

OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS 2D DE NITRURO DE CARBÓN
GRAFÍTICO $g\text{-C}_3\text{N}_4$ PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE
COMBUSTIBLES SOLARES

JENNY KATHERINE MARTÍNEZ LEÓN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUACARAMANGA

2019

OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS 2D DE NITRURO DE CARBÓN
GRAFÍTICO g-C₃N₄ PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE
COMBUSTIBLES SOLARES

JENNY KATHERINE MARTÍNEZ LEÓN

Trabajo de grado para optar el título de: Ingeniera Química

DIRECTOR

JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA

Dr. en Química

CO-DIRECTORES

PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA

Dr. en Química

KEVIN LEANDRO ROSAS BARRERA

MSc. en Ingeniería Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS

ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA

BUACARAMANGA

2019

DEDICATORIA

A Dios por estar presente en mi vida y ser el guía de todos mis proyectos

*A mi familia por ser un pilar fundamental durante el transcurso de mi carrera, por
creer en mí y apoyarme para cumplir mis metas.*

Katherine Martínez León

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Próspero Acevedo Peña por ser mi guía en este proceso, por su dedicación y el apoyo brindado durante toda la estancia y el desarrollo del proyecto.

Al Profesor Julio Andrés Pedraza Avella por darme la oportunidad de fortalecer mis conocimientos en el campo de la investigación.

Al profesor Kevin Leandro Rosas Barrera por creer en mí y brindarme la oportunidad de ser parte de este proyecto, por su dedicación y orientación durante el desarrollo de la tesis.

A Harrison Sierra Uribe por su apoyo y cariño incondicional en todo momento, por motivarme y hacer parte de esta experiencia.

A todo el grupo del laboratorio por recibirme de la mejor manera en su país y ser un apoyo en todo momento durante este proyecto

Al laboratorio CICATA Unidad Legaria (IPN) por recibirme y poner a mi disposición todas las herramientas necesarias para culminar con éxito mi investigación.

A la Universidad Industrial de Santander por permitirme formarme como profesional y darme la oportunidad de ampliar mis conocimientos en la rama de la investigación en otro país.

RESUMEN

TÍTULO: OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS 2D DE NITRURO DE CARBÓN GRAFÍTICO g-C₃N₄ PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMBUSTIBLES SOLARES*.

AUTOR: JENNY KATHERINE MARTÍNEZ LEÓN**

PALABRAS CLAVES: g-C₃N₄, fotocatálisis, hidrógeno, TiO₂, compositos.

El g-C₃N₄ es un semiconductor tipo n de bajo costo y una alta estabilidad térmica, posee una brecha de energía prohibida de 2,7 eV, un potencial de la banda de conducción más negativo que la reducción del agua, por lo que promete ser uno de los mejores materiales con ciertas propiedades fotocatalíticas que permiten que ocurra la reacción de reducción de agua, y se obtengan combustibles solares. En este proyecto se sintetizaron nanoestructuras de g-C₃N₄ a diferentes temperaturas por pirólisis usando como precursor la urea que es rica en nitrógeno. Posteriormente, se realizó la caracterización fisicoquímica y morfológica del material donde se comprobó la formación de los grupos funcionales presentes, la fase cristalina y la información morfológica de la superficie de las nanoestructuras sintetizadas. Con ayuda de la espectroscopia (UV-VIS) se calculó la brecha entre bandas de los semiconductores, junto con la fotoluminiscencia se estudia las propiedades electrónicas de los materiales. Además, se realizaron mediciones de Mott-Schottky para comprender la generación, migración y separación de los portadores de carga fotogenerados en el fotocatalizador, y determinar el esquema de bandas de los materiales sintetizados. La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo en una suspensión de 125 mgL⁻¹ del fotocatalizador en agua: metanol con una relación de 50:50 en volumen bajo agitación constante; obteniendo la mayor fotoproducción de hidrógeno en el material sintetizado a 600°C. Sin embargo, debido a la baja eficiencia en la producción de g-C₃N₄ preparado a 600 °C a partir de Urea y con la finalidad de favorecer la separación de los portadores de carga fotogenerados en los semiconductores, se optó por formar heterouniones de g-C₃N₄ con TiO₂. Estos materiales también se caracterizaron fisicoquímica, morfológica y electroquímicamente y se evaluó su desempeño fotocatalítico, obteniendo la mayor fotoproducción de hidrógeno en el composito con la relación de TiO₂/10% g-C₃N₄.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química: Dr Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Directores: Dr. Próspero Acevedo Peña, MSc Kevin Leandro Rosas Barrera.

ABSTRACT

TITLE: OBTAINING 2D NANOSTRUCTURES OF GRAFITICO CARBON NITRIDE g-C₃N₄ FOR THE PHOTOCATALYTIC PRODUCTION OF SOLARE FUELS*.

AUTHOR: JENNY KATHERINE MARTÍNEZ LEÓN**.

KEYWORDS: g-C₃N₄, photocatalysis, hydrogen, TiO₂, composites.

The g-C₃N₄ is a low-cost n-type semiconductor with high thermal stability. This material has a band gap of 2.7 eV and a conduction band potential more negative than potential for water reduction reaction. For this reason, it seems to be one of the most promising materials with certain photocatalytic properties that allows obtaining solar fuels. In this project, g-C₃N₄ nanostructures are synthesized by pyrolysis at different temperatures, using urea as a nitrogen rich precursor. Physicochemical, morphological and compositional techniques were employed to characterize the formation of the functional groups, the crystalline phase, and the morphological features of the surface of the synthesized nanostructures. Band gap of synthesized semiconductors was determined from UV-Vis characterization, which along with the PL, allowed the study of the electronic properties of materials. In addition, measurements of Mott-Schottky have been made to understand the generation, migration and separation of the photogenerated charge carries during photocatalyst, and to determine the band positions of the synthesized materials. The photocatalytic evaluation was carried out in a suspension of 125 mgL⁻¹ of the photocatalyst in water: methanol with a volume ratio of 50:50, under constant stirring. The largest photoproduction of hydrogen was obtained for the material synthesized at 600 °C. TiO₂/ g-C₃N₄ heterojunctions were created due to the low efficiency in the synthesis of g-C₃N₄ at 600 °C from Urea, and with the purpose of favoring photogenerated charge-carriers separation in semiconductors. Physicochemical, electrochemical and morphological characterization of this materials was carried out in this work, and their photocatalytic performance was also evaluated. The highest photoproduction of hydrogen was obtained for a composition of TiO₂ / 10% g-C₃N₄.

