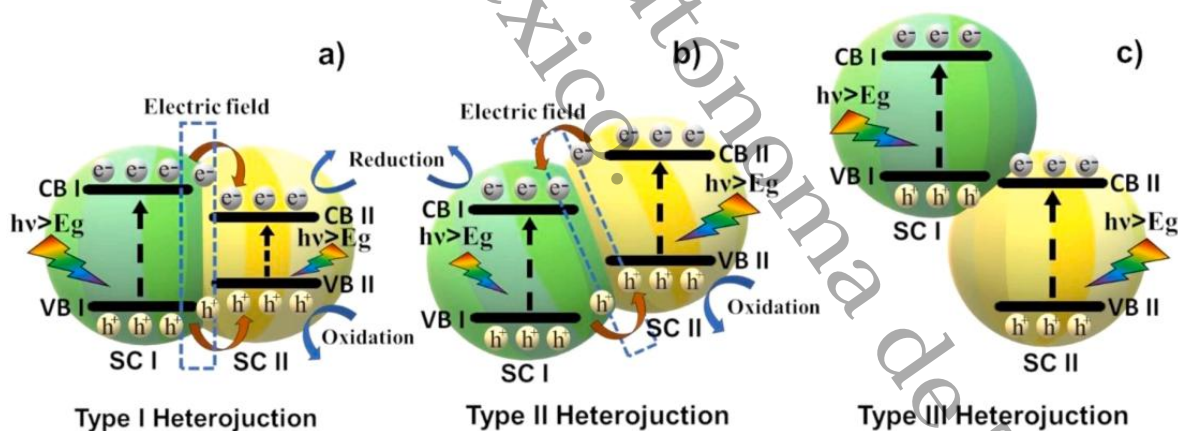
Las heterouniones de tipo I (**Figura 2a**) se caracterizan porque los bordes de banda de un semiconductor se encuentran contenidos dentro del semiconductor al que está heterounido. En este esquema, las cargas fotogeneradas tienden a transferirse desde el semiconductor I (SC I) hacia el semiconductor II (SC II). No obstante, presentan una desventaja importante: la acumulación de cargas en el semiconductor con potenciales redox más bajos, lo que limita la eficiencia de los procesos de oxidación y reducción.

En el caso de las heterouniones de tipo II (**Figura 2b**), los bordes de la banda de valencia (BV) y de la banda de conducción (BC) de ambos semiconductores se disponen de

manera escalonada. Esta configuración facilita la migración de los huecos fotogenerados hacia el semiconductor con un nivel de BV menos positivo (de BV I a BV II), mientras que los electrones se transfieren al semiconductor con un nivel de BC menos negativo (de BC II a BC I). Gracias a esta separación espacial de cargas, se reduce la recombinación electrón-hueco y se incrementa la eficiencia fotocatalítica. Sin embargo, dado que los portadores se acumulan en semiconductores con menor capacidad oxidante y reductora, la potencia redox global del sistema puede verse disminuida (Bilal et al., 2025; Qi et al., 2024).

Por su parte, las heterouniones de tipo III (**Figura 2c**) presentan una banda prohibida tan amplia entre los dos materiales que la transferencia de carga resulta prácticamente imposible. Esta limitación impide el aprovechamiento de las cargas fotoinducidas, lo que hace que este tipo de heterouniones sea poco adecuado para aplicaciones fotocatalíticas (Z. Wang et al., 2021).

En fotocatalisis, el interés se concentra en arquitecturas que favorezcan la separación y el uso de portadores con alto poder redox, lo que ha impulsado el diseño de heterouniones tipo II y, más recientemente, S-Scheme (o Z-Scheme directo).



**Figura 2.** Heterouniones de a) tipo I, b) tipo II y c) tipo III reproducido con permiso de (Salazar-Marín et al., 2024a).

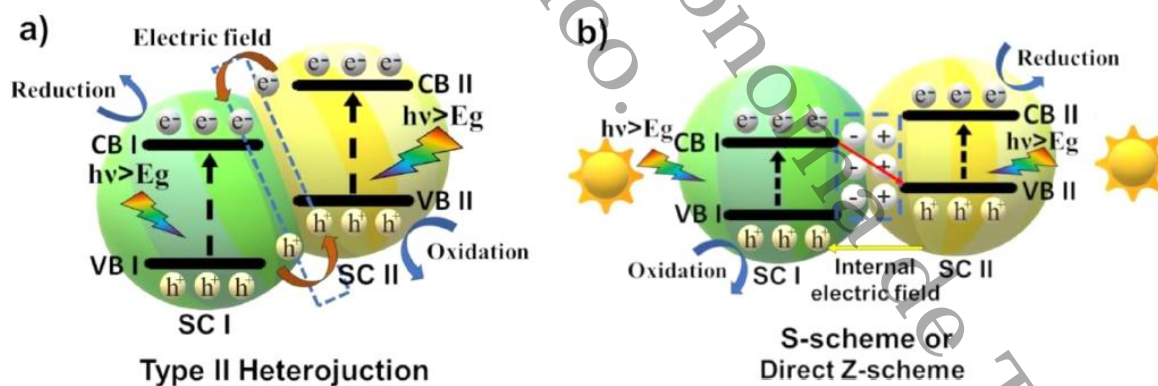
#### 1.4.1 Heterounión de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$

En sistemas basados en  $\text{TiO}_2$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , múltiples trabajos han demostrado rendimientos elevados en reacciones de oxidación y en producción de  $\text{H}_2$ , pero también han puesto de manifiesto que atribuir el mecanismo únicamente por bandas prohibidas y bordes de banda estimados puede llevar a asignaciones erróneas. Por ello, la literatura reciente

insiste en criterios de prueba y caracterizaciones más robustos (XPS/UPS, KPFM, TRPL, EPR, pruebas de trampas de radicales, entre otros) (Salazar-Marín et al., 2024b).

La formación de heterouniones, especialmente entre materiales como el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y el nitruro de carbono ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ), se pueden clasificar como heterouniones de tipo II o S-Scheme, dependiendo de su mecanismo de transferencia de carga (**Figura 3**).

En una heterounión tipo II, los electrones migran hacia el semiconductor con BC más bajo y los huecos hacia el de BV más alta; esto separa bien las cargas, pero puede debilitar la capacidad redox neta si los portadores terminan en bandas menos energéticas. En contraste, en un S-Scheme (equivalente funcional del Z-Scheme directo), los electrones de baja energía y los huecos de baja energía se recombinan a través de la interfaz interna, conservándose electrones de alta energía y huecos de alta energía. Esta vía mantiene el alto potencial redox y puede explicar actividades superiores aun cuando la “señal” de separación de carga (p.ej., corrientes transitorias) no sea máxima. Estudios recientes en  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  muestran precisamente que materiales inicialmente interpretados como tipo-II se reinterpretan como S-Scheme cuando se combina el alineamiento de bandas medido, desplazamientos de niveles de Fermi (XPS/UPS/KPFM) y evidencia de radicales consistente con un esquema S-Scheme. (Di Liberto et al., 2021; F. Li et al., 2024)



**Figura 3.** Diferentes tipos de heterouniones, dependiendo sus mecanismos de transferencia de carga: heterounión tipo II a) y heterounión en S-Scheme o Direct Z-Scheme b). Adaptado de (Salazar-Marín et al., 2024a).

Las heterouniones tipo S-Scheme confieren varias ventajas significativas para la producción de hidrógeno a partir de agua mediante procesos de fotocatalisis, algunas de las ventajas son las siguientes (Alcudia-Ramos et al., 2020; Bi et al., 2020; Yan et al., 2020):

- 1) Las heterouniones permiten una mayor eficiencia en la absorción de luz al combinar materiales con propiedades fotocatalíticas complementarias. La generación de pares electrón-hueco se optimiza, mejorando así la eficiencia en la producción de hidrógeno.
- 2) La combinación de materiales con bandas de absorción en diferentes regiones del espectro solar, como  $\text{TiO}_2$  (absorción en UV) y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (absorción en visible), amplía el rango de luz utilizable. Esto aumenta la eficiencia global, ya que se aprovecha una gama más amplia de la energía solar.
- 3) Las heterouniones facilitan la separación más efectiva de los pares electrón-hueco generados durante la absorción de luz, debido a la alineación específica de las bandas de energía entre los semiconductores acoplados. Esta disposición favorece la migración direccional de los electrones hacia la banda de conducción del semiconductor con un nivel energético más adecuado, mientras que los huecos se transfieren hacia la banda de valencia del otro material. Como resultado, los portadores de carga quedan físicamente separados en diferentes regiones de la heterounión, lo que disminuye la probabilidad de recombinación electrón-hueco.
- 4) Las heterouniones pueden mejorar la interacción entre la interfaz de los materiales, facilitando así las reacciones superficiales clave, como la reducción del agua y la oxidación del agente de sacrificio. Esto contribuye al proceso global de producción de hidrógeno.
- 5) La combinación de materiales en heterouniones permite aprovechar las propiedades complementarias de cada componente. Por ejemplo, se puede combinar la conductividad del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  con la estabilidad química del  $\text{TiO}_2$ , optimizando así el rendimiento general del sistema.
- 6) La formación de heterouniones puede sensibilizar el fotocatalizador, mejorando su capacidad para generar pares electrón-hueco bajo la luz visible. Esto es particularmente beneficioso en aplicaciones donde la luz solar contiene una proporción significativa de luz visible.

### 1.5. Uso de cocatalizadores en materiales semiconductores

En el campo de la fotocatalisis heterogénea, el uso de cocatalizadores ha demostrado ser un factor determinante para incrementar tanto la eficiencia como la estabilidad de los materiales semiconductores empleados en procesos de conversión de energía solar. Un semiconductor aislado, aunque posea una adecuada estructura de bandas y buena capacidad de absorción de luz, suele presentar limitaciones severas relacionadas con la rápida recombinación de pares electrón-hueco, la baja cinética en las reacciones superficiales y la limitada estabilidad durante el proceso de irradiación. Para superar estas restricciones, la incorporación de cocatalizadores metálicos, particularmente Pt, Au, Ru y Ni, se ha consolidado como una de las estrategias más efectivas en el diseño de sistemas fotocatalíticos avanzados.

El papel de los cocatalizadores es múltiple y abarca desde la facilitación del transporte de carga hasta la modificación de la química superficial del semiconductor. En primer lugar, los cocatalizadores metálicos pueden actuar como trampas eficientes de electrones, captando los portadores generados en la banda de conducción y transfiriéndolos hacia los sitios activos donde se produce la reducción de protones para la evolución de H<sub>2</sub>. Esta función resulta fundamental para disminuir la tasa de recombinación electrón-hueco, uno de los principales procesos que limitan la eficiencia cuántica de la fotocatalisis. De este modo, el uso de cocatalizadores como Pt o Ni mejora directamente la cinética de reducción y permite alcanzar mayores tasas de producción de hidrógeno (Ding et al., 2024).

En segundo lugar, los cocatalizadores también influyen en la **selectividad de las reacciones fotoquímicas**. Metales nobles como Au y Ru pueden alterar la densidad electrónica superficial y modificar la energía de adsorción de especies reactivas, lo que favorece la selectividad hacia la producción de hidrógeno frente a otras reacciones competitivas, como la reducción de oxígeno disuelto (Zaera, 2025). Este control sobre la selectividad es clave en aplicaciones donde se busca optimizar la producción de un único producto de interés.

La **estabilidad estructural y química** de los sistemas fotocatalíticos es otro aspecto que justifica la incorporación de cocatalizadores. El uso de metales como Pt y Ni no solo mejora la cinética de reacción, sino que también protege al semiconductor de la fotocorrosión, actuando como barrera o capa pasivadora frente a la degradación. En

materiales como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , donde la estabilidad a largo plazo es un requisito crítico para aplicaciones prácticas, los cocatalizadores ofrecen una ventaja significativa (Z. Wang et al., 2020).

Asimismo, ciertos cocatalizadores metálicos pueden contribuir a la **ampliación del espectro de absorción**, funcionando como sensibilizadores que inducen efectos de plasmones superficiales localizados (LSPR, por sus siglas en inglés). Este fenómeno es especialmente evidente en metales nobles como Au y Ag, que, bajo irradiación visible, generan campos eléctricos localizados capaces de excitar electrones y transferirlos al semiconductor. Esta propiedad amplía el rango de longitudes de onda aprovechables y permite una utilización más eficiente de la radiación solar (Amirjani et al., 2023; Ly et al., 2023).

Finalmente, los cocatalizadores son capaces de **activar sitios catalíticos específicos** en la superficie del semiconductor. La deposición de partículas metálicas nanométricas crea centros catalíticos con energías de adsorción adecuadas para los protones, acelerando la reducción a hidrógeno. En algunos casos, la combinación de diferentes metales en cocatalizadores bimetálicos genera un efecto sinérgico, donde un metal actúa como centro de captura de electrones favoreciendo la reducción y el otro optimiza la transferencia de los huecos fotogenerados hacia la oxidación del agente de sacrificio (Y. Chen et al., 2025; Zhao et al., 2025).

La adecuada selección y control de parámetros como la naturaleza del metal, su tamaño de partícula, la carga y el método de deposición determinan el rendimiento final del sistema. Por estas razones, la integración de cocatalizadores metálicos resulta indispensable en la búsqueda de semiconductores fotocatalíticos con alta eficiencia, buena selectividad y estabilidad en la producción de hidrógeno a partir de agua bajo condiciones de irradiación solar.

## Capítulo 2. Justificación

La formación de heterouniones en la producción de hidrógeno a partir de agua mediante fotocatalisis se fundamenta en la optimización de diversos aspectos clave del proceso. La combinación de materiales en heterouniones asegura una absorción de luz más eficiente, ya que la unión de semiconductores con distintos coeficientes de absorción permite abarcar un espectro más amplio de longitudes de onda. Por ejemplo, el  $\text{TiO}_2$

presenta una absorción predominante en la región UV, mientras que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> extiende su absorción hacia la región visible. Al integrar ambos materiales, se obtiene un sistema fotocatalítico capaz de aprovechar tanto la radiación UV como la visible, maximizando la utilización de la luz solar disponible. Esta estrategia incrementa la generación de pares electrón-hueco y mejora la eficiencia global del proceso fotocatalítico.

El empleo de cocatalizadores en sistemas de heterouniones intensifica la actividad catalítica de los semiconductores, ya que estos actúan como centros activos para la transferencia de carga, favoreciendo la migración de electrones y huecos hacia sitios específicos y reduciendo las barreras energéticas para las reacciones redox. En los sistemas propuestos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Metal y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Metal/C-N-TiO<sub>2</sub>, la incorporación de heterouniones y cocatalizadores determina mecanismos de transferencia de carga diferenciados. En el sistema “S-Scheme+Metal” (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Metal), la interacción entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y C-N-TiO<sub>2</sub> configura un acoplamiento tipo S-Scheme, donde el nivel de conducción (BC) de un semiconductor se alinea con el nivel de valencia (BV) del otro. Esta disposición promueve una separación espacial más efectiva de electrones y huecos, al mantener únicamente las cargas con mayor potencial redox en cada semiconductor, lo que incrementa la eficiencia en la conversión energética. En este esquema, el cocatalizador no absorbe directamente la radiación, pero actúa como un sumidero de electrones o huecos, evitando su recombinación y aumentando la disponibilidad de portadores para las reacciones superficiales de reducción y oxidación.

Por otro lado, en el sistema “All solid Z-Scheme” (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Metal/C-N-TiO<sub>2</sub>), los dos semiconductores están acoplados mediante un mediador sólido metálico. En este mecanismo, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> absorbe fotones y genera electrones en su BC y huecos en su BV. Los electrones migran hacia el mediador metálico y, posteriormente, al BC del TiO<sub>2</sub>, mientras que los huecos son transferidos de manera análoga hacia la BV del segundo semiconductor. Esta arquitectura permite preservar los fuertes potenciales redox de ambos semiconductores, garantizando una mayor eficacia en los procesos de oxidación y reducción involucrados en la producción de hidrógeno.

### Pregunta de investigación

¿Qué mecanismo de transferencia de carga es mejor? ¿All solid Z-Scheme o S-Scheme+Cocatalizador?

### Capítulo 3. Hipótesis

En la formación de heterouniones entre C-N-TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, debido a que ambos materiales presentan diferentes niveles de potencial de banda, la combinación de estos permite modular la alineación de bandas en la interfase, generando un campo eléctrico interno que favorece la separación de electrones y huecos fotogenerados. Este campo dirige a los electrones hacia la banda de conducción y a los huecos hacia la banda de valencia correspondiente, lo que disminuye la probabilidad de recombinación prematura y mejora la eficiencia en la transferencia de carga hacia las reacciones superficiales de fotocatalisis.

El C-N-TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> poseen diferentes rangos de absorción de radiación: el TiO<sub>2</sub> modificado con N y C mantiene una elevada eficiencia en la absorción de la región UV, mientras que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> extiende su absorción hacia la región visible. Al integrarse en una heterounión, la respuesta óptica del sistema se amplía porque ambos materiales absorben en regiones complementarias del espectro solar, lo que incrementa la fracción de radiación aprovechada. En lugar de disminuir la absorción, la heterounión genera un efecto sinérgico que combina las propiedades ópticas de ambos semiconductores, permitiendo capturar fotones en un rango más amplio y aumentando la densidad de portadores de carga útiles.

Adicionalmente, la formación de la heterounión favorece la transferencia de energía interfacial entre TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, lo que optimiza la utilización de los fotones absorbidos en cada material y refuerza la separación de cargas. Estas características trabajan en conjunto para incrementar la eficiencia en la producción de hidrógeno durante el proceso fotocatalítico, en comparación con el desempeño de cada material individual, consolidando a las heterouniones como una estrategia eficaz para la conversión de energía solar en hidrógeno.

Por otra parte, la incorporación de metales al sistema fotocatalítico g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub> modifica los mecanismos de transferencia de carga, ya que los metales actúan como sumideros o mediadores de electrones y huecos dependiendo de la naturaleza del metal y del método de síntesis utilizado. Este efecto contribuye a intensificar la actividad catalítica y a definir rutas de reacción más eficientes para la producción de hidrógeno.

## Capítulo 4. Objetivos

El desarrollo de este trabajo de investigación se fundamenta en la necesidad de optimizar materiales fotocatalíticos mediante estrategias de modificación estructural y electrónica que favorezcan su desempeño en procesos de conversión de energía. En este contexto, los objetivos planteados permiten establecer una ruta clara para abordar la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales diseñados, orientando el estudio hacia la comprensión de las relaciones entre estructura, propiedades y actividad.

### 4.1. Objetivo general

Determinar el mecanismo de transferencia de carga en los sistemas  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{metal/C-N-TiO}_2$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{metal}$  y evaluar su desempeño en la producción de hidrógeno a partir de agua, utilizando metanol como agente de sacrificio.

### 4.2. Objetivos específicos

- 1) **Sintetizar** el material  $\text{C-N-TiO}_2$  mediante el método sol-gel modificado, y  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  mediante la policondensación térmica de melamina, para posteriormente preparar materiales compuestos del tipo  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ .
- 2) **Depositar** níquel (Ni), rutenio (Ru), oro (Au) y platino (Pt) al 1% en peso sobre  $\text{C-N-TiO}_2$  utilizando el método de fotodeposición.
- 3) **Caracterizar** los materiales soportados en  $\text{C-N-TiO}_2$  mediante DRX, MEB, TEM, FTIR, fisisorción de nitrógeno, espectroscopía UV-Vis y determinar su banda prohibida óptica por reflectancia difusa.
- 4) **Depositar** oro (Au) y platino (Pt) al 3% en peso sobre los compuestos  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ , utilizando también el método de fotodeposición.
- 5) **Caracterizar** los materiales bimetalicos y compuestos mediante DRX, XPS, MEB, TEM, FTIR, fisisorción de nitrógeno, espectroscopía UV-Vis y análisis del bandgap óptico.
- 6) **Evaluar la actividad fotocatalítica** de todos los materiales en la producción de hidrógeno a partir de agua con metanol como agente de sacrificio.
- 7) **Analizar el mecanismo de transferencia de carga** en los fotocatalizadores sintetizados para identificar el tipo de heterounión formada (tipo II, S-Scheme, S-

Scheme+Metal o all-solid Z-Scheme), y establecer las diferencias, ventajas y relaciones con el rendimiento fotocatalítico observado.

## Capítulo 5. Metodología

En la metodología de la tesis, se describirá en detalle el uso de diversas técnicas de caracterización para evaluar los materiales fotocatalíticos, así como los métodos de síntesis empleados en la preparación de fotocatalizadores para la producción de hidrógeno.

En cuanto a las técnicas de caracterización, se incluirá no solo una descripción de los métodos analíticos, sino también las condiciones específicas bajo las cuales se llevará a cabo cada análisis, asegurando que los resultados sean precisos.

### 5.1. Técnicas de caracterización:

Se describirán los diferentes métodos analíticos utilizados para estudiar las propiedades físicas, químicas y estructurales de los fotocatalizadores. Estos métodos permitirán evaluar aspectos clave, como la morfología, la superficie, la composición, la cristalización y la actividad fotocatalítica de los materiales. Además, se especificarán las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron los análisis, lo que incluye parámetros como la temperatura, las longitudes de onda, entre otros factores relevantes. Las técnicas que se utilizaron son las siguientes:

#### *Espectroscopía UV-Vis:*

La espectroscopía UV-Vis en fotocatalizadores se utiliza para analizar su capacidad de absorción de luz, especialmente en el rango ultravioleta y visible, lo que influye en su eficiencia para generar electrones y huecos en el proceso de producción de hidrógeno. Los espectros de las muestras analizadas se obtuvieron en un espectrofotómetro Thermo Evolution 220 con esfera integradora en el intervalo de 200 a 700 nm. La banda prohibida se determinó por reflectancia difusa, los espectros de reflectancia se analizaron mediante el formalismo de Kubelka-Munk para convertir la reflectancia en el coeficiente de absorción equivalente,  $\alpha$ , que es proporcional a la función de Kubelka-Munk  $F(R_\infty)$ , dada en la siguiente ecuación:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

donde,  $R_{\infty}$  de un polvo es la reflectancia absoluta medida a partir de una capa infinitamente gruesa de muestra ( $R_{\infty} = R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}}$ ),  $K$  es el coeficiente de absorción, y  $S$  es el coeficiente de dispersión para una longitud de onda dada. La banda prohibida puede obtenerse a partir de graficar  $[F(R_{\infty}) h\nu]^{1/2}$  vs  $h\nu$ , como la intercepción de la parte lineal extrapolada del trazado en  $[F(R_{\infty}) h\nu]^{1/2}=0$ , suponiendo que el coeficiente de absorción  $\alpha$  es proporcional a la función de Kubelka-Munk  $F(R_{\infty})$ .

### ***Microscopía electrónica de barrido (MEB)***

Utilizada para examinar la morfología y estructura superficial de los materiales fotocatalíticos. La caracterización morfológica de los catalizadores sintetizados se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Se empleó un microscopio JEOL JSM 5800-LV con filamento de tungsteno, realizando los análisis a un voltaje de aceleración de 30 kV en condiciones de alto vacío. Las imágenes fueron obtenidas con diferentes aumentos. Las muestras se fijaron sobre una cinta conductora de carbono de doble cara en un soporte adecuado para el análisis.

### ***Microscopía electrónica de transmisión (MET)***

La microscopía electrónica de transmisión (MET) se realizó en un microscopio de alta resolución marca JEOL JEM 2200FS+SC, se realizó análisis en campo claro y campo oscuro y análisis elemental por EDS, las muestras se suspendieron en etanol y se sonicaron durante 15 minutos, se tomó una alícuota y se colocó en un portamuestra de cobre.

### ***Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)***

La caracterización por FTIR en fotocatalizadores para la producción de hidrógeno se utiliza para identificar grupos funcionales y enlaces químicos presentes en el material, lo que ayuda a entender su actividad superficial y su composición. El análisis espectral se realizó con un iS10 utilizando un rango espectral de 4000-1000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 32 barridos.

### ***Difracción de rayos X (DRX)***

La caracterización por difracción de rayos X en fotocatalizadores se realiza para identificar las fases cristalinas y evaluar la estructura del material. Se utilizó un difractómetro de rayos X modelo Bruker D8 Advance con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) con un barrido continuo de ángulos  $2\theta$  en el rango de  $10^\circ$  a  $100^\circ$  con un paso de  $0,05^\circ$  y un tiempo de conteo de 1s por paso. Las estructuras de los materiales sintetizados se identificaron con la biblioteca JCPDS.

### ***Análisis por fisisorción utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller)***

Las características texturales de los materiales preparados fueron determinadas mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno, la cual permitió medir el área superficial, el tamaño y el volumen de los poros de los materiales. Este estudio se llevó a cabo utilizando un Sorptómetro Autosorb-1c, Gas Sorption System, y las muestras fueron desgasificadas a  $300^\circ\text{C}$  durante 2 horas antes del análisis.

### ***Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)***

El análisis EIS se utiliza en fotocatalizadores para la producción de hidrógeno para estudiar las propiedades eléctricas y de transporte de carga en la superficie del material. Mediante este análisis, se evalúan fenómenos como la resistividad, la capacitancia y la cinética de los procesos redox, lo que permite entender la eficiencia del fotocatalizador en la separación y transferencia de electrones y huecos durante las reacciones de fotocatalisis.

Para llevar a cabo todas las mediciones electroquímicas, se empleó un bipotenciostato/galvanostato modelo SP-300 de la marca Bio-Logic. Estas pruebas se realizaron en una configuración de celda de tres electrodos, en la cual los electrodos desempeñaron funciones específicas: los sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) actuaron como electrodos de trabajo, una varilla de grafito se utilizó como electrodo auxiliar o contador, y un electrodo de referencia Ag|AgCl garantizó la estabilidad del potencial durante los experimentos.

Antes de la deposición del fotocatalizador, los sustratos de vidrio con recubrimiento de FTO fueron sometidos a un meticuloso proceso de limpieza ultrasónica, con el fin de eliminar impurezas y residuos que pudieran afectar la adhesión del material. La limpieza se

realizó de manera secuencial en tres disolventes: acetona, isopropanol y agua desionizada, con un tiempo de exposición de 10 minutos en cada etapa, asegurando una superficie libre de contaminantes.

Para la preparación de los electrodos modificados, se generó una suspensión estable de los materiales activos mediante la dispersión de 15 mg del fotocatalizador en 1 mL de isopropanol, facilitando así su adecuada dispersión y evitando la formación de aglomerados. A partir de esta solución, se depositaron alícuotas de 30  $\mu\text{L}$  sobre los vidrios FTO previamente limpiados, utilizando un proceso de centrifugado a 1800 rpm. Durante la centrifugación, el disolvente se evaporó progresivamente, permitiendo una distribución uniforme del material sobre el sustrato. Posteriormente, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en un horno tipo mufla, donde se calentaron en atmósfera de aire a 300  $^{\circ}\text{C}$  durante un período de 2 horas. Este paso fue esencial para mejorar la adherencia del material, eliminar residuos orgánicos remanentes y optimizar las propiedades estructurales del fotocatalizador.

Como electrolito de trabajo, en todas las mediciones se utilizó una solución de 0.3 M de sulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), salvo en los casos en que se indicara una composición diferente. La irradiación de luz se llevó a cabo empleando un simulador LED modelo PICO de G2V Optics, que operó con un espectro AM 1.5G y una potencia de irradiación de 87.4  $\text{mW cm}^{-2}$ . Para minimizar efectos térmicos no deseados y evitar el sobrecalentamiento de la muestra, se utilizó un sistema de ventilación especializado, diseñado específicamente para experimentos de luz intermitente en CIDETEC.

### ***Cronoamperometría***

La cronoamperometría se empleó para evaluar la respuesta fotoelectroquímica y la estabilidad de los materiales sintetizados. Los fotocatalizadores g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , C-N- $\text{TiO}_2$  y sus heterouniones con metales fueron depositados sobre sustratos conductores de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO), los cuales actuaron como electrodo de trabajo. Para la preparación de los electrodos, los polvos fotocatalíticos se dispersaron en una mezcla etanol/agua con Nafion como aglutinante, obteniendo una suspensión homogénea que posteriormente se depositó sobre el FTO y se dejó secar a temperatura ambiente, generando películas delgadas adheridas al sustrato.

Las mediciones se realizaron en una celda fotoelectroquímica de tres electrodos, compuesta por el electrodo de trabajo modificado con el fotocatalizador, un electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M KCl) y un contraelectrodo de platino. Como electrolito se empleó una disolución acuosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, previamente desgasificada con N<sub>2</sub> durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto.

La cronoamperometría se realizó aplicando un potencial constante de +0.5 V vs. Ag/AgCl, con intervalos de iluminación tipo on-off bajo radiación simulada (AM 1.5G, 100 mW·cm<sup>-2</sup>) utilizando una lámpara solar simulada calibrada con un radiómetro. Los ciclos de iluminación y oscuridad se programaron en intervalos de 30 segundos durante un tiempo total de registro de 600 s.

#### ***Función de trabajo por kelvin force***

Para determinar la función de trabajo (WF) de los materiales analizados, se llevó a cabo la medición de la diferencia de potencial de contacto (CPD) entre la muestra y una sonda de oro. Este procedimiento se efectuó mediante un sistema de sonda Kelvin (KP Technology SKP 5050), el cual permite evaluar las propiedades electrónicas de las superficies mediante la detección de variaciones en el potencial eléctrico.

Como parte del proceso experimental, se prepararon películas delgadas de cada fotocatalizador. Para ello, los materiales en polvo fueron dispersados en una mezcla de agua desionizada y etanol en una proporción de 1:1.5 (% en volumen). Además, se agregó acetilacetona en cantidades controladas con el objetivo de mejorar la estabilidad de la suspensión y prevenir la formación de agregados que pudieran afectar la uniformidad del recubrimiento.

A continuación, se extrajo un volumen de 70 µL de la solución resultante y se aplicó sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Estos sustratos habían sido previamente sometidos a un proceso de limpieza exhaustivo y, posteriormente, tratados mediante centrifugado para garantizar una distribución homogénea del material. La centrifugación se realizó a 2000 rpm durante 30 segundos, asegurando que la capa delgada se adhiriera de manera uniforme a la superficie del sustrato.

Luego de la deposición del material, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico en aire utilizando una placa caliente. En este paso, los sustratos se calentaron a 120 °C durante 15 minutos, con el propósito de eliminar posibles residuos de solventes, favorecer la cristalización del material y mejorar su adhesión a la superficie del sustrato.

Finalmente, antes de proceder con la medición de la función de trabajo, se permitió que el sistema alcanzara un estado de equilibrio en condiciones ambientales controladas. Para ello, las muestras se estabilizaron durante 15 minutos en un entorno oscuro y con aire a temperatura ambiente, con el fin de minimizar posibles influencias externas que pudieran alterar la precisión de los resultados obtenidos.

