



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**Efecto del Bi_2O_3 en las heterouniones $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ y
 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ para producción de H_2**

Trabajo recepcional bajo la modalidad de Tesis

Que para obtener el grado de:

Maestro en ciencias con orientación en materiales

Presenta

Ing. David Salazar Marín

Director

Dr. Durvel de la Cruz Romero

Profesor Investigador

División Académica de Ciencias Básicas

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

5 de septiembre de 2019

Ing. David Salazar Marín
Pasante de la Maestría en Ciencias
con Orientación en Materiales
Presente.

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"EFECTO DEL Bi_2O_3 EN LAS HETEROUNIONES $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Y $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ PARA PRODUCCIÓN DE H_2 "**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS DE MAESTRÍA para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente,


Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

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

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

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

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **“Efecto del Bi_2O_3 en las heterouniones $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ para producción de H_2 ”** de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

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

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

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco, a los cinco días del mes de septiembre del 2019.

Autorizo



C. David Salazar Marín
172A16003

Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis y el estudio de materiales semiconductores $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua utilizando glicerol como agente de sacrificio. El Bi_2O_3 se sintetizó utilizando el método Pechini modificado [1], la síntesis de TiO_2 por sol-gel [2] y la síntesis de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por policondensación de la melamina [3]. Estos materiales se mezclan y tratan térmicamente para obtener la formación de heterouniones, se sintetizaron materiales de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ al 10 y 20% mol de Bi_2O_3 . Finalmente se evaluó su actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno utilizando un cromatógrafo Clarus 500 Perkin Elmer con un detector TCD utilizando nitrógeno como gas de arrastre, se tomaron muestras de 0.2 ml cada hora durante 8 horas. Los materiales fueron caracterizados por técnicas como análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Uv-Vis, se determinó la energía de banda prohibida (Bandgap), fisorción de nitrógeno (BET), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Los resultados mostraron que los materiales con mayor actividad fotocatalítica son los materiales sintetizados de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ con 10% en peso de Bi_2O_3 , estos materiales presentaron una producción de hidrógeno 7 veces mayor a comparación de la obtenida con los materiales puros de Bi_2O_3 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Los compuestos de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ con 10% en peso de Bi_2O_3 presentaron una ligera mejora en su actividad fotocatalítica obteniéndose una producción de hidrógeno un 35% mayor que la obtenida usando solo TiO_2 .

Créditos

A la institución CONACYT por la beca nacional otorgada PNPC-CONACYT con una duración de 2 años para los estudios de maestría.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por las instalaciones y equipos prestados para este proyecto. Especialmente al Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco CICTAT de la División Académica de Ciencias Básicas y al Centro de Investigación de Materiales Avanzados CIMAV

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Dedicatorias

A mis amados padres, Teresa Marín Mora y José Guadalupe Salazar Kennedy cuya incansable dedicación y apoyo incondicional ayudaron a forjar a la persona que soy actualmente, sus consejos y paciencia han sido de gran ayuda a lo largo de mi vida.

A mis queridos amigos y compañeros del laboratorio Octavio, Manuel, Gerardo, Fidelio y Héctor, por todo su apoyo y consejos en este proyecto.

Al Dr. Durvel de la Cruz Romero por las grandes oportunidades que me presentó durante el transcurso de mi trabajo de tesis las cuales considero invaluable en mi vida profesional y académica, por su asesoramiento y sus enseñanzas, por la confianza y por permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

Agradecimientos

Al comité evaluador:

Dr. Durvel de la Cruz Romero DACB-UJAT

Dr. Srinivas Godavarthi DACB-UJAT

Dr. Richart Falconi Calderón

Dr. Ignacio Cuauhtémoc López. DACB-UJAT

Dra. Hermicenda Pérez Vidal. DACB-UJAT

A la Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez por darme la oportunidad de realizar una estancia en el CIMAV-Chihuahua, gracias a la vinculación y colaboración fue posible la culminación de este proyecto.

A los profesores que me ayudaron a reforzar mis conocimientos y a los técnicos de laboratorio M.C. Nayi Cristel Castillo Gallegos, Ing. Miguel Jesús Meléndez Zaragoza, M.I. Anabel González Díaz, Ing. Ernesto Guerrero Lestarjette y al Dr. Francisco Paraguay Delgado, quienes gracias a su apoyo fue posible sintetizar, caracterizar y evaluar los materiales utilizados en el proyecto.

Índice

Resumen.....	iv
Créditos.....	v
Dedicatorias.....	vi
Agradecimientos.....	vii
1 Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Hipótesis.....	9
1.3 Objetivo general.....	9
1.3.1 Objetivos específicos.....	9
1.4 Justificación.....	9
1.5 Metodología a utilizar.....	10
1.5.1 Síntesis método Pechini modificado.....	10
1.5.2 Síntesis sol-gel.....	12
1.5.3 Síntesis g-C ₃ N ₄ por policondensación de melamina.....	14
1.5.4 Heterouniones.....	15
1.5.5 Caracterizaciones.....	16
2 Marco teórico.....	18
2.1 Catálisis heterogénea.....	18
2.2 Fotocatálisis.....	18
2.3 Fotocatalizador.....	19
2.4 Heterouniones.....	20
2.4.1 Heterouniones tipo n-p.....	21
2.5 División de la molécula del agua (Water splitting).....	23
2.6 Agente de sacrificio en el sistema fotocatalítico.....	25

3 Aplicación de la metodología y desarrollo.....	28
3.1 Síntesis de Bi ₂ O ₃	28
3.2 Síntesis de TiO ₂	30
3.3 Síntesis de g-C ₃ N ₄	31
3.4 Preparación de los materiales compuestos Bi ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄ y Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	31
3.5 Sistema de fotorreacción de la hidrólisis del agua (water splitting).....	32
3.6 Sistema analítico por cromatografía de gases (CG).....	34
4 Resultados y discusión.....	36
4.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	36
4.2 Determinación de la estructura cristalina por Difracción de rayos X (DRX).....	38
4.3 Análisis de espectroscopía Uv-Vis (Absorbancia).....	45
4.4 Determinación de la energía de banda prohibida (Bandgap).....	46
4.5 Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno BET.....	48
4.6 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	52
4.7 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	53
4.8 Evaluación fotocatalítica en la reacción de la división de la molécula de agua.....	55
Conclusiones.....	58

Índice de figuras

Figura 1. Análisis comparativo de diferentes métodos para la producción de hidrógeno	3
Figura 2. Banda de valencia y de conducción para fotocatalizadores basados en bismuto	5
Figura 3. Esquema de síntesis del método Pechini para la síntesis de óxido de bismuto	11
Figura 4. Síntesis de g-C ₃ N ₄ por policondensación de melamina.....	14
Figura 5. Esquema fotocatalizadores de heterounión: a) tipo I, b) tipo II, y c) tipo III	20
Figura 6. Esquema de la separación del par electrón/hueco en heterounión n-p	22
Figura 7. Efecto del agente de sacrificio en TiO ₂ – Cu/Ag.....	26
Figura 8. Mecanismo de reacción del método Pechini modificado, para la síntesis de Bi ₂ O ₃	29
Figura 9. Diagrama de un sistema de suspensión del fotocatalizador en hidrólisis del agua.....	33
Figura 10. Espectro de la lámpara utilizada para el proceso de fotocátalisis (Watter splitting)	34
Figura 11. Esquema de la evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno.	35
Figura 12. Análisis termogravimétrico del Bi ₂ O ₃	36
Figura 13. Análisis termogravimétrico de TiO ₂	37
Figura 14. Difractograma Bi ₂ O ₃	38
Figura 15. Difractograma TiO ₂	39
Figura 16. Difractograma g-C ₃ N ₄	40
Figura 17. Difractograma de los compuestos TiO ₂ /Bi ₂ O ₃	41
Figura 18. Difractograma de los compuestos g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃	42
Figura 19. Esquema de transición de fases en el Bi ₂ O ₃ propuesto por Haojie y colaboradores	43
Figura 20. Espectros Uv-Vis de los materiales puros y compuestos	45
Figura 21. Cálculo del bandgap de los materiales puros (Bi ₂ O ₃ , TiO ₂ , g-C ₃ N ₄)	46
Figura 22. Cálculo del bandgap de los materiales compuestos (TiO ₂ /Bi ₂ O ₃ y g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃).....	47
Figura 23. Isotermas de adsorción y desorción de los materiales puros (Bi ₂ O ₃ , TiO ₂ , g-C ₃ N ₄)....	48
Figura 24. Isotermas de adsorción y desorción de los materiales compuestos	50
Figura 25. Imagen MEB del Bi ₂ O ₃	52
Figura 26. Imagen MEB del g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃	52
Figura 27. Imagen MEB del TiO ₂ /Bi ₂ O ₃	53
Figura 28. Imagen MET del g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃	53

Figura 29. Imagen MET-EDS del g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃	54
Figura 30. Imagen MET del TiO ₂ /Bi ₂ O ₃	54
Figura 31. Imagen MET-EDS del TiO ₂ /Bi ₂ O ₃	55
Figura 32. Evaluación fotocatalítica de los catalizadores con diferentes agentes de sacrificio	55
Figura 33. Evaluación fotocatalítica para la producción de H ₂ de TiO ₂ y Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	56
Figura 34. Evaluación fotocatalítica para la producción de H ₂ de g-C ₃ N ₄ y Bi ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	57

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

1 Introducción

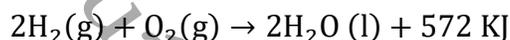
Actualmente el incremento continuo de la población a nivel mundial, el avance tecnológico y una economía mundial en crecimiento propicia una mayor demanda energética la cual se ha producido a un precio ambiental elevado y puesto que las principales fuentes de energía fósil y nuclear son finitas y también son altos emisores de contaminantes en el medio ambiente que contribuyen en gran manera al calentamiento global, es evidente la necesidad de buscar fuentes de energías alternas que sean amigables con el medio ambiente, para evitar que en un futuro la demanda de energía no pueda ser abastecida [4].

Existen distintas alternativas para poder cubrir la demanda energética, algunas de las opciones más prometedoras son la energía hidroeléctrica, eólica, geotérmica y solar, entre otras. La energía solar es una de las opciones más atractivas para la producción y obtención de energía, ya que es la fuente de energía más limpia y abundante disponible, la energía solar es una fuente de energía prácticamente inagotable y de libre acceso. Más luz solar ($\sim 1.2 \times 10^5$ TW) cae sobre la superficie de la tierra en 1 h de la que utilizan todas las actividades humanas en 1 año a nivel mundial [5]. La energía solar puede aprovecharse, convirtiéndola en energía eléctrica, química o térmica. Por lo tanto, el contenido de energía de la radiación solar se puede capturar como pares de electrones excitados en un semiconductor, un tinte o un cromóforo, o como calor en un medio de almacenamiento térmico. Es posible aprovechar esta energía para producir un combustible que pueda sustituir los combustibles fósiles, tal es el caso del hidrógeno, el cual es un combustible que no genera emisiones y posee mayor energía por unidad de masa que otros combustibles [4]. El hidrógeno no es una fuente primaria de energía; más bien es un portador de energía muy parecido a la electricidad. Por lo tanto, se requiere energía para extraer hidrógeno de sustancias como el gas natural, el agua, el carbón o cualquier otro hidrocarburo. El hidrógeno puede ser obtenido del agua, uno de los recursos naturales más abundantes de la tierra [4].

Si bien el hidrógeno renovable actualmente sigue siendo un objetivo difícil de alcanzar, al menos desde una perspectiva de costos, los principios científicos detrás de su generación son bien entendidos. Gran parte de este enorme obstáculo tiene que ver con optimizar la eficiencia y, por

ende, la rentabilidad de los sistemas de energía solar que producen hidrógeno. La raza humana es muy buena para resolver problemas tecnológicos y ciertamente podemos dejar de usar combustibles fósiles si nos lo proponemos colectivamente. Pero el costo ciertamente será un factor determinante y ningún sentido cívico hará que la economía del hidrógeno sea prácticamente realizable si un galón de gasolina sigue siendo sustancialmente más barato que un kilogramo de hidrógeno.

El hidrógeno molecular (H_2), es un gas diatómico que al reaccionar con el oxígeno (O_2) produce moléculas de agua (H_2O) y libera una gran cantidad de calor, esto es debido a que los enlaces del agua son más fuertes que los enlaces en las moléculas de hidrógeno y oxígeno.



Una de las alternativas prometedoras para la obtención de energía renovable y amigable con el medio ambiente que actualmente es causa de investigaciones de gran interés científico es el uso de la energía solar para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua, este proceso es conocido como “water splitting”. Existen distintos métodos para la producción de hidrógeno a partir de agua utilizando energía solar, entre los métodos existentes se pueden utilizar paneles solares y sistemas fotovoltaicos para generar electricidad y aprovecharla para dividir la molécula del agua por electrólisis pero estos sistemas tienen la desventaja de ser costosos, otra de las alternativas es la fotólisis de agua, en la cual se disocia la molécula de agua utilizando catalizadores que sean activos por el efecto energético de la luz.

1.1 Antecedentes

En la actualidad, para la utilización, el hidrógeno es producido por diferentes fuentes, como el gas natural, el petróleo, el carbón y el agua. Principalmente, la producción de hidrógeno es del 48% a partir de gas natural, 30% a partir de petróleo, 18% a partir de carbón y la electrólisis del agua representa solo el 4% [6,7]. La producción de hidrógeno a partir de gas, petróleo y carbón causa serios problemas de contaminación al emitir carbono, plomo y otros contaminantes. Por lo tanto, la mejor opción para producir hidrógeno es el agua, ya que se considera como una fuente barata y limpia de producción de hidrógeno. Existen diferentes métodos para obtener hidrógeno a partir de agua, los cuales son: plasma electrólisis (PE), fotoionización (FI), fotocatalítico (FC),

fotoelectroquímico (FEQ), termoquímico (TQ) y fotobiológico (FB) [8] en la gráfica 1 se puede observar un análisis comparativo de las investigaciones que se han realizado para la producción de hidrógeno utilizando estos métodos.

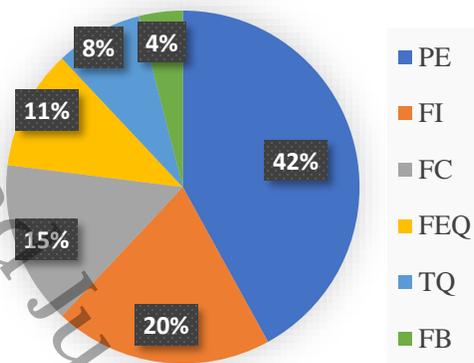


Figura 1. Análisis comparativo de diferentes métodos para la producción de hidrógeno a partir de agua [8].

Los primeros estudios relacionados a la producción de hidrógeno por división del agua se llevaron a cabo por Fujishima y Honda (1972), quienes reportaron la descomposición fotocatalítica del agua y estimaron el potencial redox necesario para llevar a cabo el proceso, en este proceso fotocatalítico de la división en agua el catalizador se irradia con luz en presencia de un donador de electrones y un aceptor, reduciendo los iones H^+ para producir H_2 y oxidando el OH^- Iones para producir O_2 . El potencial redox para llevar a cabo la reacción está estimado en $+1.23$ eV, debido a esto puede llevarse a cabo la reacción utilizando semiconductores con una energía de banda prohibida con un valor mayor a 1.23 eV [9].

Los materiales semiconductores dopados también pueden catalizar la división directa del agua a partir de la energía solar. Ejemplos de materiales que han demostrado ser efectivos para catalizar la división de agua son los oxinitruros, los sistemas TaON, Ta_3N_5 , $LaTiO_2N$, CdS/ZnS. Se han llevado a cabo muchas investigaciones sobre la producción fotocatalítica de hidrógeno. Varios científicos producen hidrógeno a partir del agua mediante el uso de diferentes fotocatalizadores en el agua e informan sobre el hidrógeno mediante la interacción de los láseres [10,11]. Cano [12] utilizó TiO_2 y Gs como fotocatalizador, y Osterloh [13] utilizó TiO_2 y Pd.

Otro aspecto importante para llevar a cabo la reacción son los niveles energéticos de la banda de conducción y de valencia del semiconductor, estos deben satisfacer de forma eficiente los requerimientos energéticos para alcanzar los potenciales de oxidación y de reducción del agua, para esto el nivel más bajo de la banda de conducción (BC) tiene que ser más negativo que el potencial redox del par H^+/H_2 (0 V vs ENH) mientras que el nivel más alto de la banda de valencia (BV) debe ser más positivo que el potencial redox del par O_2/H_2O (+1.23 V vs ENH) [14]. Intervienen además distintos factores además de la banda de energía, como la separación de carga, la movilidad y la vida útil del par electrón/hueco fotogenerado, los cuales también desempeñan un papel importante en la actividad fotocatalítica de los semiconductores. La generación y separación del par electrón/hueco dependen en gran medida tanto de la presencia de co-catalizadores en la superficie de los fotocatalizadores como de sus propiedades estructurales y electrónicas. Como regla general, los materiales altamente cristalinos con una baja densidad de defectos, que actúan como centros de recombinación de electrones y agujeros, son beneficiosos para la reacción de división del agua. La carga de co-catalizadores apropiados en los fotocatalizadores también facilita las reacciones redox que tienen lugar en sus superficies [15,16]. Los co-catalizadores son típicamente un metal noble (por ejemplo, Pt, Rh) u óxido de metal (por ejemplo, NiO, RuO_2) cargados en la superficie como nanopartículas cuya función principal es reducir la recombinación de agujeros de electrones y reducir la energía de activación para la evolución del gas.

Algunas de las características que deben tener los semiconductores empleados para la producción de hidrógeno a partir del agua son las siguientes: 1) Ser estables en medio acuoso y no presentar foto-corrosión, 2) El nivel energético debe ser adecuado para que se pueda llevar a cabo la reducción de la molécula de agua 3) Debe tener una alta eficiencia en la separación de cargas y una baja recombinación, 4) No debe ser contaminante ni tóxico 5) Su costo de producción debe ser bajo.

El número de elementos que presentan una actividad fotocatalítica que permita la división del agua para la producción de hidrogeno es limitado, algunos de estos elementos son el Zr, Nb, Mo, Cu, Ga, In, Bi, Nd, Sm, Ti, V [14]. La mayoría de estos elementos presenta una configuración d^0 y d^{10} , a partir de estos elementos se han desarrollado diversos óxidos metálicos, perovskitas, oxisulfitos y oxinitruros que son capaces de producir la reacción de la división de la molécula de agua. La mayoría de estos compuestos son sólo activos cuando se utiliza luz UV, aunque se han desarrollado

fotocatalizadores que son activos en el espectro de luz visible, su actividad fotocatalítica en la reacción de la división del agua es reducida.

Para las estructuras de banda de la mayoría de los semiconductores basados en bismuto, los huecos fotogenerados en la banda de valencia poseen fuerte capacidad de oxidación y pueden producir O_2 , pero los electrones en la banda de conducción poseen una capacidad de reducción débil y no pueden generar H_2 . El proceso de excitación de dos fotones generalmente se adopta mediante la construcción de un esquema Z entre semiconductores basados en bismuto y otros semiconductores para generar simultáneamente O_2 y H_2 [17]. Por ejemplo, Sasaki et. al. ha preparado exitosamente fotocatalizadores en esquema Z entre $BiVO_4$ y $Ru/SrTiO_3:Rh$ para la división eficiente del agua bajo irradiación de luz visible [18], también se han establecido sistemas de fotocatálisis de esquema Z con $Bi_2MoO_6-Ru/SrTiO_3:Rh$, con una tasa de producción de O_2 y H_2 de 5.2 y $5.2 \mu mol h^{-1}$, respectivamente. Algunos investigadores han informado de la división de agua fotocatalítica utilizando semiconductores basados en bismuto que emplean fuertes agujeros oxidativos para producir O_2 con la ayuda de un aceptor de electrones adicional (Ag^+ , Fe^{3+} , etc.) [19].

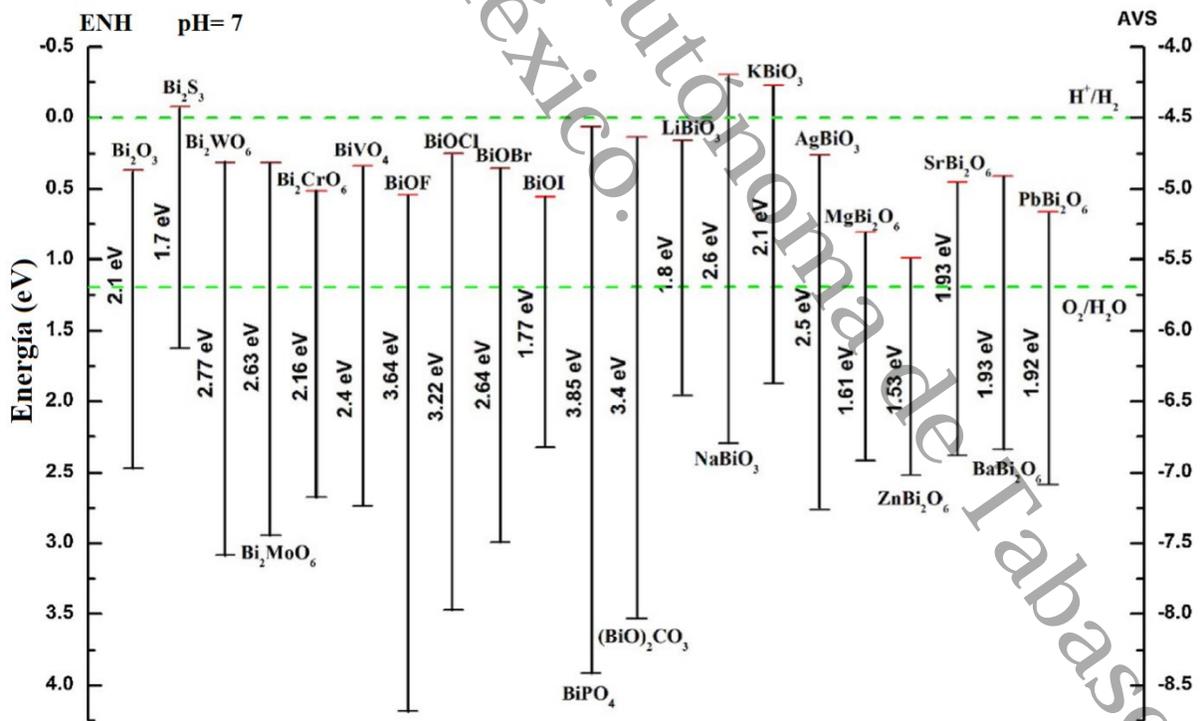


Figura 2. Posición de los bordes de la banda de valencia y de conducción para fotocatalizadores semiconductores basados en bismuto [20].

Se han desarrollado fotocatalizadores basados en TiO_2 , el cual es el fotocatalizador más ampliamente utilizado debido a su fuerte actividad catalítica, alta estabilidad química y un gran tiempo de vida en los pares electrón/hueco, a pesar de eso, actualmente la eficiencia de la conversión de la energía solar a hidrógeno por división del agua utilizando TiO_2 es muy baja, debido principalmente a las siguientes razones [21]: 1) Alta recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerado: Los electrones e^- en la banda de conducción pueden recombinarse con los huecos h^+ de la banda de valencia muy rápidamente, liberando energía en forma de luz y calor; 2) Rápida reacción inversa: La descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno es un proceso que incrementa la energía, debido a esto, fácilmente pueden reaccionar el hidrógeno y el oxígeno para formar agua. 3) No presenta mucha fotoactividad en el espectro de luz visible: La banda prohibida del TiO_2 es aproximadamente de 3.2 eV y solo la luz UV puede ser utilizada de forma eficiente para la producción de hidrógeno, ya que la luz UV solo representa cerca del 4% de la radiación solar, mientras que la luz visible contribuye a cerca del 50%, la incapacidad de utilizar de forma eficiente la luz visible limita la eficiencia de la producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando luz solar.