*Bachelor tesis

** Faculty of Physicochemical. School of Chemical Engineering. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Directors: Dr. Próspero Acevedo Peña, MSc Kevin Leandro Rosas Barrera.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	3
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	7
2.1 ETAPA 1: SÍNTESIS DE g-C ₃ N ₄	8
2.2 ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	8
2.3 ETAPA 3: EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	9
2.4 ETAPA 4: SÍNTESIS DE COMPOSITOS	10
3. RESULTADOS	11
3.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y MORFOLÓGICA DEL NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C ₃ N ₄)	11
3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C ₃ N ₄).....	14
3.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NITRURO DE CARBÓN GRAFÍTICO (g-C ₃ N ₄).	16
3.4 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE COMPOSITOS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO ₂) CON NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (g- C ₃ N ₄).	18
3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COMPOSITOS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO ₂) CON NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C ₃ N ₄).	21
3.6 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPOSITOS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO ₂) CON NITRURO DE CARBON GRAFÍTICO (g-C ₃ N ₄).....	22
4. CONCLUSIONES	24
5. RECOMENDACIONES	25

BIBLIOGRAFÍA.....	26
ANEXOS	33

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación para el proceso de generación de hidrógeno gaseoso por fotocátalisis.....	5
Figura 2. Posición de las bandas para semiconductores usados en la generación de hidrógeno por fotocátalisis respecto al potencial redox del agua [1].....	6
Figura 3. Esquema de la metodología desarrollada durante el trabajo de grado.....	7
Figura 4. a) Espectroscopía FT-IR y b) Difracción de rayos X (DRX) de nitruro de carbón grafitico sintetizado a diferentes temperaturas.	12
Figura 5. Imágenes MEB de los g-C ₃ N ₄ sintetizados a diferentes temperaturas: a) 450 °C, b) 500 °C, c) 550 °C y, d) 600 °C.	13
Figura 6. a) Espectro de Fotoluminiscencia y b) Diagrama de Tauc para las muestras de g-C ₃ N ₄ sintetizadas a diferentes temperaturas.	14
Figura 7. Diagrama de bandas para los materiales de g-C ₃ N ₄ sintetizados a diferentes temperaturas.	16
Figura 8. Producción de hidrógeno para el g-C ₃ N ₄ sintetizado a diferentes temperaturas.	17
Figura 9. a) Espectroscopia FT-IR y b) espectroscopia RAMAN de compositos de TiO ₂ y g-C ₃ N ₄ con diferentes relaciones de masa.	18
Figura 10. Imágenes MEB de: a) TiO ₂ , b) g-C ₃ N ₄ y, c y d) TiO ₂ / 10% g-C ₃ N ₄	19
Figura 11. Espectros EDX obtenidos a 10 keV para: a) TiO ₂ , y b) TiO ₂ /10% g C ₃ N ₄ . A la izquierda se muestra la zona empleada para el análisis.....	20
Figura 12. a) Diagrama de Tauc para los compositos de TiO ₂ y g-C ₃ N ₄ sintetizados con diferentes relaciones de masa. b) Espectro de Fotoluminiscencia.	21
Figura 13. Diagrama de bandas para los compositos de TiO ₂ y g-C ₃ N ₄	22
Figura 14. a) Producción de hidrógeno para los compositos de TiO ₂ y g-C ₃ N ₄ y b) Prueba de estabilidad del TiO ₂ / 10% g-C ₃ N ₄ durante 4 ciclos.....	23

Figura 15. Esquema de potencial de banda plana. a) equilibrio electrónico entre el semiconductor y par redox de la solución. b) semiconductor en potencial de banda plana.....	33
Figura 16. Gráfica de Mott-Schottky a una frecuencia de 1000 Hz para cada una de las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas.	34
Figura 17. Gráfica de Mott-Schottky a una frecuencia de 1000 Hz para los composites de TiO_2 y g- C_3N_4 con diferentes relaciones de masa.	35
Figura 18. Pruebas preliminares.	36
Figura 19. Evaluación fotocatalítica materiales exfoliados.	37
Figura 20. Materiales exfoliados después de unas horas de estar en reposo.	38

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A: Mediciones mott-schottky.	33
Anexo B : Pruebas preliminares.....	36
Anexo C : Pruebas con exfoliación.	37

INTRODUCCIÓN

La humanidad afronta actualmente dos grandes desafíos, la demanda energética y la contaminación del ambiente producto del uso de combustibles fósiles para producir energía, haciéndose necesario el uso de estrategias limpias que ayuden en la solución de tal problemática. La conversión de energía solar en energía química, para la producción de hidrógeno, es una alternativa de interés debido a que este gas es considerado un recurso limpio, renovable y con una densidad energética de 120-142 KJ/Kg, características que lo impulsan como el combustible del futuro [1].

Existen diferentes enfoques para la producción de hidrógeno entre los que se encuentran el reformado de vapor de metano, la gasificación de hidrocarburos, la conversión biológica, la electrólisis y la reducción fotocatalítica de agua usando semiconductores [1]. Esta última, representa un camino promisorio para la obtención de este combustible, ya que emplea dos recursos que por hoy se encuentran en abundancia, tales como la luz solar y el agua.

La fotocátalisis cómo método básicamente permite que los electrones disponibles en la banda de conducción del semiconductor, producto de la excitación con radiación solar, sean transferidos a los iones hidrógeno en solución para generar hidrógeno gaseoso [10, 11]. De esta forma, muchas investigaciones se han centrado en el diseño y desarrollo de diferentes fotocatalizadores para el rompimiento de la molécula de agua [2].

El nitruro de carbono gráfico, g-C₃N₄, es un semiconductor tipo-n de bajo costo, con buena estabilidad, con un potencial de la banda de conducción más negativo que el potencial para la reducción del agua, por lo que se considera podría tener un buen resultado en la fotocátalisis [3, 4, 6, 7]. Además, presenta una banda prohibida de aproximadamente 2.7 eV, lo que le permite la absorción de luz visible [3,4]. A pesar de las anteriores características, el g-C₃N₄ presenta alta recombinación de los

pares electrón-hueco y baja área superficial, siendo condiciones que limitan su aplicación en la producción de hidrógeno gaseoso [4, 5, 9].

Alguna de las estrategias que han sido usadas para mejorar la actividad fotocatalítica del g-C₃N₄ para la producción de hidrógeno son: la exfoliación, sensibilización con colorantes, el dopado y las hetero-uniones [3, 5, 6, 8]. La exfoliación en un solvente orgánico o en agua permite generar láminas 2D, lo que incrementa el área superficial [9], considerándose una mejora en el número de sitios activos para la reducción de hidrógeno. Otro camino de interés es la formación de compositos con un semiconductor con banda prohibida mayor. El TiO₂ se ha convertido en el principal semiconductor para la formación de un composito con el g-C₃N₄, debido a que es de bajo costo, alta estabilidad y no es tóxico [4, 6, 8]. Además, al tener una banda prohibida mayor que g-C₃N₄, permite una mejor separación y transporte de los pares electrón-hueco [6, 8, 9]. En donde los electrones fotogenerados en el g-C₃N₄ son transportados hacía el TiO₂, mientras que los huecos son transportados desde el TiO₂ hacía el g-C₃N₄ [3].

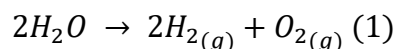
Debido a lo anterior, en el presente trabajo de investigación se sintetizó un material libre de metales por medio de la calcinación de la urea, con unas cualidades fotocatalíticas que permitan la generación de gas de hidrógeno; además de esto, se estudió el impacto que tiene la formación de heterouniones del fotocatalizador sintetizado con el TiO₂, buscando la formación de un composito que permita una mayor producción de hidrógeno gaseoso, al mejorar la separación de los portadores de carga.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

Actualmente, la demanda mundial de energía depende en gran medida de los combustibles fósiles, como el petróleo, carbón y gas natural, que se están agotando rápidamente. El consumo de estos combustibles conducirá inevitablemente a emisiones nocivas que son perjudiciales para la fauna y flora. Debido a esto, se han desarrollado tecnologías que permitan el empleo de combustibles limpios, como los es el hidrógeno, buscando la conversión energética efectiva y la protección del medio ambiente.