### ***Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)***

El análisis XPS permite conocer la composición química de la superficie del material, identificar los estados de oxidación de los elementos presentes y analizar las interacciones entre los componentes. Esta técnica proporciona información crucial sobre la estructura electrónica del fotocatalizador, lo que ayuda a entender su comportamiento en las reacciones de fotocatalisis. El análisis se realizó utilizando un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha equipado con una fuente de radiación monocromática Al K $\alpha$  (1486 eV), utilizando un voltaje de 12 kV y una corriente de 6 mA. Los espectros de baja resolución (survey) se obtuvieron en el rango de 0–1300 eV con un paso de 1 eV y un tiempo de residencia de 50 ms, mientras que los espectros de alta resolución se registraron con un paso de 0.1 eV y un tiempo de residencia de 100 ms. Las regiones de alta resolución (C 1s, N 1s, O 1s, Ti 2p, Au 4f y Pt 4f) fueron seleccionadas con base en los elementos constituyentes del material y en los metales empleados como cocatalizadores, con el fin de identificar sus estados de oxidación y evaluar posibles interacciones electrónicas entre el semiconductor y las partículas metálicas.

### ***Evaluación fotocatalítica***

La evaluación fotocatalítica de los materiales sintetizados se realizó en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014. El equipo estuvo equipado con un detector TCD a 100 °C y utilizó nitrógeno (N<sub>2</sub>) como gas acarreador. Se empleó una columna CU7669-1 con un diámetro interno de 1.58 mm, operada a 50 °C.

Las inyecciones automáticas de gas se efectuaron cada hora, durante un periodo de 6 horas para cada material. El experimento se llevó a cabo en un fotoreactor de vidrio de 250 mL, al que se añadieron 200 mL de una solución mixta etanol-agua (50:50 % vol.). Posteriormente, se incorporaron 6 mg del fotocatalizador y la suspensión se sonicó durante 3 minutos.

Para evitar interferencias por oxígeno en los picos del cromatógrafo, el sistema fue purgado con nitrógeno. La temperatura del reactor se mantuvo en el intervalo de 24–30 °C mediante un baño maría. Finalmente, el reactor fue irradiado con radiación UV de longitud de onda máxima de 245 nm.

## **Capítulo 6. Síntesis, caracterizaciones y resultados de catalizadores puros (TiO<sub>2</sub>) y catalizadores modificados (C-N-TiO<sub>2</sub> Y C-N-TiO<sub>2</sub> + Metal)**

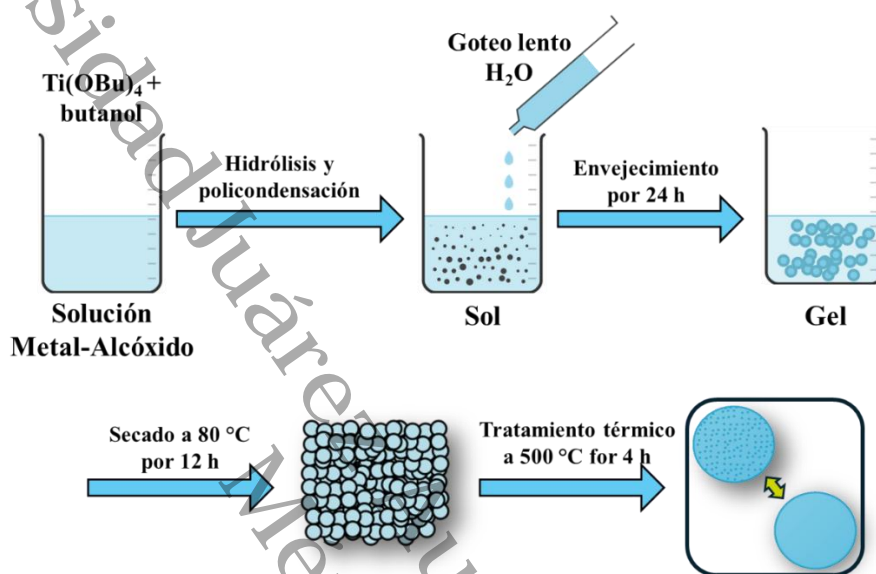
### **6.1. Síntesis de TiO<sub>2</sub>**

El TiO<sub>2</sub> fue sintetizado por el método sol-gel descrito por Paulina Szoldra y colaboradores, utilizando butóxido de titanio Ti(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> como precursor (Szoldra et al., 2021). Este método se eligió porque permite obtener materiales con alta homogeneidad química, control preciso de la estequiometría y del tamaño de partícula (Morante et al., 2025), además de facilitar la incorporación de dopantes durante la síntesis. A diferencia de otras técnicas, como el método hidrotérmal o el de precipitación, el sol-gel posibilita la obtención de materiales con elevada pureza y buena cristalinidad a temperaturas relativamente bajas (Pant et al., 2019). Asimismo, se trata de una técnica económica, escalable y adaptable a diferentes formatos (polvo, películas o fibras), lo que la convierte en una alternativa adecuada tanto para aplicaciones prácticas como para futuras optimizaciones del material (Preda et al., 2022). Estas características resultan fundamentales para mejorar el desempeño fotocatalítico del TiO<sub>2</sub>. La preparación del TiO<sub>2</sub> se realizó utilizando el procedimiento mostrado en la **Figura 4**, empleando las siguientes relaciones molares:

Butóxido de titanio/agua = 1/16

Butóxido de titanio/butanol = 1/8

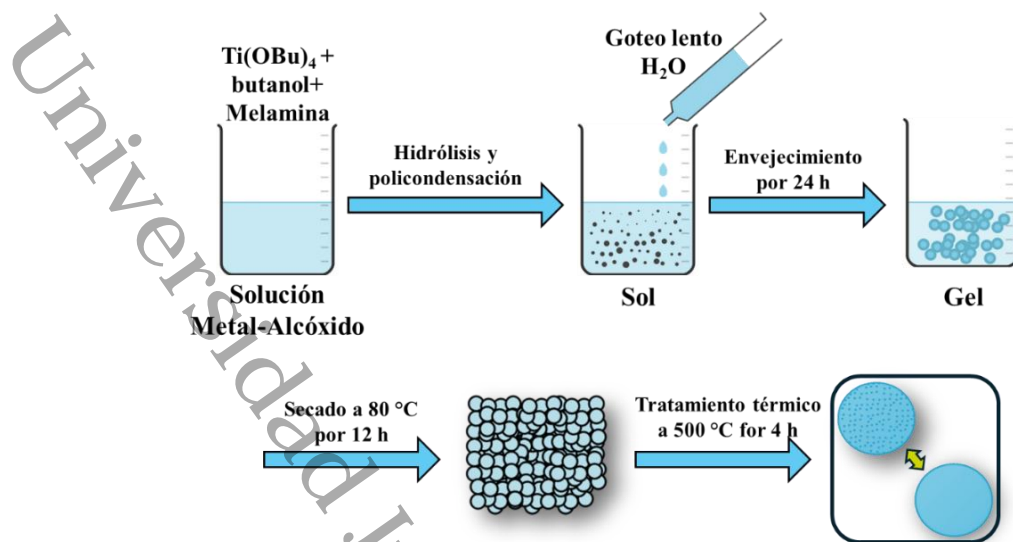
Se preparó una solución de butóxido de titanio/butanol en una relación molar 1/8, la cual se mantuvo en agitación hasta obtener una mezcla homogénea, posteriormente se añadió a goteo lento agua para llevar a cabo el proceso de hidrólisis y polimerización, el gel obtenido se secó en un horno a 90 °C por 24 h y finalmente el producto se calcinó a 500 °C por 4 h.



**Figura 4.** Síntesis de  $\text{TiO}_2$  por el método sol-gel.

## 6.2. Síntesis de C-N- $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  fue sintetizado por un método sol-gel modificado mostrado en la **Figura 5**, utilizando las mismas proporciones de butóxido de titanio y agua, la distinción en el proceso de síntesis radica en la inclusión de melamina en diversas cantidades dentro de la mezcla de butóxido de titanio y butanol.



**Figura 5.** Síntesis de C-N-TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel modificado.

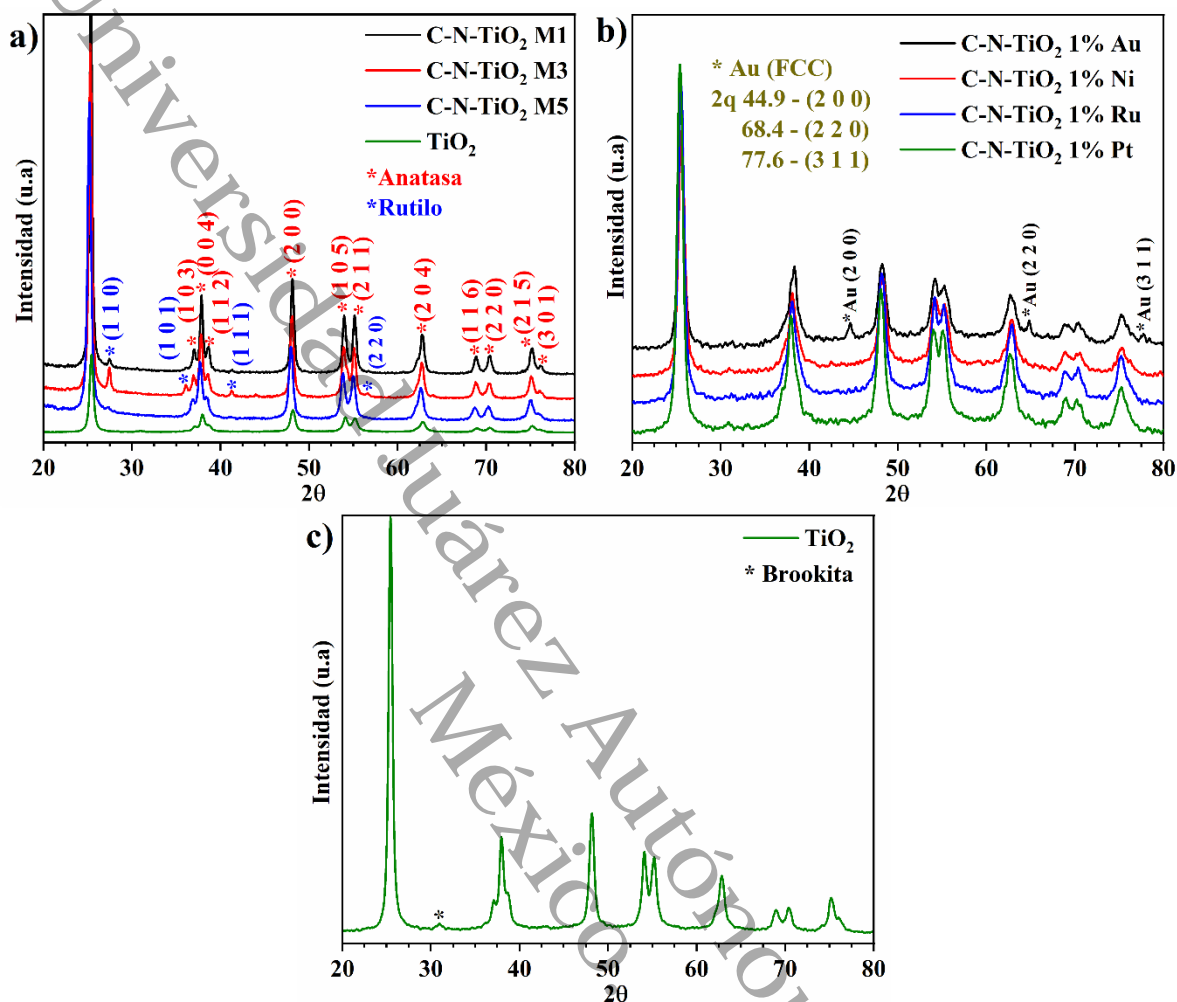
### 6.3. Síntesis de C-N-TiO<sub>2</sub> + Cocatalizador

Los materiales C-N-TiO<sub>2</sub> + cocatalizador (**Figura 6**), se prepararon por un método de fotodeposición. Para realizar la fotodeposición, se agregó en 150 ml de metanol 1g de C-N-TiO<sub>2</sub> y un 1% en peso de precursor metálico, posteriormente se mantuvo una irradiación de luz constante y agitación por 3 horas, finalmente las muestras se filtraron, se lavaron con agua y se secaron a 100 °C por una hora.



**Figura 6.** Síntesis de C-N-TiO<sub>2</sub>+metales por fotodeposición.

#### 6.4. Difracción de rayos X (DRX)



**Figura 7.** Difractograma de rayos X de a) C-N-TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel modificado y TiO<sub>2</sub> puro sintetizado por sol-gel; b) C-N-TiO<sub>2</sub> por sol-gel modificado con diferentes cocatalizadores; c) TiO<sub>2</sub> puro sintetizado por sol-gel.

Con el objetivo de evaluar la estructura cristalina se realizó un análisis de difracción de rayos X (DRX) en las muestras de TiO<sub>2</sub>, C-N-TiO<sub>2</sub> y C-N-TiO<sub>2</sub> modificadas con cocatalizadores metálicos. Este estudio permitió identificar las fases cristalinas presentes, así como detectar posibles cambios en la cristalinidad.

Se puede observar en el difractograma **Figura 7a**, que la introducción de melamina durante el proceso sol-gel para la síntesis de TiO<sub>2</sub> (C-N-TiO<sub>2</sub> M1, C-N-TiO<sub>2</sub> M3, C-N-TiO<sub>2</sub> M5) tiene un impacto significativo en la cristalinidad del material, esto puede explicarse a partir

de varios factores relacionados con la química del sistema y la naturaleza de la melamina como compuesto nitrogenado rico en grupos funcionales.

Durante la etapa de hidrólisis y policondensación del butóxido de titanio, se propone que la melamina actúe como agente estructurante o complejante, interactuando con los precursores a través de enlaces de hidrógeno o posibles interacciones coordinativas. En este escenario, el metal presente en el  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  podría aceptar un par de electrones donado por grupos funcionales ricos en electrones, como los grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ) presente en la melamina, generando una coordinación con el centro metálico del precursor de titanio. Este tipo de interacciones hipotéticamente podría modificar la tasa de hidrólisis y policondensación del  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ , favoreciendo una formación más ordenada de los núcleos cristalinos de  $\text{TiO}_2$ . Como consecuencia, se esperaría un crecimiento más controlado de las fases cristalinas, en particular de la fase anatasa, durante el tratamiento térmico posterior.

Además, al ser un compuesto con una alta concentración de nitrógeno, la melamina puede actuar como fuente de dopaje no metálico (C y N), que durante la calcinación a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  puede inducir una ligera reorganización estructural del  $\text{TiO}_2$  y promover la formación de defectos tipo oxígeno-vacante o intersticiales. Estos defectos no solo pueden mejorar la actividad fotocatalítica, sino que también actúan como centros que favorecen la nucleación y el crecimiento de dominios cristalinos más definidos. Por ello, los patrones de difracción del C-N- $\text{TiO}_2$  presentan picos más intensos y definidos que los del  $\text{TiO}_2$  puro sintetizado sin melamina.

En la **Figura 7c** el  $\text{TiO}_2$  puro sintetizado por el método sol-gel, muestra picos de difracción relacionados a la fase tetragonal anatasa (JCPDS No: 88-1175) y un pico característico a la fase brookita (JCPDS No:29-1360) en  $2\theta = 31,09^\circ$  (1 2 1). Aunque la mezcla de fases en la estructura del  $\text{TiO}_2$  puede ayudar a mejorar las propiedades del material, se desea obtener principalmente la fase anatasa, ya que es la mejor para la producción de hidrógeno a partir de agua. La mejora en la actividad fotocatalítica de la anatasa está relacionada con el nivel de Fermi a aproximadamente 0,1 eV por debajo de la banda de conducción (Rafique et al., 2023). En la fase brookita la posición del borde de la banda de conducción es menos favorable que la fase anatasa para la reducción de protones, esto significa que, aunque la

fase brookita absorba fotones, los electrones generados pueden no tener el potencial suficiente para reducir el agua de forma eficiente.

Los difractogramas de rayos X (DRX) de C-N-TiO<sub>2</sub> sintetizados por el método sol-gel modificado observados en la **Figura 7a**, muestran una mezcla de fases, los picos de difracción a  $2\theta = 25.3^\circ, 38.26^\circ, 48.4^\circ, 63^\circ, 69.26^\circ$  y  $75.16^\circ$  son asignados, respectivamente, a las reflexiones de los planos cristalinos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (2 0 4), (1 1 6) y (2 1 5) de la anatasa de TiO<sub>2</sub>, mientras que los picos ubicados a  $2\theta = 27.74^\circ, 36.42^\circ, 41.58^\circ, 56.56^\circ$ , están identificados planos de difracción (1 1 0), (1 0 1), (1 1 1) y (2 2 0) del rutilo. La mezcla de fases puede mejorar las propiedades electrónicas del semiconductor, como la movilidad de los portadores de carga y la conductividad. Esto se debe a la combinación de fases que puede proporcionar una estructura de bandas más favorable o permitir la formación de heterouniones que optimizan el transporte de electrones.

En los difractogramas del C-N-TiO<sub>2</sub>: Metal (**Figura 7b**) se observan picos de Au a  $2\theta$  de  $44.9, 64.8$  y  $77.6^\circ$  identificados con planos de difracción (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) que corresponden la estructura cúbica centrada en la cara (JCPDS No:04-0784). La presencia de oro afecta la intensidad de los picos de difracción del semiconductor causando un ensanchamiento de los picos debido al efecto de partículas pequeñas, este ensanchamiento se puede observar en los picos ubicados en  $48.4^\circ, 54.17^\circ$  y  $55.17^\circ$ . No se observan picos característicos de Ni, Pt y Ru. La ausencia de picos de difracción en los metales depositados puede ser causada por las siguientes razones:

Cuando el metal depositado se encuentra en forma de nanopartículas o presenta un tamaño de grano muy reducido, los picos de difracción de rayos X (XRD) tienden a ensancharse y perder definición. Este comportamiento se explica mediante la ecuación de Scherrer, la cual establece que el ancho del pico es inversamente proporcional al tamaño del cristalito. En consecuencia, a medida que el tamaño de grano disminuye, los picos se amplían y su intensidad puede atenuarse, dificultando su identificación con claridad. Este fenómeno es característico de materiales nanoestructurados y ha sido ampliamente documentado en la literatura reciente, donde se señala que tanto el tamaño de cristalito como la microtensión

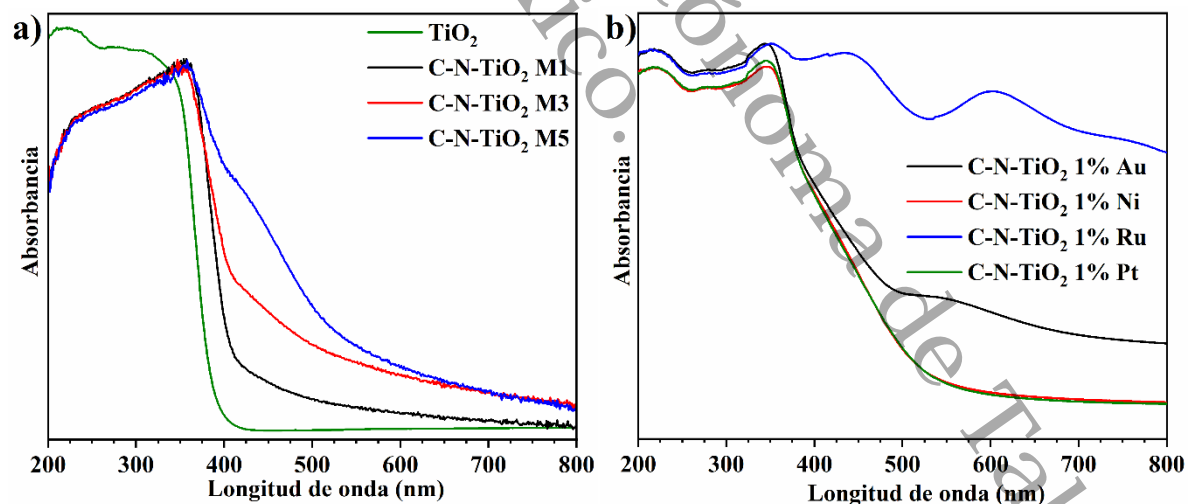
superficial contribuyen de manera conjunta al ensanchamiento de los picos de difracción (Himabindu et al., 2021; Sukarman et al., 2024).

Si el metal depositado no tiene una estructura cristalina bien definida (es decir, si es amorfo o tiene una estructura desordenada), no se observarán picos de difracción nítidos. Los materiales amorfos no producen picos bien definidos en el difractograma de rayos X porque no tienen una estructura de red cristalina repetitiva (Rowe & Brewer, 2018).

Si el metal depositado está en una capa muy fina sobre el semiconductor, la señal de difracción del metal puede estar solapada con la señal del semiconductor. Esto puede dificultar la identificación de los picos de difracción del metal, especialmente si la intensidad de los picos es baja en comparación con la señal del semiconductor.

El ruido de fondo en el difractograma puede enmascarar picos débiles. Si el metal está presente en una concentración baja o si hay otros factores que afectan la calidad del experimento, los picos de difracción pueden no ser claramente visibles.

### 6.5. Espectroscopía UV-Vis



**Figura 8.** Espectro de absorción UV-Vis de a) C-N-TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel modificado y TiO<sub>2</sub> puro sintetizado por sol-gel; b) C-N-TiO<sub>2</sub> sintetizado por sol-gel modificado y metales.

El análisis por espectroscopía UV-Vis se realizó con el objetivo de evaluar la capacidad de absorción óptica de los materiales  $\text{TiO}_2$ , C-N- $\text{TiO}_2$  y C-N- $\text{TiO}_2$  modificados con cocatalizadores metálicos. Esta caracterización es fundamental para entender el comportamiento fotoelectrónico de los materiales, ya que la absorción de luz está directamente relacionada con la generación de pares electrón-hueco necesarios para las reacciones fotocatalíticas. Además, mediante este análisis es posible determinar el efecto del dopaje con carbono y nitrógeno, así como la influencia de los metales, sobre el desplazamiento del borde de absorción y la extensión de la respuesta óptica hacia la región visible del espectro, lo cual es clave para mejorar la eficiencia en procesos como la fotocatalisis para la producción de hidrógeno.

En los espectros UV-Vis, se evidencia que el  $\text{TiO}_2$  observado en la **Figura 8a** exhibe una banda de absorción a 370 nm, característica de la fase anatasa. Esta absorción se relaciona con la transferencia de carga desde la banda de valencia del O 2p hacia la banda de conducción del Ti 3d (Gutiérrez-Alejandro et al., 1998).

Todos los catalizadores de C-N- $\text{TiO}_2$  en la **Figura 8a** modificados con melamina mostraron que los valores de absorción en el espectro visible aumentan en comparación con el  $\text{TiO}_2$  puro. Se obtuvo una absorción en el espectro visible mayor en las muestras de  $\text{TiO}_2$  co-dopadas con C y N, dependiendo de la cantidad de melamina utilizada en la síntesis.

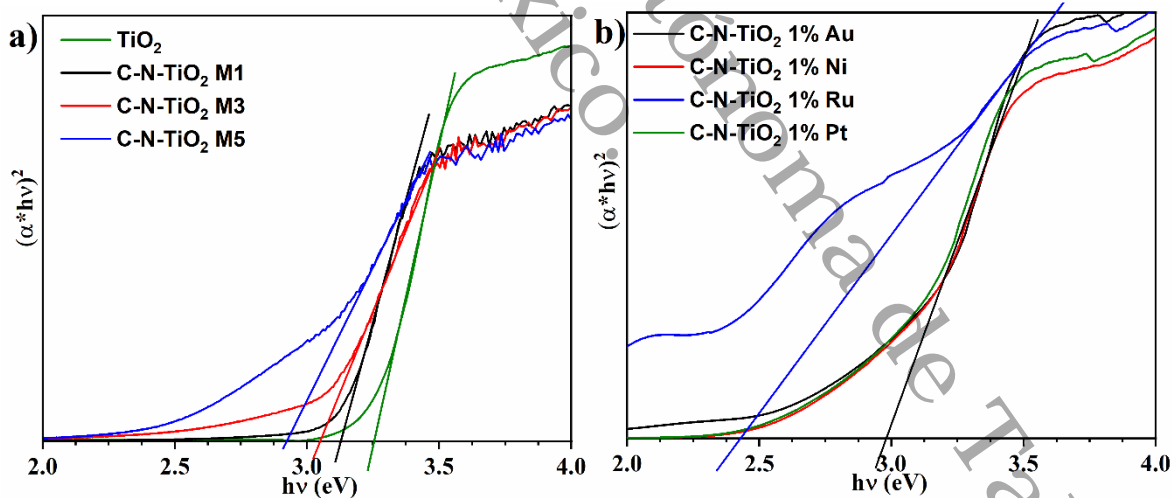
La muestra de C-N- $\text{TiO}_2$  dopado con Au en la **Figura 8b** presenta intensidades de absorbancia más altas que el C-N- $\text{TiO}_2$  no dopado, este incremento en la intensidad de la absorbancia se traduce en una mejor actividad fotocatalítica hacia la región visible debido a que sus espectros de absorción óptica oscilan entre 500 y 700 nm, asociándose con el pico de absorción de resonancia plasmónica superficial. Bajo irradiaciones de luz visible, el metal Au podría mejorar la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$  debido a la respuesta plasmónica superficial. Sin embargo, bajo irradiaciones de luz ultravioleta ( $\lambda \sim 254$  nm), la mayor fotoactividad del C-N- $\text{TiO}_2$ : Au podría deberse a la transferencia de electrones del Au metálico al  $\text{TiO}_2$  debido a transiciones metálicas-interbanda (Hou et al., 2011).

En presencia del metal Ru, los fotocatalizadores C-N- $\text{TiO}_2$  dopado muestran picos de absorción de resonancia plasmónica superficial en 450 y 620 nm.

En los espectros de absorción UV-Vis de los materiales C-N-TiO<sub>2</sub> dopado con níquel o platino (**Figura 8b**) no se observaron cambios notorios en el borde de absorción o en la región visible del espectro en comparación con el C-N-TiO<sub>2</sub> sin dopar.

En el caso del platino, aunque posee propiedades ópticas particulares (como absorción en el infrarrojo cercano), estas no se reflejan notablemente en el rango UV-Visible cuando está en forma de nanopartículas metálicas y en bajas concentraciones. Por lo tanto, aunque estos metales mejoran la eficiencia fotocatalítica, su efecto sobre la absorción óptica del sistema TiO<sub>2</sub> no es lo suficientemente marcado como para ser detectado mediante espectroscopía UV-Vis, además, a diferencia de metales como el oro (Au) que presenta resonancia de plasmón superficial visible en los espectros UV-Vis, el níquel y el platino no exhiben este tipo de absorciones ópticas pronunciadas en la región visible. Por ello, no generan señales evidentes que puedan ser detectadas como un cambio en la absorción del material compuesto.

#### 6.6. Determinación de la banda prohibida por el método Kubelka-Munk



**Figura 9.** Determinación de la banda prohibida del TiO<sub>2</sub>, C-N-TiO<sub>2</sub> y C-N-TiO<sub>2</sub>: Metal utilizando el método Kubelka-Munk.

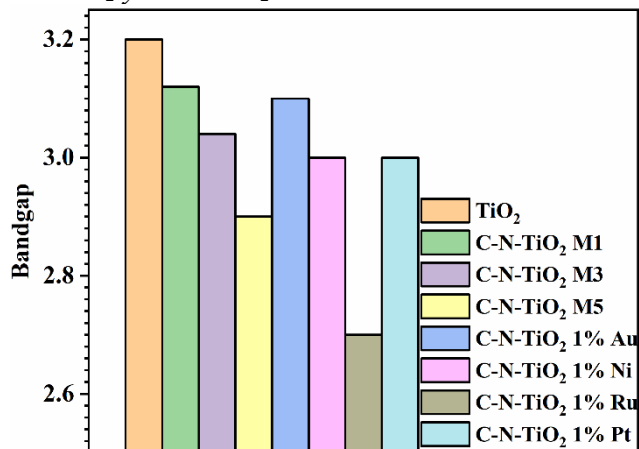
La banda prohibida se determinó por reflectancia difusa utilizando el método de Kubelka-Munk con el objetivo de evaluar el efecto del dopaje con carbono y nitrógeno, así como la incorporación de metales como Ni, Au o Pt, sobre las propiedades electrónicas y

ópticas de los fotocatalizadores. Este método es especialmente útil para muestras en forma de polvos o sólidos opacos, ya que convierte la reflectancia difusa en una función proporcional a la absorción, permitiendo trazar gráficas del tipo Tauc para determinar la banda prohibida óptica. A diferencia de métodos que requieren preparación de películas delgadas o suspensiones, Kubelka-Munk permite trabajar directamente con la muestra en estado sólido, lo cual evita alteraciones estructurales o superficiales que podrían modificar el resultado. Además, es particularmente adecuado para materiales con múltiples fases o con heterouniones, en los que la interacción entre fases puede ser sensible a las condiciones de preparación de la muestra.

Todos los catalizadores de C-N-TiO<sub>2</sub> (**Figura 9a**) modificados con melamina mostraron que los valores de banda prohibida disminuyen en comparación con el TiO<sub>2</sub> puro. Se obtuvo una banda prohibida más pequeña (de 3.12 a 2.90 eV) en las muestras de TiO<sub>2</sub> co-dopadas con C y N, dependiendo de la cantidad de melamina utilizada en la síntesis. Dado que la banda prohibida cambia, la integración de dopantes en las modificaciones del material puede verificarse a partir de trabajos previos donde los autores mostraron que la incorporación de dopantes reduce la banda prohibida y depende de la cantidad y el tipo de dopante (Than et al., 2017). Los catalizadores TiO<sub>2</sub> dopados con C-N permiten que los huecos se sitúen justo por encima de la banda de valencia, lo que inhibe la recombinación de electrones creando estados interbandas (Aba-Guevara et al., 2017).