Se ha estudiado el TiO_2 modificado con Ag para la producción de hidrógeno utilizando lámparas UV de baja energía. Lalitha et al. [22] preparó catalizadores de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ mediante la impregnación de iones de Ag en las capas superficiales de TiO_2 . Los autores concluyeron que los iones Ag interactuados en las capas superficiales de TiO_2 desempeñan un papel vital en el mantenimiento de la actividad de producción de hidrógeno bajo iluminación solar. Wu y Lee [23] demostraron que la deposición de metales como Ni, Pd y Pt, sobre TiO_2 ha mejorado significativamente la producción fotocatalítica de H_2 ya sea de agua pura o agua con soluciones utilizando un agente de sacrificio. Además, también descubrieron que la deposición de partículas de Cu mejora significativamente la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la producción de H_2 a partir de soluciones acuosas de metanol.

Tang y colaboradores [24] demostraron por primera vez que el g- C_3N_4 se puede integrar en un sistema para la división fotocatalítica del agua inspirado en la naturaleza, análogo a la fotosíntesis natural. Se han desarrollado dos sistemas paralelos que contienen g- C_3N_4 y BiVO_4 o WO_3 para la división del agua bajo la radiación de luz visible e UV. En consecuencia, tanto el hidrógeno como el oxígeno pueden desarrollarse estequiométricamente en una proporción de 2:1. El sistema más

activo compuesto de g-C₃N₄ y WO₃ produce una generación de H₂ estable de 21.2 μmol h⁻¹g⁻¹ y una generación de O₂ de 11.0 μmol h⁻¹g⁻¹ durante 24 h, respectivamente.

Tabla 1. Antecedentes Bi₂O₃/ TiO₂, Bi₂O₃/g-C₃N₄.

Título	Material	Condiciones de reacción	Producción de hidrógeno
Facile fabrication of Bi ₂ O ₃ /TiO _{2-x} N _x nanocomposites for excellent visible light driven photocatalytic hydrogen evolution [25]	Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	Irradiación en el espectro visible ($\lambda \geq 400$ nm), 0.02 g catalizador, 20 ml agua/metanol como agente de sacrificio, 1% peso de Pt	198 μmol/h
Bi ₂ O ₃ cocatalyst improving photocatalytic hydrogen evolution performance of TiO ₂ [26]	Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	Irradiación Uv-LED, 0.05 g catalizador, 80 ml agua/glicerol	920 μmol/h
Nanostructured Bi ₂ O ₃ @TiO ₂ photocatalyst for enhanced hydrogen production [27]	Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	Irradiación solar, 0.05 g catalizador, 50 ml agua/glicerol	26.02 μmol/h
Design of a direct Z-scheme photocatalyst: Preparation and characterization of Bi ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄ with	Bi ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	Irradiación en el espectro visible ($\lambda \geq 400$ nm), degradación de rodamina	---

high visible light activity [28]			
Fabrication of flower-like direct Z-scheme β -Bi ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄ photocatalyst with enhanced visible light photoactivity for Rhodamine B degradation [29]	Bi ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	Irradiación en el espectro visible ($\lambda \geq 400$ nm), degradación de rodamina	---
Promoting visible-light-induced photocatalytic degradation of tetracycline by an efficient and stable beta-Bi ₂ O ₃ @g-C ₃ N ₄ core/shell nanocomposite [30]	Bi ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	Irradiación en el espectro visible ($\lambda \geq 400$ nm), degradación de tetraciclina	---

No se han utilizado materiales de Bi₂O₃/g-C₃N₄ para la producción de hidrógeno a partir de agua, únicamente se ha usado este sistema para la degradación fotocatalítica de materiales orgánicos, los materiales Bi₂O₃/TiO₂ se evalúan generalmente utilizando irradiación Uv-LED como fuente de energía, el objetivo principal de este trabajo de investigación es evaluar el efecto del Bi₂O₃ en el TiO₂ y g-C₃N₄, el Bi₂O₃ se eligió debido a su actividad fotocatalítica en el espectro visible, y su capacidad de evitar la recombinación al formar heterouniones con semiconductores tipo n, el TiO₂ y g-C₃N₄ se eligieron por su capacidad de reducción, ya que la ubicación de su banda de conducción permite la reducción de los cationes H⁺ formados durante la división de la molécula de H₂O a moléculas de H₂,

1.2 Hipótesis

Materiales semiconductores como Bi_2O_3 , TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en diferentes composiciones mejoran la actividad fotocatalítica para la producción de H_2 a partir de agua cuando se utiliza luz visible y un agente de sacrificio como donador de electrones.

1.3 Objetivo general

Sintetizar materiales fotocatalizadores de Bi_2O_3 por el método Pechini modificado, TiO_2 por el método sol gel y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por policondensación de melamina y estudiar su desempeño para la producción de hidrógeno a partir de agua.

1.3.1 Objetivos específicos

- Sintetizar Bi_2O_3 por el método Pechini, TiO_2 por sol gel y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por policondensación de melamina y combinarlos en diferentes proporciones
- Evaluar la estabilidad y los eventos térmicos de los sistemas de óxidos mediante análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales para la producción de hidrógeno.
- Caracterizar los materiales por DRX, MEB, MET-EDS, Fisisorción de nitrógeno y Uv-Vis para determinar su Bandgap óptico.

1.4 Justificación

El actual incremento de la demanda energética hace necesaria la búsqueda de fuentes de energía alternativa, ya que gran parte de ellas dependen del uso de combustibles fósiles energía nuclear, los cuales han causado un gran impacto ambiental debido a la emisión de gases de efecto invernadero. La energía solar es una de las opciones más atractivas para la producción y obtención de energía, ya que es la fuente de energía más limpia y abundante disponible, la energía solar puede aprovecharse, convirtiéndola en energía eléctrica, química o térmica. Una de las alternativas más prometedoras para poder aprovechar la energía solar es convertirla en energía química, la cual se puede aprovechar para producir un combustible que pueda sustituir los combustibles fósiles, esto se puede lograr a través de la fotólisis del agua, ya que con ella se puede obtener hidrógeno como combustible ya que no genera emisiones y posee mayor energía por unidad de masa que otros combustibles. Si bien el hidrógeno renovable actualmente sigue siendo un objetivo difícil de

alcanzar, al menos desde una perspectiva de costos, los principios científicos detrás de su generación son bien entendidos. El hidrógeno, no es una fuente primaria de energía, más bien es un portador de energía muy parecido a la electricidad. Por lo tanto, se requiere energía para extraer hidrógeno de sustancias como el gas natural, el agua, el carbón o cualquier otro hidrocarburo.

Se puede llevar a cabo la fotólisis del agua utilizando materiales semiconductores los cuales sean activos en la región visible de la luz, estos materiales deben ser de bajo costo, no tóxicos, y tener buena eficiencia para la fotólisis del agua, se pueden utilizar semiconductores como el Bi_2O_3 , TiO_2 y el $\text{g-C}_3\text{N}_4$, para poder llevar a cabo el proceso de la división de la molécula del agua.

1.5 Metodología a utilizar

1.5.1 Síntesis método Pechini modificado

El método Pechini ha sido popularizado por H. Anderson, quien originalmente aplicó el método para fabricar polvos de perovskitas para electrodos magneto-hidrodinámicos a altas temperaturas en los años de 1970, este método ha sido usado exitosamente para sintetizar más de 100 diferentes óxidos mixtos, incluyendo lantano manganita y titanato de bario. En este proceso se forman quelatos en soluciones acuosas de mezclas de cationes metálicos, el proceso de quelación del catión metálico se lleva a cabo utilizando ácidos hidrocarboxílicos, posteriormente se añade un polialcohol, de esta forma los quelatos metálicos crean una red cruzada a partir de una esterificación.

Hay tres reacciones básicas involucradas en el método Pechini para crear precursores cerámicos; 1) Quelación entre un complejo catiónico y un ácido carboxílico. 2) Poliesterificación del exceso del ácido carboxílico con un polialcohol en una solución ligeramente acidificada. 3) Descomposición del material precursor para obtener el óxido deseado.

1) Solución acuosa de los precursores:

Una solución acuosa estable de quelatos con cationes precursores es de suma importancia para realizar una síntesis química húmeda. El ácido complejante polibásico ácido hidroxí-carboxílico forma los quelatos de ácido carboxílico polibásico. La solución necesita ser estable con el tiempo y previene la precipitación. El precursor catiónico debe ser soluble en agua o en una solución acuosa con los agentes quelantes; debido a esto, los precursores suelen ser hidróxidos, alcóxidos, acetatos, cloratos, citratos y nitratos. Los precursores más económicos, solubles y abundantes para

la mayoría de los metales son los nitratos. La concentración de los cationes debe estar normalmente en el rango de 0.1 a 1.0 M es de gran importancia, que los cationes se mezclen en la correcta relación molar. La mayoría de los metales de transición forman compuestos estables con los agentes quelantes, esto es común en todos los cationes ácidos, sin embargo, cationes básicos como las tierras alcalinas forman complejos débiles. La estabilidad de los complejos depende del pH y la concentración. Normalmente los ácidos carboxílicos son añadidos en exceso, usualmente con una relación molar ácido cítrico: cationes 1 a 3. Para promover la polimerización en una resina, es necesario añadir un polialcohol, normalmente se utiliza etilenglicol. La cantidad de etilenglicol añadido debe ser al menos la mínima cantidad necesaria con respecto a la reacción de esterificación, es común añadir el polialcohol en la misma relación molar que el ácido carboxílico.

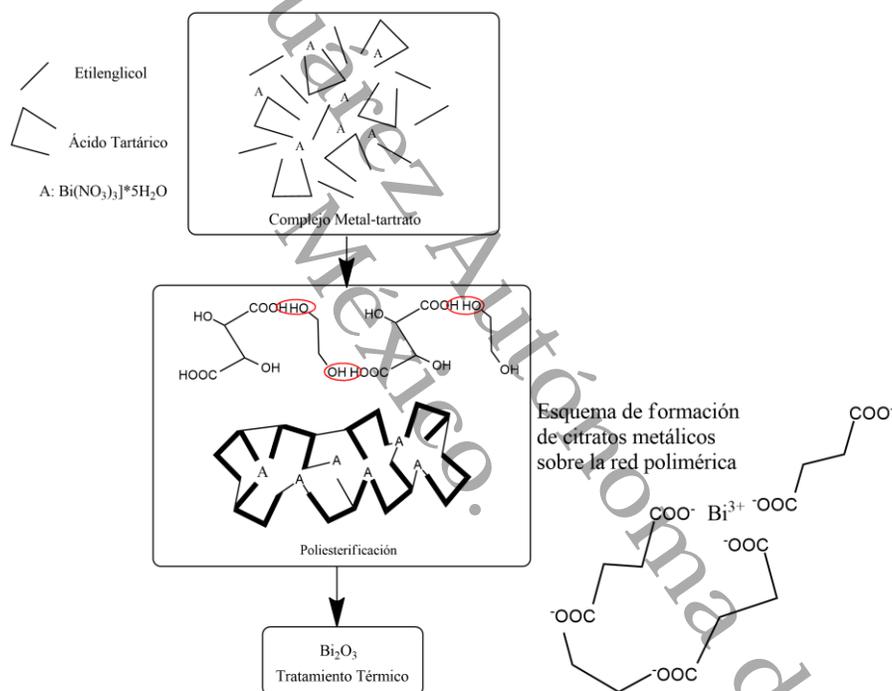


Figura 3. Esquema de síntesis del método Pechini para la síntesis de óxido de bismuto.

2) Secado y calentado de la solución obtenida y formación de una resina polimérica.

La solución acuosa de los cationes precursores y los agentes quelantes preparados en el paso anterior son secados a temperaturas en un rango de temperatura de 110 – 150 °C (230 – 302 °F) para poder eliminar el agua. A medida que la cantidad de agua disminuye, es importante prevenir completamente la precipitación de las sales, ya que esto será un factor decisivo para determinar la homogeneidad final del material. La viscosidad incrementará durante la evaporación del agua, y la solución finalmente resultará en una resina de tipo polimérica sin ningún precipitado. Los cationes

básicos pueden precipitarse como nitratos, cloruros, acetatos y citratos del agente quelante durante la evaporación del agua. Las posibles reacciones de precipitación deben considerarse cuidadosamente durante el diseño inicial de la síntesis. Con el calentamiento adicional de la resina polimérica, se produce un gran aumento en el volumen (formación de espuma) debido a la liberación de agua de los quelatos hidratados, la descomposición de los aniones complejos de los precursores, así como la descomposición de los compuestos orgánicos. La formación de una espuma muy fina reduce la segregación de cationes durante el proceso debido a la formación de largos caminos de difusión formada por el gas liberado. Después del secado y las reacciones, la solución precursora acuosa se convierte en un material precursor esponjoso, voluminoso y quebradizo.

3) Descomposición del material precursor para obtener un polvo de óxido.

El tercer paso es la descomposición térmica del material precursor para eliminar la parte orgánica de la resina. La descomposición térmica de la resina usualmente ocurre por debajo de 400 °C (752 °F). El material precursor esponjoso se convierte primero en un material amorfo que se cristaliza en un material de una sola fase. La temperatura de cristalización depende del sistema, pero puede ser menor a 400 °C (752 °F). La descomposición es exotérmica, lo que a veces provoca que la descomposición y la cristalización se produzcan simultáneamente, lo que dificulta la identificación de la temperatura real de cristalización. Las fases de óxido metaestables también pueden cristalizar a partir del óxido amorfo homogéneo debido a la baja temperatura de cristalización del precursor. Este es un aspecto interesante con este enfoque de síntesis. Tras un calentamiento adicional, la fase metaestable se transformará en la fase termodinámicamente estable. Durante la preparación de óxidos con cationes muy básicos, la formación de carbonatos intermedios puede ocurrir debido a la disponibilidad de CO₂ a partir de la descomposición de los compuestos orgánicos. Estos carbonatos se descompondrán con el calentamiento adicional formando la fase objetivo. Varios autores también afirman que los carbonatos no se forman durante la síntesis de, por ejemplo, BaTiO₃ y SrTiO₃ y que la homogeneidad se mantiene a lo largo de la síntesis.

1.5.2 Síntesis sol-gel

Un sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en una fase líquida. Estas partículas sólidas son más densas que el líquido circundante y lo suficientemente pequeñas para que las fuerzas de dispersión sean mayores que la de la gravedad. Los soles se clasifican como

liofóbicos y liofilizados. Cuando la interacción de la partícula de disolvente es relativamente débil, se denomina sol liofóbico y si esta interacción es relativamente fuerte, un sol liofílico. Los soles se vuelven estables cuando las fuerzas entre dos partículas son repulsivas y las fuerzas contribuyentes de la superficie evitarán la aglomeración y, por lo tanto, la coagulación. Un gel es una red sólida interconectada tridimensional porosa y es transparente debido a partículas de tamaño más pequeño. En otras palabras, el gel es un sistema de dos componentes de naturaleza semisólida en líquido. La gelificación es un proceso en el que un sol o una solución se transforma en un gel y la continuidad de la estructura sólida proporciona la elasticidad del gel. Estas partículas sólidas presentes en el gel pueden ser amorfas, sólidos cristalinos o macromoléculas.

El proceso Sol-gel es un método de solución versátil para fabricar materiales cerámicos. En general, el proceso sol-gel implica la transición de un sistema "sol" líquido, que se realiza principalmente en forma coloidal a un sistema que se convierte en una fase "gel" sólida. Usando este proceso, es posible fabricar una amplia variedad de materiales cerámicos en forma de polvos ultrafinos o esféricos, revestimiento de películas delgadas, fibras de cerámica, membranas inorgánicas microporosas, cerámicas monolíticas y vidrios o materiales de aerogel extremadamente porosos. Los materiales de partida utilizados en la preparación del "sol" son generalmente compuestos orgánicos metálicos, como alcóxidos metálicos/sales metálicas inorgánicas. En una serie de hidrólisis y polimerización, las reacciones forman una suspensión coloidal o un sol. El procesamiento adicional del sol permite fabricar materiales cerámicos en diferentes formas. Cuando el sol se convierte en un molde, se formará un "gel" húmedo. Con más secado y tratamiento térmico, el gel se convierte en materiales cerámicos densos. Si el líquido en un gel húmedo se elimina bajo una condición supercrítica, se obtiene un material altamente poroso y de densidad extremadamente baja llamado aerogel. A medida que la viscosidad de un sol se ajusta a un rango de viscosidad adecuado, las fibras cerámicas pueden extraerse del sol. Los polvos cerámicos ultrafinos y uniformes se forman por precipitación, hidrólisis por pulverización o técnicas de emulsión.

Pasos para la síntesis sol-gel:

- 1) La preparación de una solución homogénea del precursor líquido en un disolvente orgánico miscible con agua u otros reactivos comunes.
- 2) Conversión de la solución homogénea en un sol, por tratamiento con un reactivo adecuado. Aquí, las manipulaciones a nivel molecular son posibles como el ajuste de las condiciones

de hidrólisis para obtener tamaños de partículas controlados con precisión, agregando dopantes para lograr propiedades especiales en el producto deseado, etc.

- 3) Conversión del sol en gel por auto-polimerización y método de condensación. Esta conversión sol-gel puede llevar a numerosas aplicaciones en el área industrial y catálisis.
- 4) Conformar el gel en la forma deseada, como películas delgadas, fibras, esferas, etc.
- 5) Sinterizar el gel en materiales cerámicos con la forma deseada.

Ventajas de la síntesis sol-gel:

- 1) El aumento de la homogeneidad química en los sistemas de múltiples componentes, así como en los sistemas dopados.
- 2) Producción de materiales en polvo con alta superficie.
- 3) Se puede mantener una alta pureza química para los productos debido a la ausencia de pasos de molienda y prensado.
- 4) No se necesitan equipos sofisticados y se pueden utilizar bajas temperaturas de preparación.
- 5) Se puede preparar una amplia gama de materiales como fibras, polvos y recubrimientos con relativa facilidad.

1.5.3 Síntesis $g-C_3N_4$ por policondensación de melamina

Este proceso de síntesis es un proceso de polimerización donde una sustancia reacciona para crear monómeros los cuales se unirán entre sí para formar polímeros, para que la policondensación se lleve a cabo los monómeros deben tener un nivel de funcionalidad mínimo de dos, de lo contrario la cadena de formación del monómero dejaría de crecer y no se formaría el polímero. En cada unión de dos monómeros se pierde una molécula pequeña, debido a esto la masa molecular del polímero no es necesariamente un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero.

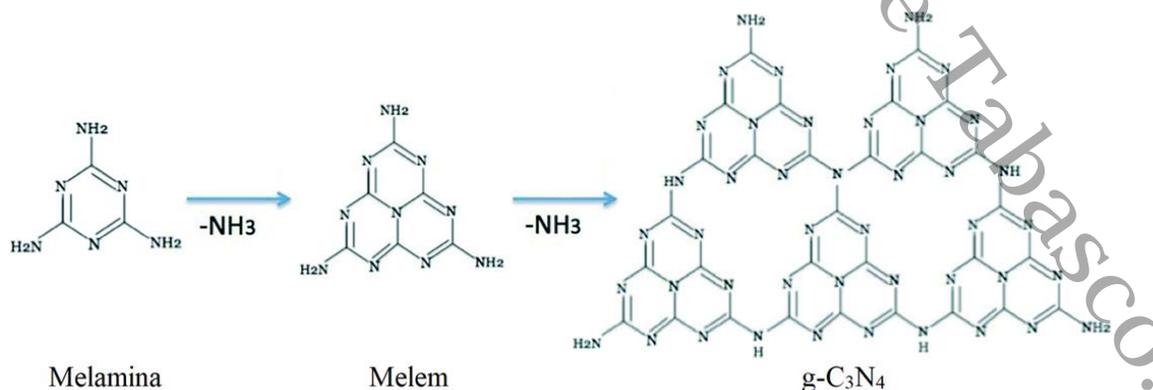


Figura 4. Síntesis de $g-C_3N_4$ por policondensación de melamina

1.5.4 Heterouniones

Recientemente, se ha presentado cada vez más atención a la investigación de catalizadores de heterounión, debido a su mejor capacidad catalítica que la de los catalizadores formados por un solo componente. Hasta ahora se han reportado distintos tipos de catalizadores de heterounión, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ [31], $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ [32], $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Pt}/\text{IrO}_2$ [33], etc. Estos materiales se componen de dos catalizadores semiconductores diferentes que se unen entre sí para formar una estructura de heterounión en el catalizador, debido a que una estructura heterounida puede promover que los pares electrón/hueco fotogenerados se transfieran en la dirección opuesta, puede mejorar en gran medida la tasa de utilización efectiva del par electrón/hueco, por lo tanto los catalizadores de heterounión tienen un buen efecto catalítico superior al de un catalizador de un solo componente. Se han realizado materiales de heterounión con $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, existen diferentes métodos de preparación que pueden formar una estructura de heterounión eficiente, algunos de los métodos consisten en mezclar físicamente $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y TiO_2 , cargar $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sobre TiO_2 , o haciendo crecer TiO_2 sobre $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Mezclando físicamente $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y TiO_2 :

Este método de preparación se alcanzó generalmente preparando primero $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y TiO_2 respectivamente, y luego mezclando los dos componentes juntos mediante métodos de mezcla física por medio de la evaporación de una solución de dispersión.

En este proceso de preparación, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y TiO_2 se dispersan homogéneamente en un disolvente como el metanol, pesando un gramo del material y disolviéndolo en 200 ml de metanol, luego el disolvente se evapora para hacer que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y el TiO_2 entren en contacto entre sí, formando así la estructura de heterounión. Se han obtenido nano láminas de TiO_2 en fase anatasa hibridadas con $\text{g-C}_3\text{N}_4$ utilizando este método de evaporación del disolvente. El polímero $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se sintetizó por calcinación a $550\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando urea como precursor, y las nano-láminas de anatasa TiO_2 se sintetizaron mediante una reacción solvotérmica de titanato de tetrabutilo (TBT). Después del tratamiento solvotérmico, el precipitado bien lavado se dispersó en metanol y se mezcló con $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Luego se sonicó durante 30 minutos para dispersar completamente el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y luego se agitó en una campana extractora durante 12 h. Después de la evaporación del metanol, el polvo restante se secó a $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($212\text{ }^\circ\text{F}$) durante 4 h.

1.5.5 Caracterizaciones

1.5.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

La descomposición térmica de los polvos precursores de Bi₂O₃ y TiO₂ fue seguida por un análisis termogravimétrico TGA y un análisis diferencial térmico DTA en un *SDT Q600 TA Instruments* con unas muestras de peso de 20 mg, esto para determinar transiciones de fases y cristalización de los materiales, estos análisis se realizaron utilizando una atmosfera inerte de argón y se manejó un rango de temperaturas entre 25 y 800 °C.

1.5.5.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para determinar la estructura cristalina de los materiales se utilizó un difractómetro de rayos X modelo *Bruker D8 Advance* con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Se utilizó un barrido continuo de ángulo 2θ en rango de 20 a 80° con un paso de 0.05°, las estructuras de los materiales sintetizados se identificaron con la biblioteca JCPDS.

1.5.5.3 Espectroscopía Uv-Vis

Los espectros de las muestras analizadas fueron obtenidos en un espectrofotómetro *Evolution 220 Thermo* con esfera de integración en un rango de 200 a 700 nm. Esto para poder determinar su absorción y su bandgap óptico.

1.5.5.4 Propiedades Texturales por fisorción de nitrógeno BET

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se obtuvieron realizando la técnica de fisorción de nitrógeno con la cual se obtuvieron el área específica, el tamaño y el volumen de poro de los materiales, este análisis se realizó en un *Sorptómetro Autosorb-1c, Gas Sorption System*, las muestras se desgasificaron a 300 °C durante 2 horas.