El hidrógeno gaseoso puede liberar energía ya sea a través de combustión directa o en celdas de combustible de hidrógeno, dejando agua como único subproducto. Además, el hidrógeno es una importante materia prima para muchos procesos químicos modernos tales como: la reacción Fisher-Tropsch y la síntesis de amonio. La producción de hidrógeno puede lograrse mediante diversas metodologías, sin embargo, la obtención de este gas a partir de luz solar y agua (fotocatálisis), se ha convertido en un enfoque de interés, en donde la energía de los fotones es almacenada en los enlaces químicos de la molécula diatómica de hidrógeno gaseoso [12].

La reacción de disociación del agua (1), es considerada una reacción multi-electrón y endotérmica [9], lo que la convierte en una reacción cuesta arriba, con una energía libre de Gibbs de $237,2 \text{ KJmol}^{-1}$ [1].



En la actualidad existen 3 tipos de sistemas para el rompimiento fotoasistido de la molécula de agua: la electrólisis con asistencia de celdas fotovoltaicas, las celdas fotoelectroquímicas y, la fotocatalisis [13]. Siendo este último sistema, una tecnología de bajo costo con gran potencial comercial para la producción de hidrógeno a gran escala [12].

La fotocátalisis involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato para llevar a cabo reacciones de óxido-reducción [12]. Puede realizarse en diferentes medios, tales como gases, líquidos orgánicos puros o disoluciones acuosas. Dependiendo de las características del sistema utilizado puede denominarse homogénea, cuando se distingue una sola fase, o heterogénea, cuando dos o más fases se encuentran en contacto [13].

La fotocátalisis heterogénea es la aceleración de una reacción en presencia de un catalizador y luz. Ésta consiste de cuatro procesos principales: el primero de éstos es la recolección de luz que depende en gran medida de la morfología de la superficie y la estructura del fotocatalizador; después está la excitación; la separación de los portadores de carga y; las reacciones de transferencia de carga que tienen lugar en la superficie del fotocatalizador [12, 13]. En este proceso, un electrón en la banda de valencia (BV) del semiconductor es excitado hacia su banda de conducción (BC), debido a la absorción de un fotón con una energía mayor o igual a la de la brecha de energía prohibida (E_g). Este proceso deja un par electrón-hueco en el fotocatalizador. El hueco, que permanece en la banda de valencia, debe tener en la escala electroquímica, un potencial más positivo que el potencial de oxidación del agua, reacción (2), para ocasionar la formación de oxígeno. Mientras que, el electrón que se encuentra en la banda de conducción debe presentar un potencial más negativo que el de la reducción del agua, reacción (3), para promover la formación de hidrógeno, como se esquematiza en la Figura 1.

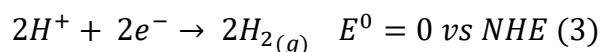
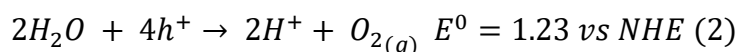
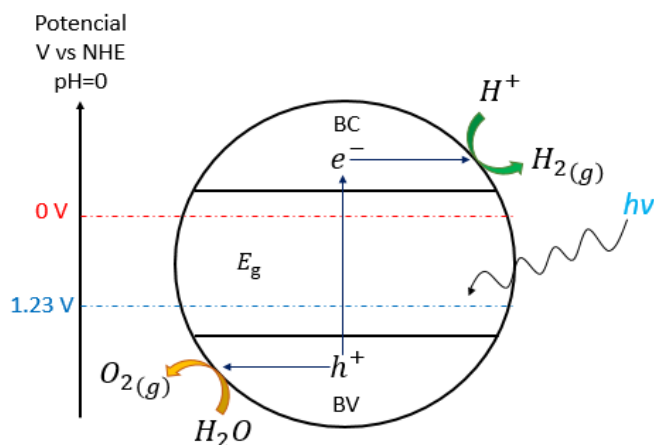
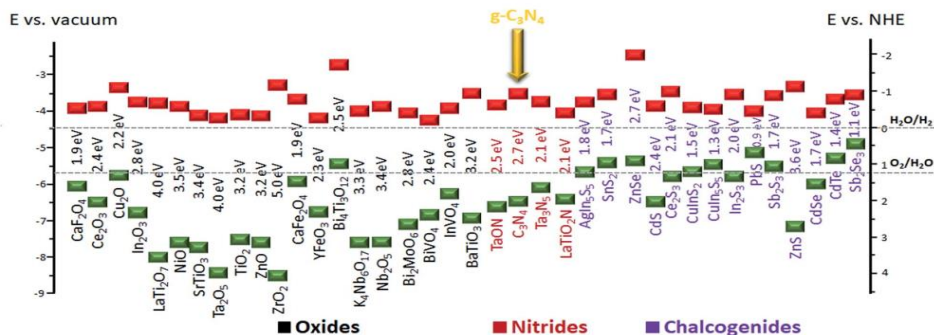


Figura 1. Representación para el proceso de generación de hidrógeno gaseoso por fotocatalisis.



Por todo esto, un fotocatalizador apropiado para el rompimiento del agua debe tener un adecuado posicionamiento de las bandas de conducción y valencia, para conferirle a los portadores de carga fotogenerados, electrón y hueco, el poder reductor y oxidante, respectivamente, para promover el rompimiento de la molécula de agua. En la Figura 2 se presenta un esquema para la posición de las bandas BC y BV, para diferentes semiconductores empleados en la generación de hidrógeno [1,14,15]. Entre los diferentes tipos de materiales empleados para este fin, el nitruro de carbón gráfico ha recibido gran atención gracias a su relativa abundancia en la tierra, a su bajo costo y a su alta estabilidad térmica que se debe a los enlaces π entre las capas individuales, que dan lugar a interacciones de Van der Waals [3,4]. Además de esto, posee unas propiedades fotocatalíticas apropiadas para esta reacción, como: una brecha de energía prohibida de 2,7 eV, un potencial de la banda de conducción más negativo que el potencial para la reducción del agua, está constituido por elementos abundantes y, su síntesis es relativamente sencilla; por lo que promete ser uno de los mejores materiales con ciertas propiedades fotocatalíticas que permiten que ocurra la reacción y se obtengan combustibles solares [20].

Figura 2. Posición de las bandas para semiconductores usados en la generación de hidrógeno por fotocátalisis respecto al potencial redox del agua [1].



El nitruro de carbono presenta varios alótropos, los cuales son α -C₃N₄, β -C₃N₄, g-C₃N₄, cúbico- C₃N₄ y pseudo-cúbico-C₃N₄, siendo el g-C₃N₄ el más estable a condiciones ambiente. La formación de g-C₃N₄ es un proceso de polimerización que se acompaña por una gran cantidad de gases como el NH₃, H₂O y CO₂ que son necesarios para formar su microestructura porosa [12]. El g-C₃N₄ es considerado un sistema polimérico conjugado que se construye desde s-triazina o tri-s-triazina interconectadas por aminas terciarias. Presenta enlaces covalentes entre átomos C y N, mientras que presenta enlaces de Van der Waals entre láminas 2D [1].