**Tabla 1.** Valores de Bandgap del  $\text{TiO}_2$ , C-N- $\text{TiO}_2$  y C-N- $\text{TiO}_2$ : Metal.

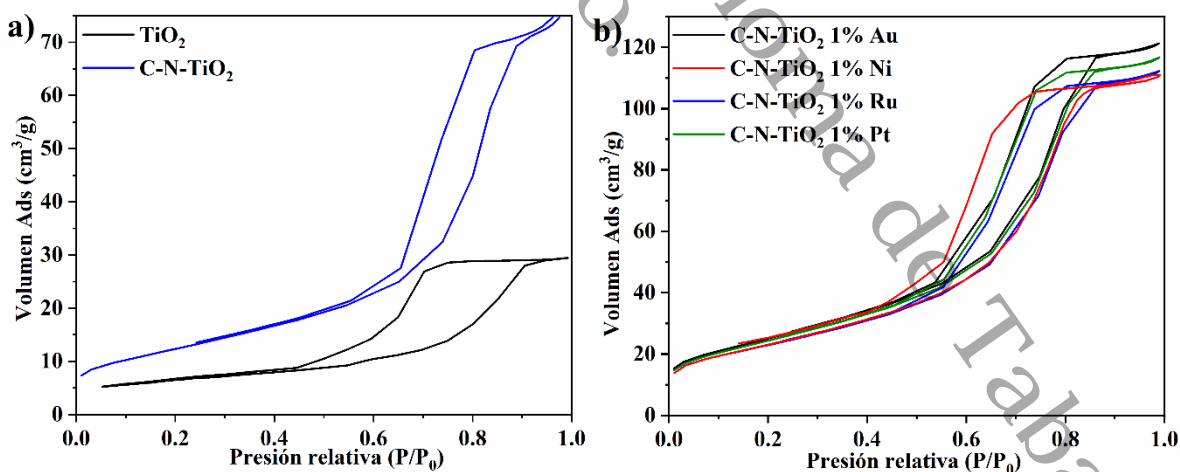
Material	Banda prohibida (eV)
$\text{TiO}_2$	3.2
C-N- $\text{TiO}_2$ M1	3.12
C-N- $\text{TiO}_2$ M3	3.04
C-N- $\text{TiO}_2$ M5	2.9
C-N- $\text{TiO}_2$ 1% Au	3.1
C-N- $\text{TiO}_2$ 1% Ni	3.0
C-N- $\text{TiO}_2$ 1% Pt	3.0
C-N- $\text{TiO}_2$ 1% Ru	2.7



**Figura 10.** Gráfico de los valores de banda prohibida obtenidos del  $\text{TiO}_2$ , C-N- $\text{TiO}_2$  y C-N- $\text{TiO}_2$ : Metal.

### 6.7. Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno utilizando el método BET

(Brunauer-Emmett-Teller)



**Figura 11.** Isothermas de adsorción y desorción de a)  $\text{TiO}_2$  puro sintetizado por sol-gel y C-N- $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel modificado; b) C-N- $\text{TiO}_2$  sintetizado por sol-gel modificado con metales.

El análisis de las propiedades texturales de los materiales  $\text{TiO}_2$ , C-N- $\text{TiO}_2$  y C-N- $\text{TiO}_2$  con cocatalizadores metálicos se realizó mediante fisisorción de nitrógeno utilizando el método BET, con el objetivo de determinar el área superficial específica, el volumen de poro y la distribución del tamaño de poro.

Se confirmó una isoterma de tipo IV para ambas nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  y C-N- $\text{TiO}_2$  (**Figura 11a**). Las isotermas de tipo IV vienen dadas por los adsorbentes mesoporosos. En estos materiales, el comportamiento de adsorción en los mesoporos está influenciado tanto por las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato como por las interacciones entre las moléculas en estado condensado. Inicialmente, se produce una adsorción monocapa-multicapa en las paredes de los mesoporos, similar a la que se observa en una isoterma de tipo II. Posteriormente, se lleva a cabo la condensación en los poros, un fenómeno en el que un gas se convierte en líquido dentro del poro a una presión inferior a la presión de saturación del líquido. En las isotermas de tipo IV, la condensación capilar se acompaña de histéresis, que ocurre cuando el ancho del poro excede una anchura crítica determinada por el sistema de adsorción y la temperatura (por ejemplo, para la adsorción de nitrógeno y argón en poros cilíndricos a 77 K y 87 K, respectivamente, la histéresis comienza a aparecer en poros de aproximadamente 4 nm de ancho) (Thommes et al., 2015).

El  $\text{TiO}_2$  y el C-N- $\text{TiO}_2$ : Ni poseen lazos de histéresis de tipo H2. Los bucles de histéresis tipo H2 se generan en estructuras porosas más complejas, donde los efectos de red juegan un papel significativo. Estos bucles presentan una rama de desorción muy pronunciada, una característica distintiva de los bucles H2. Esta pronunciada desorción se puede atribuir a fenómenos como el bloqueo o la percolación en poros que tienen cuellos estrechos, o a la evaporación inducida por cavitación dentro de los poros. El tipo H2 está asociado a poros con una forma parecida a la de una botella de tinta, caracterizados por una conectividad deficiente y una estructura irregular. Estos poros con forma de botella de tinta tienden a tener una red de poros entrelazada de manera complicada, lo que contribuye a las propiedades distintivas observadas en las isotermas de tipo H2.

El C-N- $\text{TiO}_2$  y el C-N- $\text{TiO}_2$  1% (Au, Pt y Ru) (**Figura 11a y 11b**) presentan lazos de histéresis tipo H1. El lazo de histéresis tipo H1 se observa en materiales que presentan un rango limitado de mesoporos uniformes. Este tipo de lazo es indicativo de poros cilíndricos con ambos extremos abiertos, donde la condensación capilar ocurre

principalmente en un intervalo central de la presión relativa. En estos materiales, los efectos de red son mínimos, y la forma empinada y estrecha del bucle refleja claramente una condensación retardada en la rama de adsorción.

Sin embargo, es importante notar que el tipo H1 también puede aparecer en redes de poros con estructuras más complejas, como los poros en forma de botella de tinta, especialmente cuando la anchura de la distribución del tamaño del cuello de los poros es comparable a la anchura de la distribución del tamaño de los poros o cavidades. Un ejemplo de esto se encuentra en ciertos carbonos con estructura tridimensional ordenada (3DOM) (Thommes & Cychosz, 2014). En estos casos, la presencia de histéresis tipo H1 puede reflejar una interacción compleja entre la estructura de los poros y la dinámica de condensación.

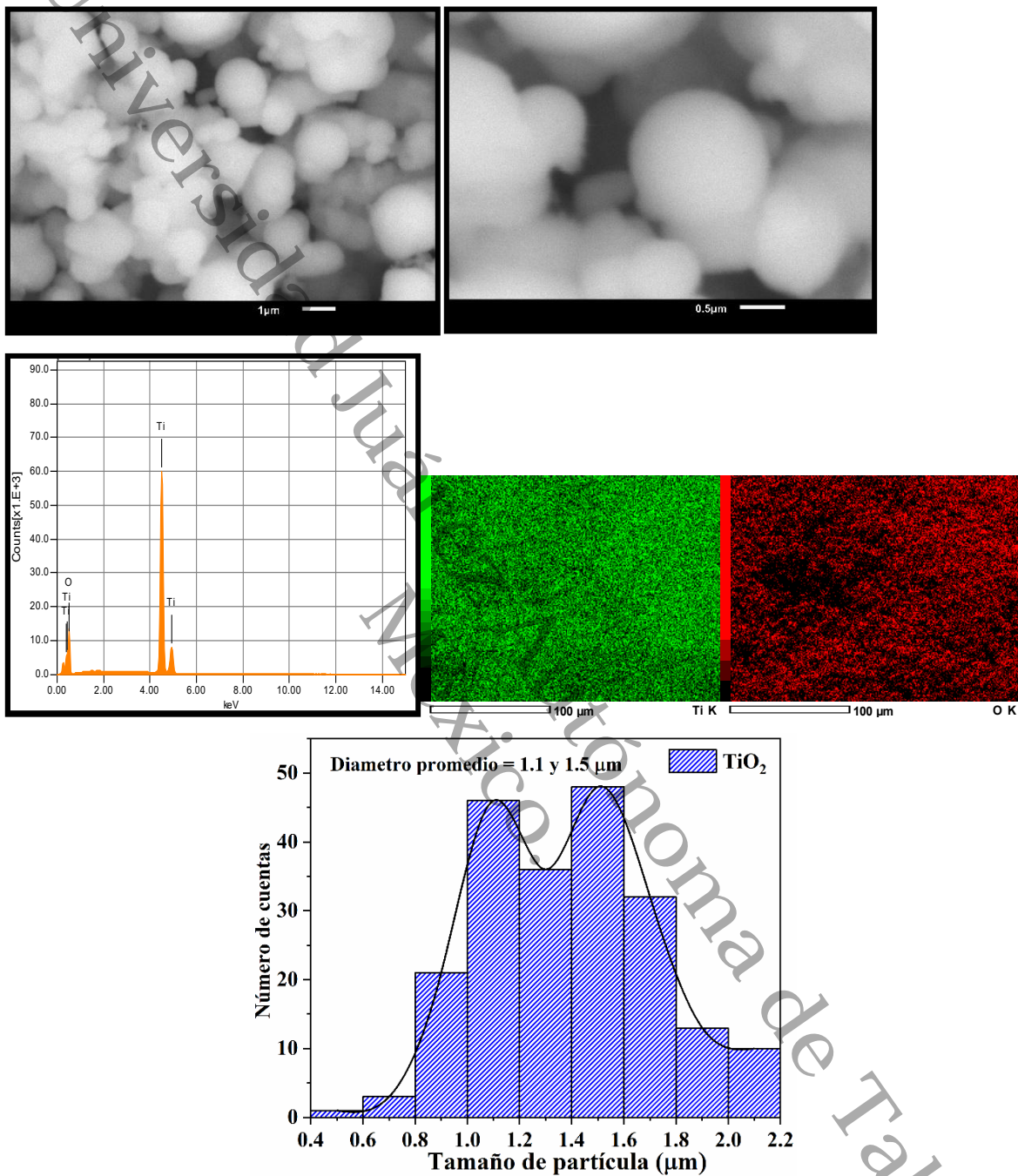
La actividad fotocatalítica de un material está relacionada con su capacidad para inducir reacciones químicas bajo la irradiación de luz. Un área superficial mayor puede proporcionar más sitios activos para las reacciones fotocatalíticas. Los poros más pequeños pueden ofrecer una mayor área superficial accesible, mientras que los poros grandes pueden afectar la difusión de reactivos y productos.

La superficie específica, calculada mediante el método estándar multipunto BET, fue de 34 m<sup>2</sup>/g para el TiO<sub>2</sub>, 61 m<sup>2</sup>/g para el C-N-TiO<sub>2</sub> y 130 m<sup>2</sup>/g para el C-N-TiO<sub>2</sub>: Metal.

**Tabla 2.** Propiedades texturales del TiO<sub>2</sub>, C-N-TiO<sub>2</sub> y C-N-TiO<sub>2</sub>: Metal.

<b>Materiales sintetizados</b>	<b>Área específica S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen de poro V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro D<sub>p</sub> (nm)</b>
TiO <sub>2</sub>	34	0.05	6.57
C-N-TiO <sub>2</sub>	61	0.09	6.2
C-N-TiO <sub>2</sub> Ni 1%	123	0.17	5.5
C-N-TiO <sub>2</sub> Ru 1%	125	0.17	5.5
C-N-TiO <sub>2</sub> Pt 1%	131	0.18	5.4
C-N-TiO <sub>2</sub> Au 1%	135	0.18	5.5

## 6.8. Microscopía electrónica de barrido (MEB)



**Figura 12.** Micrografías MEB-EDS e histograma del  $\text{TiO}_2$ .

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) en los materiales  $\text{TiO}_2$ , C-N- $\text{TiO}_2$  y C-N- $\text{TiO}_2$  con cocatalizadores metálicos con el propósito de estudiar su morfología superficial, tamaño de partícula y distribución de los componentes. La imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) del  $\text{TiO}_2$  puro

(Figura 12) revela una distribución heterogénea de partículas esféricas, que no siguen un patrón uniforme. Estas partículas se encuentran en forma individual o agrupadas en pequeños conglomerados, lo que sugiere que el proceso de formación ha dado lugar a una mezcla de partículas discretas y agrupadas. A nivel estructural, las esferas observadas están compuestas por múltiples cristales diminutos de  $\text{TiO}_2$ , lo que es consecuencia de la aglomeración de estos cristales en un solo conjunto. Este fenómeno de aglomeración es común en la formación de nanopartículas y puede influir en las propiedades del material. Además, en el análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX), se identificaron picos prominentes correspondientes a  $\text{Ti K}\alpha$  y  $\text{O K}\alpha$ , lo que indica de manera concluyente que la composición elemental del  $\text{TiO}_2$  se limita exclusivamente a titanio y oxígeno, sin la presencia de otros elementos en la matriz. Esto refuerza la pureza del material en términos de su estructura química básica.

La formación de partículas esféricas de  $\text{TiO}_2$  se puede explicar por varias razones relacionadas con la química y la física del proceso sol-gel. En el método sol-gel, se forma un sol (una dispersión coloidal) a partir de los precursores y luego se convierte en un gel. Durante la formación del gel, las partículas sol-gel pueden asociarse en esferas debido a las interacciones entre las moléculas de solvente, el precursor y el gel formador.

Las partículas tienden a adoptar una forma que minimiza su energía superficial total. Esto se debe a que la superficie de una partícula tiene una energía más alta en comparación con su interior, debido a que las moléculas en la superficie están menos coordinadas (es decir, tienen menos vecinos con los que interactuar) que las del interior.

Para minimizar esta energía, las partículas tienden a formar estructuras que tengan la menor área superficial posible en comparación con su volumen. La esfera es la forma tridimensional que ofrece la menor área superficial para un volumen dado, lo que significa que minimiza la energía superficial de las partículas.

En el método sol-gel, se forman partículas coloidales a partir de precursores que se hidrolizan y condensan para formar una red tridimensional de óxido metálico. Durante esta fase, las partículas tienen una alta energía superficial porque están expuestas a un entorno líquido (sol). La tendencia natural es que estas partículas se agrupen y se reorganizan para formar estructuras que reduzcan la energía superficial total.

El histograma mostrado en la **Figura 12** muestra que las partículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas presentan una tendencia a dos tamaños de partículas diferentes. Observándose partículas con un tamaño de 100-120 nm y 140-160 nm. Durante la formación de partículas, las pequeñas partículas pueden aglomerarse para formar partículas más grandes. Esto puede resultar en dos tamaños predominantes.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

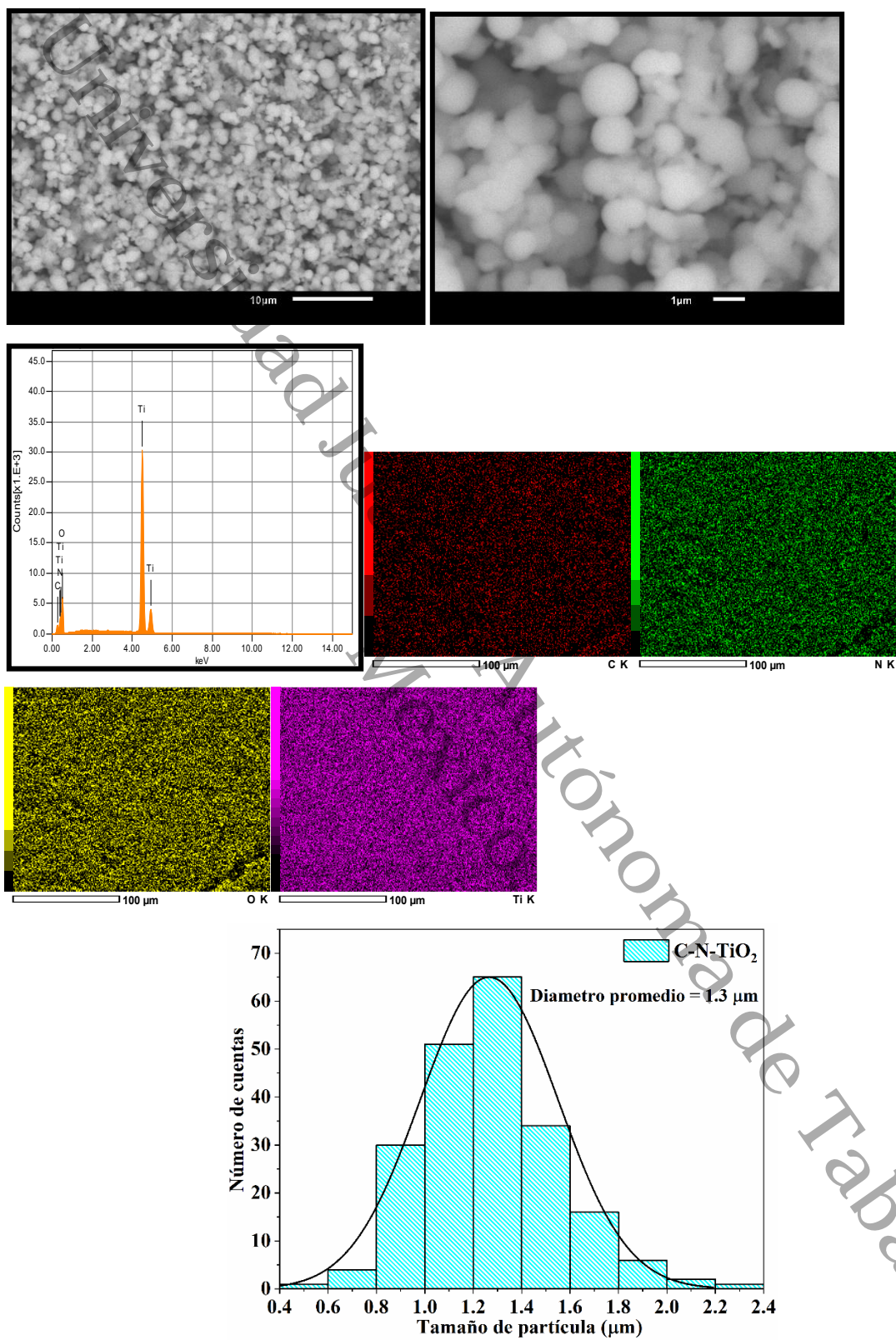


Figura 13. Micrografías MEB-EDS e histograma del C-N-TiO<sub>2</sub>.

La imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del material C-N-TiO<sub>2</sub> (**Figura 13**) revela una distribución irregular de partículas con morfología esférica. Cada una de estas esferas está compuesta por numerosos nanocristales esféricos de C-N-TiO<sub>2</sub> dopado, lo que indica un proceso de aglomeración durante su síntesis. Este fenómeno de aglomeración puede influir en las propiedades fotocatalíticas del material, ya que la superficie activa y la interacción entre las partículas son cruciales para la eficiencia en la fotocatalisis.

En el histograma de la **Figura 13** podemos observar, una distribución más uniforme en el tamaño de partícula, comparado con la obtenida en el TiO<sub>2</sub>. La melamina puede actuar como un agente de nucleación que promueve la formación de núcleos más pequeños y uniformes, lo que puede limitar el crecimiento excesivo de las partículas y, por lo tanto, reducir la variabilidad en el tamaño.

La ausencia de melamina en el proceso de síntesis pudo haber dado lugar a una gelificación menos controlada, lo que favoreció la formación de partículas más grandes y su aglomeración. Como resultado, se observó una distribución de tamaños más amplia y menos uniforme. En contraste, la incorporación de melamina ayuda a regular la formación del gel y a mejorar la dispersión de las partículas, lo que resulta en una formación más uniforme y en tamaños de partículas más consistentes.

Por otro lado, el análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX) muestra picos característicos correspondientes a Ti K $\alpha$ , O K $\alpha$ , C K $\alpha$  y N K $\alpha$ , lo que confirma que la composición de la matriz de C-N-TiO<sub>2</sub> incluye titanio, oxígeno, carbono y nitrógeno, sin evidencia de otros elementos adicionales. La incorporación de carbono y nitrógeno en la estructura del TiO<sub>2</sub> es fundamental por varias razones. En primer lugar, el dopaje con carbono puede mejorar la capacidad de absorción de luz visible del material, lo que amplía su rango de actividad fotocatalítica más allá de la luz ultravioleta, donde el TiO<sub>2</sub> puro es más efectivo. Esto es especialmente importante para aplicaciones en la degradación de contaminantes orgánicos y en la producción de hidrógeno, donde la luz solar es la fuente de energía.

Además, el nitrógeno actúa como un donante de electrones, lo que puede ayudar a reducir la recombinación de electrones y huecos, aumentando así la eficiencia de la fotocatalisis. La combinación de estos dos elementos en el dopaje no solo mejora la

actividad fotocatalítica, sino que también puede modificar la estructura electrónica del  $\text{TiO}_2$ , favoreciendo la formación de especies reactivas que son esenciales para las reacciones químicas que se llevan a cabo durante el proceso de fotocatalisis.

### 6.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

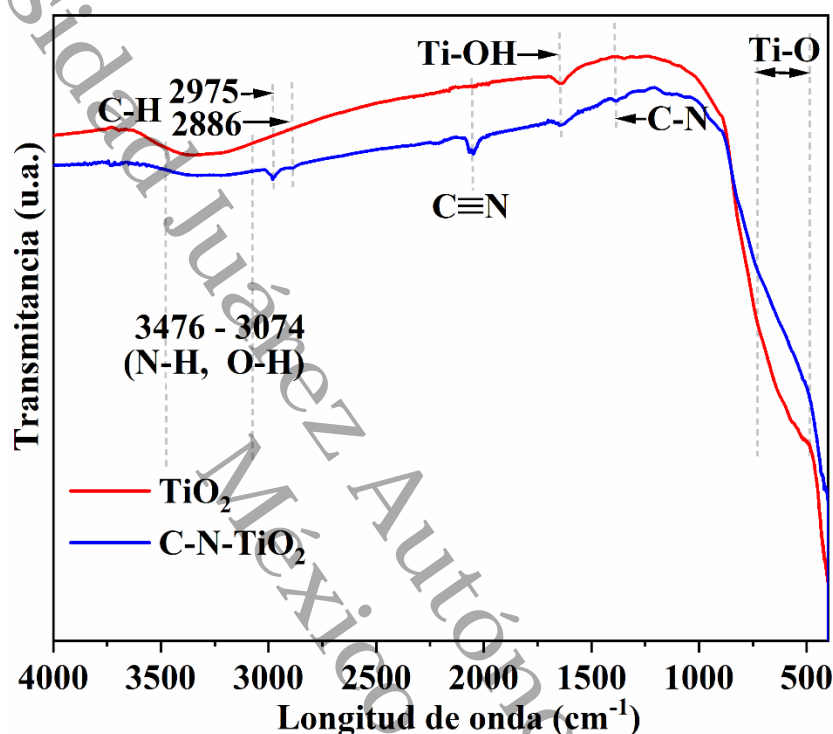
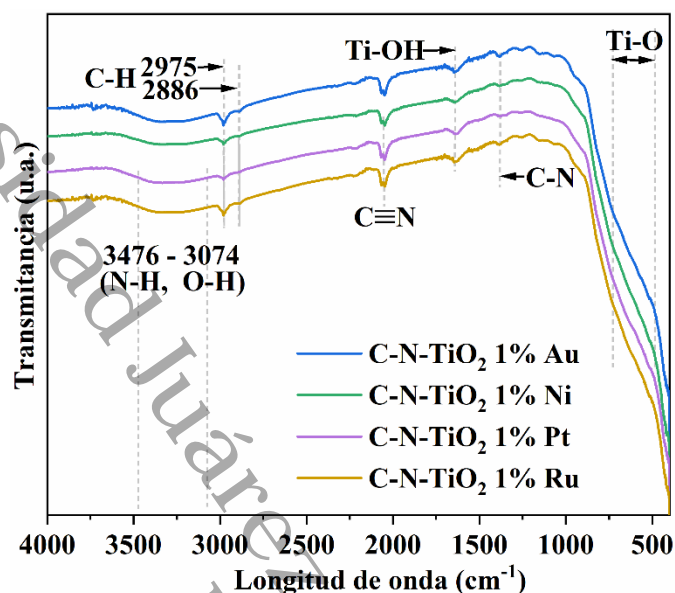


Figura 14. Espectro FTIR del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{C-N-TiO}_2$ .

Se llevó a cabo un análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en los materiales  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{C-N-TiO}_2$  y  $\text{C-N-TiO}_2$  con cocatalizadores metálicos con el objetivo de identificar los grupos funcionales presentes y confirmar la incorporación de dopantes no metálicos en la estructura del  $\text{TiO}_2$ . Este análisis permite verificar la presencia de enlaces característicos como  $\text{Ti-O}$ ,  $\text{C-N}$  y  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

En el espectro FTIR del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{C-N-TiO}_2$  mostrados en la **Figura 14** se pueden identificar el modo de flexión  $\text{Ti-O}$  y la vibración de deformación del modo de estiramiento  $\text{Ti-OH}$  a  $483 \text{ cm}^{-1}$  y  $1643 \text{ cm}^{-1}$  (Chougala et al., 2017), respectivamente. Las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) se observan a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse al agua adsorbida en la superficie de los materiales (Chougala et al., 2017).

La señal de absorción en  $2100\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del  $\text{C}\equiv\text{N}$  (Alowasheer et al., 2018), los débiles picos a  $2975\text{ cm}^{-1}$  y  $2869\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos de estiramiento del enlace  $\text{C-H}$  (Anaya-Esparza et al., 2021).



**Figura 15.** Espectro FTIR del  $\text{C-N-TiO}_2$  sintetizado por sol-gel modificado y metales.

Las partículas metálicas en los espectros del  $\text{C-N-TiO}_2$  con metales de la **Figura 15**, no se observan bandas de absorción fuertes en el rango de IR, debido a que los metales tienden a tener interacciones muy débiles con la radiación infrarroja, lo que resulta en señales muy débiles o incluso inexistentes en el espectro FTIR. En general, la capacidad de los metales para interactuar con la radiación IR es limitada debido a sus propiedades electrónicas, como el comportamiento conductor y la falta de modos vibracionales internos que puedan absorber la radiación en ese rango específico de longitud de onda. La FTIR es más adecuada para detectar grupos funcionales y enlaces en compuestos orgánicos e inorgánicos que exhiben vibraciones que caen en el rango de IR.

### 6.10 Evaluación fotocatalítica

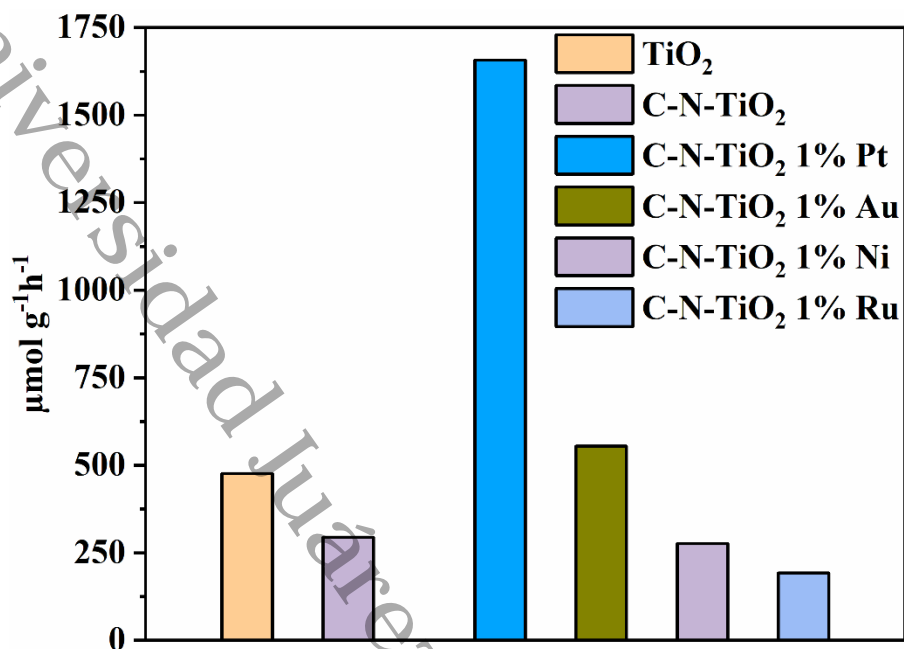


Figura 16. Producción de hidrógeno de los materiales sintetizados.

Tabla 3. Producción de hidrógeno de los materiales sintetizados.

Material	Producción en μmol/g·h	
	Puro	1%
TiO <sub>2</sub>	476	-
C-N-TiO <sub>2</sub>	294	-
C-N-TiO <sub>2</sub> 1% Pt	-	1657
C-N-TiO <sub>2</sub> 1% Au	-	555
C-N-TiO <sub>2</sub> 1% Ni	-	276
C-N-TiO <sub>2</sub> 1% Ru	-	192

La evaluación fotocatalítica de los materiales TiO<sub>2</sub>, C-N-TiO<sub>2</sub> y C-N-TiO<sub>2</sub> con cocatalizadores metálicos se realizó con el propósito de determinar su eficiencia en la producción de hidrógeno a partir del agua. Esta prueba es fundamental para comprender el

impacto del dopaje con carbono y nitrógeno, así como la influencia de la incorporación de metales como cocatalizadores, en la mejora de la separación y transporte de cargas fotoinducidas.

Aunque la producción de hidrógeno obtenida con el fotocatalizador modificado C-N-TiO<sub>2</sub> (294 μmol/g•h) fue inferior en comparación con el TiO<sub>2</sub> puro (476 μmol/g•h) (**Figura 16**), esta disminución no necesariamente implica un retroceso en términos de eficiencia global o aplicabilidad del material. De hecho, la modificación con carbono y nitrógeno busca abordar algunas de las limitaciones fundamentales del TiO<sub>2</sub> puro que, si bien presenta una buena actividad fotocatalítica bajo irradiación UV, tiene una respuesta limitada en el espectro visible, lo cual restringe su desempeño bajo condiciones de iluminación solar natural.

La incorporación de dopantes como carbono y nitrógeno tiene como objetivo modificar la estructura electrónica del TiO<sub>2</sub>, reduciendo su banda prohibida y favoreciendo la absorción de luz en el espectro visible. Esto permite que el C-N-TiO<sub>2</sub> sea potencialmente más eficiente bajo condiciones solares reales, donde la mayor parte de la radiación corresponde a longitudes de onda visibles. La evaluación experimental se realizó bajo luz UV, seleccionada intencionalmente como condición estándar, debido a que el TiO<sub>2</sub> posee una banda prohibida relativamente amplia (≈3,2 eV) que requiere fotones de alta energía para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. La luz visible, al tener fotones de menor energía, podría no ser suficiente para activar completamente el TiO<sub>2</sub> puro y, por tanto, no permitiría una comparación directa de la actividad fotocatalítica intrínseca entre el material dopado y el TiO<sub>2</sub> convencional. Esta elección asegura que la actividad observada se deba principalmente a las propiedades del material y no a limitaciones del sistema de iluminación. Adicionalmente, la irradiación UV proporciona un marco experimental controlado y reproducible, facilitando la comparación con resultados reportados en la literatura, donde la mayoría de los estudios sobre TiO<sub>2</sub> y sus derivados emplean luz UV como referencia para la determinación de tasas de producción de hidrógeno. Por tanto, aunque bajo las condiciones de laboratorio el TiO<sub>2</sub> mostró una mayor tasa de evolución de hidrógeno, se espera que el C-N-TiO<sub>2</sub> supere al TiO<sub>2</sub> puro en aplicaciones prácticas, especialmente en sistemas que operen con luz solar no concentrada o en ambientes con baja intensidad de radiación UV.