1.5.5.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis morfológico de los catalizadores sintetizados se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB), se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM 5800-LV de filamento de tungsteno, en análisis se realizó a 30 kV de voltaje de aceleración en alto vacío con magnificaciones de x10,000, x5,000 y x1,500. Las muestras fueron montados sobre una cinta conductora de carbón de doble cara en un portamuestra.

1.5.5.6 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.

1.5.5.7 Evaluación fotocatalítica

Se midió la producción de hidrógeno utilizando un cromatógrafo *Clarus 500 Perkin Elmer*, dicho cromatógrafo cuenta con dos columnas empacadas acopladas Hayesep 6' x 1/8" y Carboxen 1000 12' 1/8", se tomaron muestras de 0.2 mL cada hora durante 8 horas.

2 Marco teórico

2.1 Catálisis heterogénea

En la fotocatalisis heterogénea el fotocatalizador y el reactivo o los reactivos se encuentran en distintas fases, por ejemplo: solido-líquido, gas-sólido o líquido gas. Por lo tanto, la catálisis heterogénea se puede llevar a cabo en varios medios. El proceso general de la catálisis heterogénea clásica se puede describir en cinco pasos independientes [34]:

1. Transferencia de los reactivos en fase líquida a la superficie.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida.
4. Desorción de los productos.
5. Eliminación de los productos de la región de interfaz.

La reacción fotocatalítica se produce en la fase adsorbida. La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador en el que la activación térmica se reemplaza por una activación fotónica la cual depende de las propiedades ópticas del material que será utilizado como fotocatalizador.

2.2 Fotocatálisis

La catálisis es el proceso en el que una sustancia participa modificando la velocidad de una transformación química de los reactivos sin ser alterada o consumida al final. Esta sustancia se conoce como el catalizador el cual aumenta la velocidad de una reacción al reducir la energía de activación. La fotocatalisis se puede definir como la aceleración de una reacción química mediante la irradiación directa o la irradiación de un catalizador que, a su vez, reduce la energía de activación para que se produzca la reacción primaria. El fotocatalizador es la sustancia que puede modificar o acelerar la velocidad de las reacciones químicas utilizando la energía de los fotones absorbidos de la irradiación de la luz [35]. Muchos compuestos semiconductores diferentes muestran propiedades fotocatalíticas en diferentes condiciones, por ejemplo, el TiO_2 es el más común utiliza un fotocatalizador pero solo es activo bajo irradiación UV [36].

2.3 Fotocatalizador

Un fotocatalizador es un material que absorbe la luz para llevarla a un nivel de energía más alto y proporciona dicha energía a una sustancia que reacciona para que se produzca una reacción química. Cuando el fotocatalizador absorbe la luz, se crean orificios positivos en la banda de electrones de valencia para reaccionar con los electrones [37].

En general los semiconductores en condiciones normales se pueden comportar como aislantes, pero si se modifican ciertas circunstancias como por ejemplo la temperatura, ya sea mediante la absorción de un fonón (calor) o la cantidad de luz mediante la absorción de un fotón (luz), pasan a comportarse como conductores.

En la física de estado sólido, una banda prohibida, también llamada brecha de energía o de banda prohibida, es un rango de energía en un sólido, donde no pueden existir estados electrónicos. En los gráficos de la teoría de bandas de los sólidos, la banda prohibida generalmente se refiere a la diferencia de energía en electrón volts (eV) entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción en aislantes y semiconductores, está estrechamente relacionado en química con la brecha entre el orbital molecular ocupado más alto y el orbital molecular desocupado más bajo. Si la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción está completamente vacía, entonces los electrones no pueden moverse en el sólido; sin embargo, si algunos electrones se transfieren desde la valencia a la banda de conducción la corriente puede fluir. Por lo tanto, la banda prohibida es un factor importante para determinar la conductividad eléctrica de un sólido. El valor de la banda prohibida está dado en electrón-Volts (eV) y si este valor es mayor a 4 eV el material es denominado aislante, cuando este es cero es un metal y en cualquier otro caso el material es conocido como semiconductor.

Para que se lleve a cabo la fotocatalisis la energía de la luz irradiada debe tener un valor igual o mayor a la banda prohibida del semiconductor, al incidir el haz de luz en el material semiconductor se generarán pares electrón/hueco. En el cual el electrón es una partícula la cual posee carga negativa y el hueco es un estado electrónico positivo, el cual se genera debido a la vacante dejada por el electrón al desplazarse de la banda de valencia a la banda de conducción. El par portador generado migra a la superficie del semiconductor, lo cual le permite reaccionar sobre las moléculas adsorbidas en la superficie del material semiconductor, reduciéndolas u oxidándolas, dependiendo del potencial. Los electrones y huecos fotogenerados pueden recombinarse y disipar la energía inicial absorbida en forma de luz o calor [38].

La posición del potencial en las bandas de valencia y de conducción tienen la capacidad de oxidar o reducir y se obtienen con respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH), los materiales con un potencial en la banda de conducción menor a cero son capaces de reducir el agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia es mayor a 1.23 eV pueden realizar una oxidación a esta.

2.4 Heterouniones

Una heterounión, se define como la interfaz entre dos semiconductores que poseen una estructura de banda prohibida diferente, lo cual puede dar como resultado alineamientos de banda [39]. Existen tres tipos de fotocatalizadores de heterounión: los de tipo I que tienen una banda prohibida interna, los de tipo II que poseen bandas prohibidas escalonadas, y los de tipo III que poseen bandas prohibidas separadas.

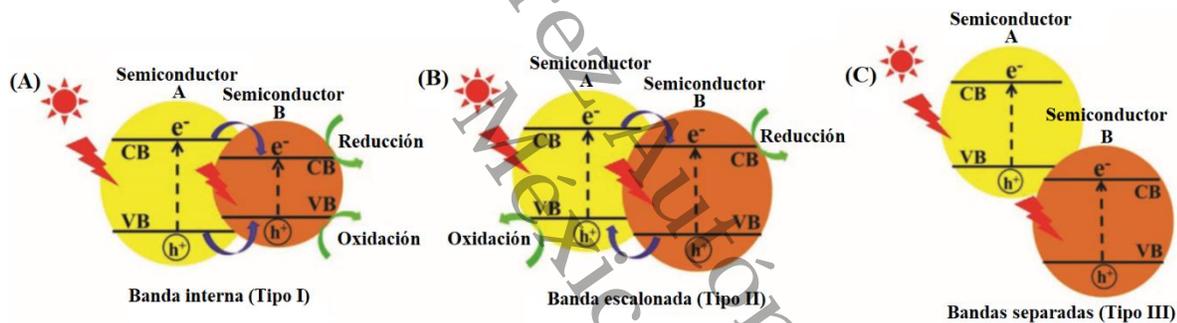


Figura 5. Ilustración esquemática de los tres tipos diferentes de separación del par electrón/hueco en fotocatalizadores de heterounión convencionales: a) tipo I, b) tipo II, y c) tipo III. [40]

En los fotocatalizadores de heterounión tipo I, la banda de conducción y la banda de valencia del semiconductor A son respectivamente más altas y más bajas que las bandas correspondientes del semiconductor B. [41] Por lo tanto, bajo la irradiación de la luz, el par electrón/hueco se acumulará en los niveles de la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor B. Dado que tanto los electrones como los huecos fotogenerados se acumulan en el mismo semiconductor, los pares electrón/hueco no se pueden separar de manera efectiva para el fotocatalizador de heterounión de tipo I. Además, tiene lugar una reacción redox en el semiconductor con el potencial redox más bajo, lo que reduce significativamente la capacidad redox del fotocatalizador de heterounión. Para el fotocatalizador de heterounión de tipo II, los niveles de la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor A son más altos que los niveles correspondientes del

semiconductor B. Por lo tanto, los electrones fotogenerados se transferirán al semiconductor B, mientras que los agujeros fotogenerados migrarán al semiconductor A bajo la irradiación de luz, lo que da como resultado una separación espacial del par electrón hueco. [42] Similar a la heterounión de tipo I, la capacidad redox del fotocatalizador de heterounión de tipo II también se reducirá debido a la reacción de reducción y la reacción de oxidación tiene lugar en el semiconductor B con menor potencial de reducción y en el semiconductor A con menor potencial de oxidación, respectivamente. Los fotocatalizadores de heterounión de tipo III son similares a los fotocatalizadores de tipo II, excepto que la brecha escalonada se vuelve tan amplia que los saltos entre las bandas no se superponen. [43] Por lo tanto, la migración entre el par electrón/hueco fotogenerado en los dos semiconductores no puede ocurrir para la heterounión tipo III, lo que la hace inadecuada para evitar la recombinación de estos. La heterounión de tipo II es la heterounión más efectiva ya que se utiliza para mejorar la actividad fotocatalítica debido la posición adecuada de las bandas que permite la separación efectiva del par electrón/hueco.

2.4.1 Heterouniones tipo n-p

A pesar de que la heterounión de tipo II puede separar idealmente los pares electrón/hueco, la mejora lograda en la separación de los electrones y huecos fotogenerados a través de una heterounión de tipo II no es suficiente para superar la recombinación de los electrones y los huecos en el semiconductor, para lograr superar este inconveniente se propuso el concepto de fotocatalizador de heterounión n-p, que es capaz de acelerar la migración del par electrón/hueco a través de la heterounión para mejorar el rendimiento fotocatalítico al proporcionar un campo eléctrico adicional [44]. Un catalizador de heterounión n-p efectivo se puede obtener combinando semiconductores de tipo n y de tipo p. Al irradiar el catalizador de heterounión n-p los electrones en el semiconductor de tipo n que permanecen cerca de la interfaz n-p tienden a difundirse hacia el semiconductor de tipo p, dejando una especie cargada positivamente. Mientras tanto, los huecos en el semiconductor de tipo p que permanecen cerca de la interfaz n-p tienden a difundirse hacia el semiconductor de tipo n, dejando una especie cargada negativamente. La difusión de electrones y agujeros continuará hasta que se alcance el nivel de equilibrio de Fermi del sistema. Como resultado, la región cercana a la interfaz n-p se carga, creando un campo eléctrico interno. [45] Cuando los semiconductores de tipo n y p se irradian con una luz incidente con una energía igual o superior a su valor de banda prohibida, se pueden excitar los semiconductores tanto de tipo p

como de tipo n, generando pares electrón/hueco. Los pares electrón/hueco fotogenerados en los semiconductores de tipo n y p migrarán bajo la influencia del campo eléctrico interno de la banda de conducción del semiconductor de tipo n y la banda de valencia del semiconductor de tipo p, respectivamente, lo que resulta en la separación espacial de los pares electrón-hueco. El proceso de separación del par electrón/hueco es también termodinámicamente factible porque tanto la banda de conducción como la banda de valencia del semiconductor de tipo p normalmente se encuentran más altas que las del semiconductor de tipo n en un fotocatalizador de heterounión n-p. [46] Como resultado, la eficiencia en la separación del par electrón/hueco en los fotocatalizadores de heterounión n-p es más rápida que la de los fotocatalizadores de heterounión de tipo II debido a la sinergia entre los campos eléctricos internos y la alineación de las bandas.[47]

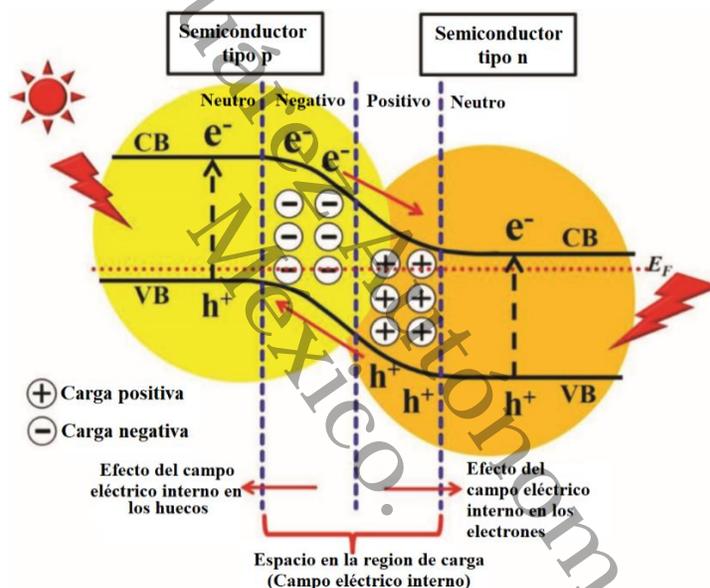


Figura 6. Ilustración esquemática de la separación del par electrón/hueco bajo la influencia del campo eléctrico interno de un fotocatalizador de heterounión n-p bajo irradiación de luz [47].

Se eligió el Bi_2O_3 como material porque es un semiconductor tipo p [48], es de bajo costo y se encuentra en abundancia en nuestro planeta, en la última década, catalizadores a base de bismuto se han reportado en varias publicaciones como un muy buen candidato para catalisis ambiental, además de su baja banda prohibida (2.8 eV) que permite que tengan una mejor absorción de luz visible que el TiO_2 además el Bi_2O_3 es capaz de oxidar el agua, formando $\cdot\text{OH}$ los cuales reaccionarán con el agente de sacrificio, obteniéndose cationes H^+ al oxidar el agua y al degradar el agente de sacrificio, los cuales al reducirse formarán moléculas de H_2 . El TiO_2 es un material semiconductor tipo n [49] el cual se ha reportado como una opción viable para la producción de H_2

pero tiene la desventaja de que suele ser fotocatalíticamente activo en el espectro de luz Uv, acoplarlo con otros materiales como el Bi_2O_3 puede ayudar a evitar la recombinación y a mejorar su actividad fotocatalítica en el espectro de luz visible. El $\text{g-C}_3\text{N}_4$ un semiconductor tipo n [50] ha causado gran interés debido a sus propiedades y fácil accesibilidad, con una banda prohibida de (2.7 eV) y una extraordinaria estabilidad, se ha utilizado para la producción de H_2 a partir de agua, debido a su buena capacidad de reducción en su banda de conducción, sin embargo el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ preparado por métodos tradicionales de síntesis como la policondensación posee una alta recombinación, una forma de evitar la recombinación es formando compuestos con otro semiconductor como el Bi_2O_3 .

2.5 División de la molécula del agua (Water splitting)

La división fotocatalítica del agua es uno de los candidatos más prometedores para la producción solar de hidrógeno. Cuando se considera el uso de la energía solar, uno se encuentra con dificultades debido a la baja densidad de la energía. Se debe utilizar un área grande para cosechar una cantidad razonable de energía solar. La división fotocatalítica del agua será ventajosa para la aplicación a gran escala de la producción de hidrógeno debido a su simplicidad. Es una de las tecnologías más prometedoras para este propósito, ya que el hidrógeno puede obtenerse directamente de fuentes renovables y limpias como lo son el agua y la luz solar. Si se desarrolla con éxito y con una viabilidad económica, esto podría ser una reacción atractiva y contribuirá a una química sostenible ecológica definitiva, solucionaría los problemas energéticos y medioambientales que den lugar a una revolución energética. Desde el descubrimiento de la evolución del hidrógeno a través de un electrodo de cristal único de TiO_2 , la tecnología de la división de agua fotocatalítica basada en semiconductores para producir hidrógeno utilizando energía solar ha sido considerada como uno de los enfoques más importantes para resolver la crisis energética mundial [51].

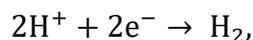
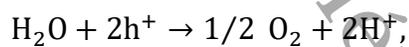
El proceso de la división fotocatalítica del agua consiste en una reacción química en la cual la molécula del agua se divide para poder obtener de esta forma hidrógeno y oxígeno.



La reacción general de división del agua en un fotocatalizador semiconductor se produce en tres pasos. (1) El fotocatalizador absorbe una energía de fotones mayor que la de la banda de energía del material y genera un par electrón/hueco fotoexcitado, (2) los portadores fotoexcitados se

separan y migran a la superficie sin recombinarse, y (3) las especies adsorbidas son reducidas y oxidadas por los electrones y agujeros fotogenerados para producir H₂ y O₂, respectivamente[52]. A diferencia de un conductor, un semiconductor consiste en una banda de valencia y una banda de conducción. El nivel de energía en la parte inferior de la banda de conducción refleja el potencial de reducción de los fotoelectrones, mientras que el nivel más alto de la banda de valencia es una medida de la capacidad oxidante de los huecos fotogenerados [53]. Los electrones en la banda de valencia del fotocatalizador se excitan o migran a la banda de conducción, mientras que los agujeros permanecen en la banda de valencia. Esto, por lo tanto, crea los pares de electrones negativos (e⁻) y huecos positivos (h⁺). Esta etapa se refiere al estado "fotoexcitado" del semiconductor y la llamada banda prohibida se ubica entre la banda de energía ocupada más alta, llamada banda de valencia, y la banda vacía más baja, llamada banda de conducción.

La división del agua en H₂ y O₂ es una reacción que necesita un cambio de energía libre estándar de Gibbs ΔG⁰ de 286kJ/mol o 1.23eV [54]. En general, la reacción de división del agua ocurre por el siguiente mecanismo [55]:



Para facilitar tanto la reducción como la oxidación de H₂O por los electrones y huecos fotogenerados, la concordancia entre la banda y los potenciales de las bandas de conducción y de valencia son importantes. Tanto el potencial de reducción como el potencial de oxidación del agua deben estar dentro del espacio de banda del fotocatalizador. El nivel inferior de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial redox de H⁺/H₂ (0V vs. ENH), mientras que el nivel superior de la banda de valencia debe ser más positivo que el potencial redox de O₂/H₂O (1.23V). Por lo tanto, la energía de separación de banda del fotocatalizador debe ser mayor a 1.23 eV para lograr la división del agua. La energía de la banda prohibida se puede calcular usando la ecuación:

$$\text{Banda prohibida (Eg)(eV)} = 1240/\lambda$$

La estructura cristalina, la cristalinidad y el tamaño de partícula afectan fuertemente el que los portadores fotoexcitados se separan y migren a la superficie sin recombinarse [54]. En general, la alta cristalinidad tiene un efecto positivo sobre la actividad catalítica. Cuanto mayor es la calidad

cristalina, menor es la cantidad de defectos. Debido a que la densidad de defectos funciona como centros de atrapamiento y recombinación entre electrones y agujeros fotogenerados, esto resulta en una disminución de la actividad fotocatalítica. Si el tamaño de partícula se vuelve pequeño, la distancia que los electrones y agujeros fotogenerados tienen que migrar a los sitios de reacción en la superficie se acorta y esto resulta en una disminución en la probabilidad de recombinación [56]. En el último paso las especies adsorbidas son reducidas y oxidadas por los electrones y agujeros fotogenerados para producir H_2 y O_2 , respectivamente. Los puntos importantes para este paso son los sitios activos y el área de la superficie del material. Los dos primeros pasos dependen en gran medida de las propiedades estructurales y electrónicas del fotocatalizador. Sin embargo, el tercer paso es promovido por la presencia de un cocatalizador sólido. El cocatalizador es típicamente un metal noble, por ejemplo: Pt, Rh, Pd, o un óxido de metal como el NiO o el RuO_2 , que se carga en la superficie del fotocatalizador como una dispersión de nanopartículas para producir sitios activos y reduce la energía de activación para Evolución del gas[52].

2.6 Agente de sacrificio en el sistema fotocatalítico

Una de las limitaciones más importantes de la aplicación de la fotocatálisis para la división de la molécula del agua es que el proceso que emplea agua pura generalmente es bastante ineficiente. Esto se debe a que los procesos de reducción y oxidación simultánea del agua son una reacción compleja de varios pasos que involucra cuatro electrones. El uso de moléculas de sacrificio como donadores de electrones puede mejorar notablemente la producción de hidrógeno, [57] a medida que los huecos son eliminados por estas moléculas, la recombinación del portador de carga puede reducirse en gran medida. Además, como no se produce O_2 , se suprime la reacción de retorno para producir agua, lo que aumenta el rendimiento de la producción de hidrógeno y evita una etapa posterior de separación de gases.

Los reactivos de sacrificio se pueden dividir en donadores de electrones orgánicos e inorgánicos, algunos compuestos orgánicos como alcoholes, ácidos orgánicos e hidrocarburos se han empleado como donadores de electrones para la generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua.[58] En particular, el metanol se usa frecuentemente como reactivo de sacrificio. Se utiliza metanol como un donador de electrones para reaccionar irreversiblemente con los huecos fotogenerados de la banda de valencia y de esta forma se puede mejorar la eficiencia de separación fotocatalítica del

par electrón/hueco. Debido a que los donadores de electrones se consumen en la reacción fotocatalítica, se requiere su adición continua para sostener la producción de hidrógeno. Se ha reportado el efecto que tienen los agentes de sacrificio en la producción de hidrógeno a partir de agua, los cuales afectan en gran medida la actividad fotocatalítica en el orden Glicerol > Etilenglicol > Etanol > Metanol > Glicerol comercial, los alcoholes trihidroxílicos muestran una mayor generación de H₂ que los que los alcoholes di y monohidroxílicos, debido a la polaridad del alcohol, lo que influye fuertemente en las propiedades de la superficiales de adsorción y donación de electrones de los catalizadores [59].

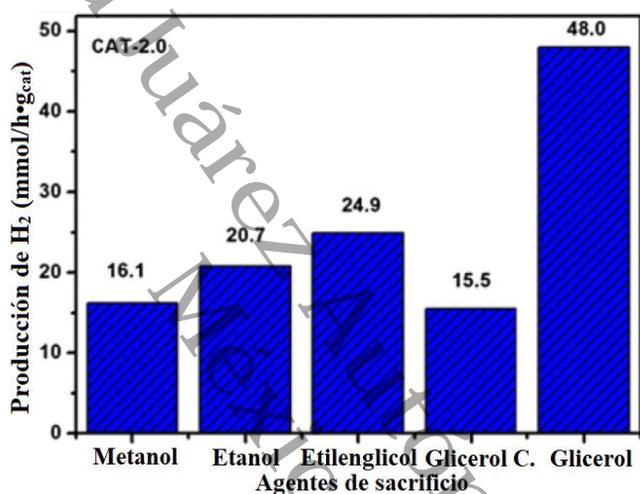
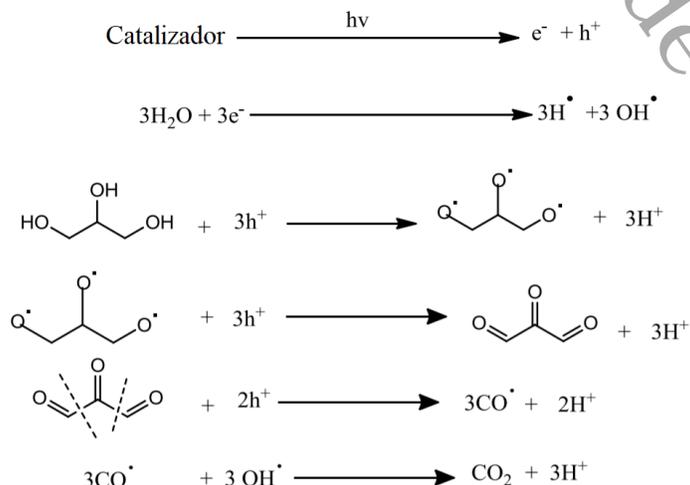
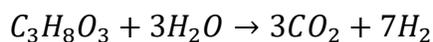


Figura 7. Efecto del agente de sacrificio en TiO₂ – Cu/Ag [59].

Lakshmana et al. [60] propusieron el siguiente mecanismo general de reacción de descomposición del glicerol.