Entre los diferentes métodos disponibles para la síntesis del g-C₃N₄, que en general requieren temperaturas altas, la pirólisis es el método más comúnmente reportado en la literatura especializada -. consiste en la descomposición térmica, en ausencia de oxígeno y temperaturas altas. Para la obtención del g-C₃N₄ es necesario emplear un compuesto orgánico rico en nitrógeno, como reactivo, para la obtención de esta nanoestructura. Se ha reportado la formación de g-C₃N₄ a partir de urea, melamina, tiourea y diciandiamida; siendo la urea la que da mejores resultados en la obtención de fotocatalizadores de g-C₃N₄ con alto desempeño en la producción de hidrógeno. Este material se sintetiza a temperaturas entre 500°C y 600°C, con 2 horas de calentamiento y rampas pequeñas de 2° por minuto. Según la literatura el g-C₃N₄ sintetizado a una temperatura de 600 °C a partir de urea, tendría áreas de superficies más grandes que a su vez muestran mejores capacidades de adsorción.

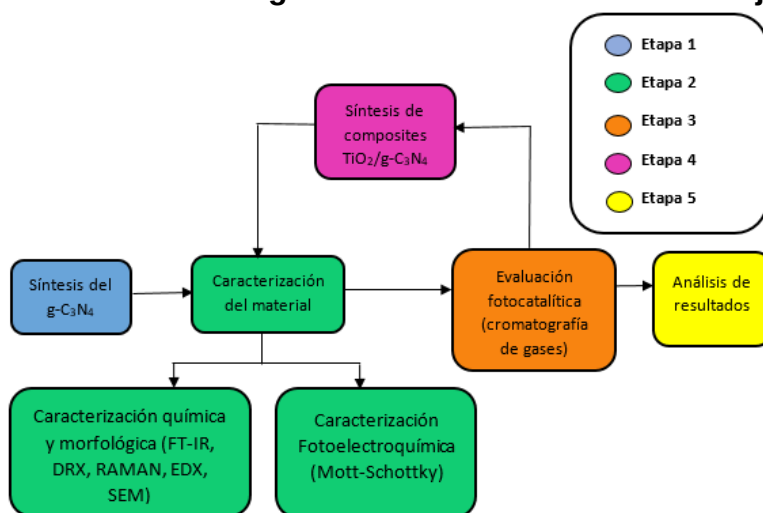
Obteniendo una producción de hidrógeno de alrededor de $0.25 \mu\text{mol h}^{-1}$ a diferencia de la dicianidamida que tiene una producción de $0.083 \mu\text{mol h}^{-1}$ en la división fotocatalítica del agua [12,16, 28, 41].

A pesar de las ventajas ya mencionadas anteriormente, el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ presenta una serie de desventajas relacionados con la alta recombinación de los portadores de carga (pares electrón-hueco) debido a la hibridación de los estados N 2p y C 2p que conforman la banda de conducción [1]. Lo que ha llevado al desarrollo de estrategias para mejorar su actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno gaseoso. Entre esas, se encuentra la formación de un material compuesto entre TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ debido a que estos materiales presentan diferentes posicionamientos de sus bandas de conducción y de valencia generando una fuerza propulsora que mejora la separación de los portadores de carga fotogenerados disminuyendo así su recombinación.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la figura 3 se resume la metodología experimental llevada a cabo durante la presente investigación. Esta se dividió en diferentes etapas que se describen a continuación.

Figura 3. Esquema de la metodología desarrollada durante el trabajo de grado.



2.1 ETAPA 1: SÍNTESIS DE g-C₃N₄

El g-C₃N₄ se obtuvo por medio de una descomposición térmica utilizando como reactivo la urea. Para esto, se agregaron 10 g de urea en un crisol con tapa y se trató térmicamente a diferentes temperaturas (450, 500, 550 y 600°C) durante 2 h en una mufla a presión atmosférica [19], con una rampa de calentamiento de 10°Cmin⁻¹. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente. El polvo así obtenido se pesó y almacenó para luego ser caracterizado.

2.2 ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

La espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) fue empleada para identificar los grupos funcionales de cada una de las muestras. Las fases cristalinas presentes en cada material fueron identificadas mediante la espectroscopia RAMAN, usando un láser con una longitud de onda de 532 nm junto con la técnica de difracción de rayos X (DRX). La morfología de las muestras fue identificada por medio del uso de microscopia electrónica de barrido (SEM). Para determinar la brecha entre las bandas (*Band Gap*) y tener información del rango donde absorbe luz el material, así como la identificación de algunos grupos funcionales de las moléculas presentes en los semiconductores fue empleada la espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis). Por último, se realizaron pruebas de fotoluminiscencia usando un microespectrofotómetro Craig, con una longitud de onda de excitación 365 nm, para estudiar las propiedades electrónicas de los materiales y los procesos de separación de portadores de carga en los materiales sintetizados [32,33].

Por otra parte, para la determinación del borde de la banda de conducción (*flat band potential*) de los fotocatalizadores se empleó la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*EIS*), para obtener la dependencia de la capacitancia del espacio carga del semiconductor con el potencial de medición (ver anexo A). Para esto, se

usó un electrolito soporte con una concentración molar igual a 0.05 M de NaClO_4 y una relación de agua desionizada:metanol (CH_3OH) de 50:50 en volumen como solvente. En todos los casos, el electrolito se burbujeó con Argón durante 10 minutos para eliminar cualquier cantidad de O_2 disuelto, y se utilizó una lámpara de Hg para irradiar los fotocatalizadores. La caracterización se realizó en una celda de tres electrodos, empleando como referencia un electrodo de Ag/AgCl (0.1 M KCl), como contraelectrodo una barra de grafito y como electrodo de trabajo las películas de cada uno de los materiales de g- C_3N_4 sintetizados a diferentes temperaturas. Para la formación de estas películas primero se preparó una suspensión de 10 mg de cada muestra con 400 μl de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y 100 μl de Nafion (5% en peso), se dispersó en un ultrasonido por una hora. Finalmente, se agregaron 10 μl de la suspensión sobre los vidrios recubiertos con óxido de estaño dopados con flúor (FTO) sobre un área delimitada de 0.25 cm^2 .

2.3 ETAPA 3: EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

Para la evaluación fotocatalítica de los materiales se emplearon 200 ml de una suspensión con una cantidad determinada de fotocatalizador en una mezcla de agua desionizada: metanol con una relación de 50:50 en volumen y bajo agitación constante. El reactor de vidrio, con una capacidad de 250 mL, se acopló a un cromatógrafo de gases, para hacer la determinación del hidrógeno generado durante el proceso de reacción. Antes de iniciar la prueba, se burbujeó con helio (99,99995% de pureza) empleado como gas de arrastre en el cromatógrafo, durante 10 min, para eliminar cualquier contaminante que pueda estar presente en el sistema e interfiera en la medición. Después de esto, se irradió con una lámpara de luz UV (254 nm) inmersa dentro del reactor, en un tubo de cuarzo. La reacción se llevó a cabo durante 5 horas, tomando muestras de la fase gaseosa del reactor cada 30 minutos, que posteriormente se analizaron en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 Plus. Vale la pena mencionar, que el sistema que se empleó es

un sistema cerrado, por lo que el hidrógeno medido representa la acumulación de este gas en el reactor.