El C-N-TiO<sub>2</sub> fue dopado con diferentes metales al 1% en peso, con el fin de mejorar su actividad fotocatalítica mediante la introducción de sitios activos adicionales y la facilitación de la separación de cargas electrón-hueco. La presencia de dopantes metálicos puede influir en otros factores clave de rendimiento, como la estabilidad fotocatalítica, la separación de cargas electrón-hueco, y la supresión de la recombinación, lo cual podría traducirse en una mayor eficiencia cuántica aparente en condiciones de uso prolongado.

Estos datos evidencian un incremento en la producción de hidrógeno al dopar con metales nobles, en especial con platino, seguido de oro. Esto se debe a que tanto el Pt como Au son excelentes aceptores de electrones, lo cual favorece la separación eficiente de pares electrón-hueco, reduciendo las tasas de recombinación y mejorando la eficiencia fotocatalítica. En particular, el platino es bien conocido por su bajo sobrepotencial para la producción de hidrógeno, actuando como un sitio altamente activo para la reducción de protones.

En contraste, el dopado con níquel y rutenio mostró una actividad inferior. Esto puede explicarse por varios factores, entre ellos la posible formación de óxidos metálicos superficiales que actúan como trampas de recombinación o una menor eficiencia de estos metales para facilitar la transferencia de carga. Además, la naturaleza menos noble del Ni y la posible oxidación de Ru durante la síntesis o durante la reacción fotocatalítica podrían contribuir a su bajo rendimiento.

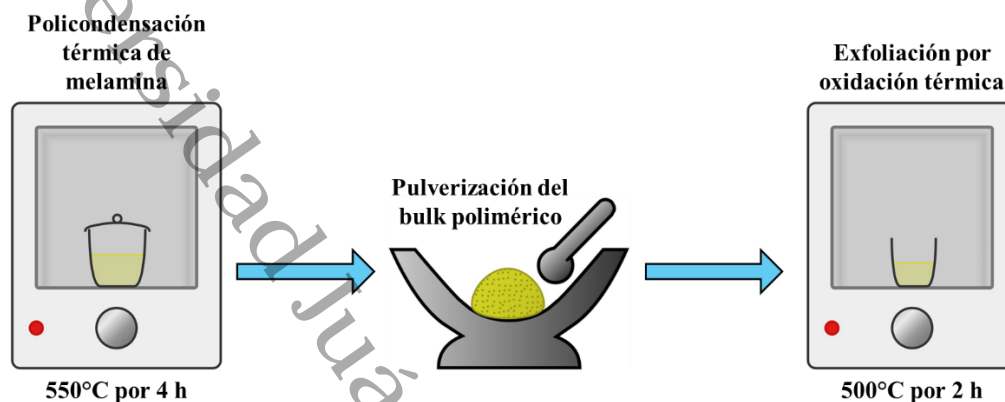
En vista de estos resultados, se decidió continuar con oro y platino en la siguiente fase del experimento, dado que demostraron un impacto positivo en la mejora de la producción de hidrógeno.

## Capítulo 7. Síntesis, caracterizaciones y resultados de catalizadores g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C-N-TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>

### 7.1. Síntesis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

El nitruro de carbono grafítico fue obtenido mediante la técnica de policondensación de melamina (**Figura 17**). En este procedimiento, la melamina se sometió a calentamiento directo a diversas temperaturas. Para ello, se tomaron 5 gramos de melamina en un crisol de alúmina cerrado y se incrementó la temperatura hasta 550 °C

durante un lapso de dos horas, empleando una velocidad de calentamiento de 9 °C por minuto, obteniéndose un bulk polimérico el cual se dejó enfriar y se molió a mano en un mortero de ágata. Finalmente, se expuso a exfoliación térmica a 500 °C durante cuatro horas.



**Figura 17.** Síntesis de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  por policondensación de melamina.

## 7.2. Síntesis de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$

La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo mediante el método de fotoanclaje (**Figura 18**). En este procedimiento, se prepararon mezclas con distintas proporciones de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{C-N-TiO}_2$  en una solución de metanol. Posteriormente, estas suspensiones fueron expuestas a radiación de luz visible durante un período de cuatro horas. En este proceso, la luz desempeña un papel fundamental al actuar como catalizador, favoreciendo la adhesión e integración de los materiales semiconductores dentro de la estructura final. Además, este método permite una distribución homogénea de los componentes, mejorando así las propiedades fotocatalíticas del material obtenido.

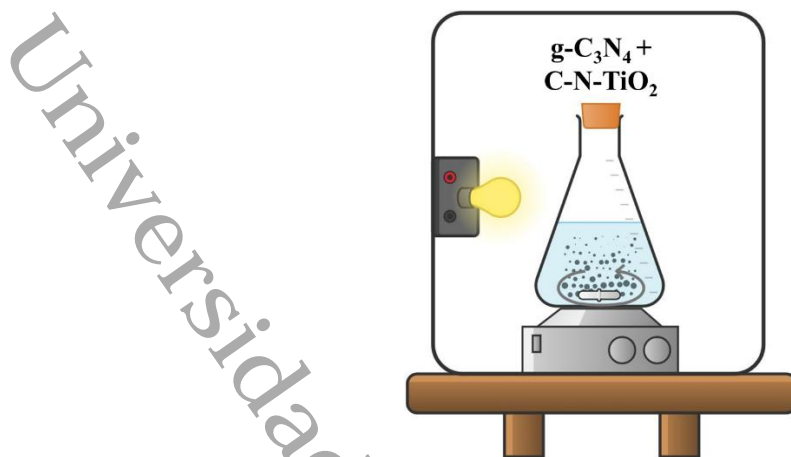


Figura 18. Síntesis de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$  por fotoanclaje.

### 7.3. Difracción de rayos X (DRX)

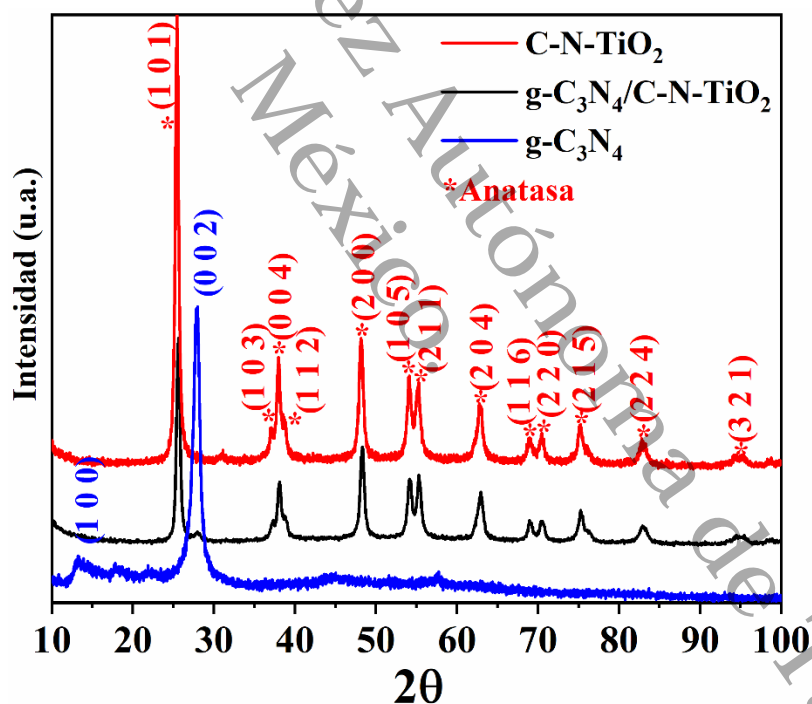


Figura 19. Difractograma de rayos X del  $\text{C-N-TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel modificado,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ .

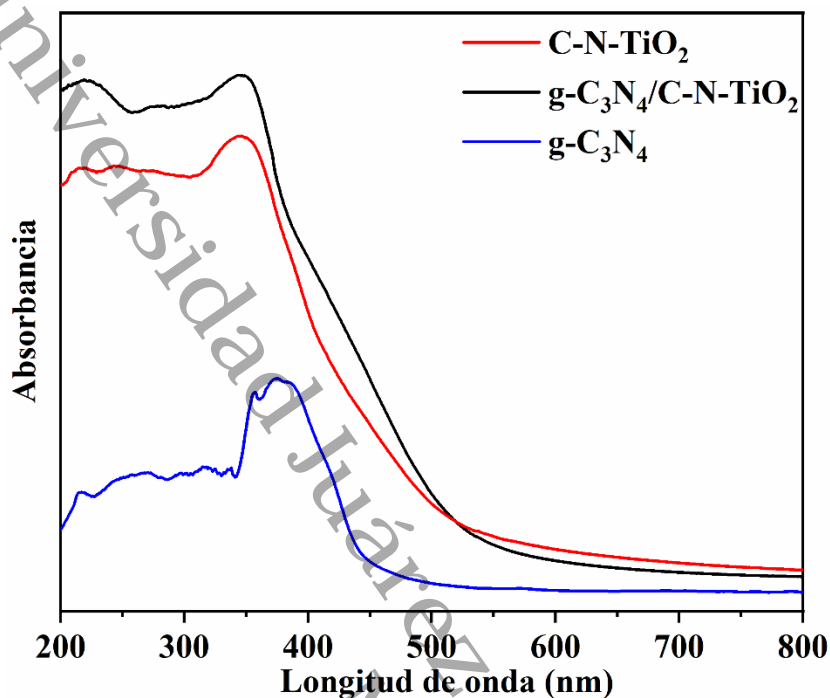
Los resultados del DRX del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Figura 19) revelan la presencia de dos picos característicos de la estructura de grafito y tri-s-triazina en  $13.2^\circ$  (0 0 1) y  $27.4^\circ$  (0 0 2) (JCPDS No: 87-1526). El pico más intenso a  $27.3^\circ$  se atribuye al apilamiento del sistema aromático conjugado, correspondiente al plano (0 0 2), con una distancia interplanar de

0.326 nm. Además, se observa un pico en  $13.2^\circ$ , resultado de la disposición periódica de las unidades de tri-s-triazina condensadas en hojas, indexado como (0 0 1), con una distancia interplanar de 0.73 nm.

Los diagramas de difracción de rayos X (DRX) de C-N-TiO<sub>2</sub> sintetizados por el método sol-gel modificado, exhiben picos de difracción en  $2\theta = 25.3^\circ, 38.26^\circ, 48.4^\circ, 63^\circ, 69.26^\circ$  y  $75.16^\circ$  los cuales corresponden a las reflexiones de los planos cristalinos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (2 0 4), (1 1 6) y (2 1 5) de la anatasa de TiO<sub>2</sub> (JCPDS No: 88-1175, grupo espacial  $I4_1/amd$ ).

Para el material heterounido g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>, se observan picos que corresponden a las fases cristalinas de ambos componentes, del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se muestra un pico alrededor de  $27^\circ$  en  $2\theta$ , que corresponde al plano (0 0 2) de su estructura en capas, el pico correspondiente al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se muestra con una menor intensidad debido a la baja concentración de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con respecto al TiO<sub>2</sub>, se puede observar también la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, en esta fase se identifican picos distintivos en  $2\theta$  alrededor de  $25.3^\circ, 38.26^\circ, 48.4^\circ, 63^\circ, 69.26^\circ$  y  $75.16^\circ$ . Estos picos corresponden a los planos cristalográficos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (2 0 4), (1 1 6) y (2 1 5) respectivamente. El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es conocido por su capacidad de fotocatalisis bajo luz visible, mientras que el TiO<sub>2</sub> (anatasa) es eficiente en fotocatalisis bajo luz UV. La combinación de ambos materiales permite aprovechar un rango más amplio del espectro lumínico (UV y visible), lo que puede mejorar la eficiencia en aplicaciones como la generación de hidrógeno a partir de agua. La presencia de picos de ambos materiales sin la aparición de nuevos picos o desplazamientos significativos en las posiciones de los picos indica que no hay una formación de nuevas fases cristalinas. Sin embargo, existen cambios menores en la intensidad y en la forma de los picos, lo cual podría sugerir interacciones o mezclas entre las fases.

#### 7.4. Espectroscopía UV-Vis



**Figura 20.** Espectro de absorción UV-Vis del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{C-N-TiO}_2$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ .

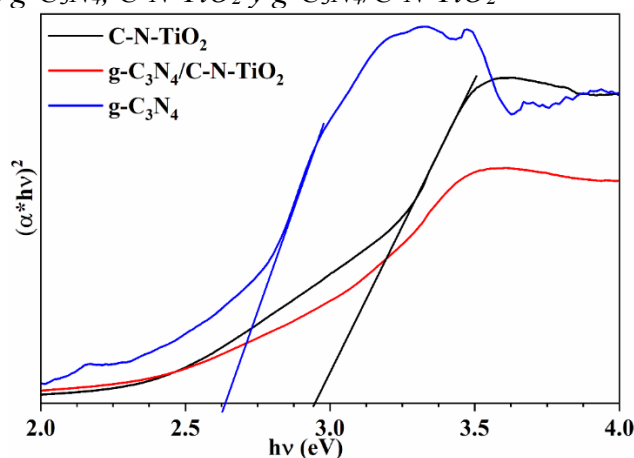
El  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Figura 20) presenta una banda de absorción de los 410 a los 500 nm esto se debe a la transferencia entre la banda de valencia del N 2p y la banda de conducción de los átomos de carbono 2p. Se evidencia que el  $\text{C-N-TiO}_2$  exhibe una banda de absorción a 370 nm, característica de la fase anatasa. Esta absorción se relaciona con la transferencia de carga desde la banda de valencia del O 2p hacia la banda de conducción del Ti 3d (Gutiérrez-Alejandre et al., 1998). Observándose una mejora de absorción hacia el espectro visible del  $\text{C-N-TiO}_2$  debido a la adición de la melamina durante el proceso de síntesis.

El espectro de absorción del  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$  presenta características combinadas de ambos componentes. El borde de absorción del material heterounido presenta una combinación del borde de absorción visible de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y la absorción UV de  $\text{TiO}_2$ . La mezcla permite al material heterounido absorber luz en un rango más amplio, desde UV hasta visible. Esto amplía el rango de energía que el material puede utilizar, mejorando su eficacia en aplicaciones como la fotocatalisis.

## 7.5. Determinación de la banda prohibida por el método Kubelka-Munk

**Tabla 4.** Valores de banda prohibida del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{C-N-TiO}_2$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$

Material	Banda prohibida (eV)
$\text{C-N-TiO}_2$	2.9
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	2.6



**Figura 21.** Determinación de la banda prohibida del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{C-N-TiO}_2$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$  utilizando el método Kubelka-Munk.

El material  $\text{C-N-TiO}_2$  (Figura 21) presentó una banda prohibida reducida de 2.9 eV. Esta disminución se debe a la incorporación de átomos de carbono y nitrógeno en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ , lo cual introduce niveles de energía intermedios dentro de la banda prohibida. Estos niveles permiten la excitación de electrones con fotones de menor energía, es decir, dentro del rango visible. El dopado modifica la densidad electrónica cerca de la banda de valencia o de conducción, estrechando la banda prohibida y mejorando la absorción de luz visible.

El  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  presenta una banda prohibida de 2.6 eV, más estrecho que el del  $\text{C-N-TiO}_2$ . Esta propiedad se relaciona con su estructura conjugada rica en enlaces  $\pi$ , los cuales permiten la deslocalización electrónica y facilitan la excitación con luz visible. Su capacidad de absorber en el visible lo convierte en un excelente candidato para formar heterouniones con semiconductores tipo óxido como el  $\text{TiO}_2$ .

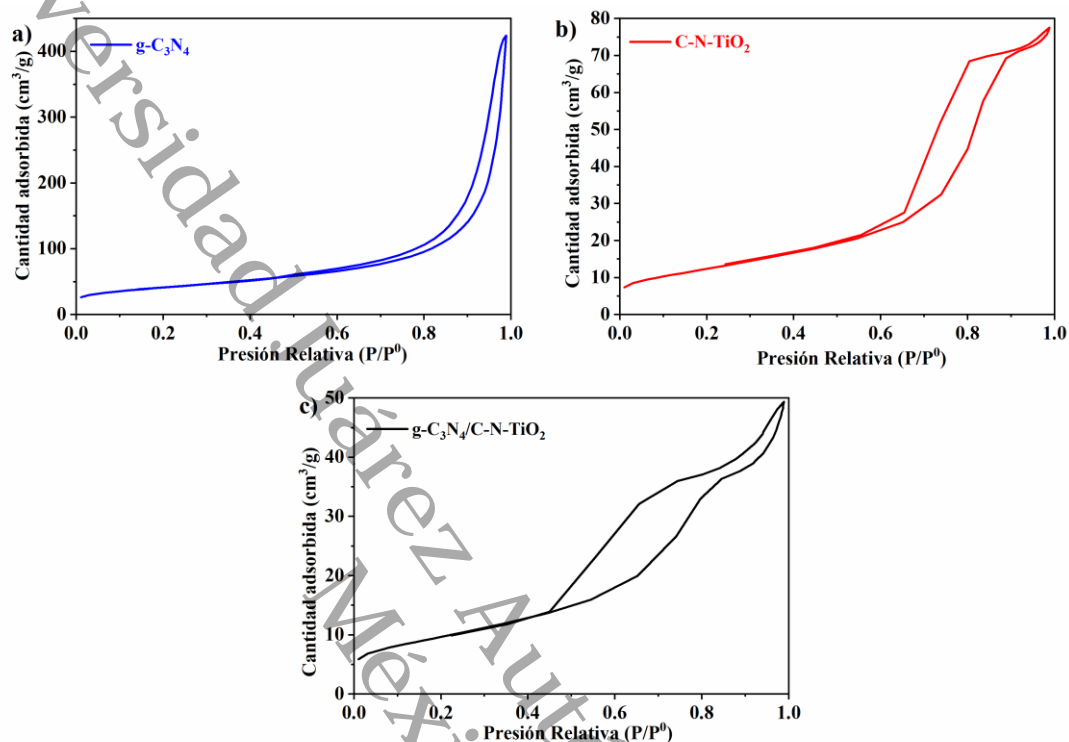
El material compuesto muestra una banda prohibida con un valor intermedio entre el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (2.6 eV) y el  $\text{C-N-TiO}_2$  (2.9 eV). Este resultado es coherente con la interacción entre los niveles electrónicos de ambos componentes en la heterounión. Al formar una unión tipo S-Scheme o tipo II, dependiendo del alineamiento de bandas, se genera una separación efectiva de cargas y una redistribución de los niveles de energía, resultando en una banda prohibida aparente que no corresponde directamente a ninguno de los

componentes por separado, sino a una combinación que favorece la transferencia de electrones y huecos entre ambos.

La determinación de la banda prohibida mediante el método de Kubelka-Munk no se realizó en los materiales heterounidos, debido a que, si bien este enfoque es adecuado para sistemas homogéneos, presenta limitaciones en materiales compuestos con múltiples fases, donde la superposición de transiciones electrónicas puede comprometer la precisión en la estimación del ancho de banda prohibida. Esto se debe a que el método asume una única transición óptica dominante en la muestra, lo cual no es válido en heterouniones donde coexisten múltiples fases con distintas bandas prohibidas. En estos casos, la curva de Tauc resultante puede ser una superposición de varias transiciones ópticas, dificultando la identificación precisa de un solo valor de banda prohibida. Además, la presencia de interfaces, estados defectuosos y efectos de carga espacial pueden alterar la absorción óptica sin representar cambios reales en la banda prohibida intrínseca.

Por ello, el valor de banda prohibida obtenido en heterouniones debe interpretarse como un valor promedio o aparente, y se recomienda complementarlo con otras técnicas como espectroscopía de fotoluminiscencia, espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) combinado con cálculos teóricos mediante la teoría del funcional de densidad (DFT), o un mapeo de potencial de superficie por microscopía de fuerza atómica (AFM) para comprender mejor la estructura electrónica del material compuesto.

## 7.6. Propiedades texturales por fisorción de nitrógeno utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller)



**Figura 22.** Isothermas de adsorción y desorción de a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ; b)  $\text{C-N-TiO}_2$  y c)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ .

El  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Figura 22a) presenta una isoterma de tipo IV con un lazo de histéresis tipo H3, característico de materiales mesoporosos con estructuras en forma de láminas o placas no rígidas y poros generados principalmente por agregación de partículas. Este tipo de histéresis indica la presencia de poros en forma de rendija, formados entre placas paralelas, coherente con la morfología típica de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

El fenómeno de histéresis se manifiesta en el intervalo de presión relativa  $P/P_0 = 0.5$  a  $0.95$ , lo cual sugiere una importante contribución de poros mesoporosos de gran tamaño. Este comportamiento está respaldado por los valores texturales obtenidos: una alta área superficial de  $147 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro considerable de  $0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$  y un diámetro de poro promedio de  $15 \text{ nm}$ , lo cual confirma la naturaleza predominantemente mesoporosa del material. Esta estructura abierta favorece la difusión de moléculas y la accesibilidad de sitios activos en aplicaciones catalíticas.

El C-N-TiO<sub>2</sub> (**Figura 22b**) muestra también una isoterma de tipo IV, pero con un lazo de histéresis de tipo H2, asociado a materiales con poros en forma de cuello de botella, que presentan una entrada estrecha y una cavidad más ancha. Este tipo de poros puede dificultar la desorción completa del nitrógeno, generando el fenómeno de histéresis observado.

Los valores texturales obtenidos: área superficial de 61 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro de 0.09 cm<sup>3</sup>/g, y diámetro de poro de 6.2 nm, indican una estructura mesoporosa más compacta y menos desarrollada que la del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Esta reducción puede atribuirse a la naturaleza cristalina del TiO<sub>2</sub> y a su menor tendencia a formar estructuras laminares o con agregación desordenada como en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

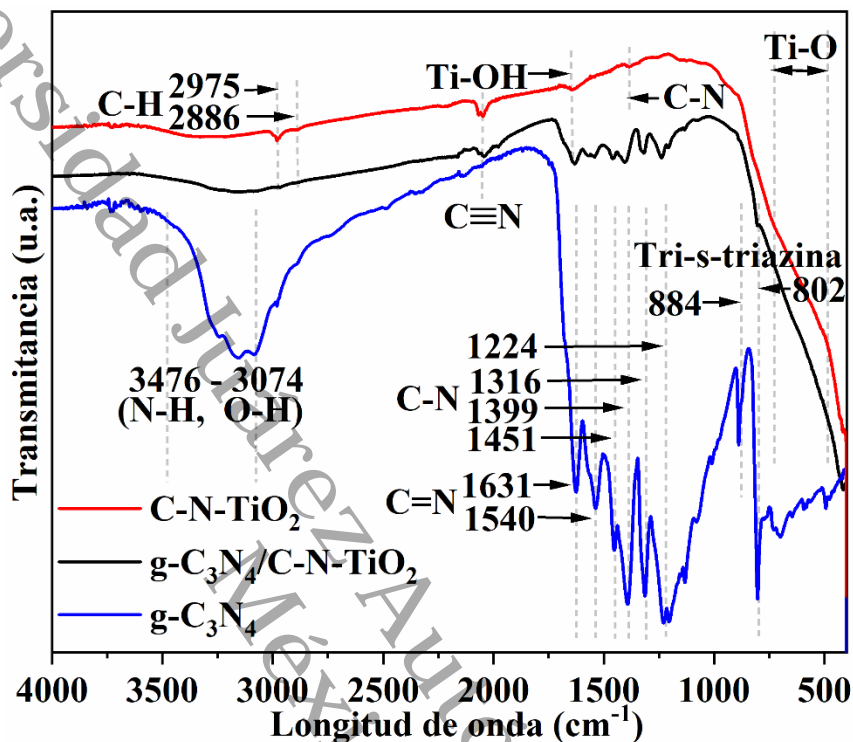
El material heterounido presenta una isoterma de adsorción que también corresponde al tipo IV, con un lazo de histéresis intermedio entre los tipos H2 y H3, lo cual refleja una combinación de características texturales provenientes de ambos componentes: poros tipo cuello de botella provenientes del C-N-TiO<sub>2</sub> y estructuras en rendija asociadas al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Este comportamiento sugiere una estructura mixta, con zonas de agregación laminar parcial y regiones compactas con poros cerrados.

La disminución del área específica del material heterounido respecto al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro se puede atribuir a una posible ocupación o colapso parcial de poros grandes durante la formación del material heterounido, así como al recubrimiento parcial de las placas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con nanopartículas de C-N-TiO<sub>2</sub>, lo cual reduce la accesibilidad a poros más grandes. La heterounión resulta en una estructura intermedia, con una pérdida de accesibilidad superficial, pero ganancia en cuanto a interacciones heterogéneas que pueden ser favorables para aplicaciones catalíticas, especialmente si se requiere separación eficiente de cargas.

**Tabla 5.** *Propiedades texturales de los materiales sintetizados.*

<b>Materiales sintetizados</b>	<b>Área específica S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen de poro V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro D<sub>p</sub> (nm)</b>
C-N-TiO <sub>2</sub>	61	0.09	6.2
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	147	0.57	15
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub>	66	0.11	6.9

### 7.7. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)



**Figura 23.** Espectro FTIR del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C-N-TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>.

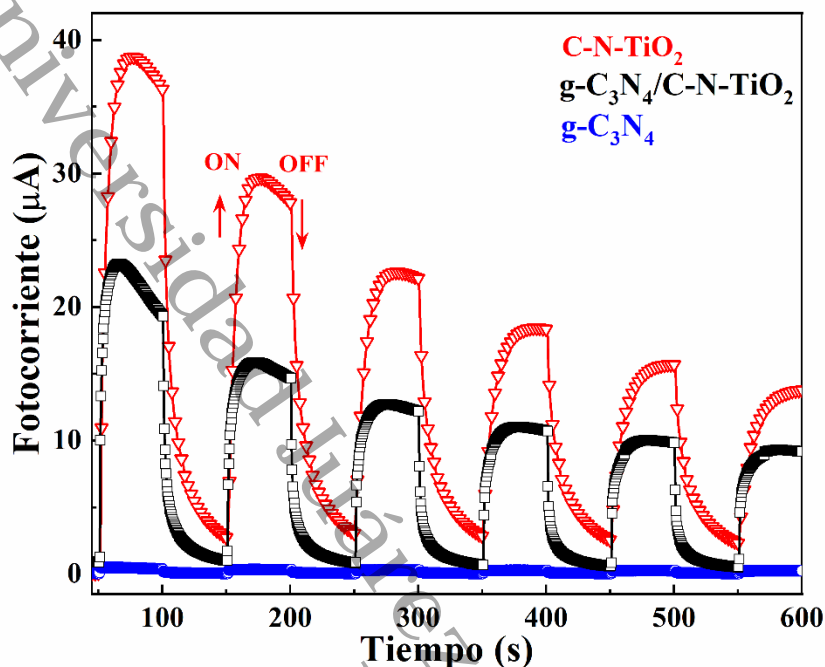
Se realizaron espectros FTIR (**Figura 23**) para investigar las estructuras moleculares del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C-N-TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. En el espectro del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, los dos picos situados en torno a 802 y 884  $\text{cm}^{-1}$  se originan en los modos de respiración de las unidades de triazina, evidenciando que la estructura del material está basada en la polimerización de tri-s-triazina, característica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado térmicamente. Las bandas anchas en la región de 1224-1451  $\text{cm}^{-1}$  pueden observarse debido a la presencia de vibraciones de estiramiento de heterociclos C-N; en concreto, los cuatro picos en aproximadamente 1224, 1316, 1399 y 1451  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a enlaces C-N. Los picos observados en torno a 1540 y 1631  $\text{cm}^{-1}$  están relacionados con la existencia de enlaces C=N, confirmando la alta densidad de enlaces  $\pi$  conjugados dentro de la red de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Además, aparece un grupo de picos en el rango de 3074 a 3476  $\text{cm}^{-1}$  que está relacionado con la adsorción de moléculas de agua y vibraciones de estiramiento N-H lo cual es consistente con la higroscopicidad del

material y la presencia de grupos terminales amino o defectos superficiales con afinidad por el agua.

En el espectro FTIR del C-N-TiO<sub>2</sub> se identifica el modo de flexión Ti-O a 483 cm<sup>-1</sup> y la vibración de deformación del modo de estiramiento Ti-OH a 1643 cm<sup>-1</sup> (Chougala et al., 2017) presente en la superficie del material debido a la hidroxilación durante la síntesis o adsorción de agua. Las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo hidroxilo (-OH) se observan a 3400 cm<sup>-1</sup> (Chougala et al., 2017) confirmando la hidratación superficial, la cual influye positivamente en la fotocatalisis al facilitar la formación de radicales hidroxilos. La señal de absorción en 2100 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento del C≡N (Alowasheer et al., 2018), lo que indica la incorporación efectiva de nitrógeno en forma de especies cianadas o nitrilos, generadas durante la dopación térmica con precursores orgánicos nitrogenados, en este caso, la melamina. Los débiles picos a 2975 cm<sup>-1</sup> y 2869 cm<sup>-1</sup> corresponden a los modos de estiramiento del enlace C-H (Anaya-Esparza et al., 2021) los cuales podrían derivar de residuos carbonosos o grupos metilo introducidos durante el proceso de dopado con carbono.

El espectro FTIR del material heterounido muestra una superposición clara de los modos vibracionales característicos de ambos componentes, confirmando la coexistencia estructural sin evidencias de colapso o descomposición química significativa durante la síntesis. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>. Esta superposición sugiere que la heterounión es de tipo fisicoquímico, es decir, existe una interacción íntima entre las dos fases sin que ocurran reacciones químicas de descomposición entre ellas, lo cual es ideal para mantener las propiedades funcionales de ambos componentes. Además, la presencia simultánea de grupos N-H, C-N y C=N proporciona sitios activos adicionales para la adsorción de especies reactivas. El grupo N-H puede formar enlaces de hidrógeno con moléculas polares como el agua o el metanol, los enlaces C-N y C=N tienen pares de electrones libres que pueden interactuar con especies electropositivas o radicales. Mientras que las señales de Ti-O y Ti-OH sugieren que la heteroestructura puede facilitar la separación de cargas al actuar como interfaz catalítica.

## 7.8. Cronoamperometría



**Figura 24.** Variación de la fotocorriente en función del tiempo en cronamperometría de los materiales sintetizados.

Se realizaron mediciones de cronamperometría (**Figura 24**) para evaluar la separación y transporte de cargas foto inducidas en los materiales  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{C-N-TiO}_2$ , y la heterounión  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ . Este análisis consiste en medir la densidad de fotocorriente bajo iluminación intermitente (ON/OFF), y su evolución en función del tiempo permite inferir la eficiencia de separación de cargas y la estabilidad fotoelectroquímica del material.

En el caso del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , la curva de cronamperometría muestra una respuesta de fotocorriente prácticamente nula o sin cambios apreciables bajo irradiación, lo cual indica una limitada generación y separación de cargas fotogeneradas. Este comportamiento se puede atribuir a: Una alta tasa de recombinación electrón-hueco inherente a la estructura del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  puro, una baja conductividad intrínseca y escaso transporte electrónico o a la ausencia de sitios activos metálicos o interfaces que favorezcan la separación de cargas.