La reacción global es la siguiente:



Se han propuesto dos mecanismos posibles para la oxidación fotocatalítica del agente de sacrificio sobre la superficie del catalizador, la primera es la oxidación directa por los huecos fotogenerados y la segunda es la oxidación indirecta vía interfacial debido a los radicales $\bullet OH$ que son productos de la captura de los huecos en la banda de valencia por los grupos $-OH$ en la superficie del catalizador o las moléculas de agua adsorbidas [61]. En la práctica, es difícil distinguir cuál de los dos mecanismos se ven más favorecidos, Wang et al.[62] han informado que la vía de fotooxidación en el caso del metanol, directa o indirecta, depende de la especie molecular adsorbida en la superficie de del catalizador. Estos autores estudiaron el proceso de adsorción competitiva entre agua y metanol en TiO_2 mediante el uso de una técnica espectroscópica no lineal. En consecuencia, llegaron a la conclusión de que la oxidación indirecta por los radicales $\bullet OH$ es el mecanismo cuando el agua es la especie de superficie dominante. La relación aparentemente se aplica a la fotooxidación del metanol por TiO_2 en sistemas acuosos. Si el contenido de agua es inferior a cierto valor crítico, la oxidación directa del metanol por los huecos fotogenerados será el proceso predominante en la superficie del TiO_2 .

3 Aplicación de la metodología y desarrollo

3.1 Síntesis de Bi_2O_3

La síntesis de Bi_2O_3 se hizo por el método Pechini modificado.

Reactivo	Marca	Pureza o concentración
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98%
Etilenglicol	Aldrich	>99%
Ácido Tartárico	E. Merck	99.5%
HNO_3	J. T. Baker	69-70%
Agua	DEQ	Desionizada
NaOH	Macron	97%

El método Pechini modificado se ha convertido en uno de los métodos de síntesis más eficientes, para sintetizar óxidos metálicos, debido a su simplicidad y versatilidad, puede ser aplicado para sintetizar tanto polvos como materiales en bulk y películas delgadas. Este método de síntesis consta de tres etapas principales en el proceso: i) Preparación de una solución acuosa estable, ii) Poliesterificación para formar una resina sólida polimérica, iii) Descomposición/combustión de la resina para formar un óxido amorfo seguida de la cristalización de la fase deseada del óxido.

Preparación de una solución acuosa estable.

Para la síntesis de Bi_2O_3 primero se realizó una disolución iónica utilizando como sal precursora $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, para realizar esta disolución se pesó cierta cantidad de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y

posteriormente se disolvió en una disolución de HNO_3 al 5%, la solución se mantuvo en agitación en un matraz de 3 bocas con agitación durante 30 minutos, hasta obtener una disolución acuosa transparente de Bi^{3+} . Una vez obtenida la solución iónica deseada, se preparó una disolución de ácido tartárico con una relación molar 1:1 (Ácido tartárico: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), la cual posteriormente se añadió gota a gota a la solución de Bi^{3+} , de esta forma se llevó a cabo la quelación del catión metálico, finalmente a esta disolución se le agregó gota a gota etilenglicol en una relación molar 1:1 (Ácido tartárico: Etilenglicol) esto para poder polimerizar el complejo formado.

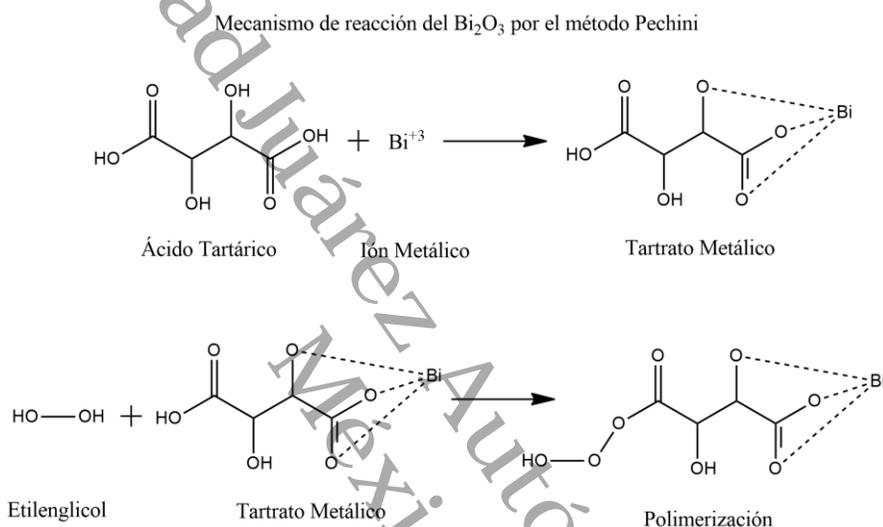


Figura 8. Mecanismo de reacción del método Pechini modificado, para la síntesis de Bi_2O_3

La disolución se mantuvo en agitación por un periodo de 24 horas, y posteriormente se ajustó el pH a 0.5 utilizando una disolución de NaOH al 25%, hasta que se formó un sol denso. Utilizando un sistema de reflujo el sol se calentó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ ($176\text{ }^\circ\text{F}$) durante 2 h y $105\text{ }^\circ\text{C}$ ($221\text{ }^\circ\text{F}$) para lograr la condensación, el sol se dejó en agitación durante 24h.

Poliesterificación para formar una resina sólida polimérica.

Una vez terminada la condensación y habiendo dejado reposar por 24 h la disolución, se procedió a eliminar los solventes remanentes utilizando un rotaevaporador a $90\text{ }^\circ\text{C}$ ($194\text{ }^\circ\text{F}$). El sólido obtenido se dejó secar a $95\text{ }^\circ\text{C}$ ($203\text{ }^\circ\text{F}$) por 2 horas.

Descomposición/combustión de la resina para obtener el óxido deseado.

El sólido blanco obtenido se calcinó en una mufla tubular con un flujo continuo de aire para lograr una combustión homogénea y completa, la temperatura en la cual se realizó la calcinación fue de 350 °C (662 °F) durante 3 h con una rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹. El sólido obtenido después del tratamiento térmico presentó un color característico del Bi₂O₃, finalmente se molió para su caracterización y evaluación fotocatalítica.

3.2 Síntesis de TiO₂

La síntesis de TiO₂ se hizo por el método Sol-gel.

Reactivo	Marca	Pureza o concentración
Butóxido de titanio	Aldrich	98%
Butanol	Aldrich	>99%
Agua	DEQ	Desionizada
Ácido acético	J. T. Baker	69-70%

El TiO₂ fue sintetizado por medio del método sol-gel, utilizando este método es posible sintetizar una amplia variedad de materiales cerámicos en forma de polvos ultrafinos, con forma esférica o extremadamente porosos. En general el proceso sol-gel implica la transición de un sistema de un “sol” líquido que es principalmente en forma coloidal convertida en una fase de “gel” sólida. Los materiales utilizados en la preparación del “sol” son generalmente compuestos de metales orgánicos, tales como alcóxidos o sales metálicos inorgánicas. En una serie de hidrólisis y polimerización, las reacciones forman una suspensión coloidal o un “sol”. Los pasos para sintetizar el TiO₂ utilizando el método sol-gel son los siguientes:

Preparación de una solución homogénea del líquido precursor en un solvente orgánico miscible con agua: Para esto se utilizaron como precursores butóxido de titanio y butanol en una relación

molar 1:8 (butóxido de titanio: butanol), esta mezcla se mantuvo en agitación moderada hasta obtener una solución uniforme.

Conversión de una solución homogénea en un sol, por tratamiento con un agente reactivo adecuado. Aquí, las manipulaciones a nivel molecular son posibles como el ajuste de las condiciones de hidrólisis para obtener tamaños de partícula controlados con precisión: La solución (butóxido de titanio-butanol) se le adicionó mediante un embudo de separación un goteo lento con agua, en una relación molar 1:16 (butóxido de titanio: agua) con el fin de obtener un sol denso.

Finalmente, el sol obtenido se secó utilizando un rotavapor a 80 °C y posteriormente secadas en un horno durante 12 horas a la misma temperatura, las partículas obtenidas se calcinaron a 500 °C por 3 horas utilizando una rampa de calentamiento de 2 °C/min con el fin de obtener la fase cristalina anatasa y eliminar las impurezas en el material.

3.3 Síntesis de g-C₃N₄

El nitruro de carbono gráfitico se sintetizó por el método de policondensación de melamina, en este método de síntesis se calentó directamente la melamina a diferentes temperaturas, para esto, 5gr de melamina se calentaron a 550 °C por dos horas, utilizando una rampa de calentamiento de 9 °C/min, posteriormente se dejó enfriar la muestra obtenida, la cual fue sometida a un segundo tratamiento térmico a 500 °C por 4 horas.

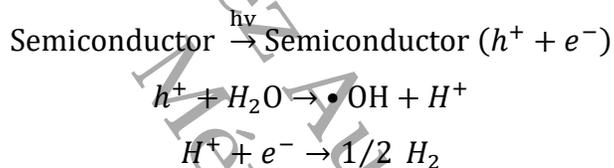
3.4 Preparación de los materiales compuestos Bi₂O₃/g-C₃N₄ y Bi₂O₃/TiO₂

Para la realización de los catalizadores se utilizó un método de mezclado físico, con el objetivo de que los materiales tengan contacto para formar una estructura de heterounión, este método se logró preparando los catalizadores de forma individual (Bi₂O₃, TiO₂ y g-C₃N₄). Y luego mezclando los dos componentes mediante la evaporación de una solución de dispersión, este método es comúnmente utilizado para la síntesis de catalizadores en heterounión, para esto ambos compuestos se dispersaron homogéneamente en metanol, posteriormente se sonicaron durante 30 minutos, y se mantuvo en agitación en una campana extractora, donde se utilizó una parrilla, para calentar la solución a 60 °C y de esta forma lograr la evaporación del metanol. El polvo restante se calcinó a 350 °C.

3.5 Sistema de fotorreacción de la hidrólisis del agua (water splitting) utilizando glicerol como agente de sacrificio

Para el sistema de fotorreacción de la división de la molécula de agua, el catalizador, el reactivo y el agente de sacrificio, se encuentran en distintas fases (sólido-líquido), se utilizó glicerol como agente de sacrificio. La producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de una mezcla glicerol-agua, consiste en dos mecanismos diferentes, los cuales son, la foto división del agua y el foto reformado de glicerol [63]. El uso de glicerol en el proceso de la visión del agua tiene dos propósitos principales, en el primero el glicerol se oxida, debido a esto se producen distintos compuestos intermedios seguido de la obtención de hidrógeno como producto, el segundo es el rol del glicerol como agente de sacrificio.

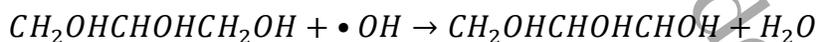
Basándose en el trabajo de Li y colaboradores, se ha propuesto el siguiente mecanismo para la producción de hidrógeno vía water splitting utilizando un semiconductor [64]:



El reformado fotocatalítico del glicerol puede expresarse con la siguiente ecuación:



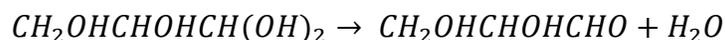
El glicerol adsorbido en la superficie del catalizador puede reaccionar con los radicales hidroxilos formados sobre la superficie del catalizador:



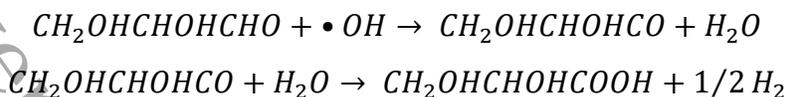
El compuesto formado $CH_2OHCHOHCHOH$ puede reaccionar con el agua para formar $CH_2OHCHOHCH(OH)_2$ y $H\bullet$ el cual se puede transformar en H_2 más adelante.



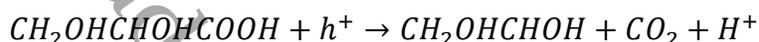
El compuesto formado $CH_2OHCHOHCH(OH)_2$ es inestable por lo cual se transforma en un aldehído:



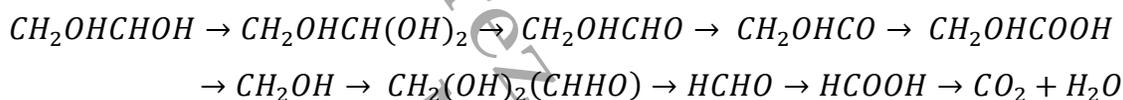
Los $\bullet OH$ pueden reaccionar con el aldehído formado:



El $CH_2OHCHOHCOOH$ puede reaccionar directamente con los huecos foto-inducidos h^+ para que la descarboxilación se lleve a cabo.



El $CH_2OHCHOH$ repite las reacciones hasta formar agua y dióxido de carbono como productos finales.



Para el sistema de reacción fotocatalítico, tal como se muestra en la figura 9 se utilizará un reactor de cuarzo el cual se mantendrá en agitación e irradiación constante durante 8 horas, se utilizará una lampara Philips de aditivo metálico de 250 watts la cual proveerá energía en el espectro visible de luz, tal y como se muestra en el espectro obtenido de la lampara en la figura 10.

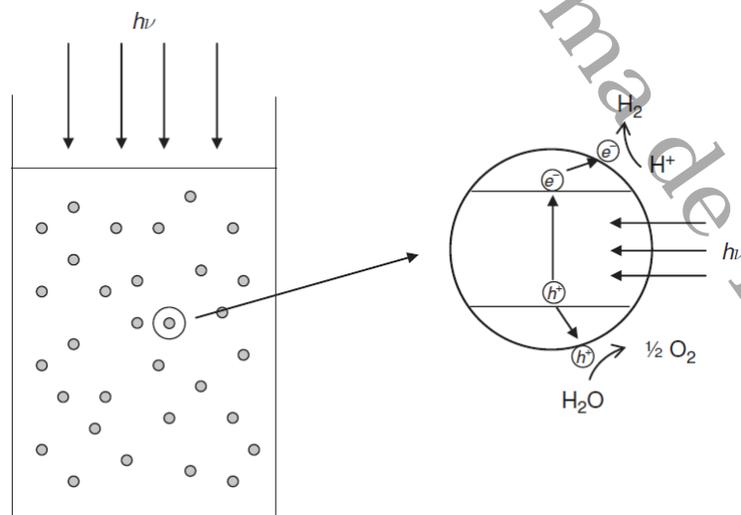


Figura 9. Diagrama de un sistema de suspensión de partículas de fotocatalizador para la separación de la molécula de agua

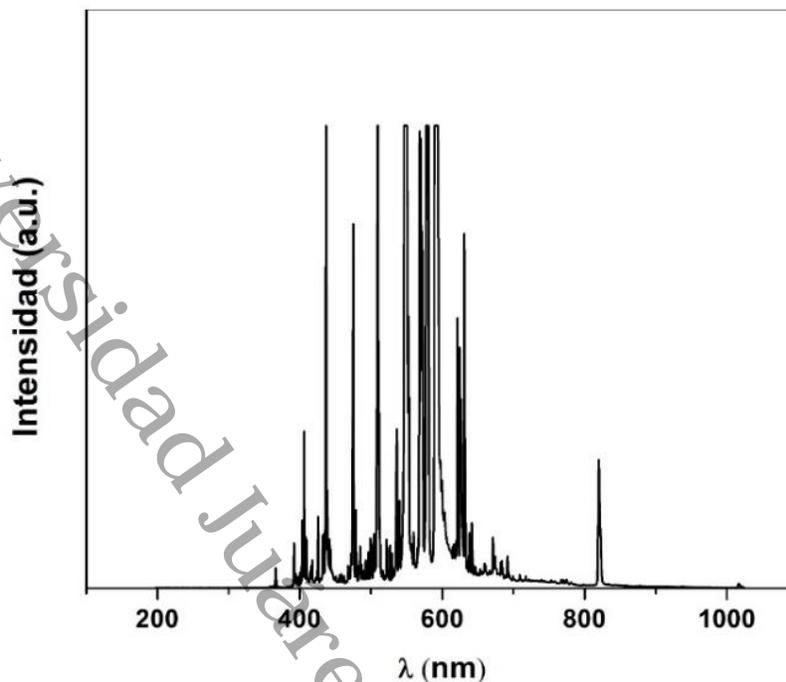


Figura 10. Caracterización del espectro de la lámpara utilizada para el proceso de fotocatalisis (Water splitting)

3.6 Sistema analítico por cromatografía de gases (CG)

En un análisis de cromatografía de gases, se inyecta un volumen conocido de analito gaseoso en la entrada de la columna. A medida que el gas portador barre las moléculas de analito a través de la columna, el movimiento se inhibe por la adsorción de las moléculas de analito en las paredes de la columna o en los materiales de empaque en la columna. La velocidad a la que avanzan las moléculas a lo largo de la columna depende de la fuerza de adsorción, que a su vez depende del tipo de molécula y de los materiales de la fase estacionaria. Dado que cada tipo de molécula tiene una tasa de progresión diferente, los diversos componentes de la mezcla de analitos se separan a medida que avanzan a lo largo de la columna y llegan al final de la columna en diferentes momentos lo cual se conoce como tiempo de retención. Se usa un detector para monitorear la corriente de salida de la columna; por lo tanto, el tiempo en el que cada componente llega a la salida y la cantidad de ese componente se puede determinar. En general, las sustancias se identifican cualitativamente por el orden en que salen de la columna y por el tiempo de retención del analito en la columna. Se utilizó un detector de conductividad térmica (TCD) para poder determinar la

cantidad de hidrógeno producido, este detector se basa en la conductividad térmica de la materia que pasa alrededor de un filamento de tungsteno-renio con una corriente que viaja a través de él. Para este detector, el helio o el nitrógeno sirven como gas portador debido a su conductividad térmica relativamente alta, que mantiene el filamento fresco y mantiene una resistividad y eficiencia eléctrica uniformes. Sin embargo, cuando las moléculas de analito se eluyen de la columna, mezcladas con el gas portador, la conductividad térmica disminuye y esto provoca una respuesta del detector. La respuesta se debe a la disminución de la conductividad térmica que causa un aumento en la temperatura del filamento y la resistividad que resulta en fluctuaciones en el voltaje. La sensibilidad del detector es proporcional a la corriente del filamento, mientras que es inversamente proporcional a la temperatura ambiental inmediata de ese detector, así como al caudal del gas portador.

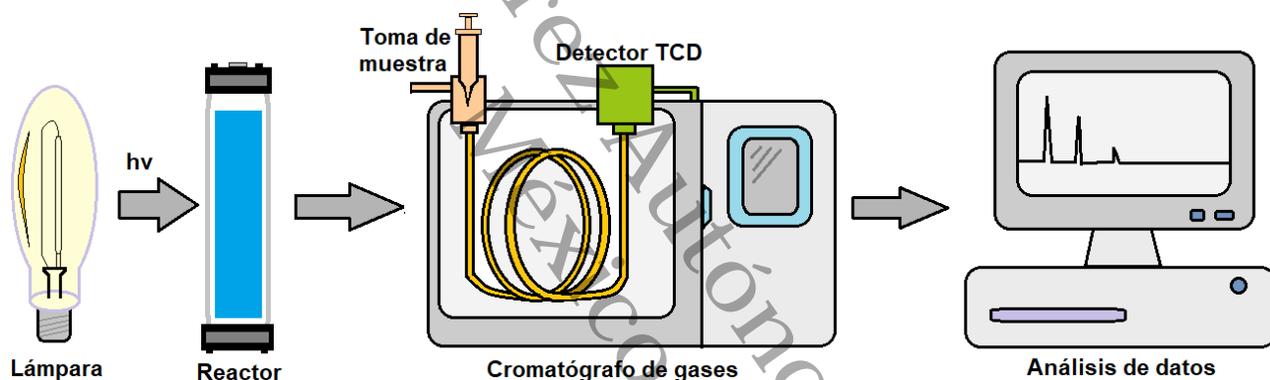


Figura 11. Esquema de la evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno.

Para llevar a cabo el análisis el reactor se mantuvo en agitación e irradiación constante de luz. Se evaluó la producción de hidrógeno por cromatografía de gases, tomando muestras de 0.2 ml cada hora durante 8 horas en un cromatógrafo Clarus 500 Perkin Elmer, dicho cromatógrafo cuenta con dos columnas empacadas acopladas Hayesep 6' x 1/8" y Carboxen 1000 12' 1/8", como condiciones de operación se utilizó una temperatura de inyección de 150 °C y una temperatura de horno de 100 °C, usando nitrógeno como gas de arrastre.

4 Resultados y discusión

4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

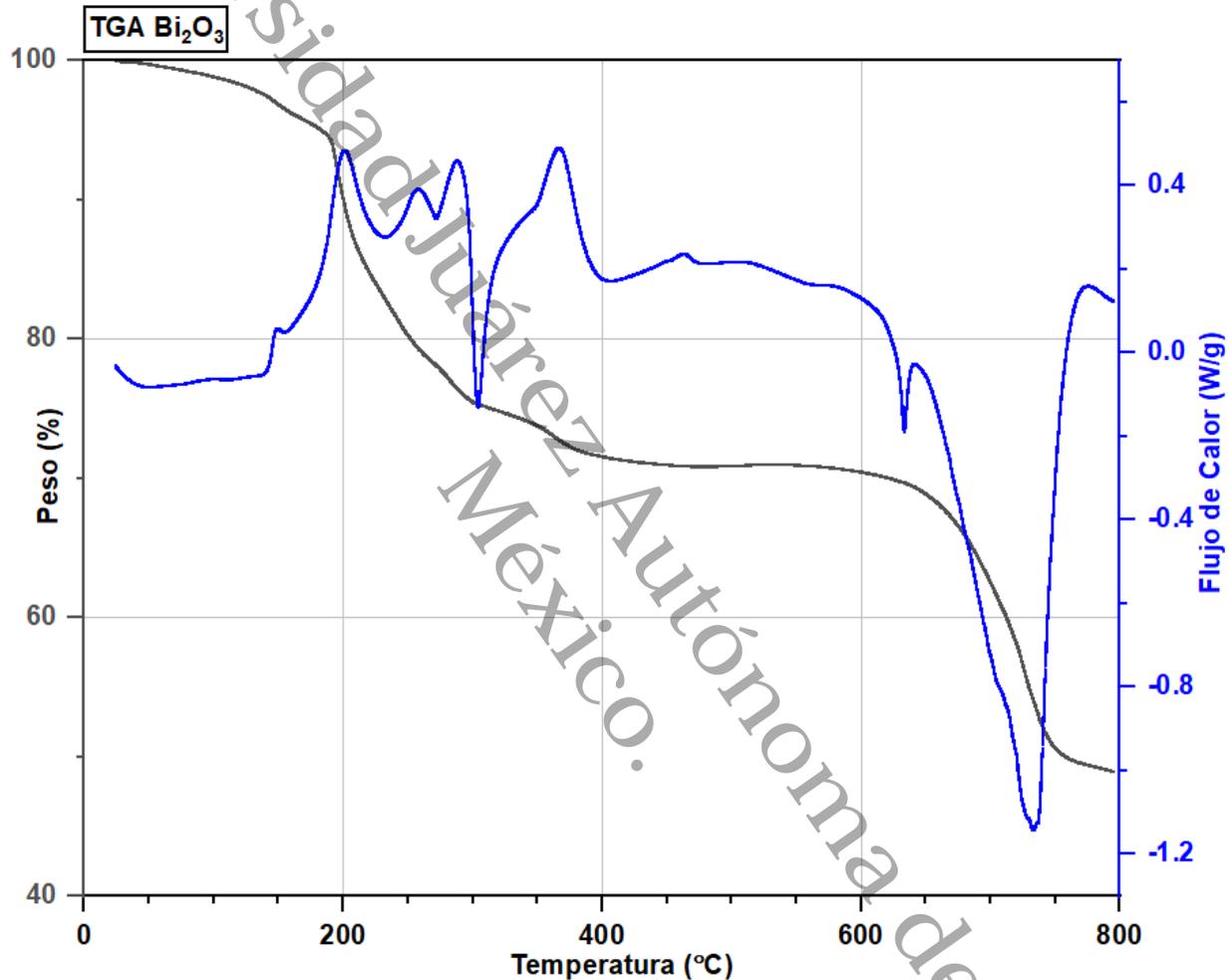


Figura 12. Análisis termogravimétrico del Bi_2O_3

El análisis termogravimétrico del Bi_2O_3 presenta una descomposición térmica con formación de productos de reacción volátiles, se puede observar una pérdida en peso aproximada del 6 % en un intervalo de 25 a 200 °C la cual se atribuye a la pérdida de agua en el material, se pueden observar también distintos eventos exotérmicos siendo el último a una temperatura de 350 °C, estos eventos están relacionados al cambio de energías asociados a transiciones de fases entre la fase amorfa a fases cristalinas del Bi_2O_3 , en el intervalo de temperatura de 200 a 600 °C la pérdida del 23.5% en peso del Bi_2O_3 se debe a la pérdida de la matriz polimérica formada durante la síntesis en una

descomposición por escalones múltiples, se pueden observar distintos eventos en el análisis termogravimétrico a distintas temperaturas (200, 270 y 350 °C) en estos pequeños picos exotérmicos se presentan en fases metaestables en el material.