Para seleccionar la cantidad de fotocatalizador que favorezca la mayor producción de hidrógeno en la reacción fotocatalítica se realizaron pruebas preliminares con diferentes relaciones (250, 125 y 50 mgL⁻¹) de fotocatalizador sintetizado (ver anexo B). La velocidad de generación de hidrógeno fue mayor para la reacción a 125 mgL⁻¹, razón por la que se seleccionó esta concentración para realizar la evaluación fotocatalítica de todos los materiales sintetizados en el presente proyecto.

2.4 ETAPA 4: SÍNTESIS DE COMPOSITOS

Para la formación del composito es necesario sintetizar el TiO₂. La síntesis de éste se llevó a cabo de la siguiente manera: se tomaron 30 ml de isopropanol y se mezcló con una alícuota de agua desionizada de 7,5 ml. Esta mezcla se agregó por goteo, utilizando un embudo de separación, a una segunda solución formada por 80 ml de isopropanol fresco con 7,5 ml de isopropóxido de titanio (C₁₂H₂₈O₄Ti). La solución final se agitó y se calentó a 80°C durante 3 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la solución resultante se centrifugó y se lavó con agua desionizada. Por último, se trató térmicamente el material final a 450°C durante 30 min con una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹.

Después, se continuó el proceso con la elaboración de los compositos uniendo el dióxido de titanio (TiO₂) y el nitruro de carbón grafitico (g-C₃N₄) variando la concentración a diferentes relaciones de porcentaje peso de g-C₃N₄ (3, 10 y 20%). Para esto se utilizó una solución conformada por 50 ml de etanol (C₂H₅OH) y 200 mg de la mezcla del g-C₃N₄ y TiO₂; la cual se usó en agitación durante 24 h. Por último, se calentó a 50°C para eliminar el etanol. Después de obtenerse el material compuesto se realizó nuevamente la caracterización y evaluación como se describió anteriormente con el g-C₃N₄. Esta caracterización fue de suma importancia para

poder confirmar la formación del compuesto; el cual fue empleado como fotocatalizador para la obtención del hidrógeno gaseoso.

3. RESULTADOS

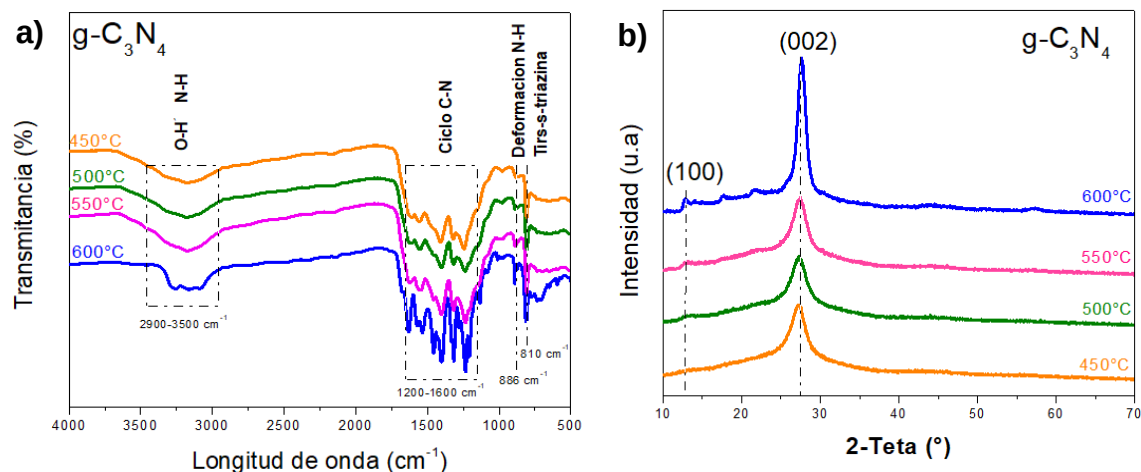
3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MORFOLÓGICA DEL NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C₃N₄)

En la figura 4a se muestran los espectros infrarrojos (FT-IR) de g-C₃N₄ sintetizado a diferentes temperaturas. Esta técnica se empleó con la finalidad de detectar los grupos funcionales presentes en cada muestra, y su evolución con la temperatura de tratamiento térmico. La banda de absorción en 810 cm⁻¹ está asociada a las vibraciones para el enlace Tris-s-triazina. La banda detectada en 886 cm⁻¹ se relaciona con la deformación de N-H, que resulta de la formación incompleta de los grupos amino [33]. Entre 1200-1700 cm⁻¹ se encuentran una serie de bandas asociadas a las vibraciones de los heterociclos aromáticos de CN [18]. A 1630 cm⁻¹ se presenta una banda que proviene de los enlaces NH de la amina primaria, junto con la banda de 1550 cm⁻¹ que se puede atribuir al modo de estiramiento de la triazina. La banda ancha formada desde 3000 a 3500 cm⁻¹, es normalmente relacionada con el agua presente en el material, sin embargo, para el caso particular del material sintetizado a 600 °C se observan tres bandas asociadas al modo de estiramiento del enlace NH de las amidas primarias. Estas bandas concuerdan con los espectros mostrados en la literatura confirmando así la formación del material [12]. Es importante resaltar que a medida que se aumentó la temperatura de síntesis, las bandas de los espectros se muestran más definidos, lo que se puede asociar a una mejor formación de los grupos funcionales y un mayor grado de polarización [16,19].

Otra forma de evaluar los materiales y confirmar que se formó la estructura, es por medio de la caracterización por difracción de rayos X de los materiales g-C₃N₄ obtenidos a diferentes temperaturas, ver figura 4b.

Para todos los materiales se aprecian dos picos situados a $2\theta \approx 27.2^\circ$ y 13.09° , que, a una temperatura de pirólisis más alta, tienden a ser más estrechos e intensos, lo que indican un ajuste más fino de los planos aromáticos con una mejor condensación y una mayor estabilidad [3,4]. Según reportes publicados anteriormente, estos picos pueden ser corelacionados con el apilamiento interplanar de sistemas aromáticos en forma de grafito de las unidades aromáticas conjugadas de nitruros de carbono, a los cuales se les asigna un plano cristalino (1 0 0) y (0 0 2) de g-C₃N₄ [16,21].

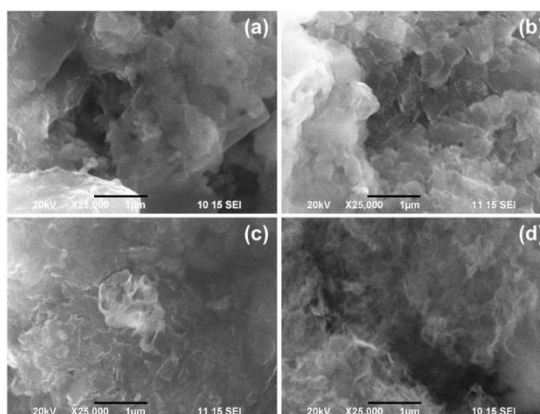
Figura 4. a) Espectroscopía FT-IR y b) Difracción de rayos X (DRX) de nitruro de carbono grafítico sintetizado a diferentes temperaturas.