Estos factores limitan la eficiencia en la transferencia de electrones hacia el electrodo, resultando en una respuesta fotoelectroquímica pobre, aunque el material tenga una buena absorción en la región visible.

En el  $\text{C-N-TiO}_2$  dopado, la curva de fotocorriente muestra un pico inicial pronunciado en la primera pulsación de luz, seguido de una disminución progresiva en las

pulsaciones subsiguientes. Este comportamiento puede explicarse por: Una alta densidad inicial de portadores de carga foto inducidos, facilitada por la reducción de la banda prohibida debido al dopado con carbono y nitrógeno, sin embargo, la disminución sostenida de la fotocorriente con el tiempo indica la presencia de trampas superficiales o defectos generados por el dopado, que favorecen la recombinación no radiativa o incluso procesos de pasivación superficial. Además, podrían ocurrir fenómenos de foto-corrosión o acumulación de cargas atrapadas que limitan la estabilidad a lo largo del tiempo.

Este comportamiento es típico en materiales dopados donde el control de defectos no es óptimo, y aunque la respuesta inicial sea alta, la eficiencia operativa se reduce rápidamente.

En contraste, el material heterounido  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$  presenta una fotocorriente más baja que la del  $\text{C-N-TiO}_2$  durante toda la medición, pero alcanza un régimen estable más rápidamente y mantiene una respuesta constante bajo iluminación cíclica. Esto puede interpretarse como: Un sistema con menor densidad de carga generada, pero con mejor eficiencia en la separación y transporte de carga, debido a la formación de una heterounión semiconductor (tipo II o S-Scheme). La interfaz  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$  actúa como una barrera para la recombinación, permitiendo que los electrones y huecos se desplacen en direcciones opuestas según el alineamiento de bandas. La rápida estabilización de la corriente sugiere una menor densidad de estados trampa o mejor equilibrio de cargas fotogeneradas.

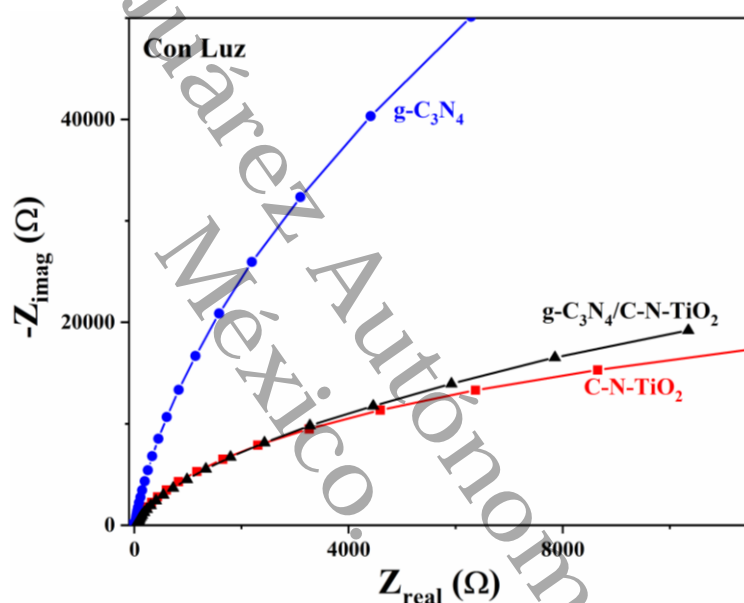
A pesar de tener una menor fotocorriente en la medición cronoamperométrica, el material  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$  mostró una mayor eficiencia en la producción de hidrógeno, lo cual representa un comportamiento atípico respecto a la tendencia generalmente reportada en la literatura, donde una mayor densidad de fotocorriente se asocia con mayor actividad fotocatalítica.

Esta aparente contradicción puede explicarse por los siguientes factores:

- 1) La cronoamperometría mide transporte de carga en condiciones electroquímicas específicas, pero no refleja necesariamente la actividad catalítica total ni la cinética de reacción superficial en condiciones reales de fotocátalisis.
- 2) En el sistema heterounido:
  - I. Puede haber una mejor separación de cargas foto inducidas en la interfaz  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , incluso si la cantidad total de portadores es menor.

- II. Existen más sitios activos efectivos para la reacción redox del agua, facilitados por la combinación de grupos N-H/C-N del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y los grupos Ti-OH del TiO<sub>2</sub>.
- 3) La transferencia interfacial de cargas en heterouniones bien diseñadas permite que una fracción menor de electrones genere más reacciones útiles (como la producción de H<sub>2</sub>), mientras que en materiales como el C-N-TiO<sub>2</sub>, muchos de esos electrones se pierden por recombinación antes de participar en la reacción.

### 7.9. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)



**Figura 25.** Diagrama de Nyquist para la impedancia de los materiales sintetizados.

Se realizó un análisis de impedancia electroquímica (EIS) (Figura 25) bajo iluminación, graficando la parte imaginaria de la impedancia ( $-Z''$ ) frente a la parte real ( $Z'$ ), obteniéndose diagramas de Nyquist para los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C-N-TiO<sub>2</sub> y el heterounido g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>. Esta técnica permite evaluar la resistencia a la transferencia de carga y la eficiencia en el transporte electrónico de los materiales fotocatalíticos.

En el caso del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, se observa un semicírculo muy amplio en el diagrama de Nyquist, lo que indica una alta resistencia a la transferencia de carga y pobre movilidad electrónica. Este comportamiento es típico de materiales con conductividad electrónica baja, debido a su carácter semiconductor intrínsecamente débil, la ausencia de un canal

eficiente para la separación y transporte de cargas foto inducidas y la alta recombinación electrón-hueco. Estos resultados son coherentes con su bajo rendimiento en cronoamperometría y su escasa actividad en la evolución de  $H_2$ .

El material C-N-TiO<sub>2</sub> mostró un semicírculo mucho más pequeño, lo que indica una menor resistencia de transferencia de carga, atribuible a la mejora de la conductividad eléctrica por la incorporación de átomos de carbono y nitrógeno, que inducen estados intermedios en la banda prohibida, a una mayor movilidad de electrones foto inducidos en comparación con el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y a la formación de defectos que, aunque favorecen la conductividad inicial, pueden actuar como centros de recombinación a largo plazo.

En conjunto, esto se refleja en un mejor transporte de carga y mayor densidad de fotocorriente en cronoamperometría. Sin embargo, no necesariamente se traduce en una mayor eficiencia fotocatalítica.

De forma atípica, el material heterounido g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub> presentó un semicírculo más grande que el del C-N-TiO<sub>2</sub>, indicando una mayor resistencia de transferencia de carga bajo las condiciones del experimento. Este resultado sugiere que la interfaz puede introducir barreras de potencial o discontinuidades electrónicas, especialmente si la unión no está completamente optimizada a nivel estructural o energético, la heteroestructura podría estar limitando el flujo directo de electrones al electrodo, sin que esto implique una deficiente separación de cargas en la superficie catalítica o también puede reflejar que una parte significativa de las cargas fotogeneradas no participan directamente en el proceso electroquímico, pero sí en reacciones superficiales de evolución de  $H_2$ .

Este comportamiento contradice parcialmente lo esperado, ya que materiales con menor impedancia suelen tener mejor desempeño fotocatalítico. Sin embargo, en este caso, el material heterounido mostró la mayor eficiencia en la evolución de hidrógeno, superando al C-N-TiO<sub>2</sub>.

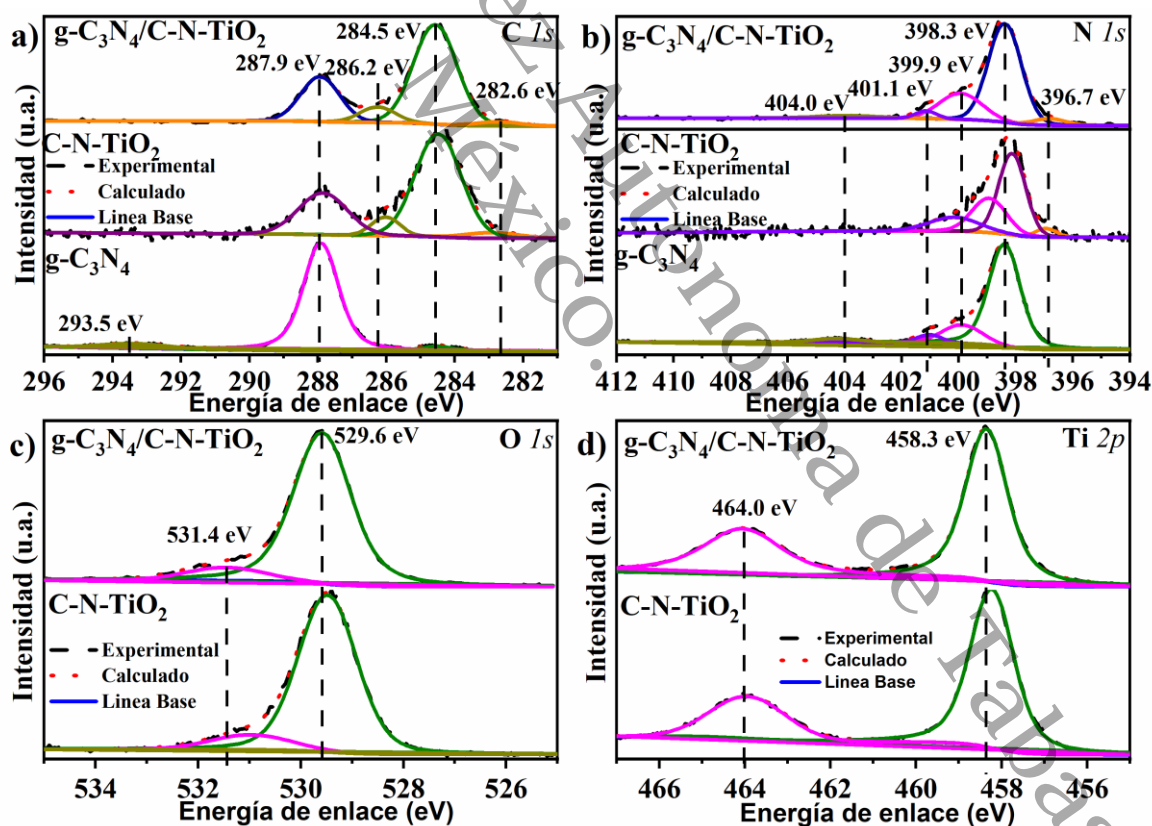
Este fenómeno se explica por la diferencia entre eficiencia de transporte de carga hacia el electrodo (evaluada por EIS) y la eficiencia real de las reacciones redox superficiales (evaluada por la producción de  $H_2$ ). Es decir que, aunque el material heterounido presenta mayor impedancia, su estructura tipo II o en S-Scheme, favorece la separación de cargas dentro del material, reduciendo la recombinación. Las cargas

separadas pueden reaccionar eficientemente con las especies adsorbidas en la superficie catalítica, como protones o donadores de electrones, sin necesidad de llegar al electrodo.

En técnicas como la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) o la cronoamperometría, lo que se está midiendo es el flujo de electrones que pasan a través del sistema hacia un electrodo externo. Es decir, estamos observando cuánto de la carga fotogenerada logra llegar al electrodo para generar una corriente medible.

Pero en un proceso fotocatalítico como la producción de hidrógeno, lo que importa realmente es que esas cargas reaccionen en la superficie del catalizador, no necesariamente que se transporten al electrodo.

### 7.10 Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)



**Figura 26.** Espectros XPS de alta resolución de a) C 1s del  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{C-N-TiO}_2$  y  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ , b) N 1s del  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{C-N-TiO}_2$  y  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ , c) O 1s del  $\text{C-N-TiO}_2$  y  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ , y d) Ti 2p del  $\text{C-N-TiO}_2$  y  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ .

Se realizó un análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para las muestras g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C-N-TiO<sub>2</sub> y la heterounión g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>, con el objetivo de estudiar su composición superficial y los entornos de enlace presentes. Los espectros de alta resolución se presentan en la **Figura 26**.

#### Región C 1s (**Figura 26a**)

El espectro C 1s de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mostró tres picos característicos localizados aproximadamente a 284.5, 287.9 y 293.5 eV (Martha et al., 2013; Mishra et al., 2018; Wu et al., 2015). El primer pico en 284.5 eV está asignado a enlaces C-C de carbonos con hibridación simple en la superficie, el segundo ubicado en 287.9 eV está asociado a enlaces N=C-N carbono de doble coordinación, típicamente presente en anillos triazínicos con hibridación sp<sup>2</sup> y el tercer pico en 293.5 eV se encuentra asociado a enlaces C-NH<sub>2</sub> el cual corresponde a un grupo amino terminal unido al carbono en la red aromática de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

En el caso de C-N-TiO<sub>2</sub>, se observaron picos a 282.6, 284.5, 286.0 y 287.9 eV que corresponden respectivamente a enlaces Ti-C, C-C, C-O/C-N, y Ti-O-C (Ganguly et al., 2011). El pico en 282.6 eV corresponde a enlaces Ti-C y es evidencia directa de dopaje con carbono en la red de TiO<sub>2</sub> (Hua et al., 2020) lo cual sugiere que los átomos de carbono han sido incorporados en la red cristalina del TiO<sub>2</sub>, posiblemente sustituyendo átomos de oxígeno y formando enlaces Ti-C y Ti-O-C, modificación que puede influir en la estructura electrónica del material y en su comportamiento fotocatalítico.

En la muestra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>, se detectaron picos a 282.6, 284.5, 286.2 y 287.9 eV, los cuales abarcan características tanto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como del C-N-TiO<sub>2</sub>, confirmando la presencia de ambos semiconductores en la heterounión y la coexistencia de enlaces Ti-C, C-C, C-O/C-N y N=C-N/Ti-O-C.

#### Región N 1s (**Figura 26b**)

El espectro N 1s de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mostró señales a 398.3, 399.9, 401.0 y 404.1 eV, asignadas respectivamente a enlaces C=N-C (nitrógeno de dos coordenadas en anillos triazínicos), enlaces N (sp<sup>2</sup>) correspondientes a nitrógeno de tres coordinaciones (N-(C)<sub>3</sub>) en la estructura, enlaces C-NH<sub>x</sub> relacionados a grupos amino funcionales y enlaces N-N/N-

$C_3$  especies asociadas a posibles defectos estructurales, esto confirma la presencia de configuraciones de enlace de nitrógeno características dentro de la estructura  $g-C_3N_4$ .

En contraste, el espectro N 1s de C-N-TiO<sub>2</sub> presentó picos en 396.9, 398.1, 399.0 y 400.1 eV (Pisarek et al., 2020; J. Yang et al., 2006; X. Yang et al., 2008), que corresponden respectivamente a los enlaces N-Ti, enlace directo nitrógeno-titanio, indicativo de dopaje exitoso con nitrógeno, enlaces N-O-Ti (oxinitruros): nitrógeno sustitucional que sustituye oxígeno en la red de TiO<sub>2</sub>, enlaces C-N correspondientes a grupos nitrogenados residuales o funcionales y enlaces NO<sub>x</sub> correspondientes a especies oxidadas de nitrógeno, posiblemente adsorbidas en superficie.

Para la heterounión  $g-C_3N_4/C-N-TiO_2$ , se identificaron picos en 396.8, 398.3, 399.9, 401.1 y 404.0 eV, que se asignan a N-Ti, C=N-C / N-O-Ti, C-N-C-C, C-N-H y N-N. Estos resultados refuerzan la coexistencia de las especies químicas representativas de ambas fases en la interfaz, lo que respalda la interacción química efectiva en la formación de la heterounión.

#### Región O 1s y Ti 2p (Figura 26c)

El espectro O 1s para C-N-TiO<sub>2</sub> reveló picos en 529.5 y 531.0 eV, correspondientes respectivamente a enlaces O-Ti, relacionado al oxígeno en la red de TiO<sub>2</sub> y enlaces Ti-OH, grupos hidroxilo superficiales, que pueden actuar como sitios activos para reacciones fotocatalíticas. De manera similar, la muestra  $g-C_3N_4/C-N-TiO_2$  presentó picos a 529.6 y 531.4 eV, confirmando la conservación de estas especies oxigenadas en la heterounión.

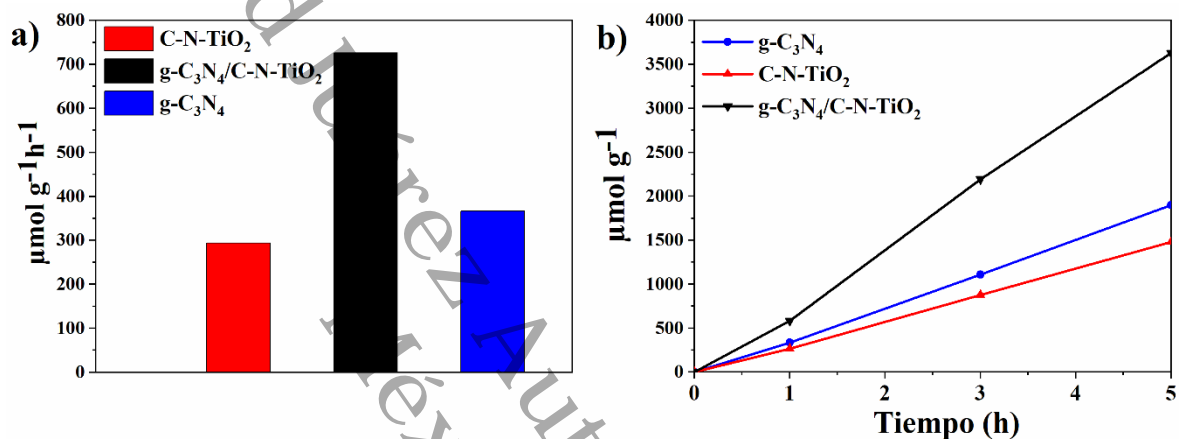
#### Región Ti 2p (Figura 26d)

En cuanto al espectro Ti 2p, tanto C-N-TiO<sub>2</sub> como  $g-C_3N_4/C-N-TiO_2$  mostraron dobles picos de espín-órbita localizados en 458.2–458.3 eV (Ti 2p<sub>3/2</sub>) y 463.9–464.0 eV (Ti 2p<sub>1/2</sub>). Estas posiciones son características del estado de oxidación Ti<sup>4+</sup>, confirmando que el titanio en ambas muestras se mantiene predominantemente en esta forma, incluso tras el dopaje y la formación de la heterounión.

Las variaciones observadas en las posiciones, intensidades y proporciones relativas de los picos en los espectros C 1s, N 1s, O 1s y Ti 2p reflejan claras diferencias en la

química superficial y en los estados de enlace entre las muestras analizadas. Estas modificaciones se atribuyen al dopaje con carbono y nitrógeno, así como a la interacción interfacial durante la formación de la heterounión. En conjunto, los resultados del análisis XPS proporcionan evidencia sólida de que las modificaciones estructurales y electrónicas inducidas por el dopaje y la combinación de fases influyen directamente en las propiedades fotocatalíticas observadas.

### 7.11. Evaluación fotocatalítica



**Figura 27.** a) Tasa promedio de producción de hidrógeno fotocatalítico y b) producción de hidrógeno fotocatalítico por hora, para muestras de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C-N-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>.

Se llevaron a cabo experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de la división del agua utilizando las muestras g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C-N-TiO<sub>2</sub> y la heterounión g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>, bajo irradiación con luz UV. Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 27**.

Las tasas de evolución de hidrógeno siguieron el siguiente orden C-N-TiO<sub>2</sub>: 294  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$  < g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 366  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$  < g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>: 726  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ . la muestra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub> mostró una mejora fotocatalítica significativa, con un aumento de aproximadamente 147% y 98% en la producción de hidrógeno en comparación con C-N-TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respectivamente.

A partir de las curvas de evolución del hidrógeno, se observa que los fotocatalizadores individuales, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y C-N-TiO<sub>2</sub> presentan un rendimiento inferior a lo largo del experimento. En el caso de C-N-TiO<sub>2</sub>, este desempeño limitado podría atribuirse a

una compensación desfavorable entre los potenciales redox y a la posible recombinación de pares electrón-hueco generados, promovida por defectos cristalinos inducidos durante el proceso de dopaje.

En cuanto a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, su bajo rendimiento ha sido ampliamente documentado en la literatura, y se asocia principalmente a su elevada tasa de recombinación de portadores de carga fotogenerados, así como a una movilidad limitada de los electrones debido a su estructura electrónica intrínseca y a la presencia de defectos estructurales no deseados (Bai et al., 2021; Joseph et al., 2024; Lu et al., 2023; F. Xing et al., 2024; H. Xing et al., 2023).

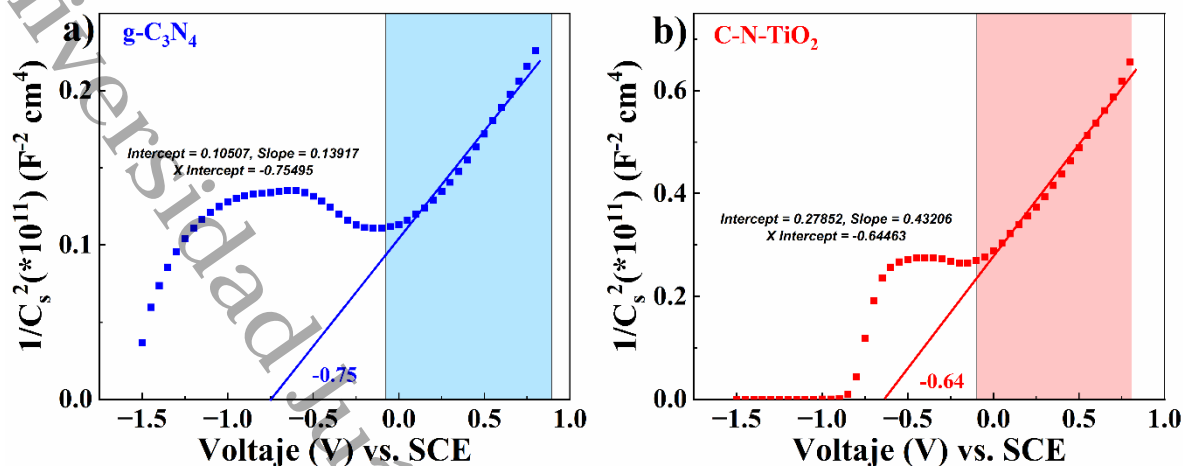
Por otro lado, la heterounión g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub> evidenció una producción de hidrógeno sustancialmente superior durante todo el experimento. Este incremento en la actividad fotocatalítica, a pesar de su relativamente baja área superficial, sugiere una interacción sinérgica eficiente entre ambas fases semiconductoras. La interfaz entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y C-N-TiO<sub>2</sub> favorece la separación efectiva de los pares electrón-hueco y mejora el transporte de carga, reduciendo las pérdidas por recombinación.

Además, la alineación adecuada de bandas entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y C-N-TiO<sub>2</sub>, junto con la formación de heterouniones tipo esquema z, podría facilitar la migración direccional de los portadores de carga, manteniendo un fuerte poder reductor en los sitios activos para la reacción de evolución de hidrógeno.

**Tabla 6.** Producción de hidrógeno de los materiales sintetizados.

Material	Producción en $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	366
C-N-TiO <sub>2</sub>	294
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub>	726

### 7.12. Diagrama de Mott-Schottky y mecanismo de transferencia de carga



**Figura 28.** Diagramas de Mott-Schottky de a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y b)  $\text{C-N-TiO}_2$ .

El análisis de alineación de bandas es una herramienta clave para comprender el mecanismo de transferencia de carga en materiales semiconductores compuestos. En este estudio, se empleó este enfoque para evaluar la interacción electrónica entre  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{C-N-TiO}_2$ , integrando los datos obtenidos de tres técnicas fundamentales:

1. La espectroscopía UV-Vis, para determinar la banda prohibida ( $E_g$ ).
2. La microscopía de sonda Kelvin (KPFM), para medir la función de trabajo ( $\Phi$ ).
3. El análisis Mott-Schottky, para estimar los niveles de banda de conducción, mediante la determinación del potencial de banda plana, en estas gráficas, el potencial de banda plana se identifica como la intersección lineal en el eje de potencial donde  $1/C^2=0$ .

Las curvas de Mott-Schottky obtenidas para  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{C-N-TiO}_2$  presentaron pendientes positivas (**Figura 28**). Lo que confirma que ambos materiales son semiconductores tipo n. Los potenciales de banda plana determinados fueron de  $-0.75$  V y  $-0.64$  V (vs SCE) para  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{C-N-TiO}_2$ , respectivamente. Considerando que en semiconductores tipo n el potencial de banda plana se aproxima al nivel de la banda de conducción, y aplicando la conversión al electrodo estándar de hidrógeno (NHE) mediante una corrección de  $+0.1$  V, los valores estimados del mínimo de la banda de conducción fueron de:  $g\text{-C}_3\text{N}_4 = -0.61$  eV (vs NHE) y  $\text{C-N-TiO}_2 = -0.50$  eV (vs NHE).

A partir de las bandas prohibidas, 2.63 eV para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y 2.90 eV para C-N-TiO<sub>2</sub>, se calcularon los máximos de la banda de valencia como: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 2.02 eV, C-N-TiO<sub>2</sub>: 2.40 eV.

Por otro lado, complementariamente, se midieron las funciones de trabajo ( $\Phi$ ) por microscopía de sonda Kelvin, obteniéndose los siguientes resultados: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 5.16 eV, C-N-TiO<sub>2</sub>: 4.69 eV y la heterounión g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>: 5.21 eV

Estas funciones de trabajo representan el nivel de Fermi, con respecto al nivel de vacío (0 V), y permiten determinar las posiciones absolutas de los bordes de banda.

A partir del mínimo de la banda de conducción (MBC) y de las brechas de banda ópticas determinadas por UV-Vis (2.63 eV para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y 2.90 eV para C-N-TiO<sub>2</sub>), se calculó el máximo de la banda de valencia (MBV) mediante la relación: MBV = MBC + Eg. Obteniéndose valores de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: MBV  $\approx$  2.02 eV (vs NHE) y C-N-TiO<sub>2</sub>: MBV  $\approx$  2.40 eV (vs NHE) antes de la heterounión.

Siguiendo la regla de Anderson, que establece que los niveles de vacío de dos semiconductores deben alinearse al establecer contacto, se plantearon dos escenarios para analizar la alineación de bandas: uno ideal y otro experimental.

En el escenario ideal (**Figura 29b**), se asume que no existen efectos interfaciales y que ambos materiales contribuyen por igual al equilibrio de carga. Así, se toma la media aritmética de sus funciones de trabajo, obteniéndose un valor de 4.92 eV. Dado que la función de trabajo de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es mayor que la de C-N-TiO<sub>2</sub>, se genera una difusión de electrones desde C-N-TiO<sub>2</sub> hacia g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, lo que da lugar a la formación de un campo eléctrico interno en la interfaz. Este proceso induce una flexión de bandas, con las bandas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> curvándose hacia arriba y las de C-N-TiO<sub>2</sub> hacia abajo, facilitando la separación de cargas.

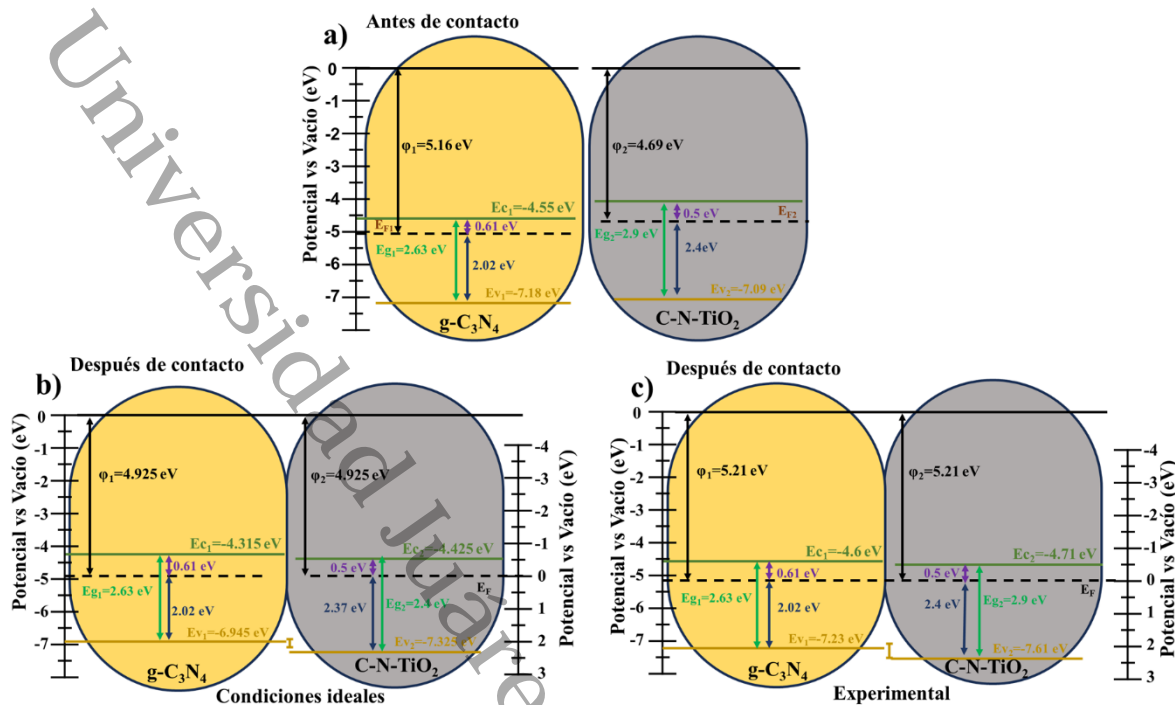
Sin embargo, los análisis experimentales, en particular los datos obtenidos mediante KPFM y XPS, revelan desviaciones respecto a este escenario ideal. En el caso experimental (**Figura 29c**), la función de trabajo de la heterounión fue de 5.21 eV, mayor que la de cualquiera de los componentes por separado. Esta diferencia sugiere una redistribución más compleja de cargas en la interfaz, posiblemente influenciada por defectos, enlaces interfaciales o diferencias en afinidad electrónica.

Para evaluar cuantitativamente la magnitud de la flexión de bandas, se utilizó el método de Kraut (Kraut et al., 1980), el cual permitió calcular el desplazamiento de la banda de valencia 0.52 eV y el desplazamiento de la banda de conducción 0.75 eV

Ambos valores son mayores que las diferencias de energía entre los bordes de banda individuales, lo cual corrobora una fuerte flexión de bandas en la interfaz. En este contexto, se confirma que las bandas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se curvan hacia arriba y las de C-N-TiO<sub>2</sub> hacia abajo tras el contacto.

Un aspecto importante por destacar es que, tras la alineación experimental, la banda de valencia de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no posee el potencial suficiente para generar radicales •OH a partir del agua, lo cual limita su capacidad oxidante directa. Sin embargo, a pesar de ello, la heterounión exhibe una mejor actividad fotocatalítica para la producción de H<sub>2</sub> que cualquiera de sus componentes individuales.