El material se mantiene estable, en un intervalo de temperatura de 350 - 600 °C, a temperaturas mayores de 600 °C se presenta un pico negativo, el cual representa una reacción fuertemente endotérmica, esto se relaciona con la fusión del material y una mejor cristalinidad. Ya que el material presenta diferentes cambios en peso en el TGA, se eligieron diferentes temperaturas de calcinación para poder observar si son debidas a un cambio de fase, las temperaturas elegidas para la calcinación fueron 350 °C y 650 °C, las cuales correspondieron a las fases alfa y beta del material respectivamente.

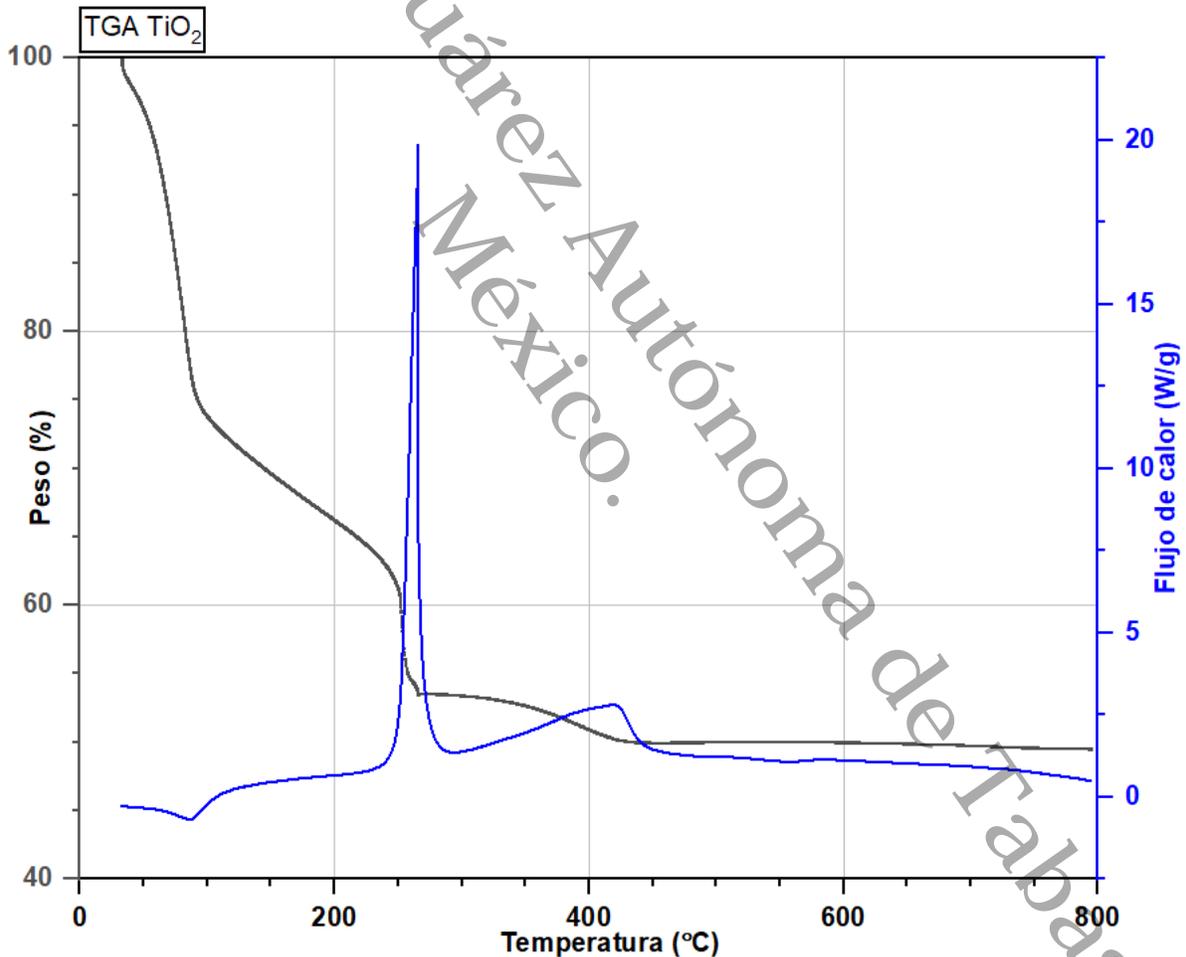


Figura 13. Análisis termogravimétrico de TiO_2

En el TGA del TiO_2 se puede observar una pérdida en peso de aproximadamente el 25% en un rango de 25 a 100 $^{\circ}\text{C}$ esto se debe a la pérdida de agua y disolventes en el material, entre 100 y 450

°C resulta de una pérdida similar del 25%, presenta un comportamiento que corresponde a la descomposición en escalones múltiples, a estas temperaturas se eliminan los precursores orgánicos utilizados en la síntesis de TiO_2 , a una temperatura de 250 °C se presenta un pico fuertemente positivo en el DSC representado con una línea azul, el cual corresponde a una reacción altamente exotérmica, esto debido a la cristalización del material, a pesar de tener una cristalización a esas temperatura, la muestra sigue presentando pérdidas de peso hasta alcanzar una estabilidad a los 450 °C la cual se mantiene constante hasta los 800 °C. Para asegurar la eliminación de los precursores orgánicos y garantizar que el material se mantenga estable, se eligió una temperatura de 500 °C para calcinar el material.

4.2 Determinación de la estructura cristalina por Difracción de rayos X (DRX)

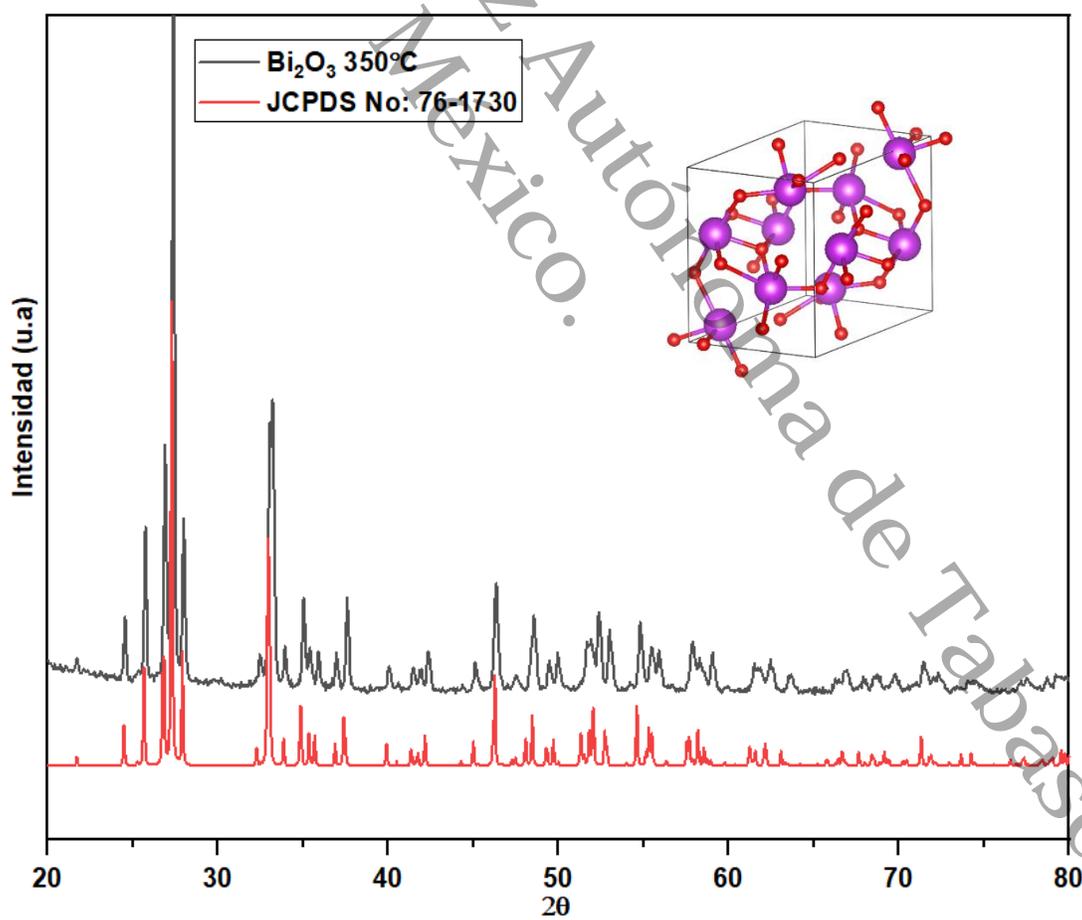


Figura 14. Difractograma Bi_2O_3

El patrón de difracción representado en la Figura 14, muestra picos intensos a valores de 2θ de 27.37° (0 0 2), 27.9° (0 1 2) y 33.14° (2 0 0) correspondientes a la fase alfa del óxido de bismuto, la fase alfa del óxido de bismuto posee una estructura monoclinica y parámetros de $a=5.8499 \text{ \AA}$, $b=8.1698 \text{ \AA}$ y $c=7.5123 \text{ \AA}$ con ángulos $\alpha=90^\circ$, $\beta=112.988^\circ$ y $\gamma=90^\circ$ respectivamente. (JCPDS No: 76-1730). Los picos están bien definidos y angostos lo cual nos indica un alto grado de cristalinidad en el material. Al ser una estructura cristalina monoclinica, esta posee mucha simetría lo cual se ve reflejado en el difractograma, el cual posee una gran cantidad de picos, estos picos corresponden a la fase alfa del material.

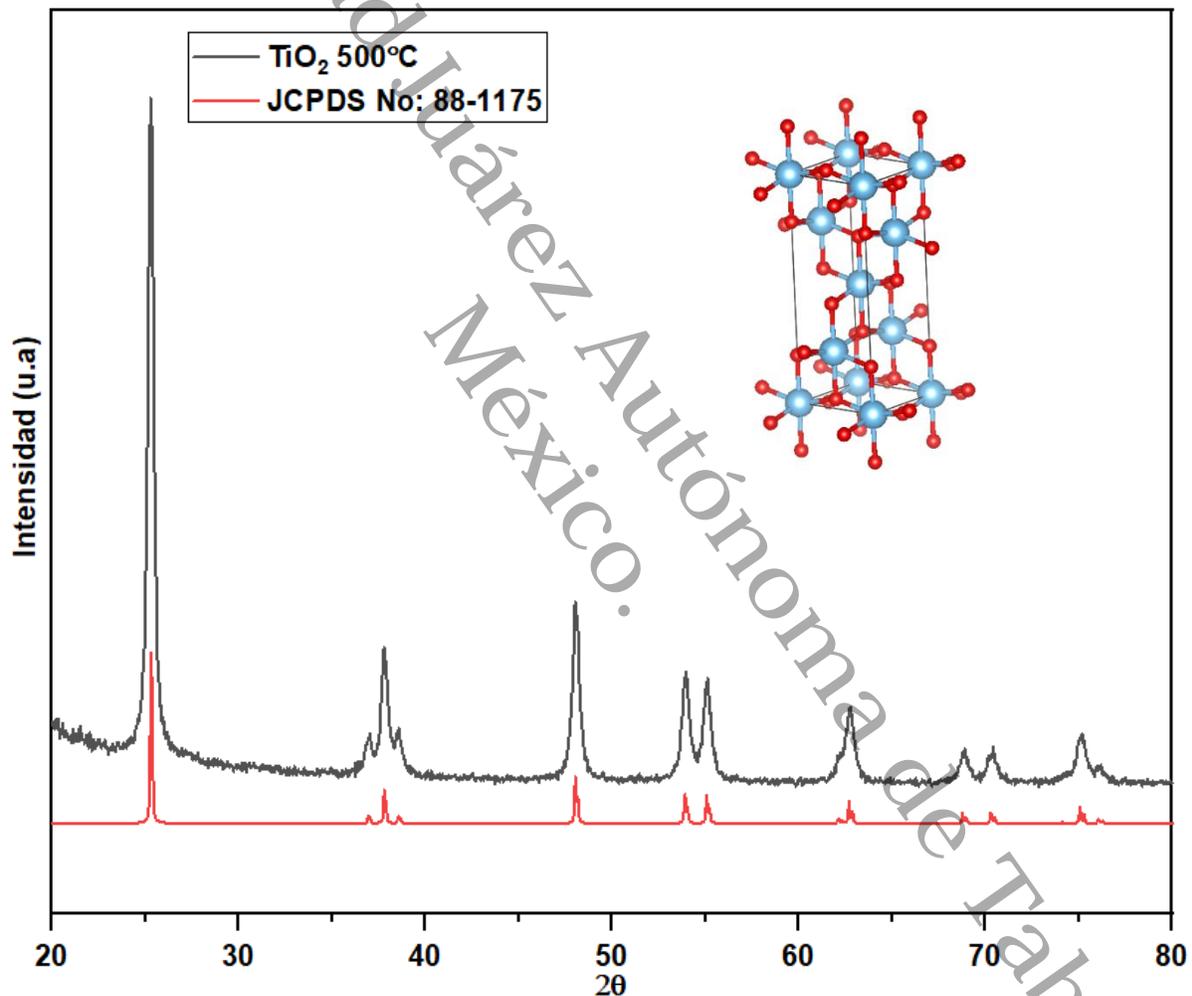


Figura 15. Difractograma TiO₂

Los patrones de difracción en el TiO₂ (Figura 15) presentan fuertes picos de difracción a valores de 2θ en 25.32° (1 0 1), 37.82° (1 1 2) y 48.05° (2 0 0) los cuales corresponden a la fase anatasa, todo el espectro coincide con el estándar de la norma (JCPDS no: 88-1175 y 84-1286) y sus intensidades relativas. Posee una estructura tetragonal y unos parámetros de $a=9.5124 \text{ \AA}$ y $c=9.5124 \text{ \AA}$.

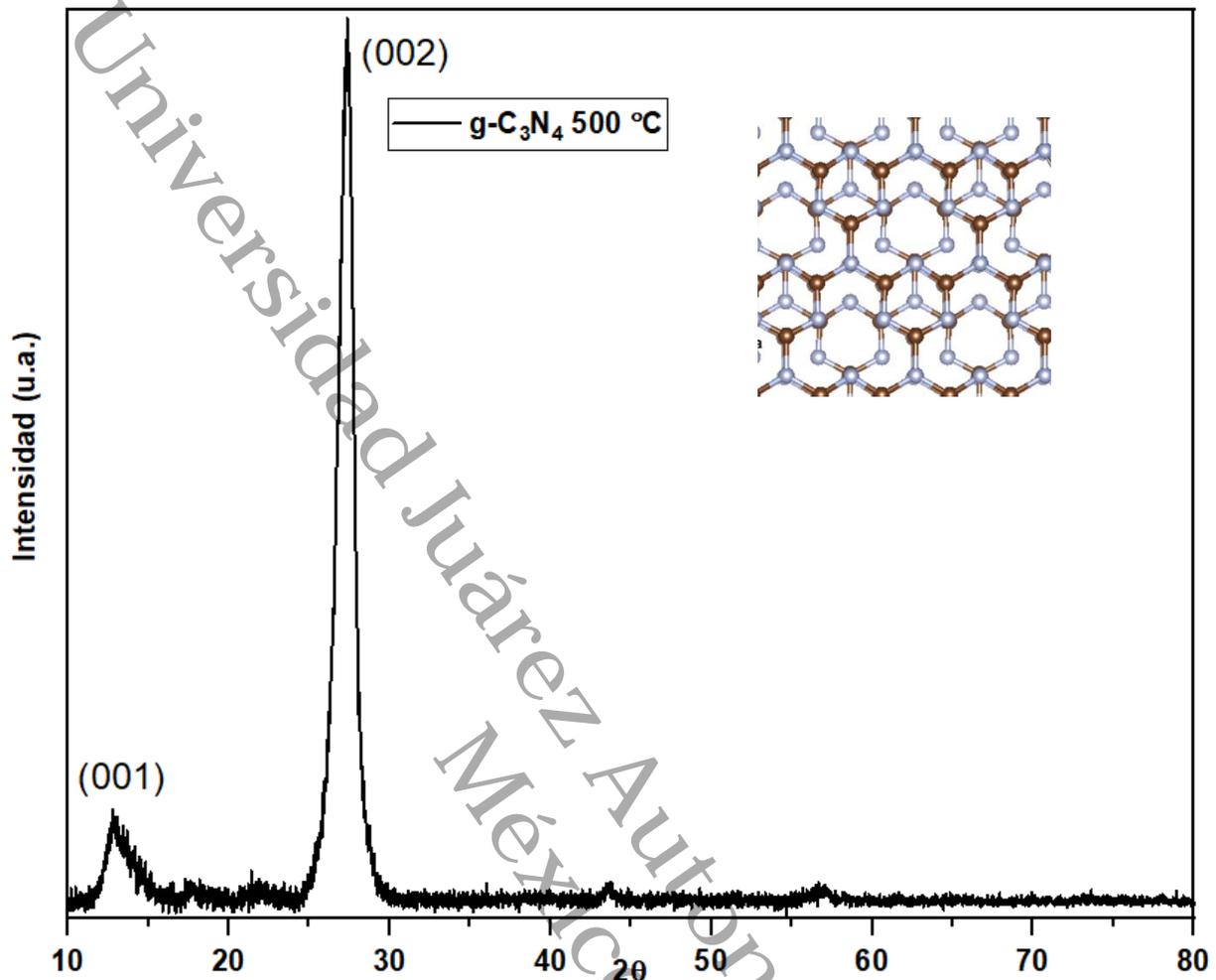


Figura 16. Difractograma g-C₃N₄

El patrón de difracción del g-C₃N₄ (Figura 16) muestra dos picos resultantes de la estructura i) de grafito y ii) tri-s-triazina en 13.2° (0 0 1) y 27.4° (0 0 2) (JCPDS No: 87-1526). El pico más fuerte a 27.3° se debe al apilamiento del sistema aromático conjugado, correspondiente al plano (0 0 2) y posee una distancia interplanar de unidades aromáticas de 0.326 nm, así como un pico en 13.2°, resultante de la disposición periódica de las unidades de tri-s-triazina condensadas en hojas, se indexa como (0 0 1), correspondiente a la distancia interplanar de 0.73 nm.

Los patrones de difracción de las muestras nos permitieron identificar las fases cristalinas obtenidas, confirmando que la síntesis se realizó de forma eficiente, la fase anatasa del TiO₂ obtenida se ha reportado como la fase fotocatalíticamente más activa, el espectro del g-C₃N₄ nos permitió confirmar la policondensación de melamina y la formación del polímero g-C₃N₄, el difractograma del Bi₂O₃ nos permitió confirmar una estructura cristalina uniforme sin impurezas,

la fase alfa obtenida en el material puro, es una fase con buena actividad fotocatalítica y buena estabilidad.

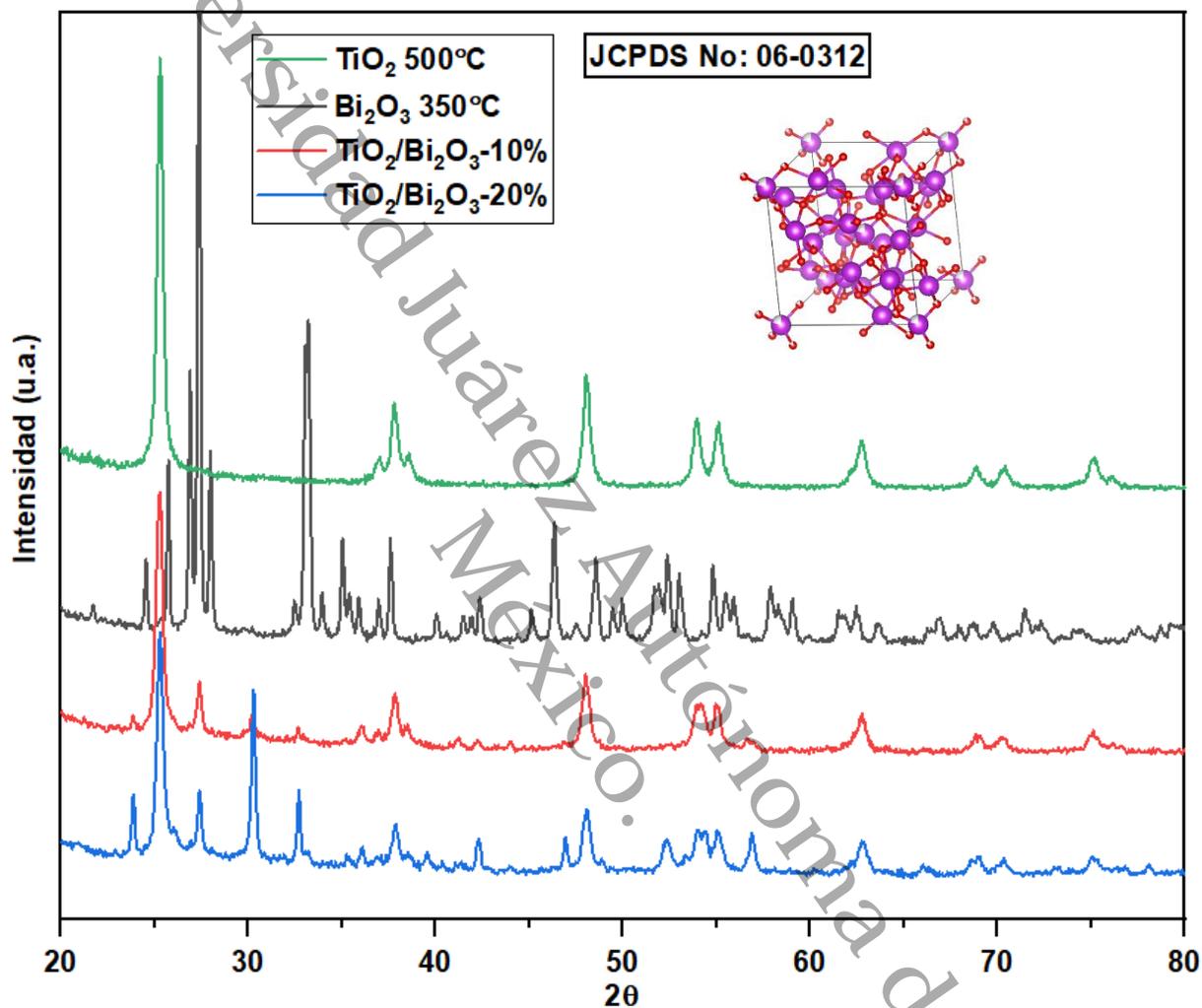


Figura 17. Difractograma de los compuestos $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$

Los patrones de difracción de los compuestos $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (Figura 17) presentan picos de difracción bien definidos lo cual nos indica una buena cristalinidad, las fases cristalinas encontradas en los compuestos son, la fase anatasa del óxido de titanio y la fase cúbica del óxido de bismuto, como se puede observar, al incrementar la cantidad de óxido de bismuto en los compuestos, los picos característicos correspondientes a la fase anatasa del óxido de titanio disminuyen, y se incrementan algunas las señales correspondientes a la fase cúbica del óxido de bismuto. Al mezclar y calcinar los materiales, el óxido de bismuto cambia de fase, obteniéndose una fase cúbica.