Para analizar la morfología y la microestructura de los materiales se utilizó la microscopía electrónica de barrido (MEB). Algunas de las imágenes obtenidas se muestran en la figura 5. Se observa que a una temperatura de 450°C los materiales se encuentran aglomerados, pero a medida que se incrementa la temperatura de síntesis se puede ver cómo se van separando y formando estructuras porosas, lo que podrá de pronto asociarse con una mejora en la absorción de luz y la presencia de más sitios activos para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas. Según la literatura

esta morfología es característica del g-C₃N₄ sintetizado a partir de urea, ya que muestra una forma porosa. De lo contrario, al utilizar como precursor la melanina se obtendrían estructuras laminares sólidas [12].

Figura 5. Imágenes MEB de los g-C₃N₄ sintetizados a diferentes temperaturas: a) 450 °C, b) 500 °C, c) 550 °C y, d) 600 °C.

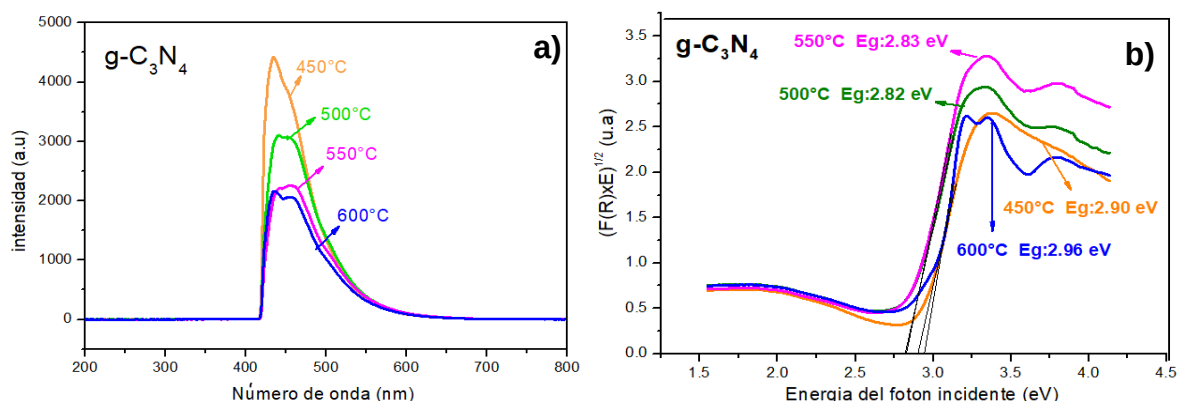


Para evaluar la separación de los portadores de carga fotogenerados se empleó la espectroscopia de fotoluminiscencia (PL), con un láser de una longitud de onda de 365 nm. Cuando el semiconductor absorbe un fotón, un electrón en su banda de valencia se promueve a su banda de conducción. La fotoluminiscencia ocurre cuando el electrón excitado se relaja a su estado fundamental emitiendo un fotón. Por lo tanto, una alta intensidad de PL generalmente refleja una gran tasa de recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados, lo que implicaría una disminución de la actividad fotocatalítica de los materiales [36]. En este caso a mayor temperatura de síntesis la intensidad disminuye, por lo tanto, más portadores de carga estarían disponibles para participar en la reacción, llevando a proponer que el mejor material es el que se sintetizó a 600°C. Además, los fotocatalizadores sintetizados con urea presentan un pico característico alrededor de los 450nm como también se reporta en la literatura [38,46].

Como puede apreciarse en la figura 6a, los materiales sintetizados a temperaturas mayores a 500°C muestran un pico desplazado hacia longitudes de onda mayores (menor energía), cercanas a 470 nm. Confirmando así la influencia de la morfología

del material; ya que a una mayor temperatura de calcinación se forman estructuras porosas y más dispersas que permiten tanto la absorción de luz visible como de UV [12,42,43].

Figura 6. a) Espectro de Fotoluminiscencia y b) Diagrama de Tauc para las muestras de g-C₃N₄ sintetizadas a diferentes temperaturas.



Para determinar los valores de energía de la banda prohibida de los materiales sintetizados, se utilizó la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis. En la figura 6b se muestran los diagramas de Tauc para cada uno de los materiales g-C₃N₄ sintetizados a diferentes temperaturas. Para estimar el band gap óptico con ayuda de los diagramas de Tauc en los que se utiliza el factor $(F(R) \times E)^{1/2}$ en función de la energía de los fotones, se traza una línea tangente al punto de inflexión, y el punto de intersección de la línea tangente al eje horizontal corresponde al valor de la energía de banda prohibida, que se muestra en la figura 6b. Los valores hallados anteriormente concuerdan con los rangos mostrados en la literatura [42,43].

3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C₃N₄)

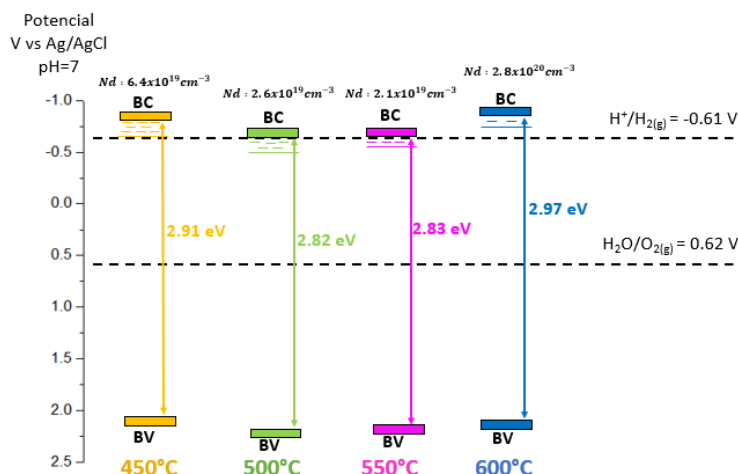
Con el fin de comprender mejor la generación, migración y separación de los transportes de carga fotogenerados en el fotocatalizador, se realizaron las mediciones de Mott-Schottky para cada muestra a las diferentes temperaturas de

síntesis a una frecuencia de 1000 Hz, la cual es la utilizada en la literatura ref. Como se muestra en la figura 16 (Ver anexo A) todos los materiales tienen una pendiente positiva, lo que indica que éstos presentan un comportamiento semiconductor tipo n. y que los portadores de carga son mayoritariamente electrones [11].

En la figura 7 se observa la variación del potencial de banda plana y la densidad de estados donadores, en donde a mayor potencial de banda plana, mayor número de densidad de estados donadores. Los materiales sintetizados a 500 y 550°C presentan un menor valor en el potencial de banda plana y una densidad de estados donadores menor, esto se puede deber a defectos o vacancias en el semiconductor que actúan como estados trampa para los electrones. En el caso de la muestra sintetizada a 600°C se tiene un mayor número de densidad de estados donadores (N_D), pero con un E_{fb} más negativo, lo que podría permitir una mayor actividad fotocatalítica, porque hay estados energéticos que permitirán la separación del par electrón-hueco, pero mantienen un alto potencial reductor para que el electrón fotogenerado lleve a cabo la reacción de reducción del agua [30].