Este comportamiento sugiere que la transferencia de carga sigue un mecanismo tipo esquema Z. En este modelo, los electrones en la banda de conducción de C-N-TiO<sub>2</sub> se recombinan con los huecos en la banda de valencia de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, dejando portadores altamente energéticos, electrones en la banda de conducción del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y huecos en la banda de valencia del C-N-TiO<sub>2</sub>. Esta configuración permite que las reacciones de reducción de H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub> y oxidación del H<sub>2</sub>O ocurran de manera más eficiente, explicando la alta actividad fotocatalítica observada, incluso cuando las métricas electrónicas como la cronoamperometría o la impedancia no presentan los mejores valores individuales.



**Figura 29.** Alineación de bandas entre  $C_3N_4$  y  $C-N-TiO_2$  a) Antes del contacto b) Después del contacto en el escenario ideal c) Después del contacto en el escenario experimental.

## Capítulo 8. Síntesis, caracterizaciones y resultados de catalizadores $g-C_3N_4/C-N-TiO_2$ , $g-C_3N_4/metal/C-N-TiO_2$ y $g-C_3N_4/C-N-TiO_2/metal$

### 8.1. Síntesis de $g-C_3N_4/C-N-TiO_2/Metal$ y $g-C_3N_4/Metal/C-N-TiO_2$

Los compuestos  $g-C_3N_4/C-N-TiO_2/Metal$  fueron obtenidos mediante un proceso de evaporación en una solución dispersante y la técnica de fotoanclaje (**Figura 30**). Durante este procedimiento, el material heteroestructurado  $g-C_3N_4/C-N-TiO_2$  se sometió a agitación continua mientras se incorporaban los precursores metálicos, permitiendo así la fotodeposición bajo una irradiación lumínica constante por un periodo de tres horas. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un proceso de filtrado, enjuagadas con agua y secadas a 100 °C durante una hora.

Para la síntesis de los materiales  $g-C_3N_4/metal/C-N-TiO_2$ , la deposición fotocatalítica del precursor metálico se realizó inicialmente sobre  $C-N-TiO_2$ , manteniendo

la exposición a luz continua durante tres horas. Luego, mediante fotoanclaje, se incorporó el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  al sistema. Finalmente, las muestras obtenidas pasaron por filtración, lavado con agua y un proceso de secado a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora.

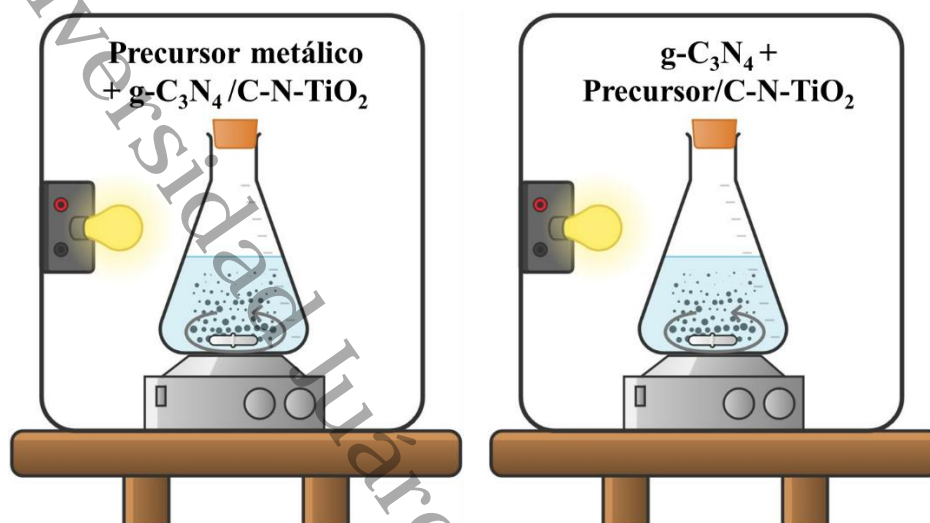


Figura 30. Síntesis de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{metal}$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{metal}/\text{C-N-TiO}_2$ .

## 8.2. Difracción de rayos X (DRX)

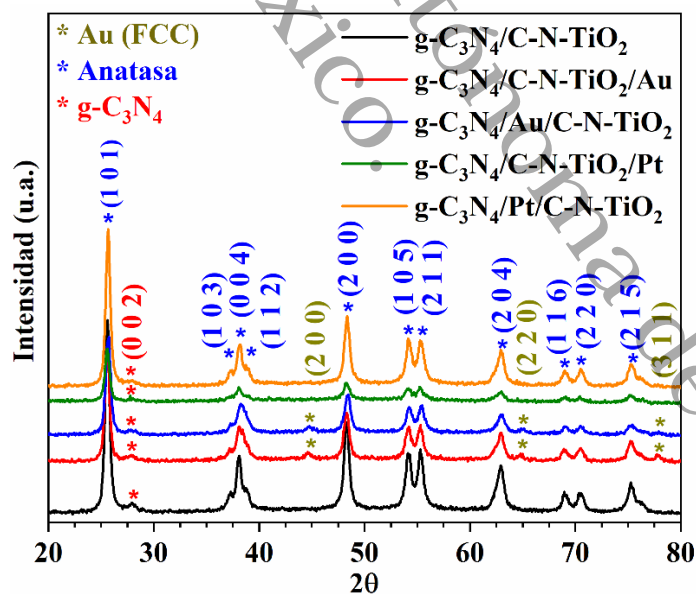


Figura 31. Difractograma de rayos X del  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Metal}/\text{C-N-TiO}_2$ .

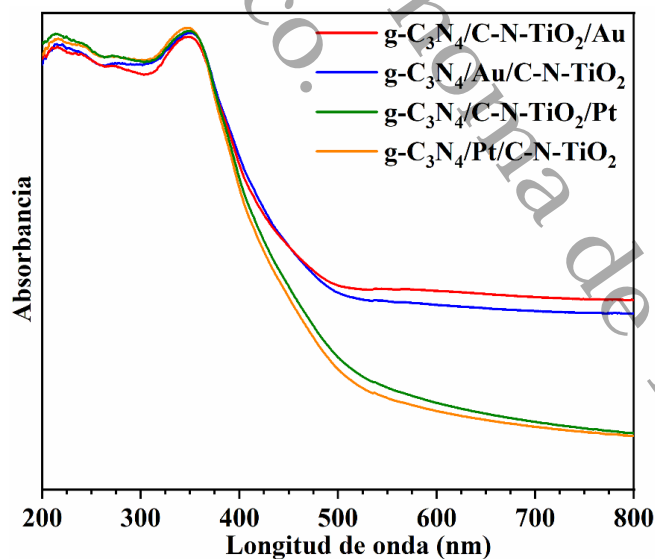
En los difractogramas de la **Figura 31** se observa el pico característico del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  a  $27,6^\circ$  correspondiente al plano (0 0 2). La orientación preferida se observa a lo largo del

plano (002) (JCPDS 87-1526) de las muestras. El pico a  $2\theta = 27,6^\circ$  está asociado al apilamiento entre capas del plano melémico (002). Se identifica el C-N-TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel modificado, observándose los picos de difracción correspondientes a la fase tetragonal anatasa (JCPDS No: 88-1175).

En los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Au y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/C-N-TiO<sub>2</sub> se observan picos de Au a  $2\theta$  de 44,9, 64,8 y 77,6° identificados con planos de difracción (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) que corresponden la estructura cúbica centrada en la cara (JCPDS No:04-0784).

En los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Pt y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt/C-N-TiO<sub>2</sub> no se observan picos relacionados al Pt, pero el dopaje con Pt puede alterar la estructura cristalina de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>. El platino puede introducir tensiones internas o cambios en la red cristalina que afectan la intensidad de los picos de difracción. Los átomos de Pt pueden reemplazar parcialmente a los átomos de Ti en la red, lo que puede alterar la disposición de los átomos y, por ende, la intensidad de los picos correspondientes a ciertos planos de difracción, esto podría explicar la inversión en la intensidad de los picos de difracción ubicados en  $2\theta = 53.9$  y  $55.2$ .

### 8.3. Espectroscopía UV-Vis



**Figura 32.** Espectro de absorción UV-Vis del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Metal y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Metal/C-N-TiO<sub>2</sub>.

Los espectros UV-Vis observados en la **Figura 32** muestran la absorción de luz de los materiales heterounidos  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$  con diferentes metales, tanto en la configuración  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{metal}/\text{C-N-TiO}_2$  como  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{metal}$ , presentan un desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda más largas en comparación con el material sin metal. Este desplazamiento indica una mejora en la absorción de luz en la región visible, lo cual es deseable para aplicaciones fotocatalíticas bajo irradiación solar. El desplazamiento hacia el rojo puede atribuirse a la modificación del entorno electrónico de los semiconductores causada por la introducción de metales, lo cual favorece la transición de electrones y la disminución efectiva de la banda prohibida.

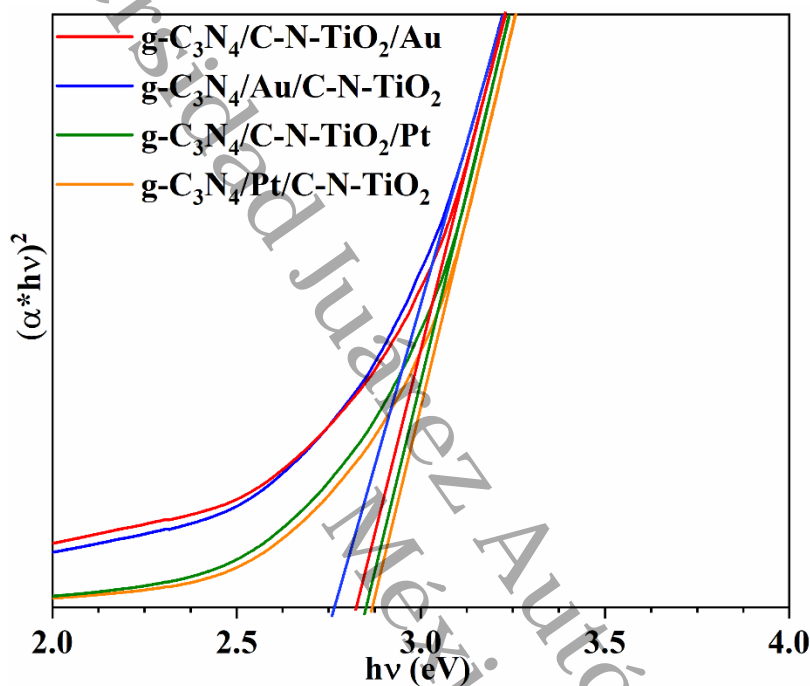
Un aspecto destacable es que las muestras que contienen nanopartículas de oro (Au), específicamente  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{C-N-TiO}_2$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Au}$ , exhiben una mayor absorbancia en la región visible, particularmente en el rango de 500 a 700 nm. Esta absorción se asocia con el fenómeno de resonancia plasmónica superficial localizada, característico de las nanopartículas de Au. Este tipo de resonancia surge de la oscilación colectiva de los electrones libres en la superficie del metal cuando interactúan con la luz, lo que da lugar a una absorción intensa en la región del visible. Este efecto no solo mejora la absorción de luz, sino que también facilita la generación de portadores de carga adicionales, mejorando la eficiencia fotocatalítica global del sistema.

En contraste, las muestras que contienen platino (Pt), como  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Pt}/\text{C-N-TiO}_2$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Pt}$ , también muestran una mejora en la absorción visible con respecto al material sin metal, pero en menor grado en comparación con las muestras con Au. El Pt, al no presentar resonancia plasmónica como el Au, no produce una banda de absorción intensa en el visible; sin embargo, su presencia mejora la separación de cargas fotogeneradas debido a su alta función de trabajo, actuando como una trampa de electrones, lo cual es beneficioso para la actividad fotocatalítica, aunque no impacte de manera significativa en la absorción óptica.

Estos resultados evidencian que la incorporación de metales nobles no solo altera las propiedades ópticas del sistema, sino que también sugiere una posible modificación en las trayectorias de transferencia de carga, lo cual se discutirá más adelante en relación con la eficiencia en la producción de hidrógeno. En particular, la incorporación de Au no solo actúa como un co-catalizador, sino también como un sensibilizador óptico, mejorando

sustancialmente la captación de luz visible gracias al efecto de resonancia plasmónica superficial localizada.

#### 8.4. Determinación de la banda prohibida por el método Kubelka-Munk



**Figura 33.** Determinación de la banda prohibida del  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Metal}/\text{C-N-TiO}_2$ .

El cálculo de la banda prohibida óptica de los materiales se realizó mediante espectroscopía de reflectancia difusa y su análisis posterior mediante el método de Kubelka-Munk (**Figura 33**), a partir del cual se construyeron gráficas de  $T_{auc}$  para estimar el valor del gap energético directo o indirecto, según correspondiera a cada semiconductor.

Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que no se evidencia un cambio significativo en el valor de la banda prohibida tras la modificación de los materiales o la incorporación de metales nobles. En otras palabras, la pendiente de las curvas de  $T_{auc}$  no presenta un corrimiento claro ni un cambio de inclinación marcado que permita inferir una modificación del borde de absorción fundamental. Esto puede explicarse por varias razones fundamentales.

La incorporación de metales nobles como el oro o el platino no necesariamente induce una modificación en la banda prohibida intrínseca del semiconductor. Más bien,

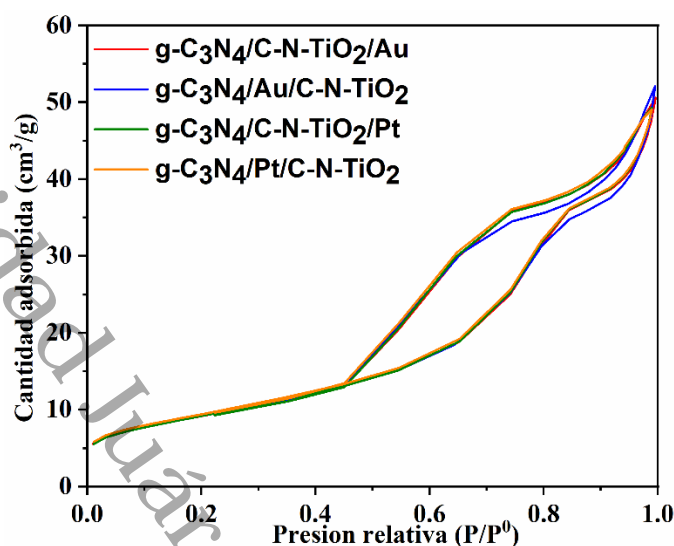
estas modificaciones suelen influir en procesos electrónicos superficiales o niveles de defectos, sin alterar de forma significativa las bandas de valencia o conducción del material base.

Por otro lado, si bien el análisis de Kubelka-Munk está enfocado en estimar la banda prohibida óptica mediante la extrapolación lineal del borde de absorción principal, no es sensible a absorciones adicionales que ocurren más allá de ese umbral, como es el caso de bandas de absorción asociadas a niveles intermedios, defectos superficiales, o efectos de resonancia plasmónica en el caso del oro. En los espectros UV-Vis se observó claramente una mejora en la absorción dentro del espectro visible (entre 500–700 nm), especialmente en las muestras que contenían oro, atribuida a la resonancia plasmónica superficial localizada. Esta absorción adicional no afecta directamente la pendiente de la curva en el borde de absorción fundamental y por tanto no se refleja en una reducción de la banda prohibida al aplicar el método de Tauc.

Es decir que la mejora en la captación de luz visible observada en las muestras modificadas no está relacionada con una reducción de la banda prohibida, sino más bien con la introducción de nuevos centros de absorción o mecanismos de transferencia de carga facilitados por los dopantes o las heterouniones, los cuales amplían el rango de absorción sin modificar la estructura electrónica fundamental del semiconductor.

Esto pone en evidencia una limitación del método de Kubelka-Munk para detectar cambios sutiles o indirectos en la respuesta óptica del material, especialmente cuando se trata de modificaciones superficiales o efectos ópticos secundarios.

### 8.5. Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller)



**Figura 34.** Isotermas de adsorción y desorción del  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Metal}/\text{C-N-TiO}_2$ .

Se realizaron análisis de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para evaluar la textura superficial de los materiales  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Metal}/\text{C-N-TiO}_2$  (Figura 34). En todos los casos, las isotermas obtenidas fueron prácticamente idénticas a las del material base  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ , mostrando una isoterma de tipo IV con histéresis, característica de materiales mesoporosos.

El hecho de que no se observaran cambios significativos en la forma de las isotermas, ni en el área superficial específica o volumen de poro, puede atribuirse a varios factores relacionados principalmente con la técnica de síntesis y la escala de modificación. Los metales fueron depositados mediante fotodeposición en solución de dispersión, una técnica que genera nanopartículas metálicas altamente dispersas y en cantidades muy pequeñas. La cantidad de metal depositado, al estar típicamente en el rango de trazas, no es suficiente para bloquear significativamente los poros ni alterar la accesibilidad de la superficie del material mesoporoso, además, la modificación ocurre en la superficie externa del sistema  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$ , sin afectar directamente la morfología porosa interna que es la que controla las características observadas por el análisis BET. Esto implica que, aunque la superficie activa se ha modificado químicamente, la estructura física del sistema

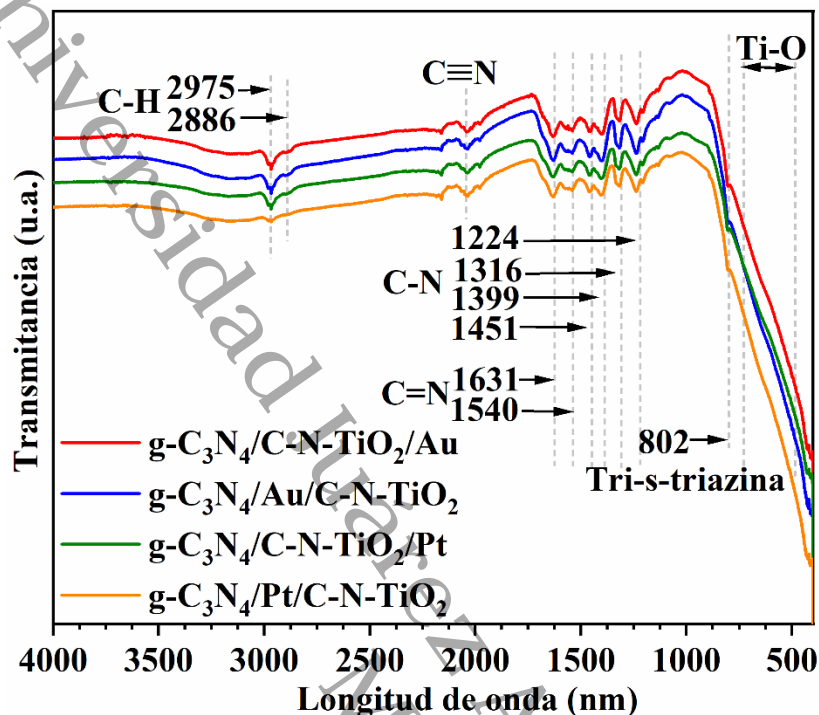
poroso permanece inalterada. En ambas configuraciones: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Metal/C-N-TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Metal, los métodos con condiciones de síntesis suaves como el fotoanclaje no implican tratamientos térmicos a altas temperaturas ni mecánicos que pudieran generar un reordenamiento estructural del material mesoporoso. Se tiene también que tomar en cuenta que el análisis BET, aunque efectivo para medir área superficial y distribución de poros, no es sensible a modificaciones químicas superficiales leves. Por lo tanto, incluso si los metales modifican la superficie electrónica o catalítica del material, esto no se reflejará necesariamente en los parámetros texturales medidos.

En conjunto, estos resultados indican que la incorporación de metales mediante fotodeposición no perturba la estructura porosa del sistema g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>. Aunque los análisis BET no muestran diferencias en la textura, esto no contradice las mejoras observadas en el rendimiento fotocatalítico, ya que dichas mejoras dependen más de la eficiencia en la separación de cargas, la extensión de la absorción óptica y la formación de heterouniones o puntos activos que de cambios en el área superficial total.

**Tabla 7.** *Propiedades texturales de los materiales sintetizados.*

<b>Materiales sintetizados</b>	<b>Área específica S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen de poro V<sub>p</sub> (Cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro D<sub>p</sub> (nm)</b>
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /Au	52	0.07	5.5
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Au/C-N-TiO <sub>2</sub>	51	0.07	5.6
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> /Pt	52	0.07	5.4
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Pt/C-N-TiO <sub>2</sub>	53	0.07	5.4

## 8.6. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)



**Figura 35.** Espectro FTIR del  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Metal}/\text{C-N-TiO}_2$ .

En los espectros FTIR del  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{metal}/\text{C-N-TiO}_2$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$ , se puede observar una alta similitud en los perfiles espectrales, sin que se evidencien cambios significativos tras la incorporación de los metales (**Figura 35**). Todos los espectros muestran las señales vibracionales correspondientes al  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y el  $\text{C-N-TiO}_2$  descritos anteriormente, A pesar de la incorporación de metales nobles como Au y Pt en distintas configuraciones, no se observaron alteraciones evidentes en los espectros FTIR. Esta falta de cambios puede explicarse por las siguientes razones:

La cantidad de metal añadido mediante fotoanclaje o fotodeposición es muy pequeña y típicamente se deposita como nanopartículas en la superficie del sistema, sin modificar sustancialmente las estructuras químicas moleculares del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ni del  $\text{C-N-TiO}_2$ . Dado que el FTIR detecta principalmente cambios en grupos funcionales o enlaces covalentes predominantes, los efectos localizados de los metales no generan nuevas señales detectables ni provocan desplazamientos en las bandas existentes.

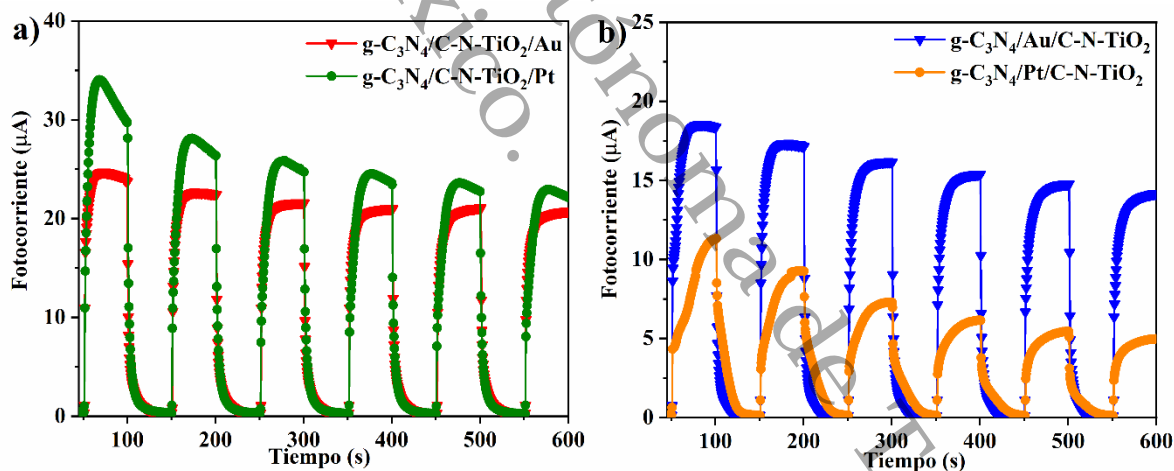
Los metales nobles suelen interactuar con los soportes a través de fuerzas físico químicas superficiales o sitios defectuosos localizados, sin romper ni modificar de forma

directa los enlaces presentes en la estructura del material. Por lo tanto, la firma espectral global del material permanece sin cambios.

El FTIR no es la técnica más sensible para detectar especies metálicas o interacciones metal-soporte, especialmente cuando las especies metálicas no forman parte de grupos funcionales con enlaces vibracionales activos en el rango infrarrojo. En estos casos, técnicas como XPS o DRUV-Vis son más efectivas para confirmar la incorporación de metales.

A pesar de no haber observado diferencias espectrales entre las muestras con y sin metal, la realización del análisis FTIR sigue siendo fundamental, ya que permite confirmar la preservación de la estructura molecular del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y del  $\text{C-N-TiO}_2$  tras los tratamientos de fotodeposición y ensamblaje. Esta verificación es crítica para asegurar que las propiedades fotoactivas del sistema no han sido comprometidas y que cualquier cambio observado en el rendimiento fotocatalítico puede atribuirse a interacciones electrónicas o sinérgicas con los metales y no a degradaciones estructurales.

### 8.7. Cronoamperometría



**Figura 36.** Variación de la fotocorriente en función del tiempo en cronoamperometría del,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Metal/C-N-TiO}_2$ .

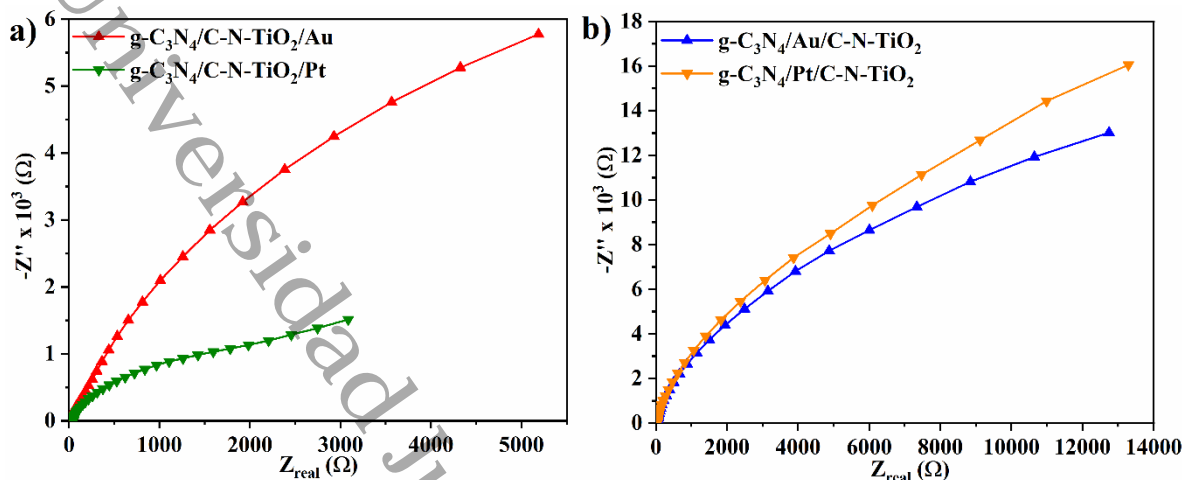
Se realizaron mediciones de cronoamperometría para evaluar la separación y transporte de cargas foto inducidas en los materiales  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{metal/C-N-TiO}_2$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$  (Figura 36). Los materiales con configuración  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$  presentaron mayores densidades de fotocorriente en los experimentos de

cronoamperometría, lo cual sugiere una mejor separación de cargas foto inducidas y una mayor movilidad de los portadores de carga. Sin embargo, estos mismos materiales mostraron una menor producción de hidrógeno en comparación con los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/metal/C-N-TiO<sub>2</sub>, a pesar de tener composiciones químicas similares. Esta aparente contradicción se puede explicar si se toma en cuenta que la cronoamperometría evalúa la movilidad y separación de cargas, pero no necesariamente su aprovechamiento en reacciones redox. Un material puede mostrar buena respuesta fotocorriente, pero tener sitios activos menos accesibles o una distribución menos efectiva del metal cocatalizador, lo que reduce su eficiencia para las reacciones de evolución de hidrógeno, se debe tomar en cuenta que la configuración del material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/metal/C-N-TiO<sub>2</sub> permite una mejor integración del cocatalizador metálico con los sitios activos más fotoactivos. En esta disposición, el metal es foto-depositado directamente sobre el C-N-TiO<sub>2</sub> antes de la incorporación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, lo que puede favorecer un contacto más íntimo entre el C-N-TiO<sub>2</sub> y el metal, facilitando la transferencia de electrones al cocatalizador y optimizando su función como sitio de reducción para la producción de H<sub>2</sub>.

Aunque los espectros de cronoamperometría muestran una fotocorriente más alta para el material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Pt, su actividad fotocatalítica es ligeramente menor que la de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt/C-N-TiO<sub>2</sub>. Esto sugiere que no solo la movilidad de cargas es relevante, sino también la ubicación estratégica del platino y su interacción directa con el componente semiconductor más eficiente en la reducción de protones.

En el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt/C-N-TiO<sub>2</sub>, al realizar primero la fotodeposición de Pt sobre el C-N-TiO<sub>2</sub>, se promueve una mejor integración entre el cocatalizador y los sitios reactivos del semiconductor. Posteriormente, el fotoanclaje del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permite una cobertura parcial, sin interferir con el contacto directo entre el platino y el TiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, aunque la fotocorriente no sea la más alta, la eficiencia de utilización de los electrones fotogenerados para producción de hidrógeno es más favorable.

## 8.8. Impedancia



**Figura 37.** Diagrama de Nyquist para la impedancia del  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Metal/C-N-TiO}_2$ .

En los resultados obtenidos de los espectros de impedancia electroquímica, los materiales con configuración  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{metal}$  (con el metal foto-depositado en la superficie como cocatalizador) presentaron radios de semicircunferencia más pequeños, lo cual indica una menor resistencia a la transferencia de carga bajo iluminación (**Figura 37**).