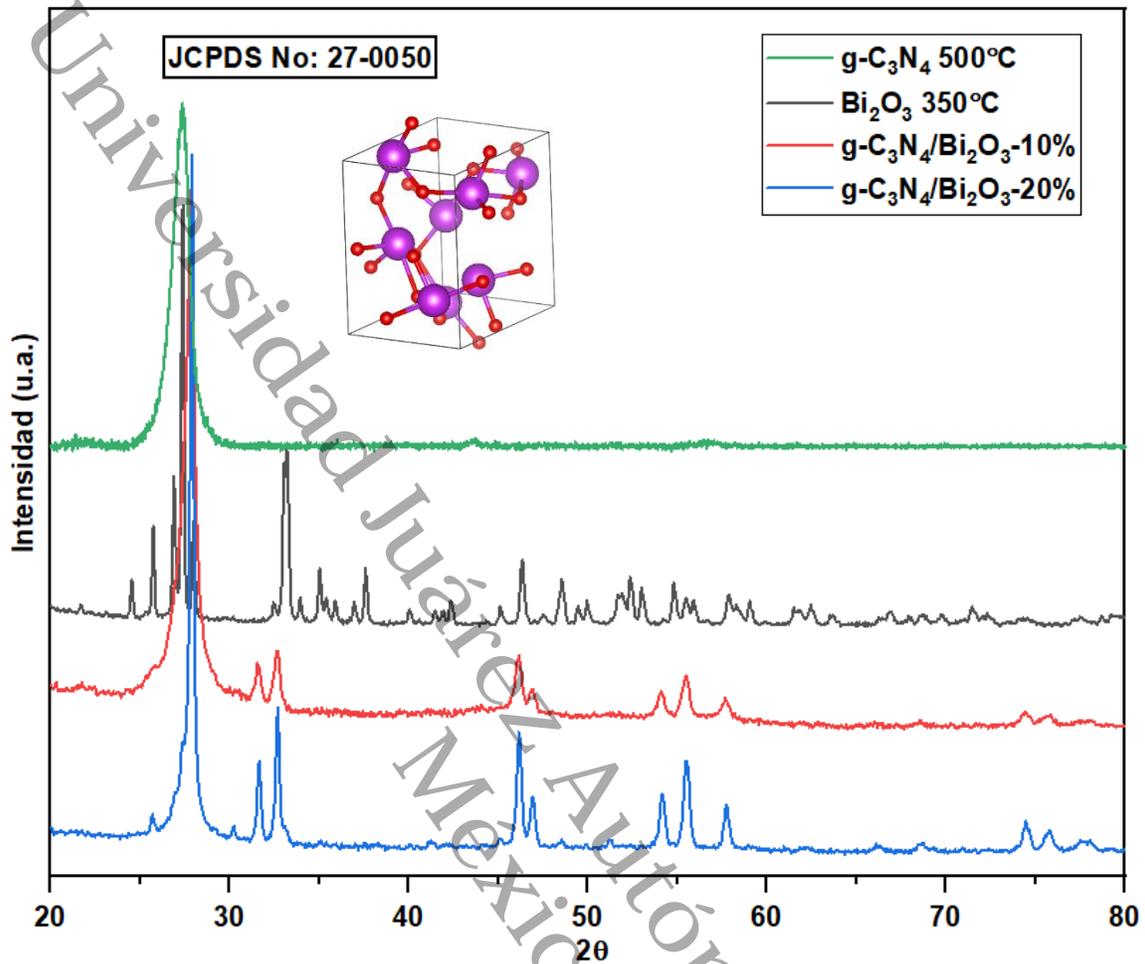


Figura 18. Difractograma de los compuestos $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$

Como se puede observar en los patrones de difracción de los compuestos de $\text{Bi}_2\text{O}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Figura 18), hay una disminución en el pico de difracción correspondiente al nitruro en el valor de 2θ de 27.52, esto se debe igualmente al incremento de la concentración de Bi_2O_3 en el compuesto, hay un cambio considerable en ambos patrones de difracción, eso es debido a un cambio de fases en el Bi_2O_3 , los picos en los compuestos correspondientes a valores de 2θ de 31.72 (0 0 2), 32.68 (2 2 0), 46.2 (2 2 2) y 46.9 (4 0 0) corresponden a la fase cristalina beta del óxido de bismuto, coincidiendo con las normas (JCDPS 27-0050). Las fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ son las más comunes a temperaturas de calcinación entre 300 y 600 °C, y puede variar la obtención de una u otra dependiendo el método de síntesis [65].

Haojie y colaboradores propusieron el mecanismo para la transición de fases en el Bi_2O_3 , en este caso cuando el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ es añadido junto con la muestra fresca de Bi_2O_3 y es calcinado, el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ impide que se libere el calor generado por la calcinación de la muestra fresca del Bi_2O_3 absorbiendo el calor generado sin cambiar su composición al ser estable a altas temperaturas, debido a esta característica del material, empieza la formación de fases metaestables a altas temperaturas, tal y como se muestra en la Figura 19 la estructura cristalina de las fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pueden ser divididas en diferentes capas, las capas de bismuto en las fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ son similares entre ellas, mientras que las capas de oxígeno de ambas fases se encuentran distorsionadas y son distintas entre sí, tal y como se puede ver en el esquema y son representadas con líneas negras, las capas de oxígeno y bismuto se encuentran alternadas de forma paralela a lo largo del plano y-z en la estructura cristalina $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y se encuentran alternados a lo largo del eje x-y en la estructura $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Adicionalmente las capas de oxígeno se encuentran más ordenadas en el plano x-y, mientras que se encuentran más dispersas en dirección del eje vertical que en la estructura $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, cuando el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ impide la liberación de calor en las muestras frescas de Bi_2O_3 , las capas de oxígeno cambian y se forma la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

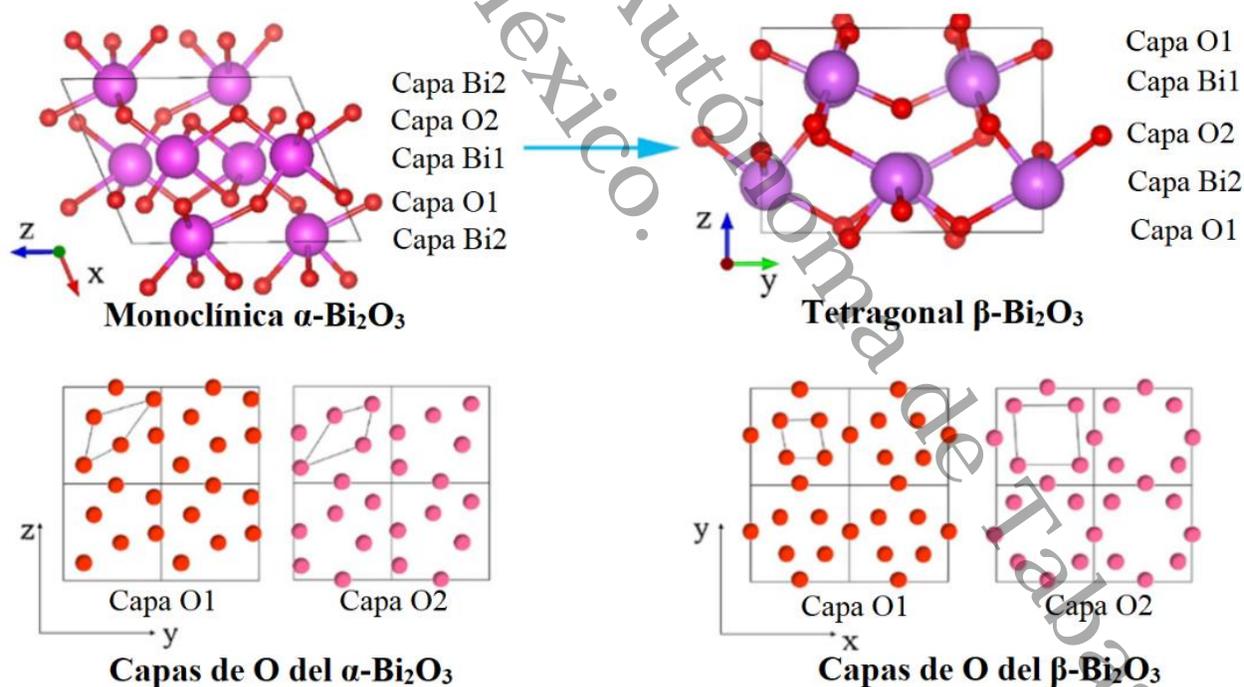


Figura 19. Esquema de transición de fases en el Bi_2O_3 propuesto por Haojie y colaboradores

Material sintetizado	Estructura	2 θ	(h k l)	Tarjeta JCDPS
α -Bi ₂ O ₃	Monoclínica	27.8, 33.1, 35.0, 37.6, 46.3	(1 2 0), (2 0 0), (2 1 2), (1 1 2), (0 4 1)	76-1730
β -Bi ₂ O ₃	Tetragonal	31.7, 32.6, 46.2, 46.9, 55.4	(0 0 2), (2 2 0), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 1)	27-0050
Bi ₂ O ₃	Cúbica	27.2, 30.2, 32.7	(3 1 0), (2 2 2), (3 2 1)	06-0312
TiO ₂ Anatasa	Tetragonal	25.3, 37.8, 48.0, 53.9, 55.0	(1 0 1), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1)	88-1175
g-C ₃ N ₄	--	13.2, 27.4	(0 0 1), (0 0 2)	87-1526

Las fase más abundantes en los compuestos Bi₂O₃/g-C₃N₄ y Bi₂O₃ son la fase anatasa del TiO₂ y el g-C₃N₄, ambos materiales son los encargados de reducir los cationes H⁺ fotogenerados en la reacción de hidrólisis del agua, la función del Bi₂O₃ en los materiales, es de evitar la recombinación, degradar el agente de sacrificio y oxidar la molécula del agua, debido a que el Bi₂O₃ es un fuerte oxidante, sus fases son las menos abundantes ya que se debe priorizar la reducción de los cationes H⁺ para producir H₂.

4.3 Análisis de espectroscopía Uv-Vis (Absorbancia)

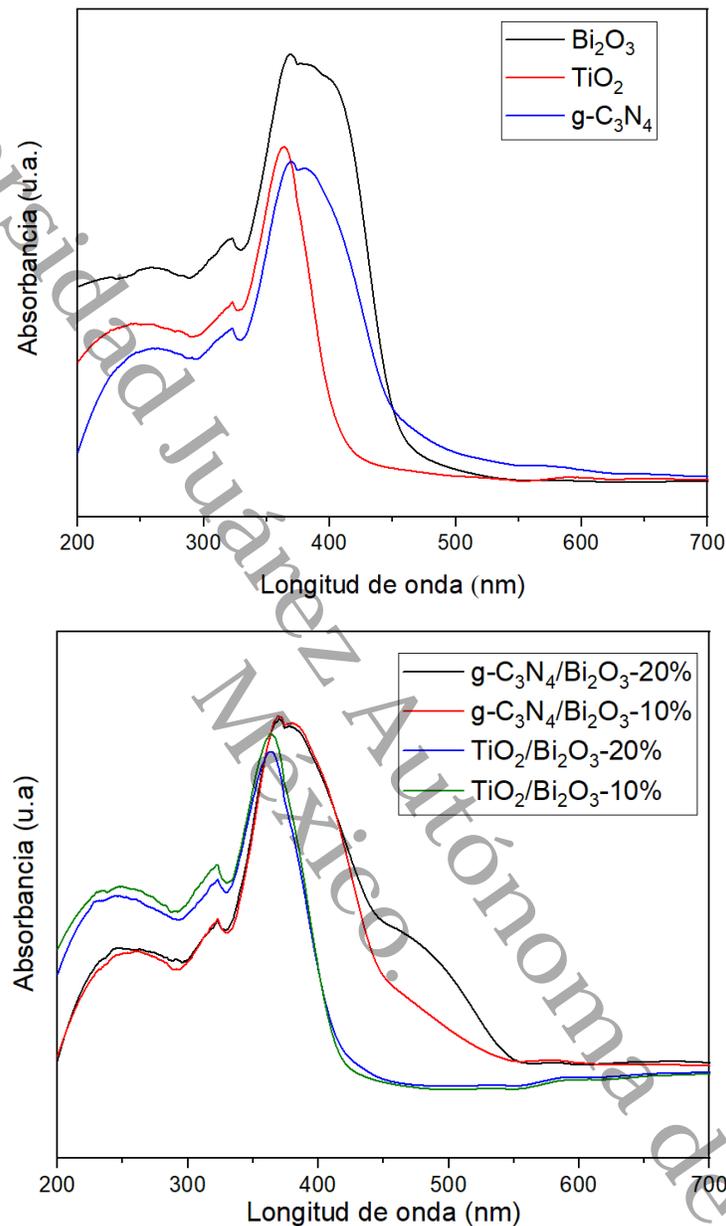


Figura 20. Espectros Uv-Vis de los materiales puros (Bi_2O_3 , TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$) y compuestos ($\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$).

En los espectros Uv-Vis (Figura 20) se puede observar que el TiO_2 presenta una banda de absorción a los 370 nm la cual es típica de la fase anatasa, esta banda de absorción se asocia a la transferencia de carga de la banda de valencia del O 2p hacia la banda de conducción del Ti 3d [66]. El $\text{g-C}_3\text{N}_4$ presenta una banda de absorción de los 410 a los 500 nm esto se debe a la transferencia de carga entre la banda de valencia del N 2p a la banda de conducción de los átomos de carbono 2p [67]. La

banda de valencia de Bi_2O_3 está compuesta por orbitales Bi 6s y O 2p, mientras que la conducción está compuesta por orbitales Bi 6p. Por lo tanto, se espera que la transferencia de carga bajo la excitación por irradiación de luz en el espectro visible ocurra de los orbitales Bi 6s y O 2p a los orbitales Bi 6p, la cual se presenta entre los 400 y 450 nm, en los compuestos de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ no hay un cambio significativo en las bandas de absorción, los cuales se mantienen similares al obtenido en el compuesto puro de TiO_2 , los compuestos $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ presentan algunos cambios en sus espectros de absorción, se obtuvieron bandas de absorción en longitudes de onda menos energéticas [68], al tener bandas de absorción en longitudes de onda menos energéticas, nuestro material nos permitirá aprovechar de forma más eficiente el espectro visible y de esta forma mejorar la actividad fotocatalítica.

4.4 Determinación de la energía de banda prohibida (Bandgap)

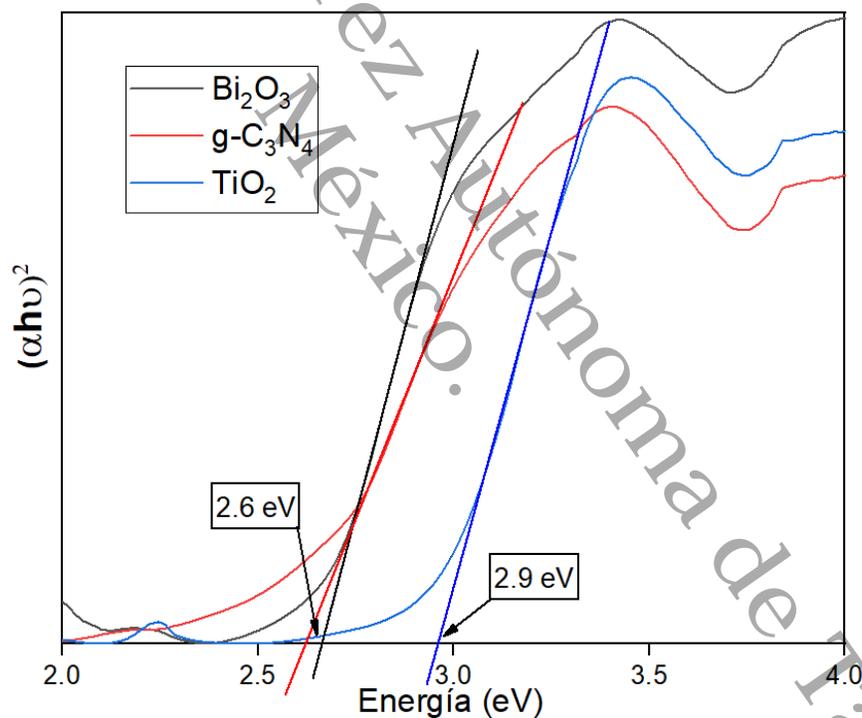


Figura 21. Cálculo del bandgap de los materiales puros (Bi_2O_3 , TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$)

Se calcularon los valores del bandgap óptico de los materiales Bi_2O_3 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y TiO_2 , se obtuvieron valores de 2.92 eV para el TiO_2 y valores de 2.6 eV para el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y el Bi_2O_3 , lo cual concuerda con la literatura, ya que estos valores en nuestro Bandgap permiten que el material sea fotocatalíticamente activo en el espectro de luz visible.

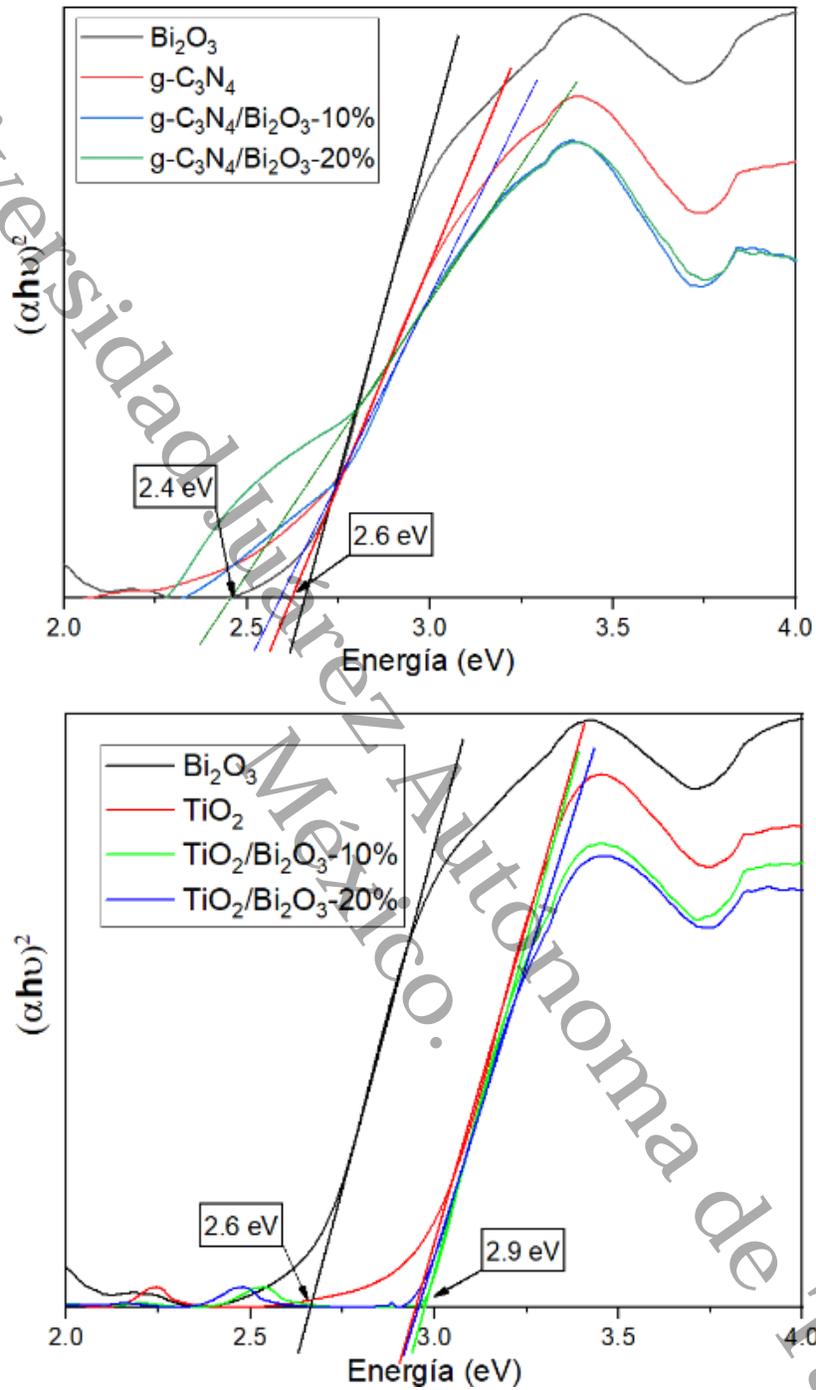


Figura 22. Cálculo del bandgap de los materiales compuestos (TiO_2/Bi_2O_3 y $g-C_3N_4/Bi_2O_3$)

Los compuestos sintetizados con $Bi_2O_3/g-C_3N_4$, no presentan un cambio significativo en su banda prohibida, puesto que ambos poseen bandas prohibidas similares, en el caso de los compuestos sintetizados a base de Bi_2O_3/TiO_2 se mantiene una banda prohibida mayor, de 2.9 eV característica

de la fase anatasa del óxido de titanio, sin poderse cambiar el valor del bandgap óptico del compuesto. Los resultados indican que no hubo formación de óxidos mixtos sino que se mantuvieron los óxidos independientes.

4.5 Propiedades texturales por fisorción de nitrógeno BET

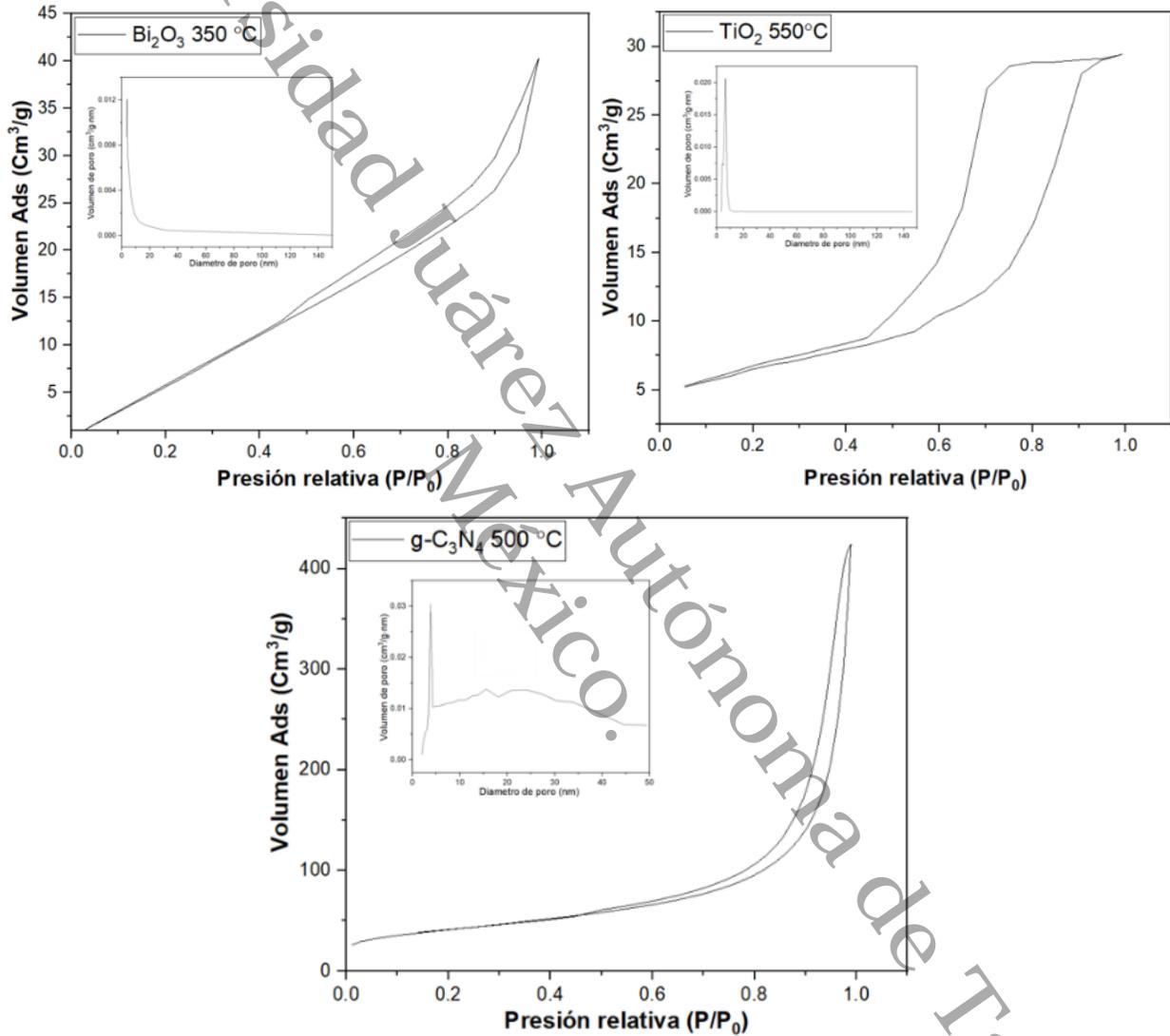


Figura 23. Isothermas de adsorción y desorción de los materiales puros (Bi_2O_3 , TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$)

Se pueden observar las gráficas de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales puros Bi_2O_3 , TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Figura 23) y compuestos, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Figura 24), este análisis se realizó para determinar la S_{BET} , el tamaño y volumen de poro. Todos los catalizadores presentan isothermas tipo IV y distintos tipos de lazos de histéresis tipo H1, H2 y H3.