El diagrama de bandas de los materiales sintetizados se puede obtener aproximando el valor de potencial de banda plana medido, al borde de la banda de conducción (aproximación válida y ampliamente empleada para semiconductores nanoestructurados [23, 39]). Para posicionar la banda de valencia, se suma al potencial de banda plana, la energía de la banda prohibida hallada con la espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis anteriormente mostrada en la figura 6b. Los diagramas de banda así obtenidos se muestran en la figura 7. El potencial termodinámico de la reacción de reducción del agua (-0.61V vs Ag/AgCl a un pH neutro [11]) al pH de la solución (E vs NHE (V) = $0 - 0.059\text{pH}$), se encuentra por debajo del borde de la banda de conducción de los g-C₃N₄ sintetizados a diferentes temperaturas, cumpliendo así con un requisito termodinámico básico para que se lleve a cabo esta reacción, aunque como se puede ver en el diagrama los materiales de 500 y 550°C, la diferencia de energía es muy poca, lo que implica una menor fuerza propulsora para llevar a cabo la reacción de evolución de hidrógeno.

Figura 7. Diagrama de bandas para los materiales de g-C₃N₄ sintetizados a diferentes temperaturas.

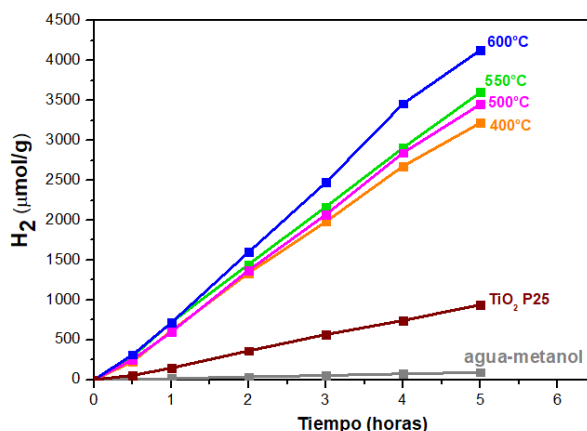


3.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NITRURO DE CARBÓN GRAFÍTICO (g-C₃N₄).

El desempeño de materiales de nitruro de carbono gráfico (g-C₃N₄) sintetizados a diferentes temperaturas se evaluó en la reacción de producción fotocatalítica de hidrógeno, bajo la irradiación de una luz ultravioleta durante 5 horas. Para esta reacción se usaron 125 mgL⁻¹ de fotocatalizador, en una solución de metanol agua con una relación de 50:50 en volumen. Esta concentración de catalizador empleada obedece a los resultados de las pruebas preliminares, donde a una relación de 125 mdL⁻¹ se obtiene una mayor velocidad de producción de hidrógeno (ver anexo A). En todos los casos se observa un incremento lineal de la cantidad de hidrógeno fotogenerado con el tiempo, este comportamiento es típico en la caracterización fotocatalítica de los materiales [42], ver figura 8. El desempeño de los materiales mostró ser dependiente de la temperatura de calcinación, observándose que a una temperatura más alta de síntesis favorece la producción de hidrógeno. Este resultado concuerda con lo analizado en la gráfica de Mott-Schottky, donde el fotocatalizador sintetizado a 600°C presentó un mayor valor en su banda de conducción. Además de esto se compara la producción de hidrógeno empleando el

TiO₂ P25 comercial donde se observa que todos los materiales sintetizados sobrepasan la fotogeneración de hidrógeno de éste.

Figura 8. Producción de hidrógeno para el g-C₃N₄ sintetizado a diferentes temperaturas.



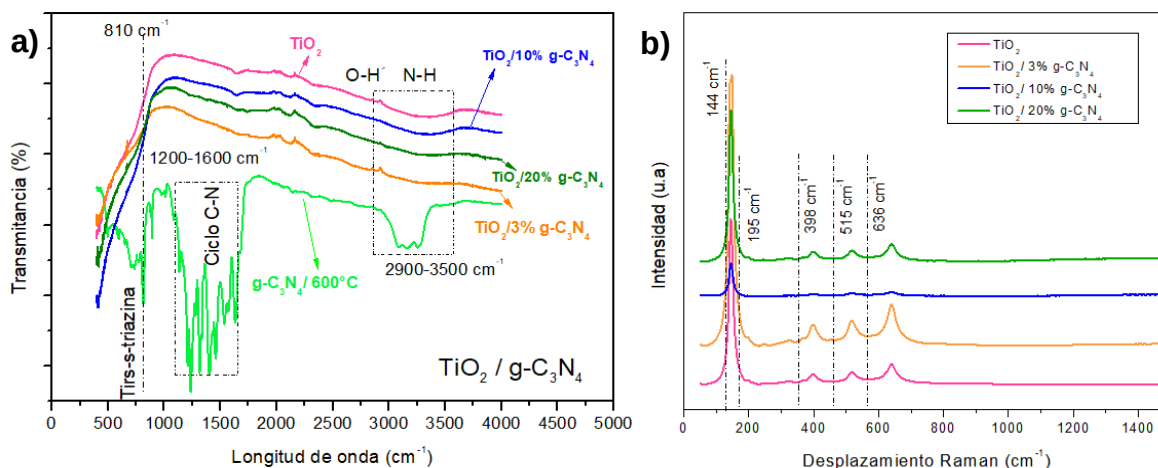
El nitruro de carbón grafitico a pesar de ser un muy buen fotocatalizador presenta diferentes desventajas como lo es la alta tasa de recombinación, una forma de mejorar sus propiedades según la literatura es la exfoliación [3,5], como se mencionó anteriormente en este documento. Debido a esto, se realizó la exfoliación al material suspendiéndolo en etanol y colocándolo en un ultrasonido durante diferentes periodos de tiempo, estrategia ya reportada en la literatura [6,8]. Al evaluar el desempeño fotocatalítico (Ver anexo C), se encontró un detrimento en la producción de hidrógeno gaseoso. Por lo cual se buscaron nuevas alternativas para obtener un nuevo material, como lo fue la unión con el dióxido de titanio (TiO₂) quien es considerado uno de los mejores fotocatalizadores. Sin embargo, debido a la baja eficiencia en la producción de g-C₃N₄ a 600 °C a partir de Urea (aproximadamente 50 mg por cada 10 g de precursor), se optó por formar compuestos con mayor concentración de TiO₂. En la literatura se pueden encontrar una gran gama de concentraciones y estrategias de formación, pero normalmente se reporta un mejor desempeño cuando el composito está principalmente constituido por TiO₂. En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos de los compositos sintetizados.

3.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE COMPOSITOS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2) CON NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (g- C_3N_4).

Para la caracterización fisicoquímica del material se realizó la espectroscopia FT- IR, figura 9a, buscando caracterizar el enlace químico de las muestras de la hetero-unión del TiO_2 con g- C_3N_4 , variando las concentraciones de nitruro de carbono grafítico, en el TiO_2 . En el caso del TiO_2 su banda característica es de 400 - 800 cm^{-1} que corresponde a la vibración del estiramiento de Ti-O-Ti, además de los picos en 1640 y 3100 que están relacionados con el grupo hidroxilo, y el agua adsorbida físicamente [31]. Estas bandas se observan en todos los compositos, pero no se detectan las señales del g- C_3N_4 , incluso a altas concentraciones de éste (TiO_2 /20% g- C_3N_4).