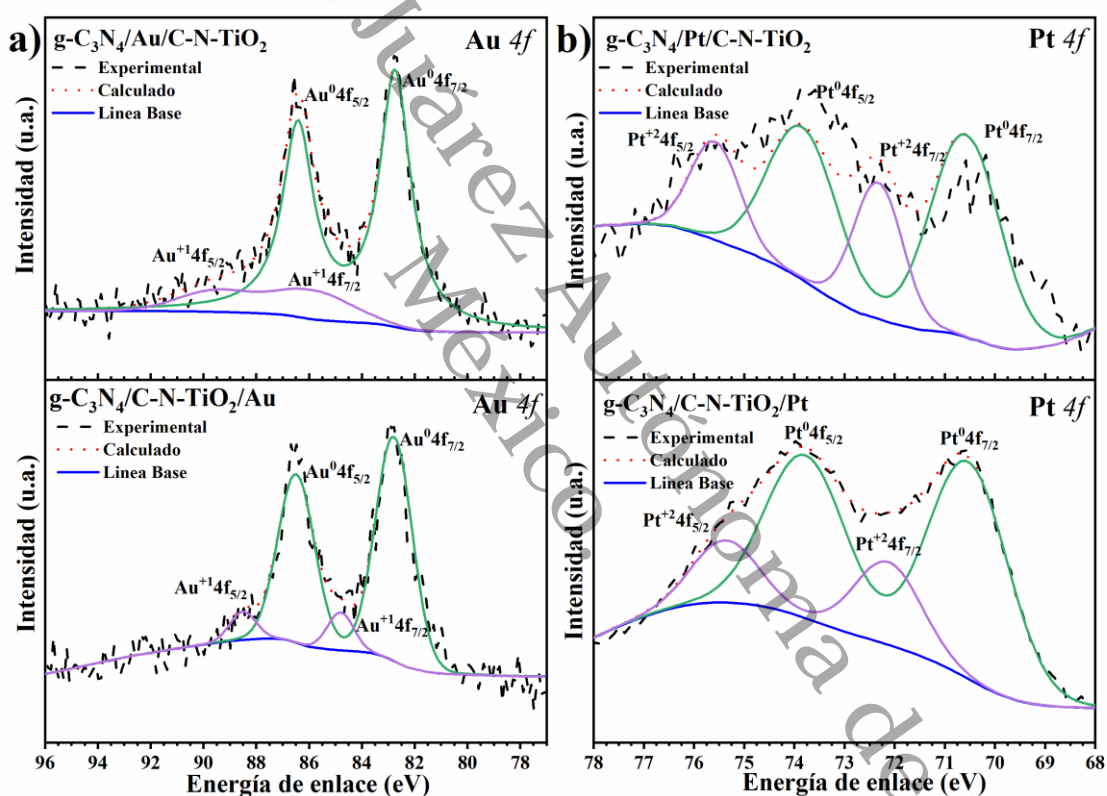
Este comportamiento sugiere que, en términos puramente electrónicos, la presencia del metal oro o platino como nanopartículas superficiales dispersas sobre la heterounión  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2$  facilita una transferencia eficiente de electrones fotogenerados hacia el cocatalizador, reduciendo las pérdidas por recombinación y mejorando la movilidad de carga dentro del sistema. Este mecanismo es consistente con un esquema de transferencia de carga tipo S-Scheme, donde el metal actúa como sitio activo para la reacción de producción de hidrógeno y como trampa de electrones.

Sin embargo, a pesar del mejor desempeño en los espectros de impedancia electroquímica mostrado por los materiales  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$ , se observó que los materiales  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Metal/C-N-TiO}_2$  presentaron una mayor producción de hidrógeno. Esta aparente contradicción puede explicarse al considerar el mecanismo de transferencia de carga propuesto tipo All-solid Z-scheme que se da en esta configuración.

En los materiales  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Metal/C-N-TiO}_2$ , el metal está intercalado entre los dos semiconductores, funcionando como un puente sólido que permite el acoplamiento de las bandas de conducción y valencia de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{C-N-TiO}_2$ . Aunque esta configuración puede

presentar una resistencia de transferencia de carga ligeramente mayor, el mecanismo All-solid Z-scheme conserva mejor los potenciales redox extremos de cada semiconductor, favoreciendo la generación de especies reactivas con mayor poder reductor y oxidante. Esto se traduce en una actividad fotocatalítica superior, ya que permite aprovechar los electrones con mayor energía para la reducción de protones en la producción de hidrógeno, aunque el sistema sea menos eficiente desde el punto de vista electrónico.

### 8.9. Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)



**Figura 38.** Espectros XPS de alta resolución Del  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{metal}/\text{C-N-TiO}_2$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{metal}$ .

#### Región Au 4f (Figura 38a)

El análisis espectroscópico de fotoelectrones (XPS) en la región correspondiente al oro (Au 4f) permite identificar el estado de oxidación y la interacción electrónica del metal con los materiales semiconductores adyacentes. En los espectros obtenidos, se observan señales características del doblete de spin-órbita  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$ , localizadas típicamente alrededor de  $\sim 83.0$  eV y  $\sim 86.7$  eV, respectivamente, lo cual es indicativo de la presencia de

$\text{Au}^0$ , es decir, oro metálico (Sylvestre et al., 2004). La separación de 3.7 eV entre estos picos es consistente con lo reportado para nanopartículas de Au sin oxidación superficial significativa (H. Li et al., 2016). En algunos casos, un leve corrimiento hacia mayores energías de enlace o la aparición de componentes secundarios puede sugerir la formación de especies parcialmente oxidadas ( $\text{Au}^+$ ), generalmente asociadas a una interacción química con grupos oxigenados o con la matriz del C-N-TiO<sub>2</sub>.

La comparación entre las configuraciones g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/C-N-TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Au puede revelar diferencias en cuanto al entorno electrónico del oro. En configuraciones donde el Au se encuentra anclado sobre el C-N-TiO<sub>2</sub> (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/C-N-TiO<sub>2</sub>), es esperable una mayor interacción con grupos oxo, lo que puede dar lugar a ligeras oxidaciones superficiales o cambios en la distribución electrónica, mientras que en configuraciones donde el Au se deposita sobre la heterounión ya formada (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Au), el entorno es más heterogéneo y puede reflejarse en una menor definición del doblete o en una mayor proporción de  $\text{Au}^0$ . La deconvolución de los espectros permite, por tanto, inferir el grado de dispersión del metal, su ubicación preferencial y su participación potencial como centro activo en la transferencia de cargas en esquemas tipo Z-Scheme o All-Solid Z-Scheme.

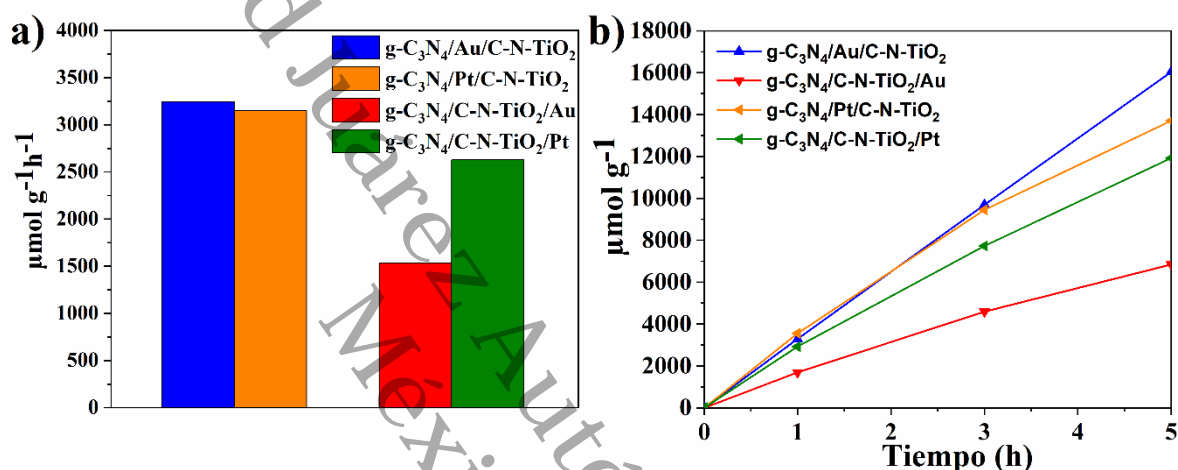
#### Región Pt 4f (Figura 38b)

En la región correspondiente al platino (Pt 4f), los espectros XPS revelan información sobre su estado químico y su integración en la matriz semiconductor. Los picos asociados al doblete de spin-órbita 4f<sub>7/2</sub> y 4f<sub>5/2</sub> se localizan, respectivamente, en torno a ~71.0 eV y ~74 eV para  $\text{Pt}^0$ , lo que indica la presencia predominante de platino metálico (Gao et al., 2017; Vinayan & Ramaprabhu, 2013). No obstante, se observan componentes adicionales a mayor energía de enlace (~72.5–75.5 eV), los cuales corresponden a especies oxidadas como  $\text{Pt}^{2+}$ . La proporción entre estos estados puede ser interpretada como un indicador de la interacción del platino con el semiconductor y de su grado de dispersión superficial.

Al comparar los sistemas g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt/C-N-TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Pt, se pueden evidenciar diferencias en la composición química del platino. En el primer caso, donde el Pt se ancla primero sobre C-N-TiO<sub>2</sub> antes de la incorporación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, es más probable

observar un platino con mayor contacto directo con oxígenos de  $\text{TiO}_2$ , promoviendo la formación parcial de especies oxidadas. En cambio, en la configuración donde el Pt se fotodeposita al final, sobre la superficie de la heterounión ya establecida ( $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Pt}$ ), es común que el metal permanezca como  $\text{Pt}^0$  con menor interacción con el oxígeno de la red, dado que se encuentra más superficial, actuando principalmente como cocatalizador.

### 8.10. Producción de hidrógeno



**Figura 39.** a) Tasa promedio de producción de hidrógeno fotocatalítico y b) producción de hidrógeno fotocatalítico por hora, para muestras del  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Metal}/\text{C-N-TiO}_2$ .

**Tabla 8.** Producción de hidrógeno de los materiales sintetizados

Material	Producción en $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au/C-N-TiO}_2$	3243
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Au}$	1529
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Pt/C-N-TiO}_2$	3149
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Pt}$	2629

Se evaluó el rendimiento fotocatalítico de del  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{metal}/\text{C-N-TiO}_2$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$ , para la producción de hidrógeno a partir de agua en presencia de un agente de sacrificio (metanol), la cantidad de hidrógeno producido por los fotocatalizadores  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{metal}/\text{C-N-TiO}_2$  fue mayor que la de los fotocatalizadores  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{Metal}$ ,

estos resultados pueden ser consistentes con los distintos mecanismos propuestos de transferencia de carga, all solid Z-scheme y S-Scheme + metal.

En el mecanismo all solid Z-scheme se combina un semiconductor principal con un intermediario metálico. En este esquema, el semiconductor y el metal se acoplan para mejorar la transferencia de carga y la eficiencia de la fotocatalisis, Similar al S-Scheme, la luz incide sobre el semiconductor principal generando pares de electrones-huecos. Los electrones generados en el semiconductor principal son transferidos a la superficie del metal cocatalizador. El metal actúa como un intermediario para facilitar esta transferencia. Tal y como se puede observar en la **Figura 40**.

Bajo irradiación con luz UV, se observa que el material  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{C-N-TiO}_2$  muestra una mayor actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno en comparación con el  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Pt}/\text{C-N-TiO}_2$ , a pesar de que el platino es ampliamente reconocido como un cocatalizador más eficiente para la reacción de producción de hidrógeno. Esta observación resulta especialmente relevante considerando que la luz UV no activa significativamente los efectos de resonancia plasmónica del oro, lo que en principio dejaría al platino en una posición más ventajosa.

Sin embargo, esta aparente contradicción puede explicarse al considerar el mecanismo de transferencia de carga propuesto tipo All-solid Z-scheme en estos materiales, en los que el metal se encuentra intercalado entre  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{C-N-TiO}_2$ . En esta configuración, el metal no actúa únicamente como cocatalizador, sino que facilita una transferencia selectiva de electrones y huecos entre los dos semiconductores, permitiendo la retención de los potenciales redox fuertes de cada uno. El oro, en este contexto, puede estar jugando un papel clave como puente conductor entre las bandas de conducción del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y el  $\text{C-N-TiO}_2$ , favoreciendo una separación más efectiva de los portadores de carga fotogenerados, incluso sin resonancia plasmónica.

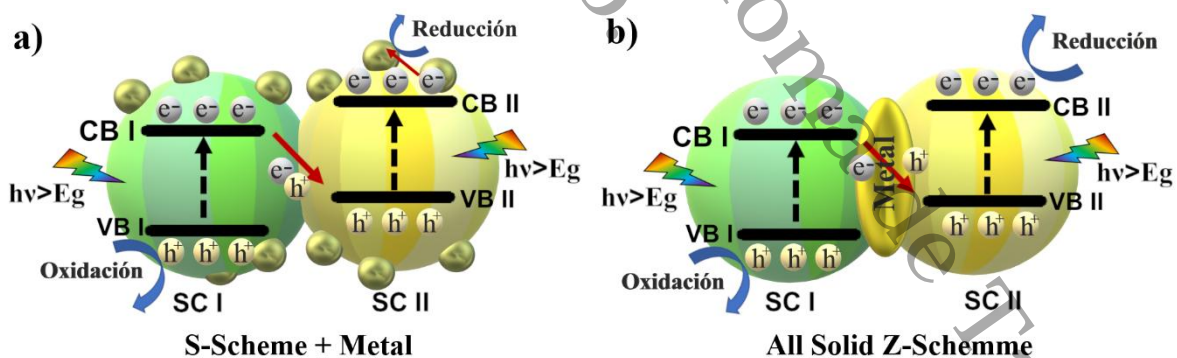
Aunque el platino presenta una mayor función de trabajo y es catalíticamente más activo en la superficie, su papel como mediador en un Z-scheme sólido puede ser menos eficiente si no se favorece adecuadamente la alineación energética y el acoplamiento con los semiconductores. Esto podría explicar por qué, a pesar de su mejor desempeño catalítico en producción de hidrógeno, el material con platino tiene menor eficiencia global

en separación y transporte de carga en esta configuración, lo cual se traduce en una menor producción de hidrógeno.

En comparación, los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Metal siguen un mecanismo tipo S-Scheme clásico, en donde el metal está fotodepositado sobre la superficie del sistema g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub> y actúa como cocatalizador. En este caso, la transferencia de carga ocurre directamente entre los semiconductores, mientras que el metal funciona como trampa de electrones, dependiendo de su posición energética y su dispersión superficial.

El desempeño menor del sistema g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Au respecto a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/Pt, puede explicarse por la superioridad catalítica del platino en facilitar la producción de hidrógeno, lo cual es particularmente evidente bajo irradiación UV, donde el oro no puede aprovechar su resonancia plasmónica. En este tipo de configuración, el platino mejora la eficiencia del uso de electrones fotogenerados, mientras que el oro no contribuye significativamente al proceso redox, más allá de actuar como una trampa de electrones menos eficiente.

## Capítulo 9. Mecanismos de transferencia de carga propuestos S-Scheme + Metal Y All Solid Z-Scheme



**Figura 40.** Mecanismos de transferencia de carga propuestos a) S-Scheme+Metal y b) All Solid Z-Scheme.

El mecanismo de transferencia de cargas propuesto en el sistema S-Scheme + metal propuesto en la **figura 40**, se basa en el uso de dos semiconductores diferentes en un sistema fotocatalítico. En el S-Scheme, ambos semiconductores están en estado sólido, y se utilizan sin la presencia de un agente intermediario. Cuando se ilumina el primer

semiconductor SC I, se generan pares de electrones-huecos. Estos electrones pueden ser transferidos a un segundo semiconductor SC II que tiene un potencial más positivo. Los electrones generados en el SC I son transferidos al SC II, mientras que los huecos generados en el SC II se recombinan con los electrones que llegaron desde el semiconductor SC I. En este mecanismo, la función de las partículas metálicas es el de trampas de electrones, en este caso, el metal no participa en la separación de cargas, en cambio, los cocatalizadores metálicos proporcionan sitios activos donde los electrones generados en el semiconductor pueden ser capturados y utilizados sin recombinarse con los huecos. Esto ayuda a reducir la recombinación de pares electrón-hueco en el semiconductor. Al capturar los electrones, el cocatalizador metálico puede ayudar a mantener la separación de carga durante más tiempo, permitiendo que los electrones y los huecos participen en las reacciones de oxidación y reducción.

En el sistema All Solid Z-Scheme los dos semiconductores están conectados a través de partículas metálicas conductoras, que actúan como un puente electrónico para facilitar la recombinación selectiva de carga entre ellos. Ambos semiconductores generan fotones y se forman los pares electrón-hueco, el electrón fotogenerado del SC I con menor potencial reductor se transfiere al metal y el hueco fotogenerado del SC II con menor potencial oxidante se transfiere al metal, en el metal ocurre la recombinación del par electrón-hueco, conservando así los electrones más reductores en la banda de conducción del SC II y los huecos más oxidantes en la banda de valencia del SC I, lo que permite mantener un fuerte poder redox. El metal es importante, si no hay un contacto directo y bien distribuido, la recombinación no se da de forma eficiente.

**Tabla 9.** Comparación de los sistemas propuestos All Solid Z-Scheme y S-Scheme+cocatalizador.

<i>Característica</i>	<i>All Solid Z-Scheme</i>	<i>S-Scheme+cocatalizador</i>
Rol del metal	Mediador de recombinación	Sitio activo superficial (HER/OER) *
Participación en la transferencia de carga	Si, puente electrónico	No, solo acepta portadores de carga

Reacción redox ocurre en el metal	No (Solo recombinación)	Si (como sitio activo para HER/OER)
Necesidad de interacción entre los componentes	Alta (metal-semiconductor)	Alta (metal-superficie)
Influencia en la separación de cargas	Alta (por contacto directo y selectivo)	Menor (Dependiente de contacto semiconductor-semiconductor)

### Capítulo 10. Conclusiones Generales De Resultados

En el presente trabajo se sintetizaron materiales basados en  $\text{TiO}_2$ , C-N- $\text{TiO}_2$  y sistemas heterounidos con g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , empleando configuraciones tipo g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /metal/C-N- $\text{TiO}_2$  y g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /C-N- $\text{TiO}_2$ /metal, con metales nobles (Au y Pt) fotodepositados como cocatalizadores o puentes interfaciales. A partir de una serie de análisis estructurales, ópticos, texturales, morfológicos y de comportamiento fotoelectroquímico, se determinó el impacto de la arquitectura del material y el rol del metal sobre la actividad fotocatalítica para la producción de  $\text{H}_2$ .

Los difractogramas de DRX confirmaron que la presencia de melamina en la síntesis sol-gel favorece la cristalización del  $\text{TiO}_2$ , al actuar como agente estructurante durante el proceso de hidrólisis y polimerización, lo cual se traduce en una mayor intensidad de los picos correspondientes a la fase anatasa. Por otra parte, el análisis de espectroscopía UV-Vis permitió identificar que, si bien la absorción de luz visible mejora con la incorporación de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  y metales, los valores de banda prohibida obtenidos por el método de Kubelka-Munk no presentan cambios significativos, debido a que la pendiente de la región de absorción no se modifica de forma drástica. Esto sugiere que la mejora en la absorción no está relacionada con una reducción directa de la banda prohibida, sino con otros procesos como plasmones superficiales o transiciones localizadas.

El análisis FTIR corroboró la presencia de los grupos funcionales característicos tanto del  $\text{TiO}_2$  como del g- $\text{C}_3\text{N}_4$ . La ausencia de cambios significativos en los espectros tras la incorporación de metales sugiere que estos se depositan en forma de partículas metálicas sobre la superficie y no alteran sustancialmente la estructura química de los materiales base,

lo cual justifica la necesidad del análisis para verificar la conservación de la estructura molecular.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno mostraron que la introducción de metales (Pt y Au) por fotodeposición en metanol no modificó de forma apreciable las propiedades texturales de los materiales, presentando todas superficies específicas y distribuciones de poros similares, correspondientes a materiales mesoporosos tipo IV, lo cual indica que la etapa de deposición no obstruyó ni alteró la porosidad preexistente.

A nivel fotoelectroquímico, los estudios de cronoamperometría bajo iluminación mostraron una mayor densidad de corriente en los materiales tipo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/metal. No obstante, estos no correspondieron necesariamente con una mayor producción de H<sub>2</sub>, como fue el caso del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt/C-N-TiO<sub>2</sub>, cuya fotocorriente fue menor pero su actividad fotocatalítica superior. Esto sugiere que la eficiencia de transferencia de carga no es el único factor determinante, sino también la selectividad de los sitios activos y la efectividad en la separación de portadores en la heterounión.

En este sentido, los resultados de EIS bajo iluminación indicaron que los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/metal presentaron una menor resistencia de transferencia de carga, evidenciada por semicírculos más pequeños en los diagramas de Nyquist. Sin embargo, en comparación con los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/metal/C-N-TiO<sub>2</sub>, su producción de H<sub>2</sub> fue menor, lo que apunta a diferencias en los mecanismos de transferencia de carga.

Se propuso que los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Metal/C-N-TiO<sub>2</sub> operan bajo un mecanismo tipo all-solid Z-scheme, donde el metal actúa como un puente electrónico entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y C-N-TiO<sub>2</sub>, facilitando la transferencia selectiva de cargas con alto potencial redox. Este mecanismo permite una separación más eficiente y una mayor retención de portadores útiles para las reacciones de producción de H<sub>2</sub>. En contraste, en los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-N-TiO<sub>2</sub>/metal, el metal cumple un rol de cocatalizador superficial, principalmente como sitio de reacción para la producción de H<sub>2</sub>, sin influir de forma directa en la transferencia entre semiconductores, resultando en un mecanismo S-scheme clásico con eficiencia dependiente de la interacción interfacial entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>.

Finalmente, se destaca que el material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/C-N-TiO<sub>2</sub> superó en actividad fotocatalítica al sistema g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt/C-N-TiO<sub>2</sub>, a pesar de que el platino es comúnmente más activo en producción de H<sub>2</sub>. Este resultado sugiere que, en ciertas configuraciones, la

mejora en absorción visible inducida por el oro y su adecuada integración estructural pueden compensar su menor reactividad intrínseca, siendo clave el orden de deposición y el mecanismo de transferencia involucrado.

En conclusión, los resultados indican que la arquitectura del material, el rol estructural del metal y el tipo de mecanismo de transferencia de carga son factores determinantes para optimizar la actividad fotocatalítica. El entendimiento profundo de estos procesos permite el diseño racional de sistemas heterounidos más eficientes para la producción de hidrógeno a partir de agua mediante fotocátalisis.

### Perspectivas

Los resultados obtenidos en esta investigación permiten vislumbrar múltiples rutas de optimización y desarrollo en el campo de la fotocátalisis para la producción de hidrógeno. La eficacia observada en los sistemas tipo S-scheme, particularmente en la configuración con metal intermedio ( $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Metal}/\text{C-N-TiO}_2$ ), abre la puerta a explorar nuevos pares de semiconductores con niveles de banda complementarios y adecuados para un acoplamiento eficiente bajo este sistema. En este sentido, sería relevante profundizar en el estudio de metales con propiedades electrónicas y ópticas distintas, como el cobre o incluso materiales bidimensionales como el grafeno, que podrían actuar como puentes de transferencia de carga o como cocatalizadores selectivos.

Asimismo, debido a que la configuración  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C-N-TiO}_2/\text{metal}$  mostró una separación de cargas más eficiente en EIS, pero menor actividad fotocatalítica, se sugiere estudiar el rol exacto del metal como cocatalizador superficial, prestando especial atención a su distribución, tamaño de partícula y nivel de dispersión sobre el material. La optimización de estos parámetros podría mejorar la actividad fotocatalítica, haciendo que esta configuración resulte igualmente competitiva.

Por otro lado, aunque no se observaron cambios significativos en la banda prohibida de los materiales dopados, se identificó una mejora clara en la absorción hacia el espectro visible. Esto indica que el análisis de banda prohibida por sí solo no refleja completamente la capacidad del material para aprovechar la luz. Se propone, por tanto, complementar estos estudios con técnicas de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo “Time-Resolved Photoluminescence (TRPL)” o espectroscopía ultrarrápida la cual es una técnica avanzada

que permite estudiar procesos electrónicos, vibracionales y estructurales que ocurren en escalas de tiempo extremadamente cortas, generalmente en el rango de femtosegundos ( $10^{-15}$  s) a picosegundos ( $10^{-12}$  s), que permitan una caracterización más precisa de la dinámica de cargas y del comportamiento superficial de los materiales.

También se identificó que la introducción de melamina durante la síntesis sol-gel mejora la cristalinidad del  $\text{TiO}_2$ , lo cual podría ser optimizado aún más mediante el control del pH, la temperatura de calcinación o la atmósfera de tratamiento térmico. Esto abre la posibilidad de desarrollar nuevos materiales dopados con nitrógeno con estructuras más ordenadas y eficientemente acopladas.

Finalmente, se recomienda evaluar la estabilidad y reusabilidad de los materiales bajo irradiación prolongada, así como explorar la respuesta fotocatalítica bajo iluminación solar simulada o real. Esto permitiría una mejor proyección del potencial de estos materiales en aplicaciones reales.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.



## Staggered-type heterojunction between g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and C–N-doped TiO<sub>2</sub> for enhanced photocatalytic hydrogen production

D. Salazar-Marin<sup>1</sup>, M. K. Kesarla<sup>2</sup>, Tathagata Kar<sup>2</sup>, D. De la Cruz Romero<sup>1</sup>, O. A. Jaramillo-Quintero<sup>3</sup>, J. G. Torres-Torres<sup>1</sup>, Agileo Hernández-Gordillo<sup>4</sup>, Sandra E. Rodil<sup>4</sup>, S. Godavarthi<sup>5,a)</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT), DACB, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, C.P. 86690 Cunduacán, Tabasco, Mexico

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P. 62210 Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>3</sup> Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochitcalco S/N, C.P. 62580 Temixco, Mor., Mexico

<sup>4</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, CP 04510 Mexico City, Mexico

<sup>5</sup> SECIHTI-Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACB, C.P. 86690 Cunduacán, Tabasco, Mexico

<sup>a)</sup> Address all correspondence to this author. e-mail: sgodavarthi@sechittl.mx

Received: 2 March 2025; accepted: 2 June 2025

In this study, a staggered-type heterojunction photocatalyst (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C–N-doped TiO<sub>2</sub>) was synthesized by preparing g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via the polycondensation technique and C, N-doped TiO<sub>2</sub> (C–N-TiO<sub>2</sub>) through sol-gel approach, followed by heterojunction formation using the photo-anchoring method. The photocatalyst was then systematically characterized for photocatalytic hydrogen production. High-resolution XPS analysis of C 1s and N 1s confirmed the incorporation of carbon and nitrogen dopants into the TiO<sub>2</sub> lattice, as evidenced by peaks at 282.5 eV and 396.9 eV, respectively. XRD, FTIR, UV-Vis, XPS, Mott-Schottky, and Kelvin probe microscopy analysis verified successful integration of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and C–N-TiO<sub>2</sub>, leading to enhanced charge separation and optimized band alignment. Photocatalytic hydrogen evolution experiments demonstrated a substantial enhancement in H<sub>2</sub> production, with the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C–N-TiO<sub>2</sub> heterojunction achieving 726 μmol/g-h, significantly outperforming g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (366 μmol/g-h) and C–N-TiO<sub>2</sub> (294 μmol/g-h). Band alignment analysis confirmed the formation of a staggered-type heterojunction, which is known to effectively reduce charge recombination.

### Introduction

Global warming and the growing energy demand are pushing the world toward diverse solutions, including renewable energy technologies and innovative approaches such as wind and wave energy, carbon capture, photovoltaic technologies, and photocatalysis [1–3]. Out of these, photocatalysis has emerged as one of the most extensively researched topics due to its reliance on solar energy, an abundant and renewable resource. Over the years, various semiconductors, such as titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), zinc oxide (ZnO), and cerium oxide (CeO<sub>2</sub>), have been investigated for photocatalytic applications [4–6]. Among these, TiO<sub>2</sub> has proven to be the most effective photocatalyst, primarily due to its numerous advantages, including low toxicity,

cost-effectiveness, chemical stability, and environmental friendliness [7–9]. However, the wide bandgap of TiO<sub>2</sub> limits its ability to utilize visible light. To extend its activity into the visible light region and enhance the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>, various strategies have been employed, with doping or co-doping of heteroatoms being a common approach [10,11]. Among doping strategies, non-metal doping using elements such as nitrogen, carbon, and sulfur is particularly preferred. Non-metal dopants not only reduce the bandgap of TiO<sub>2</sub>, enhancing its light-harvesting capabilities and adsorption properties, but also offer an eco-friendly and cost-effective alternative to metal doping.

On the other hand, the new generation 2D photocatalyst, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, has gained significant attention due to its excellent reduction potential, ease of synthesis, and



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science Advances

journal homepage: [www.sciencedirect.com/journal/applied-surface-science-advances](http://www.sciencedirect.com/journal/applied-surface-science-advances)



## Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review

D. Salazar-Marín<sup>a</sup>, Goldie Oza<sup>b</sup>, J.A. Díaz Real<sup>b</sup>, A. Cervantes-Uribe<sup>a</sup>, H. Pérez-Vidal<sup>a</sup>, M.K. Kesarla<sup>c</sup>, J.G. Torres Torres<sup>a</sup>, S. Godavarthi<sup>d,\*</sup>

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

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

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

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

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Type II heterojunctions  
S-scheme heterojunction  
ESR  
in-situ XPS  
Radical trapping experiments  
Photo-deposition

### ABSTRACT

In the evolving field of photocatalysis, heterojunction photocatalysts, especially Type II and S-scheme, the latter being also known as direct-Z scheme heterojunctions, are gaining increasing recognition for their pivotal role in enhancing photocatalytic efficiency. These heterojunctions, characterized by similar band alignments but distinct charge transfer mechanisms, play a crucial role in facilitating enhanced charge separation and transfer. This comprehensive review delves into the experimental methodologies essential for characterizing these heterojunctions, with a focus on understanding their unique charge transfer mechanisms. Key methods such as Electron Spin Resonance (ESR), radical trapping experiments, Photoluminescence (PL) probing, Nitro Blue Tetrazolium (NBT) transformation, Surface Photovoltage Spectroscopy (SPS), photodeposition of metals, and in-situ X-ray Photoelectron Spectroscopy (*in-situ* XPS) analysis are discussed in detail. Each technique is presented with necessary guidelines and accompanying information to ensure their appropriate and effective use in pinpointing the specifics of charge transfer processes. The review concludes that the right selection of experimental techniques is crucial in understanding the charge transfer mechanism in staggered type heterojunctions and achieving further advancements in the field of photocatalysis.

### 1. Introduction

Photocatalysis is a technique that leverages light energy to drive chemical transformations and has the potential to revolutionize a wide range of areas, including environmental remediation, clean energy production, CO<sub>2</sub> conversion and degradation of pollutants [1–6]. The limitations and challenges of preliminary mono-component photocatalysts, such as limited spectral response, high recombination rate, poor selectivity, and lack of stability, have led to the development of more advanced approaches to enhance the efficiency of photocatalytic reactions [7–10]. One such approach is heterojunction photocatalysts, which can effectively overcome the limitations of mono-component photocatalysts and enhance the overall efficiency of photocatalytic reactions [11–14]. Heterojunction photocatalysts may offer an improved selectivity of photocatalytic reactions by controlling the separation and transport of charges carriers between different materials [15–17]. Heterojunction can act as a barrier, preventing the recombination of

photogenerated charges, allowing for their separation and transfer to specific catalytic sites, which leads to higher efficiency of the reaction. These make heterojunction photocatalysts a highly promising approach to improve the efficiency and performance of photocatalytic reactions and address the limitations of mono-component photocatalysts [18–22].

### 2. Types of heterojunctions

#### 2.1. Type I, II and III heterojunctions

Type I heterojunctions (Fig. 1(a)) is one among the different types of heterojunctions where the band edges of one of the semiconductors are contained within the other semiconductor. In this type of heterojunctions, the transfer of generated charges occurs from semiconductor I (SC I) to semiconductor II (SC II). However, a significant drawback of this heterojunction type is the reduction in redox potentials caused by the accumulation of generated charges on a semiconductor with lower

\* Corresponding author.