El catalizador Bi_2O_3 presenta un lazo de histéresis tipo H1, en el cual se puede observar un ciclo angosto con ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí, se espera una estructura relativamente simple de poros tubulares abiertos y cerrados o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.

El TiO_2 posee un lazo de histéresis tipo H2. Las isotermas tipo H2 son características de estructuras porosas que presentan el efecto de bloqueo de poro. Cuanto mayor sea el bloqueo más ancho será el lazo de histéresis, este tipo de bloqueo suele presentarse en poros con forma de tintero. En la isoterma del TiO_2 se espera que haya poros con forma de tintero conectados entre sí por constricciones, debido a que la mayoría de las cavidades están localizadas dentro del poro el gas con el que se lleva a cabo la desorción no tiene acceso directo a las cavidades y constricciones, debido a esto el proceso de desorción comienza cuando el sistema de poros se encuentra completamente lleno, una cavidad no puede vaciarse hasta que pueda haber un flujo continuo de gas desde las cavidades hasta el exterior, tan pronto como la presión relativa se reduce a un valor crítico, en este caso $0.67 P/P_0$ el sistema de poros empieza a vaciarse por las distintas rutas formadas y el sistema entero empieza a desorberse observándose una caída tipo cascada en la isoterma.

El sistema de poros El g- C_3N_4 posee un lazo de histéresis de tipo H3 el cual es característico de poros de placas paralelas, en este catalizador se puede observar el fenómeno de histéresis en un rango de 0.5-0.95 (P/P_0) de presión relativa, estos lazos de histéresis están relacionados con la condensación capilar, característica de materiales mesoporosos.

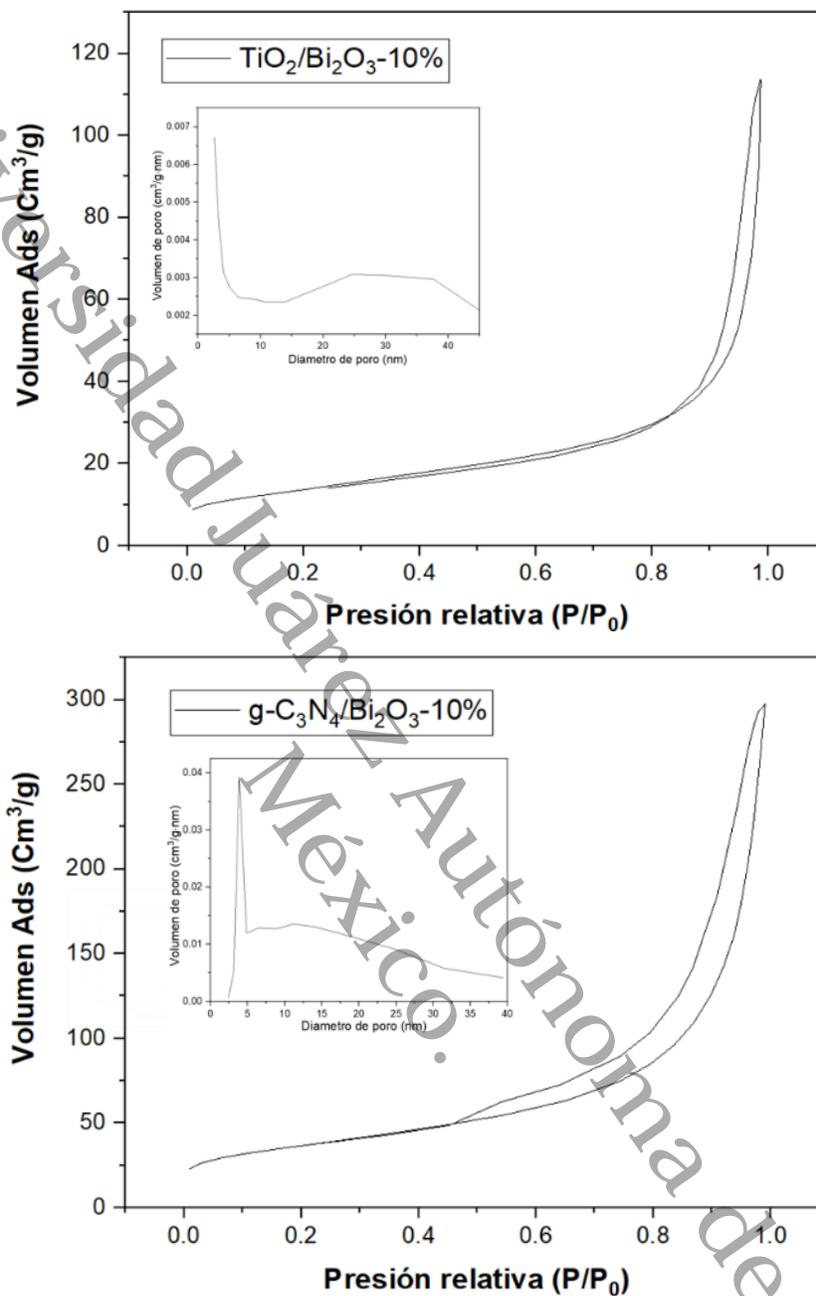


Figura 24. Isotermas de adsorción y desorción de los materiales compuestos ($\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$)

Los catalizadores con $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ presentan una isoterma similar al $\text{g-C}_3\text{N}_4$ esto puede ser debido a un bloqueo en los poros, lo cual nos da como resultado un comportamiento en el lazo de histéresis característico de poros tubulares uniformes abiertos y cerrados o aglomerados de partículas esféricas. En los catalizadores sintetizados de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ se muestra una isoterma de tipo IV

característica de los sólidos mesoporosos y un lazo de histéresis tipo H3 los cuales se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placas paralelas.

En la tabla siguiente se presentan las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados, todos los materiales sintetizados son mesoporosos presentando un tamaño promedio de poro el cual varía entre los 3 y los 15 nanómetros, a excepción del Bi_2O_3 el cual presenta un tamaño de poro promedio de 1.5 nm por lo cual se le puede considerar como microporoso.

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados

Materiales sintetizados	Área específica S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poro V_p (Cm^3/g)	Diámetro de poro D_p (nm)
Bi_2O_3	25.8	0.038	3.83
TiO_2	34.4	0.050	6.57
g- C_3N_4	146.8	0.568	15.05
$\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$	48.9	0.145	13.90
g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$	130.7	0.296	11.36

4.6 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

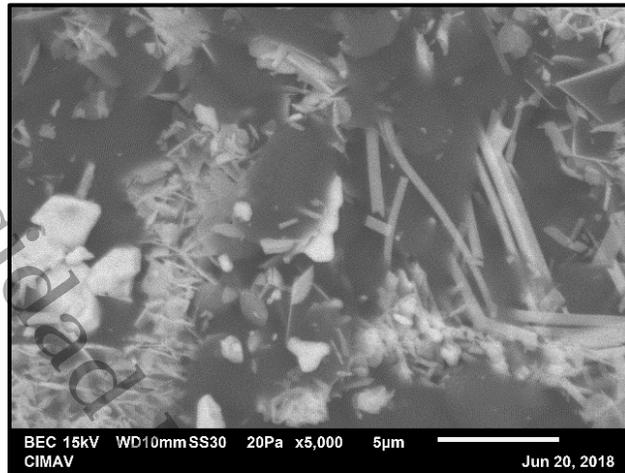


Figura 25. Imagen MEB del Bi₂O₃

La morfología de las muestras fueron evaluadas por microscopia electrónica de barrido, en la figura 25 mostró que el Bi₂O₃ posee estructuras en formas de barras y hojuelas, las cuales son características del método de síntesis Pechini modificado para óxidos metálicos, la morfología es homogénea y se pueden observar barras y hojuelas de tamaños uniformes.

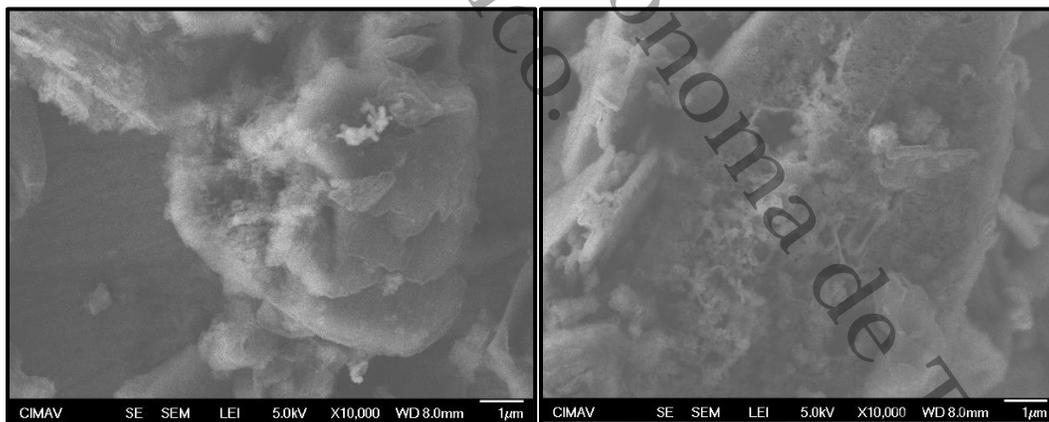


Figura 26. Imagen MEB del g-C₃N₄/Bi₂O₃

Las micrografías presentadas en la figura 26 presentan una morfología blanda además de una estructura con sub-bloques en forma de hoja, la cual es característica del g-C₃N₄, los materiales están bien integrados a nivel estructural y se pueden observar partículas dispersas de óxido de bismuto, las cuales se fueron agregando entre las hojas del g-C₃N₄.

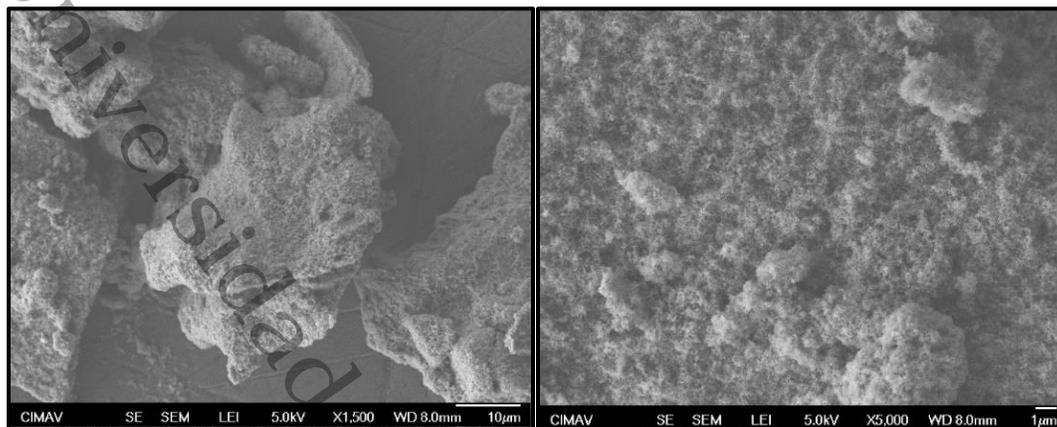


Figura 27. Imagen MEB del $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$

En la figura 27 las micrografías de los compuestos $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ presentan una estructura visiblemente más sólida, no se pueden distinguir fácilmente las partículas de Bi_2O_3 , las muestras no son uniformes, presentándose distintos tipos de tamaños de diferentes micrómetros, al igual que el compuesto anterior, las partículas de Bi_2O_3 se encuentran bien integradas en el material.

4.7 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

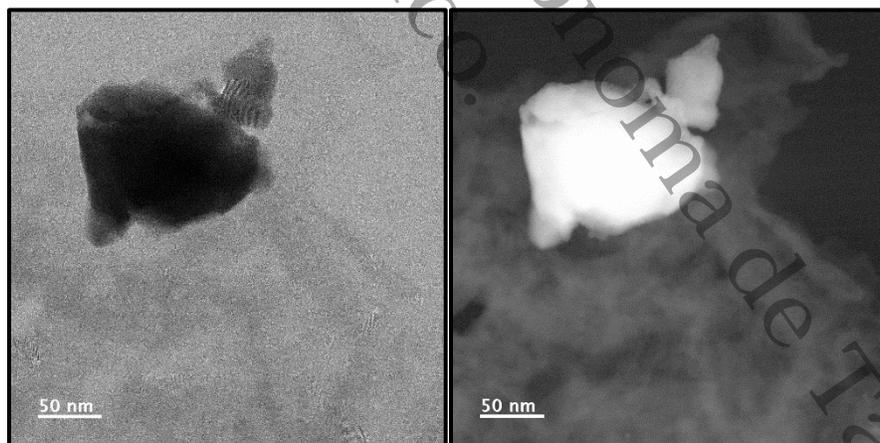


Figura 28. Imagen MET del $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$

En las micrografías de la figura 28 se pueden observar las nanopartículas de Bi_2O_3 en conjunto con las del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, estas partículas se encuentran dispersas e integradas en el material como aglomerados de tamaño de unos pocos nanómetros, tal y como se puede observar en los EDS de la

figura 29, las nanopartículas de Bi_2O_3 no presentan forma o tamaños definidos, lo cual es característico del método utilizado para formar estos compuestos.

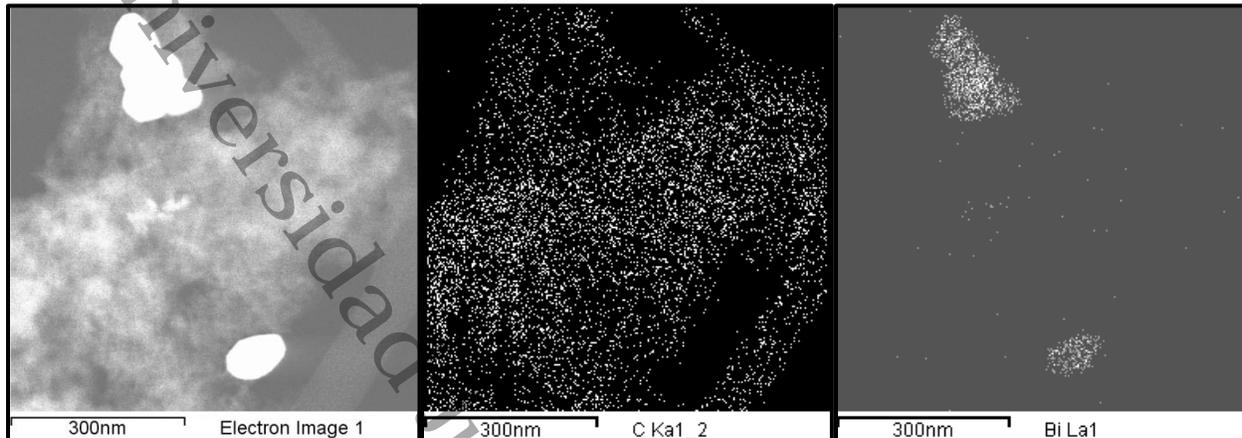


Figura 29. Imagen MET-EDS del $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$

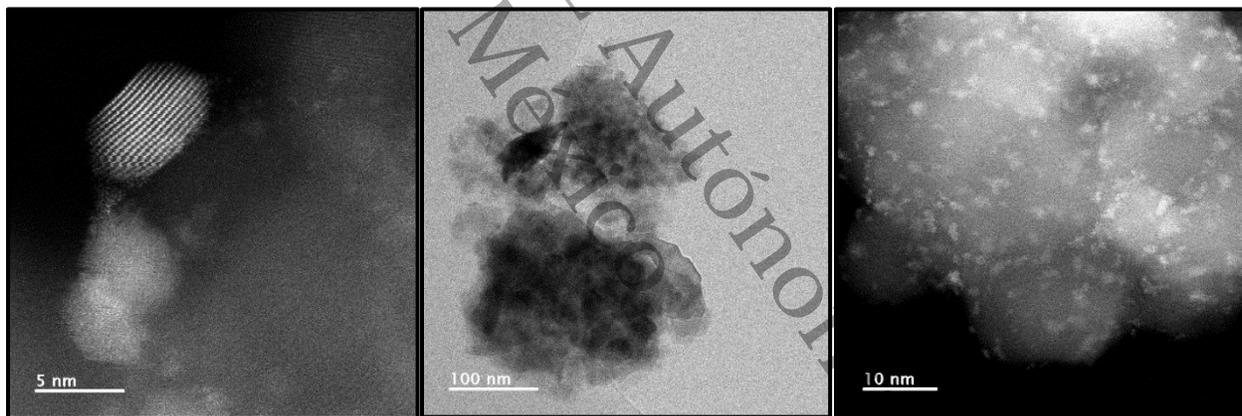


Figura 30. Imagen MET del $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$

En las micrografías de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Figura 30) se encuentran igualmente distribuidas partículas de Bi_2O_3 de unos pocos nanómetros en la superficie del TiO_2 , el Bi_2O_3 y el TiO_2 poseen formas irregulares, la mejora de la actividad fotocatalítica en los materiales se lleva solo a cabo en las interfases de ambas partículas debido a la difusión de carga en las zonas donde tienen contacto el Bi_2O_3 y el $\text{g-C}_3\text{N}_4$, esto se puede comprobar al mejorarse la actividad fotocatalítica en los compuestos de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ en aproximadamente un 35%.

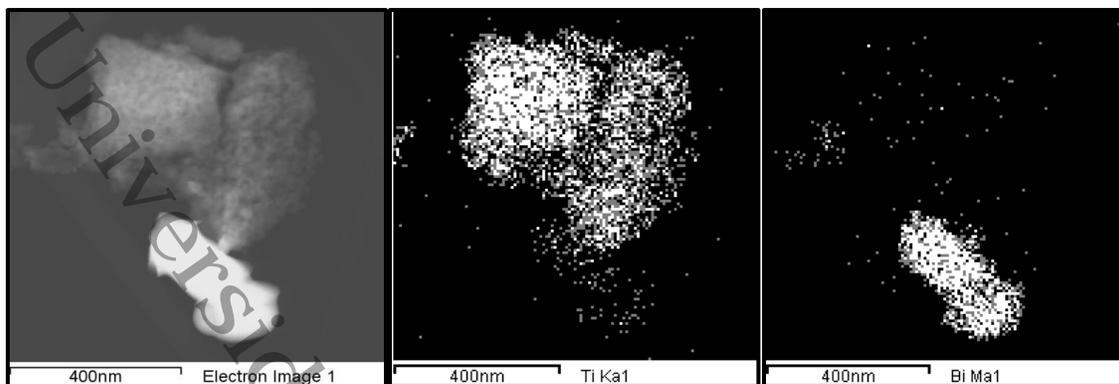


Figura 31. Imagen MET-EDS del $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$

4.8 Evaluación fotocatalítica en la reacción de la división de la molécula de agua (Water Splitting)

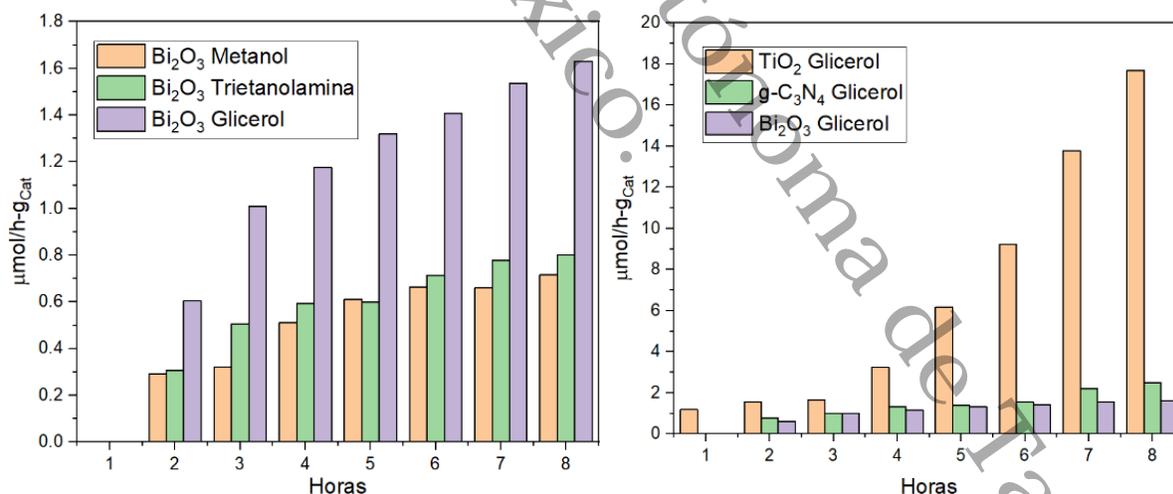


Figura 32. Evaluación fotocatalítica de los catalizadores con diferentes agentes de sacrificio

Se utilizaron diferentes agentes de sacrificio para poder determinar con cual se obtenía una mejor producción de hidrógeno al utilizar Bi_2O_3 como fotocatalizador, el agente de sacrificio que presentó mejor actividad fotocatalítica en el catalizador fue el glicerol. Una vez elegido el agente de sacrificio se realizó una evaluación fotocatalítica de los materiales puros y los compuestos en

diferentes proporciones, se puede observar que a las 8 h de irradiación se produjeron $17.7 \mu\text{mol/h-g}_{\text{cat}}$ con el TiO_2 , $2.5 \mu\text{mol/h-g}_{\text{cat}}$ con el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $1.63 \mu\text{mol/h-g}_{\text{cat}}$ con el Bi_2O_3 , lo cual concuerda con la literatura obteniendo producciones similares a las reportadas [68–70], al sintetizar los compuestos agregando Bi_2O_3 al TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en proporciones de 10% y 20% de Bi_2O_3 con respecto al TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ hubo cambios en la actividad fotocatalítica de los materiales, mejorándose su actividad fotocatalítica, la producción fotocatalítica de hidrógeno de los compuestos $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mejoró un 35% y fue 7 veces mayor en los compuestos de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ a diferencia de la obtenida al utilizarse individualmente tal y como se muestra en las siguientes gráficas.

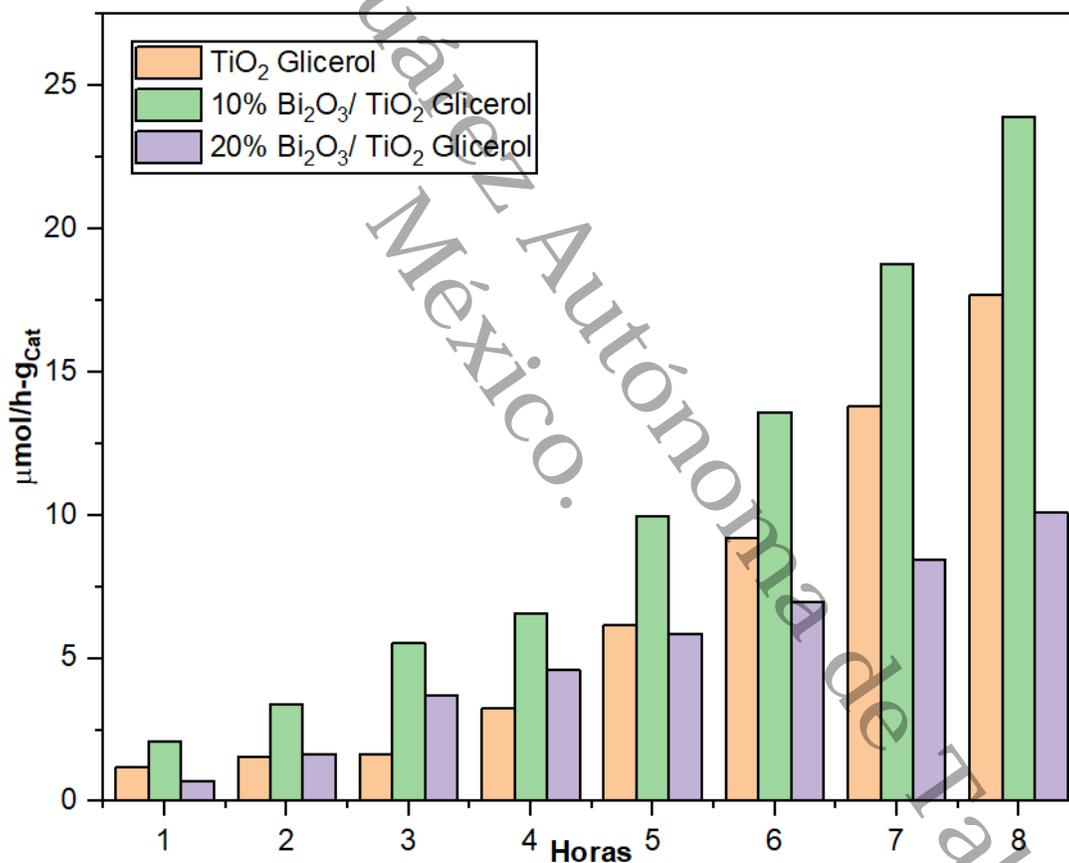


Figura 33. Evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno de TiO_2 y $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Al realizar la evaluación fotocatalítica de los compuestos $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ se observó un incremento del 35% en la producción de H_2 ya que se obtuvieron a las 8 horas $23.9 \mu\text{mol/h-g}_{\text{cat}}$ en el catalizador al 10% de Bi_2O_3 , a diferencia de los $17.7 \mu\text{mol/h-g}_{\text{cat}}$ obtenidos únicamente con el TiO_2 , el incremento puede ser debido a la formación de heterouniones entre el Bi_2O_3 y el TiO_2 las cuales

evitan la rápida recombinación del par electrón-hueco del material y permiten aprovechar de forma más eficiente el Bandgap del Bi_2O_3 el cual presenta una mejor absorción en el espectro de luz visible, se obtuvo un decremento en la producción de H_2 en los materiales con 20% de Bi_2O_3 , esto puede deberse a la pérdida de sitios activos y principalmente a la disminución de la concentración de agentes reductores en el material como lo son los titanatos y el $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

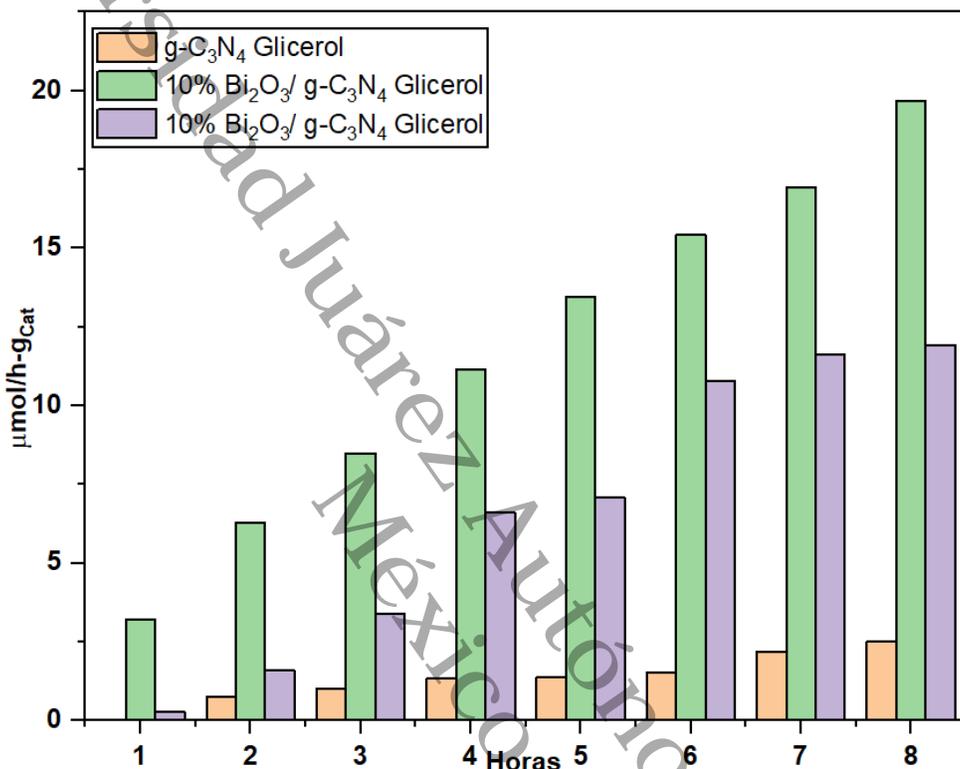


Figura 34. Evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

En los compuestos sintetizados con $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ se obtuvo un incremento importante en la actividad fotocatalítica del material, por sí solos el Bi_2O_3 y el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ produjeron 0.80 y 2.5 $\mu\text{mol/h-g}_{\text{cat}}$ respectivamente, pero al formar los compuestos, la actividad fotocatalítica del material incrementó 7.8 veces, esto debido igualmente a la posible heterounión de los materiales, de igual forma que con el TiO_2 el material presenta una disminución en su actividad fotocatalítica en los compuestos que contienen 20% de Bi_2O_3 , lo cual nos indica que estos catalizadores presentan una composición óptima en la cual se ve mejorada su actividad fotocatalítica, y que al incrementar la cantidad de Bi_2O_3 más allá de esa concentración óptima resulta en la disminución de la capacidad fotocatalítica del material.

Conclusiones

- Los DRX de las muestras permiten identificar la fase α - Bi_2O_3 , anatasa para el TiO_2 y los picos característicos de g- C_3N_4 de la estructura de grafito y tri-s-triazina, en los compuestos se logró identificar la mezcla de fases anatasa del TiO_2 y cúbica del Bi_2O_3 para los compuestos de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Los compuestos $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ presentaron un cambio de fase en el Bi_2O_3 , obteniéndose la fase β - Bi_2O_3 .
- La absorbancia en los materiales puros fue similar a la obtenida en la literatura, bandas de absorción a 370 nm en la anatasa, de 410 a 500 nm en el g- C_3N_4 y de los 400 a 450 nm en el Bi_2O_3 . Los compuestos $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ no presentaron un cambio significativo en sus espectros de absorción, manteniéndose la misma que posee el TiO_2 puro, sin verse influenciada por la presencia de Bi_2O_3 debido a que se mantuvieron como óxidos independientes. En los compuestos de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hay un cambio en la absorbancia, mostrando bandas de absorción adicionales en longitudes de onda menos energéticas, lo cual ofrece una mejor actividad fotocatalítica en el espectro de luz visible.
- El bandgap de los materiales puros y compuestos no presentó un cambio significativo, excepto en los materiales $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ los cuales presentan una mejor actividad fotocatalítica en el espectro de luz visible.
- Las isothermas de adsorción y desorción mostraron estructuras relativamente simples de poros tubulares cerrados, aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes para el Bi_2O_3 y de placas paralelas para el g- C_3N_4 , para el TiO_2 se presentaron poros en forma de tintero, ya que las isothermas observadas son de tipo H2 las cuales son características de estructuras que presentan un efecto de bloqueo de poro, todo esto se pudo comprobar en las micrografías obtenidas, los compuestos de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ presentaron isothermas tipo H3 las cuales están relacionadas con aglomerados de poros de placas paralelas, lo cual concuerda con lo reportado a la literatura.

- Las micrografías MEB muestran partículas uniformes, en el caso del $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ se pueden observar las partículas aglomeradas del Bi_2O_3 dentro del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, en ambos materiales se encuentran bien integradas a nivel estructural, en las micrografías MET de igual forma se observan partículas pequeñas de aproximadamente 100 nm integradas en el material, el Bi_2O_3 no se encuentra disperso en forma uniforme dentro del TiO_2 y el $\text{g-C}_3\text{N}_4$, sino que se encuentra en forma de aglomerados de formas y tamaños irregulares, es en estas áreas donde al tener contacto el Bi_2O_3 con el TiO_2 y el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se concentra la actividad fotocatalítica del material.
- En la evaluación fotocatalítica del material se probaron distintos agentes de sacrificio siendo el glicerol con el cual se obtuvo una mejor producción de hidrógeno, junto con los materiales compuestos de Bi_2O_3 al 10%, el $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -10% fue el material que obtuvo un incremento significativo en su actividad fotocatalítica siendo 7 veces mayor a la obtenida utilizando los materiales puros de forma individual, el incremento de la actividad fotocatalítica de los materiales es menor al reportado en materiales que utilizan co-catalizadores como el Pt u otros metales nobles.
- Se atribuye una mejor producción de hidrógeno a los materiales compuestos de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ en comparación de los de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ gracias a una mejor distribución del Bi_2O_3 en el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ gracias a su mayor área específica.
- El incremento de la actividad fotocatalítica se debe principalmente a las heterouniones n-p formadas por los materiales, la difusión de cargas generadas en las zonas donde tienen contacto los materiales evitan la recombinación y mantienen las cargas separadas durante más tiempo, al migrar los electrones fotogenerados del semiconductor tipo p al semiconductor tipo n, y los huecos fotogenerados del semiconductor tipo n al tipo p, permite llevar a cabo las semirreacciones de reducción y oxidación de forma más eficiente en el proceso de la hidrólisis del agua para la producción de H_2 .

Referencias

- [1] T. Olav, L. Sunde, T. Grande, and M. Einarsrud, "Handbook of Sol-Gel Science and Technology," *Handb. Sol-Gel Sci. Technol.*, pp. 1–30, 2016.
- [2] S. C. Pillai and S. Hehir, *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, no. February. 2017.
- [3] S. Yu, R. D. Webster, Y. Zhou, and X. Yan, "Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets with hexagonal CuS nanoplates as a novel composite photocatalyst under solar light irradiation for H₂ production," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 10, pp. 2050–2056, 2017.
- [4] K. Rajeshwar, R. McConnel, and S. Licht, *Solar Hydrogen Generation*. 2008.
- [5] D. M. and K. Blake, "Hydrogen reactor development and design for photofermentation and photolytic processes.," *Hydrog. Progr. Rev.*, 2005.
- [6] N. Serpone, D. Lawless, and R. Terzian, "SOLAR FUELS: STATUS AND PERSPECTIVES," *Sol. Energy*, vol. 49, no. 4, pp. 222–234, 1992.
- [7] B. Dandapani, D. Cocke, and J. Ghoroghchian, "On the splitting of water," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 10, no. 30, pp. 179–201, 1985.
- [8] M. Shahid, "Production and Enhancement of Hydrogen From Water: A Review," *Energy Resour.*, no. November, 2015.
- [9] A. Fujishima and K. Honda, "MOLECULAR Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode One and Two-dimensional Structure of Alpha-Helix and Beta-Sheet Forms of Poly (L-Alanine) shown by Specific Heat Measurements at Low Temperatures (1 . 5-20 K)," *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [10] M. A. Gondal, A. Hameed, Z. H. Yamani, and A. Suwaiyan, "Production of hydrogen and oxygen by water splitting using laser induced photo-catalysis over Fe₂O₃," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 268, no. 1–2, pp. 159–167, 2004.
- [11] P. Hamill, R. D. Cadle, and C. S. Kiang, " The Nucleation of H₂SO₄ -H₂O Solution Aerosol Particles in the Stratosphere ," *J. Atmos. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 150–162, 2002.
- [12] C. S. Cano, "Comparison of Heat Output and Microchemical Changes of Palladium Cathodes under Electrolysis in Acidified Light and Heavy Water," 2002.
- [13] F. E. Osterloh, "Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water Frank," *Chem. Mater*, vol. 0, pp. 35–54, 2008.
- [14] C. Alvarez-galva, R. Manuel, N. Yerga, L. Garcı, F. Vaquero, and J. Arenales, "Hydrogen

- Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysts,” 2013, pp. 43–61.
- [15] M. Anpo and M. Takeuchi, “The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation,” vol. 216, pp. 505–516, 2003.
- [16] A. Iwase, H. Kato, and A. Kudo, “Nanosized Au particles as an efficient cocatalyst for photocatalytic overall water splitting,” *Catal. Letters*, vol. 108, no. April, pp. 7–10, 2006.
- [17] A. Kudo, “Z-scheme photocatalyst systems for water splitting under visible light irradiation,” *MRS Bull.*, vol. 36, no. 1, pp. 32–38, 2011.
- [18] Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, and A. Kudo, “Solar Water Splitting Using Powdered Photocatalysts Driven by Z-Schematic Interparticle Electron Transfer without an Electron Mediator,” *J. Phys. Chem.*, pp. 17536–17542, 2009.
- [19] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, and P. Jiang, “Photocatalytic water splitting for O₂ production under visible-light irradiation on BiVO₄ nanoparticles in different sacrificial reagent solutions,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 350, no. 1, pp. 111–117, 2008.
- [20] X. Meng and Z. Zhang, “Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 423, pp. 533–549, 2016.
- [21] H. Ahmad, S. K. Kamarudin, L. J. Minggu, and M. Kassim, “Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 599–610, 2015.
- [22] K. Lalitha, J. K. Reddy, M. V. Phanikrishna Sharma, V. D. Kumari, and M. Subrahmanyam, “Continuous hydrogen production activity over finely dispersed Ag₂O/TiO₂ catalysts from methanol:water mixtures under solar irradiation: A structure-activity correlation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 9, pp. 3991–4001, 2010.
- [23] N. L. Wu and M. S. Lee, “Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 15, pp. 1601–1605, 2004.
- [24] D. J. Martin, P. James, T. Reardon, S. J. A. Moniz, and J. Tang, “Visible light-driven pure water splitting by a nature-inspired organic semiconductor based system Supporting information,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 44, no. 136, pp. 1–6, 2014.
- [25] B. Naik, S. Martha, and K. M. Parida, “Facile fabrication of Bi₂O₃/TiO_{2-x}N_x nanocomposites for excellent visible light driven photocatalytic hydrogen evolution,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 4, pp. 2794–2802, 2011.
- [26] D. Xu, Y. Hai, X. Zhang, S. Zhang, and R. He, “Bi₂O₃ cocatalyst improving photocatalytic hydrogen evolution performance of TiO₂,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 400, pp. 530–536, 2017.

- [27] N. Lakshmana Reddy, S. Emin, M. Valant, and M. V. Shankar, "Nanostructured $\text{Bi}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ photocatalyst for enhanced hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 10, pp. 6627–6636, 2017.
- [28] J. Zhang, Y. Hu, X. Jiang, S. Chen, S. Meng, and X. Fu, "Design of a direct Z-scheme photocatalyst: Preparation and characterization of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with high visible light activity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 280, pp. 713–722, 2014.
- [29] L. Zhang, G. Wang, Z. Xiong, H. Tang, and C. Jiang, "Fabrication of flower-like direct Z-scheme $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst with enhanced visible light photoactivity for Rhodamine B degradation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 436, pp. 162–171, 2018.
- [30] Y. Hong *et al.*, "Promoting visible-light-induced photocatalytic degradation of tetracycline by an efficient and stable beta- $\text{Bi}_2\text{O}_3@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ core/shell nanocomposite," *Chem. Eng. J.*, vol. 338, pp. 137–146, 2018.
- [31] M. Ge, Y. Li, L. Liu, Z. Zhou, and W. Chen, " $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composite microspheres: Hydrothermal synthesis and photocatalytic performances," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 13, pp. 5220–5225, 2011.
- [32] M. Radecka, A. Wnuk, A. Trenczek-Zajac, K. Schneider, and K. Zakrzewska, " $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanotubes for hydrogen generation by photoelectrochemical water splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 1, pp. 841–851, 2015.
- [33] S. Chen *et al.*, "Magnesia interface nanolayer modification of $\text{Pt}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ for promoted photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation," *J. Catal.*, vol. 339, pp. 77–83, 2016.
- [34] J. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, pp. 115–129, 1999.
- [35] H. L. Chou, B. J. Hwang, and C. L. Sun, *Catalysis in Fuel Cells and Hydrogen Production*. Elsevier B.V., 2013.
- [36] G. I. N. Waterhouse *et al.*, "Effect of TiO_2 polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO_2 photocatalysts for H_2 production in alcohol–water mixtures," *J. Catal.*, vol. 329, pp. 499–513, 2015.
- [37] Y. Oshida, "Oxidation and Oxides," *Biosci. Bioeng. Titan. Mater.*, pp. 79–103, 2008.
- [38] S. L. Suib, "New and Future Developments in Catalysis," *New Futur. Dev. Catal.*, pp. 1–644, 2013.

- [39] K. Vinodgodpal, "Enhanced Rates of Azo Dye Using SnO₂/TiO₂ Coupled Photocatalytic Degradation of an Semiconductor Thin Films," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 3, pp. 841–845, 1995.
- [40] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, "Heterojunction Photocatalysts," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 20, pp. 1–20, 2017.
- [41] H. Zhou, Y. Qu, T. Zeid, and X. Duan, "Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 6732–6743, 2012.
- [42] S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z. X. Guo, and J. Tang, "Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—a critical review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 731–759, 2015.
- [43] V. G. Dubrovskii, "III-V nanowire heterostructures," *Proc. - Int. Conf. Laser Opt. 2018, ICLO 2018*, no. March, p. 436, 2018.
- [44] L. Dougan, K. M. Tych, and M. L. Hughes, "Hetero-Nanostructured Suspended Photocatalysts for Solar-to-Fuel Conversion," *Energy Environ. Sci.*, no. i, pp. 8–10, 2014.
- [45] X. Li, X. Fu, S. Chen, J. Cao, and H. Lin, "In situ preparation of novel p–n junction photocatalyst BiOI/(BiO)₂CO₃ with enhanced visible light photocatalytic activity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 239–240, pp. 316–324, 2012.
- [46] C. Chen, C. Weimin, and M. Long, "Synthesis of Visible-Light Responsive Graphene Oxide/TiO₂ Composites with p/n Heterojunction," *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6425–6432, 2010.
- [47] J. Yu, W. Wang, and B. Cheng, "Synthesis and enhanced photocatalytic activity of a hierarchical porous flowerlike p-n junction NiO/TiO₂ photocatalyst," *Chem. - An Asian J.*, vol. 5, no. 12, pp. 2499–2506, 2010.
- [48] N. Symposium, E. Conversion, E. December, and I. I. T. Madras, "Facile synthesis of TiO₂/Bi₂O₃ heterojunctions for the photocatalytic degradation of water contaminants," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 2508, no. 8, pp. 2–6, 2010.
- [49] L. A. Dobrzański, M. M. Szindler, M. Szindler, K. Lukaszewicz, A. Drygała, and M. Prokopiuk Vel Prokopowicz, "Nanocrystalline TiO₂ powder prepared by sol-gel method for dye-sensitized solar cells," *Arch. Metall. Mater.*, vol. 61, no. 2A, pp. 833–836, 2016.
- [50] Z. You *et al.*, "A novel efficient g-C₃N₄@BiOI p-n heterojunction photocatalyst constructed through the assembly of g-C₃N₄ nanoparticles," *Dalt. Trans.*, vol. 47, no. 21, pp. 7353–7361,

- 2018.
- [51] C. Ozgur Colpan, D. Ibrahim, and H. Feridun, "A review on macro-level modeling of planar solid oxide fuel cells C.," *Int. J. energy Res.*, vol. 32, no. 32, pp. 336–355, 2008.
- [52] K. Maeda, K. Teramura, and K. Domen, "Development of cocatalysts for photocatalytic overall water splitting on $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ solid solution," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 11, no. 4, pp. 145–157, 2007.
- [53] N. Serpone, "Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 104, pp. 1–12, 1996.
- [54] K. Akihiko and M. Yugo, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, 2009.
- [55] H. J. Choi and M. Kang, "Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO_2 ," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 16, pp. 3841–3848, 2007.
- [56] H. Kato, K. Asakura, and A. Kudo, "Highly Efficient Water Splitting into H_2 and O_2 over Lanthanum-Doped NaTaO_3 Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure," *JACS Artic.*, no. 12, pp. 3082–3089, 2003.
- [57] K. Tomoji and S. Tadayoshi, "Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process," *Nature*, vol. 286, pp. 474–476, 1980.
- [58] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, "Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, 2010.
- [59] N. L. Reddy, S. Kumar, V. Krishnan, M. Sathish, and M. V. Shankar, "Multifunctional Cu/Ag quantum dots on TiO_2 nanotubes as highly efficient photocatalysts for enhanced solar hydrogen evolution," *J. Catal.*, vol. 350, pp. 226–239, 2017.
- [60] N. Lakshmana Reddy *et al.*, "Nanostructured semiconducting materials for efficient hydrogen generation," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 16, no. 3, pp. 765–796, 2018.
- [61] C. Y. Wang, R. Pagel, D. W. Bahnemann, and J. K. Dohrmann, "Quantum yield of formaldehyde formation in the presence of colloidal TiO_2 -based photocatalysts: Effect of intermittent illumination, platinization, and deoxygenation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 37, pp. 14082–14092, 2004.
- [62] C. Wang, H. Groenzin, and M. J. Shultz, "Direct Observation of Competitive Adsorption between Methanol and Water on TiO_2 : an in-situ Sum-Frequency Generation Study," no.

- Scheme 1, pp. 3800–3800, 2004.
- [63] D. I. Kondarides, V. M. Daskalaki, A. Patsoura, and X. E. Verykios, “Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions,” *Catal. Letters*, vol. 122, no. 1–2, pp. 26–32, 2008.
- [64] M. Li, Y. Li, S. Peng, G. Lu, and S. Li, “Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂,” *Front. Chem. China*, vol. 4, no. 1, pp. 32–38, 2009.
- [65] Y. Shi *et al.*, “Synthesis and characterization of α/β -Bi₂O₃ with enhanced photocatalytic activity for 17 α -ethynylestradiol,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 1049–1064, 2018.
- [66] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, and G. Busca, “The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy,” *Catal. Letters*, vol. 56, pp. 29–33, 1998.
- [67] A. Kumar, P. Kumar, C. Joshi, M. Manchanda, R. Boukherroub, and S. Jain, “Nickel Decorated on Phosphorous-Doped Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for Reduction of Nitrobenzenes,” *Nanomaterials*, vol. 6, no. 4, p. 59, 2016.
- [68] S. Labib, “Preparation, characterization and photocatalytic properties of doped and undoped Bi₂O₃ Preparation, characterization and photocatalytic properties of doped and undoped Bi₂O₃,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, no. 6, pp. 664–672, 2017.
- [69] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 3, pp. 401–425, 2007.
- [70] X. Wang *et al.*, “A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, 2009.
- [71] K. Gurunathan, “Photocatalytic hydrogen production using transition metal ions-doped γ -Bi₂O₃ semiconductor particles,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 9, pp. 933–940, 2004.