E-mail address: [sgodavarthi@conahcyt.mx](mailto:sgodavarthi@conahcyt.mx) (S. Godavarthi).

<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100536>

Received 29 August 2023; Received in revised form 29 November 2023; Accepted 29 November 2023

Available online 28 December 2023

2666-5239/© 2023 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## Referencias

- Aba-Guevara, C. G., Medina-Ramírez, I. E., Hernández-Ramírez, A., Jáuregui-Rincón, J., Lozano-Álvarez, J. A., & Rodríguez-López, J. L. (2017). Comparison of two synthesis methods on the preparation of Fe, N-Co-doped TiO<sub>2</sub> materials for degradation of pharmaceutical compounds under visible light. *Ceramics International*, *43*(6), 5068–5079. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.018>
- Acar, C., Dincer, I., & Zamfirescu, C. (2014). A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. *International Journal of Energy Research*, *38*(15), 1903–1920. <https://doi.org/10.1002/ER.3211>
- Alcudia-Ramos, M. A., Fuentez-Torres, M. O., Ortiz-Chi, F., Espinosa-González, C. G., Hernández-Como, N., García-Zaleta, D. S., Kesarla, M. K., Torres-Torres, J. G., Collins-Martínez, V., & Godavarthi, S. (2020). Fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction composite for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Ceramics International*, *46*(1), 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.228>
- Alowasheer, A., Tominaka, S., Ide, Y., Yamauchi, Y., & Matsushita, Y. (2018). Two-dimensional cyano-bridged coordination polymer of Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]: Structural analysis and proton conductivity measurements upon dehydration and rehydration. *CrystEngComm*, *20*(42), 6713–6720. <https://doi.org/10.1039/c8ce01400k>
- Alvarado-Ávila, M. I., De Luca, S., Edlund, U., Ye, F., & Dutta, J. (2023). Cellulose as sacrificial agents for enhanced photoactivated hydrogen production. *Sustainable Energy & Fuels*, *7*(8), 1981–1991. <https://doi.org/10.1039/D3SE00109A>
- Amano, F., Nakata, M., Yamamoto, A., & Tanaka, T. (2016). Effect of Ti<sup>3+</sup> Ions and Conduction Band Electrons on Photocatalytic and Photoelectrochemical Activity of Rutile Titania for Water Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, *120*(12), 6467–6474. [https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.6B01481/SUPPL\\_FILE/JP6B01481\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.6B01481/SUPPL_FILE/JP6B01481_SI_001.PDF)
- Amirjani, A., Amlashi, N. B., & Ahmadiani, Z. S. (2023). Plasmon-Enhanced Photocatalysis Based on Plasmonic Nanoparticles for Energy and Environmental Solutions: A Review. *ACS Applied Nano Materials*, *6*(11), 9085–9123. [https://doi.org/10.1021/ACSANM.3C01671/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AN3C01671\\_0018.GIF](https://doi.org/10.1021/ACSANM.3C01671/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AN3C01671_0018.GIF)

- Anaya-Esparza, L. M., Ruvalcaba-Gómez, J. M., Romero-Toledo, R., Burgos, J. A. S., Montalvo-González, E., & Pérez-Larios, A. (2021). INVESTIGATING STRUCTURAL CHANGES OF CHITOSAN-TiO<sub>2</sub> AND CHITOSAN-TiO<sub>2</sub>-ZnO-MgO HYBRID FILMS DURING STORAGE BY FTIR SPECTROSCOPY. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, *40*(2), 197–211. <https://doi.org/10.20450/MJCCE.2021.2396>
- Bai, T., Shi, X., Liu, M., Huang, H., Zhang, J., & Bu, X. H. (2021). g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnCdS heterojunction for efficient visible light-driven photocatalytic hydrogen production. *RSC Advances*, *11*(60), 38120–38125. <https://doi.org/10.1039/D1RA05894K>
- Bellardita, M., Di Paola, A., Megna, B., & Palmisano, L. (2017). Absolute crystallinity and photocatalytic activity of brookite TiO<sub>2</sub> samples. *Applied Catalysis B: Environmental*, *201*, 150–158. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.08.012>
- Bi, X., Yu, S., Liu, E., Liu, L., Zhang, K., Zang, J., & Zhao, Y. (2020). Construction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays Z-scheme heterojunction to improve visible light catalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *603*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125193>
- Bilal, M., Alfaihi, M. Q., Ben Ahmed, S., Abduljawad, M. M., Alrashed, Y. I., Aldurahim, E. S., & Alassmy, Y. A. (2025). A review of strategies to switch heterojunction system from type-II to S-scheme for photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *186*, 109051. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2024.109051>
- Binetti, E., El Koura, Z., Patel, N., Dashora, A., & Miotello, A. (2015). Rapid hydrogenation of amorphous TiO<sub>2</sub> to produce efficient H-doped anatase for photocatalytic water splitting. *Applied Catalysis A: General*, *500*, 69–73. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.04.019>
- Chen, W. T., Dong, Y., Yadav, P., Aughterson, R. D., Sun-Waterhouse, D., & Waterhouse, G. I. N. (2020). Effect of alcohol sacrificial agent on the performance of Cu/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for UV-driven hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, *602*. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117703>

- Chen, Y., Agrelo-Lestón, A., Burgués-Ceballos, I., Llorca, J., & Soler, L. (2025). Bimetallic Nanoparticles as Cocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Production. *Advanced Functional Materials*, e06279. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202506279>
- Chiu, Y. H., Lai, T. H., Kuo, M. Y., Hsieh, P. Y., & Hsu, Y. J. (2019). Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Challenges and opportunities. *APL Materials*, 7(8). <https://doi.org/10.1063/1.5109785>
- Chougala, L. S., Yatnatti, M. S., Linganagoudar, R. K., Kamble, R. R., & Kadadevarmath, J. S. (2017). A simple approach on synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its application in dye sensitized solar cells. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9(4). [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(4\).04005](https://doi.org/10.21272/jnep.9(4).04005)
- Colón, G. (2016). Towards the hydrogen production by photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 518, 48–59. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.11.042>
- De Angelis, F., Di Valentin, C., Fantacci, S., Vittadini, A., & Selloni, A. (2014). Theoretical studies on anatase and less common TiO<sub>2</sub> phases: Bulk, surfaces, and nanomaterials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9708–9753. [https://doi.org/10.1021/CR500055Q/ASSET/CR500055Q.FP.PNG\\_V03](https://doi.org/10.1021/CR500055Q/ASSET/CR500055Q.FP.PNG_V03)
- Di Liberto, G., Tosoni, S., & Pacchioni, G. (2021). Z-Scheme versus type-II junction in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures. *Catalysis Science & Technology*, 11(10), 3589–3598. <https://doi.org/10.1039/D1CY00451D>
- Di Paola, A., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Catalysts 2013, Vol. 3, Pages 36-73*, 3(1), 36–73. <https://doi.org/10.3390/CATAL3010036>
- Ding, F., Yu, H., Liu, W., Zeng, X., Li, S., Chen, L., Li, B., Guo, J., & Wu, C. (2024). Au-Pt heterostructure cocatalysts on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced H<sub>2</sub> evolution from photocatalytic glucose reforming. *Materials & Design*, 238, 112678. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2024.112678>
- Du, S., Lian, J., & Zhang, F. (2022). Visible Light-Responsive N-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Synthesis, Characterizations, and Applications. En *Transactions of Tianjin University* (Vol. 28, Número 1, pp. 33–52). Tianjin University. <https://doi.org/10.1007/s12209-021-00303-w>

- Escobedo, S., & de Lasa, H. (2021). Synthesis and performance of photocatalysts for photocatalytic hydrogen production: Future perspectives. En *Catalysts* (Vol. 11, Número 12). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal11121505>
- Galińska, A., & Walendziewski, J. (2005). Photocatalytic Water Splitting over Pt–TiO<sub>2</sub> in the Presence of Sacrificial Reagents. *Energy and Fuels*, *19*(3), 1143–1147. <https://doi.org/10.1021/EF0400619>
- Ganapathy, M., Mani, S., Alagan, V., & Chang, C. T. (2023). The role of sacrificial agents in water splitting. *Materials Technology for the Energy and Environmental Nexus, Volume 2*, 7-1-7–20. <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-5729-6CH7>
- Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P., & Hamilton, J. (2011). Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. *Journal of Physical Chemistry C*, *115*(34), 17009–17019. [https://doi.org/10.1021/JP203741Y/SUPPL\\_FILE/JP203741Y\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JP203741Y/SUPPL_FILE/JP203741Y_SI_001.PDF)
- Gao, H., Zhang, P., Hu, J., Pan, J., Fan, J., & Shao, G. (2017). One-dimensional Z-scheme TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/Pt heterostructures for enhanced hydrogen generation. *Applied Surface Science*, *391*, 211–217. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.06.170>
- Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J., & Busca, G. (1998). The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy. *Catalysis Letters*, *56*, 29–33.
- Haider, Z., & Kang, Y. S. (2014). Facile preparation of hierarchical TiO<sub>2</sub> nano structures: Growth mechanism and enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production from water splitting using methanol as a sacrificial reagent. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *6*(13), 10342–10352. [https://doi.org/10.1021/AM501796M/SUPPL\\_FILE/AM501796M\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/AM501796M/SUPPL_FILE/AM501796M_SI_001.PDF)
- Heffner, H., Faccio, R., & López-Corral, I. (2021). C-doped TiO<sub>2</sub>(B): A density functional theory characterization. *Applied Surface Science*, *551*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149479>
- Himabindu, B., Latha Devi, N. S. M. P., & Rajini Kanth, B. (2021). Microstructural parameters from X-ray peak profile analysis by Williamson-Hall models; A review. *Materials Today: Proceedings*, *47*, 4891–4896. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.06.256>

- Hisatomi, T., & Domen, K. (2019). Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts. *Nature Catalysis*, 2(5), 387–399. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0242-6>
- Hou, W., Hung, W. H., Pavaskar, P., Goeppert, A., Aykol, M., & Cronin, S. B. (2011). Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbon fuels via plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions. *ACS Catalysis*, 1(8), 929–936. <https://doi.org/10.1021/cs2001434>
- Hua, L., Yin, Z., & Cao, S. (2020). Recent Advances in Synthesis and Applications of Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials. *Catalysts 2020, Vol. 10, Page 1431*, 10(12), 1431. <https://doi.org/10.3390/CATAL10121431>
- Ismail, A. A., & Bahnemann, D. W. (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 85–101. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2014.04.037>
- Joseph, M., Meena, B., Joy, R., Joseph, S., Sethi, R. K., Remello, S. N., Haridas, S., & Subrahmanyam, C. (2024). Rational design of a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnS ternary heterojunction photoanode for improved solar water splitting. *Sustainable Energy & Fuels*, 8(15), 3412–3418. <https://doi.org/10.1039/D4SE00147H>
- Kim, J. H., Hansora, D., Sharma, P., Jang, J. W., & Lee, J. S. (2019). Toward practical solar hydrogen production-an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. *Chemical Society Reviews*, 48(7), 1908–1971. <https://doi.org/10.1039/c8cs00699g>
- Kourougianni, F., Arsalis, A., Olympios, A. V., Yiasoumas, G., Konstantinou, C., Papanastasiou, P., & Georghiou, G. E. (2024). A comprehensive review of green hydrogen energy systems. *Renewable Energy*, 231, 120911. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2024.120911>
- Kraut, E. A., Grant, R. W., Waldrop, J. R., & Kowalczyk, S. P. (1980). Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra: Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials. *Physical Review Letters*, 44(24), 1620. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.44.1620>
- Kumaravel, V., Imam, M. D., Badreldin, A., Chava, R. K., Do, J. Y., Kang, M., & Abdel-Wahab, A. (2019a). Photocatalytic hydrogen production: Role of sacrificial reagents

- on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts. *Catalysts*, 9(3).  
<https://doi.org/10.3390/catal9030276>
- Kumaravel, V., Imam, M. D., Badreldin, A., Chava, R. K., Do, J. Y., Kang, M., & Abdel-Wahab, A. (2019b). Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts. *Catalysts 2019, Vol. 9, Page 276*, 9(3), 276. <https://doi.org/10.3390/CATAL9030276>
- Leung, D. Y. C., Fu, X., Wang, C., Ni, M., Leung, M. K. H., Wang, X., & Fu, X. (2010). Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts. *ChemSusChem*, 3(6), 681–694. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201000014>
- Li, F., Zhu, G., Jiang, J., Yang, L., Deng, F., Arramel, & Li, X. (2024). A review of updated S-scheme heterojunction photocatalysts. *Journal of Materials Science & Technology*, 177, 142–180. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2023.08.038>
- Li, H., Yu, H., Quan, X., Chen, S., & Zhang, Y. (2016). Uncovering the Key Role of the Fermi Level of the Electron Mediator in a Z-Scheme Photocatalyst by Detecting the Charge Transfer Process of WO<sub>3</sub>-metal-gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Metal = Cu, Ag, Au). *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(3), 2111–2119.  
[https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B10613/SUPPL\\_FILE/AM5B10613\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B10613/SUPPL_FILE/AM5B10613_SI_001.PDF)
- Li, R. (2017). Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 38(1), 5–12.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62552-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62552-4)
- Liu, L., Zhao, H., Andino, J. M., & Li, Y. (2012). Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub> nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. *ACS Catalysis*, 2(8), 1817–1828.  
<https://doi.org/10.1021/cs300273q>
- Lu, M., Dong, A., Li, X., Liu, X., Zhang, Z., Tian, T., & Jing, L. (2023). The synthesis of Cu-TCPP MOF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions as efficient photocatalysts for hydrogen generation. *New Journal of Chemistry*, 47(44), 20336–20343.  
<https://doi.org/10.1039/D3NJ04078J>

- Ly, N. H., Vasseghian, Y., & Joo, S. W. (2023). Plasmonic photocatalysts for enhanced solar hydrogen production: A comprehensive review. *Fuel*, *344*, 128087. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.128087>
- Marchal, C., Cottineau, T., Méndez-Medrano, M. G., Colbeau-Justin, C., Caps, V., & Keller, V. (2018). Au/TiO<sub>2</sub>-gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production from Water under Visible Light Irradiation with Very Low Quantities of Sacrificial Agents. *Advanced Energy Materials*, *8*(14), 1–12. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702142>
- Martha, S., Nashim, A., & Parida, K. M. (2013). Facile synthesis of highly active g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for efficient hydrogen production under visible light. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(26), 7816–7824. <https://doi.org/10.1039/C3TA10851A>
- Migani, A., & Blancafort, L. (2017). What Controls Photocatalytic Water Oxidation on Rutile TiO<sub>2</sub>(110) under Ultra-High-Vacuum Conditions? *Journal of the American Chemical Society*, *139*(34), 11845–11856. [https://doi.org/10.1021/JACS.7B05121/ASSET/IMAGES/LARGE/JA-2017-051218\\_0007.JPEG](https://doi.org/10.1021/JACS.7B05121/ASSET/IMAGES/LARGE/JA-2017-051218_0007.JPEG)
- Mishra, A., Mehta, A., Basu, S., Shetti, N. P., Reddy, K. R., & Aminabhavi, T. M. (2019). Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based metal-free photocatalysts for water splitting: A review. *Carbon*, *149*, 693–721. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2019.04.104>
- Mishra, A., Mehta, A., Kainth, S., & Basu, S. (2018). Effect of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loading on TiO<sub>2</sub>/Bentonite nanocomposites for efficient heterogeneous photocatalytic degradation of industrial dye under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, *764*, 406–415. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.06.089>
- Miyoshi, A., Nishioka, S., & Maeda, K. (2018). Water Splitting on Rutile TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts. *Chemistry – A European Journal*, *24*(69), 18204–18219. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201800799>
- Morante, N., Monzillo, K., Vaiano, V., Kadirova, Z. C., & Sannino, D. (2025). Synthesis and Characterization of a Novel Sol–Gel-Derived Ni-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Rapid Visible Light-Driven Mineralization of Paracetamol. *Nanomaterials*, *15*(7), 530. <https://doi.org/10.3390/NANO15070530/S1>

- Muthukrishnan, S., Vidya, R., & Sjästad, A. O. (2023). Band gap engineering of anatase TiO<sub>2</sub> by ambipolar doping: A first principles study. *Materials Chemistry and Physics*, 299, 127467. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2023.127467>
- Nakabayashi, Y., & Nosaka, Y. (2013). OH radical formation at distinct faces of rutile TiO<sub>2</sub> crystal in the procedure of photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(45), 23832–23839. [https://doi.org/10.1021/JP408244H/SUPPL\\_FILE/JP408244H\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JP408244H/SUPPL_FILE/JP408244H_SI_001.PDF)
- Nakabayashi, Y., & Nosaka, Y. (2015). The pH dependence of OH radical formation in photo-electrochemical water oxidation with rutile TiO<sub>2</sub> single crystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(45), 30570–30576. <https://doi.org/10.1039/C5CP04531B>
- Nebel, R., Macounová, K. M., Tarábková, H., Kavan, L., & Krtil, P. (2019). Selectivity of Photoelectrochemical Water Splitting on TiO<sub>2</sub> Anatase Single Crystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(17), 10857–10867. [https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.8B11730/SUPPL\\_FILE/JP8B11730\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.8B11730/SUPPL_FILE/JP8B11730_SI_001.PDF)
- Neves, S. A., Marques, A. C., & Fuinhas, J. A. (2018). Could alternative energy sources in the transport sector decarbonise the economy without compromising economic growth? *Environment, Development and Sustainability*, 20(s1), 23–40. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0153-8>
- Pant, B., Park, M., & Park, S. J. (2019). Recent Advances in TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Sol-Gel Methods for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and Antibacterial Activities. *Coatings 2019, Vol. 9, Page 613*, 9(10), 613. <https://doi.org/10.3390/COATINGS9100613>
- Pantaroto, H. N., Ricomini-Filho, A. P., Bertolini, M. M., Dias da Silva, J. H., Azevedo Neto, N. F., Sukotjo, C., Rangel, E. C., & Barão, V. A. R. (2018). Antibacterial photocatalytic activity of different crystalline TiO<sub>2</sub> phases in oral multispecies biofilm. *Dental Materials*, 34(7), e182–e195. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2018.03.011>
- Pisarek, M., Krawczyk, M., Hołdyński, M., & Lisowski, W. (2020). Plasma Nitriding of TiO<sub>2</sub> Nanotubes: N-Doping in Situ Investigations Using XPS. *ACS Omega*, 5(15), 8647–8658.

[https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C00094/ASSET/IMAGES/LARGE/AO0C00094\\_0002.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C00094/ASSET/IMAGES/LARGE/AO0C00094_0002.JPEG)

- Prasad, C., Tang, H., Liu, Q., Bahadur, I., Karlapudi, S., & Jiang, Y. (2020). A latest overview on photocatalytic application of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based nanostructured materials for hydrogen production. En *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 45, Número 1, pp. 337–379). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.070>
- Preda, S., Pandelescu, J., Petrescu, S. V., Ciobanu, E. M., Petcu, G., Culiță, D. C., Apostol, N. G., Costescu, R. M., Raut, I., Constantin, M., & Predoană, L. (2022). Photocatalytic and Antibacterial Properties of Doped TiO<sub>2</sub> Nanopowders Synthesized by Sol–Gel Method. *Gels* 2022, Vol. 8, Page 673, 8(10), 673. <https://doi.org/10.3390/GELS8100673>
- Preethi, V., & Kanmani, S. (2013). Photocatalytic hydrogen production. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(3), 561–575. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2013.02.001>
- Qi, K., Imperato, C., Almjashaeva, O., Khataee, A., & Zheng, W. (2024). TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts from type-II to S-scheme heterojunction and their applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 675, 150–191. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2024.06.204>
- Rafique, M., Hajra, S., Irshad, M., Usman, M., Imran, M., Assiri, M. A., & Ashraf, W. M. (2023). Hydrogen Production Using TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts: A Comprehensive Review. En *ACS Omega* (Vol. 8, Número 29, pp. 25640–25648). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00963>
- Rao, R. R., Huang, B., Katayama, Y., Hwang, J., Kawaguchi, T., Lunger, J. R., Peng, J., Zhang, Y., Morinaga, A., Zhou, H., You, H., & Shao-Horn, Y. (2021). PH-and Cation-Dependent Water Oxidation on Rutile RuO<sub>2</sub>(110). *Journal of Physical Chemistry C*, 125(15), 8195–8207. [https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C00413/SUPPL\\_FILE/JP1C00413\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C00413/SUPPL_FILE/JP1C00413_SI_001.PDF)
- Reza, M. S., Ahmad, N. B. H., Afroze, S., Taweekun, J., Sharifpur, M., & Azad, A. K. (2023). Hydrogen Production from Water Splitting through Photocatalytic Activity of Carbon-Based Materials. *Chemical Engineering & Technology*, 46(3), 420–434. <https://doi.org/10.1002/CEAT.202100513>

- Rhimi, B., Wang, C., & Bahnemann, D. W. (2020). Latest progress in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based heterojunctions for hydrogen production via photocatalytic water splitting: A mini review. En *JPhys Energy* (Vol. 2, Número 4). IOP Publishing Ltd.  
<https://doi.org/10.1088/2515-7655/abb782>
- Rowe, M. C., & Brewer, B. J. (2018). AMORPH: A statistical program for characterizing amorphous materials by X-ray diffraction. *Computers & Geosciences*, *120*, 21–31.  
<https://doi.org/10.1016/J.CAGEO.2018.07.004>
- Salazar-Marín, D., Oza, G., Real, J. A. D., Cervantes-Uribe, A., Pérez-Vidal, H., Kesarla, M. K., Torres, J. G. T., & Godavarthi, S. (2024a). Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review. *Applied Surface Science Advances*, *19*, 100536. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100536>
- Salazar-Marín, D., Oza, G., Real, J. A. D., Cervantes-Uribe, A., Pérez-Vidal, H., Kesarla, M. K., Torres, J. G. T., & Godavarthi, S. (2024b). Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review. *Applied Surface Science Advances*, *19*, 100536. <https://doi.org/10.1016/J.APSADV.2023.100536>
- Sukarman, Kristiawan, B., Khoirudin, Abdulah, A., Enoki, K., & Wijayanta, A. T. (2024). Characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for nanomaterial applications: Crystallite size, microstrain and phase analysis using multiple techniques. *Nano-Structures & Nano-Objects*, *38*, 101168. <https://doi.org/10.1016/J.NANOSO.2024.101168>
- Sylvestre, J. P., Poulin, S., Kabashin, A. V., Sacher, E., Meunier, M., & Luong, J. H. T. (2004). Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media. *Journal of Physical Chemistry B*, *108*(43), 16864–16869.  
<https://doi.org/10.1021/JP047134>
- Szołdra, P., Frąc, M., & Pichór, W. (2021). Effect of sol composition on the properties of TiO<sub>2</sub> powders obtained by the sol-gel method. *Powder Technology*, *387*, 261–269.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.04.037>
- Than, L. D., Luong, N. S., Ngo, V. D., Tien, N. M., Dung, T. N., Nghia, N. M., Loc, N. T., Thu, V. T., & Lam, T. D. (2017). Highly Visible Light Activity of Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> Prepared by Sol–Gel Approach. *Journal of Electronic Materials*, *46*(1), 158–166. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4894-6>

- Thommes, M., & Cychosz, K. A. (2014). Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges. *Adsorption*, 20(2–3), 233–250. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9606-z>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tichapondwa, S. M., Newman, J. P., & Kubheka, O. (2020). Effect of TiO<sub>2</sub> phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 118–119, 102900. <https://doi.org/10.1016/J.PCE.2020.102900>
- Veit, D. R., Lacerda, D. P., Isabel, M., Motta, W., & Dresch, A. (2019). New Global Perspectives on Industrial Engineering and Management. En *International Joint Conference ICIEOM-ADINGOR-IISE-AIM-ASEM*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-93488-4>
- Velázquez, J. J., Fernández-González, R., Díaz, L., Pulido Melián, E., Rodríguez, V. D., & Núñez, P. (2017). Effect of reaction temperature and sacrificial agent on the photocatalytic H<sub>2</sub>-production of Pt-TiO<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 721, 405–410. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.314>
- Vinayan, B. P., & Ramaprabhu, S. (2013). Platinum–TM (TM = Fe, Co) alloy nanoparticles dispersed nitrogen doped (reduced graphene oxide-multiwalled carbon nanotube) hybrid structure cathode electrocatalysts for high performance PEMFC applications. *Nanoscale*, 5(11), 5109–5118. <https://doi.org/10.1039/C3NR00585B>
- Wang, J., Huang, J., Meng, J., Li, Q., & Yang, J. (2017). Enhanced photoelectrochemical performance of anatase TiO<sub>2</sub> for water splitting via surface codoping. *RSC Advances*, 7(63), 39877–39884. <https://doi.org/10.1039/C7RA03175K>
- Wang, L., Si, W., Tong, Y., Hou, F., Pergolesi, D., Hou, J., Lippert, T., Dou, S. X., & Liang, J. (2020). Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based nanosized heteroarrays: Promising materials for photoelectrochemical water splitting. *Carbon Energy*, 2(2), 223–250. <https://doi.org/10.1002/CEY2.48>

- Wang, Z., Fan, J., Cheng, B., Yu, J., & Xu, J. (2020). Nickel-based cocatalysts for photocatalysis: Hydrogen evolution, overall water splitting and CO<sub>2</sub> reduction. *Materials Today Physics*, *15*, 100279. <https://doi.org/10.1016/J.MTPHYS.2020.100279>
- Wang, Z., Lin, Z., Shen, S., Zhong, W., & Cao, S. (2021). Advances in designing heterojunction photocatalytic materials. *Chinese Journal of Catalysis*, *42*(5), 710–730. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63698-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63698-1)
- Waterhouse, G. I. N., Idriss, H., Chan, A., Sun-Waterhouse, D., Nadeem, M. A., Chen, W.-T., Al-Azri, Z. H. N., & Dosado, A. G. (2015). Effect of TiO<sub>2</sub> polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production in alcohol–water mixtures. *Journal of Catalysis*, *329*, 499–513. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.014>
- Wu, M., Yan, J. M., Zhang, X. W., & Zhao, M. (2015). Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with heating acetic acid treated melamine and its photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, *354*, 196–200. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.01.132>
- Xie, J., Lü, X., Liu, J., & Shu, H. (2009). Brookite titania photocatalytic nanomaterials: Synthesis, properties, and applications. *Pure and Applied Chemistry*, *81*(12), 2407–2415. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-11-12/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Xing, F., Li, J., Wang, C., Jin, S., Jin, H., & Li, J. (2024). Efficient photocatalytic hydrogen evolution of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Vs-SnS<sub>2</sub>/CdS through a sulfur vacancy-rich SnS<sub>2</sub> induced charge storage effect. *Inorganic Chemistry Frontiers*, *11*(10), 2884–2893. <https://doi.org/10.1039/D4QI00602J>
- Xing, H., Shi, J., Yang, W., Li, Y., Wu, R., & Wu, J. (2023). Constructing Z-scheme heterojunctions of Zr-MOF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for highly efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light. *New Journal of Chemistry*, *47*(47), 21685–21691. <https://doi.org/10.1039/D3NJ03923D>
- Yan, M. Y., Jiang, Z. Y., Zheng, J. M., Lin, Y. M., & Zhang, Z. Y. (2020). Theoretical study on transport-scheme conversion of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunctions by oxygen vacancies. *Applied Surface Science*, *531*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147318>

- Yang, J., Bai, H., Tan, X., & Lian, J. (2006). IR and XPS investigation of visible-light photocatalysis—Nitrogen–carbon-doped TiO<sub>2</sub> film. *Applied Surface Science*, 253(4), 1988–1994. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2006.03.078>
- Yang, X., Cao, C., Erickson, L., Hohn, K., Maghirang, R., & Klabunde, K. (2008). Synthesis of visible-light-active TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts by carbon and nitrogen doping. *Journal of Catalysis*, 260(1), 128–133. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2008.09.016>
- Yang, X. H., Li, Z., Liu, G., Xing, J., Sun, C., Yang, H. G., & Li, C. (2011). Ultra-thin anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets dominated with {001} facets: thickness-controlled synthesis, growth mechanism and water-splitting properties. *CrystEngComm*, 13(5), 1378–1383. <https://doi.org/10.1039/C0CE00233J>
- Ye, S., Wang, R., Wu, M. Z., & Yuan, Y. P. (2015). A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction. *Applied Surface Science*, 358, 15–27. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.08.173>
- Zaera, F. (2025). Role of Metal Cocatalysts in the Photocatalytic Production of Hydrogen from Water Revisited. *Energy and Fuels*, 39(5), 2422–2434. [https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.4C06100/ASSET/IMAGES/LARGE/E4C06100\\_0008.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.4C06100/ASSET/IMAGES/LARGE/E4C06100_0008.JPEG)
- Zerjav, G., Zizek, K., Zavasnik, J., & Pintar, A. (2022). Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107722. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107722>
- Zhang, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Yu, J. (2016). New understanding on the different photocatalytic activity of wurtzite and zinc-blende CdS. *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 101–107. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.03.058>
- Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., & Yu, J. (2014). New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(38), 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/C4CP02201G>
- Zhang, T., & Lu, S. (2022). Sacrificial agents for photocatalytic hydrogen production: Effects, cost, and development. *Chem Catalysis*, 2(7), 1502–1505. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.06.023>

Zhang, X., & Jiang, S. P. (2022). Layered g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for efficient photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction: a review. *Materials Today Energy*, 23, 100904. <https://doi.org/10.1016/J.MTENER.2021.100904>

Zhao, Y., Liu, P., Liu, W., Lv, H., Peng, Z., Han, C., Tian, J., Ye, F., Cheng, Z., & Huang, Y. (2025). AuPt bimetallic loaded defect state g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> enhances photocatalytic H<sub>2</sub> evolution: Exploring synergistic effects and charge transfer mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 354, 128884.

<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2024.128884>

### Anexo 7

Alojamiento de la tesis en el repositorio institucional	
Título de la tesis:	SÍNTESIS DE CO-CATALIZADORES DE Ni, Ru, Pt Y Au EN g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-N-TiO <sub>2</sub> PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA
Autor de la tesis:	M.C. David Salazar Marín
ORCID:	<a href="https://orcid.org/0009-0005-2403-6977">https://orcid.org/0009-0005-2403-6977</a>
Resumen de la tesis:	La presente investigación se centra en el desarrollo de materiales fotocatalíticos avanzados para la producción de hidrógeno a partir de agua. Se aborda la síntesis, caracterización y evaluación de heterouniones basadas en dióxido de titanio dopado con carbono y nitrógeno (C-N-TiO <sub>2</sub> ) y nitruro de carbono grafítico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ), modificados con diferentes cocatalizadores metálicos (Ni, Ru, Pt y Au).
Palabras clave de la tesis	Producción de hidrógeno, C-N-TiO <sub>2</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , heterounión, cocatalizadores