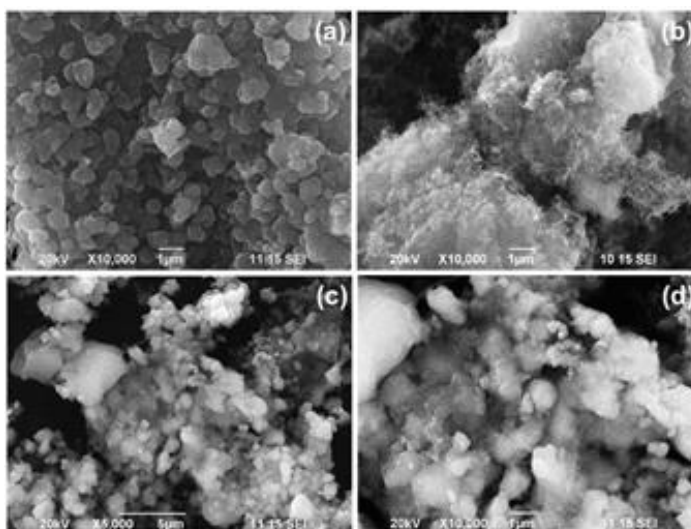
En la figura 9b se pueden observar los espectros RAMAN del TiO_2 y de los compositos de g- C_3N_4 / TiO_2 variando la concentración de nitruro de carbono grafítico. En todos los casos se detectaron cinco bandas bien definidas, ubicadas alrededor de 144, 197, 398, 515 y 636 cm^{-1} , que son típicas de los modos de vibración fundamentales de la fase de anatasa [37].

Figura 9. a) Espectroscopia FT-IR y b) espectroscopia RAMAN de compositos de TiO_2 y g- C_3N_4 con diferentes relaciones de masa.



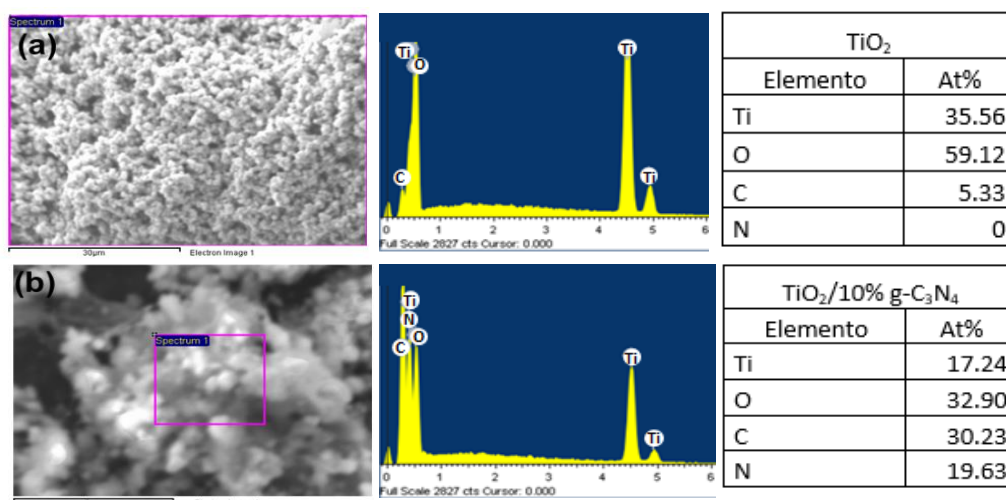
Para analizar la morfología y la microestructura de los materiales se utilizó la microscopía electrónica de barrido (MEB) para cada uno de los compositos como se muestra en la figura 10. El TiO_2 puro muestra una forma de pequeñas esferas irregulares, mientras que el g- C_3N_4 muestra la formación de una estructura porosa irregular. Al combinar ambos materiales, se observa una mejor dispersión del TiO_2 , lo que confirmaría la interacción entre este material y el g- C_3N_4 [38,39].

Figura 10. Imágenes MEB de: a) TiO_2 , b) g- C_3N_4 y, c y d) TiO_2 / 10% g- C_3N_4 .



Otra forma de confirmar la formación de los compositos es con la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX). Al comparar la muestra de TiO_2 puro (figura 11a) con la de TiO_2 /10% g- C_3N_4 (figura 11b) se observan diferencias en el espectro a bajas energías, características de elementos ligeros como el C y N. En la figura 11a se observan picos de C, Ti y O, mientras que en la figura 11b se pueden ver picos de Ti, C, N y O. En el inserto de la figura 11 se comparan los porcentajes atómicos de los elementos químicos para cada muestra, en la que se puede ver que el material de TiO_2 /10% g- C_3N_4 contiene un mayor % atómico del C y N, que el TiO_2 , verificando así la formación de los compositos.

Figura 11. Espectros EDX obtenidos a 10 keV para: a) TiO_2 , y b) $\text{TiO}_2/10\% \text{ g-C}_3\text{N}_4$. A la izquierda se muestra la zona empleada para el análisis

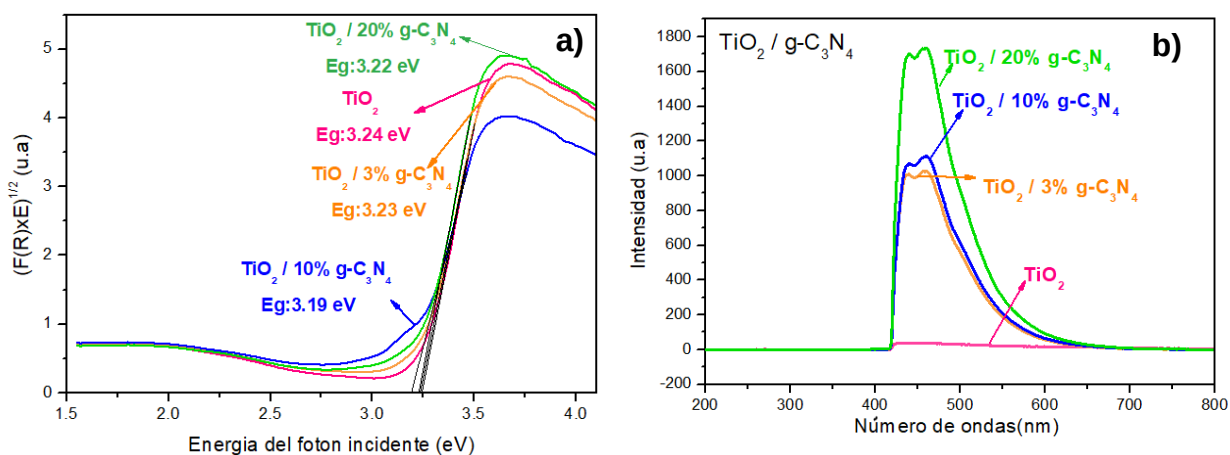


Para evaluar las propiedades de absorción de los nuevos materiales se empleó la espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis, y con ayuda de los diagramas de Tauc, figura 12a, se calculó el valor de la banda prohibida (E_g), como se explicó anteriormente para los materiales de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizados a diferentes temperaturas. El valor del E_g medido para los materiales es muy parecido entre ellos, y bastante cercano al del TiO_2 , material en mayor proporción, por lo cual también se decidió evaluar fotocatalíticamente iluminando con una lámpara UV como se reporta en la literatura [40]. Sin embargo, es importante señalar que los espectros de absorción de los composites presentan una pequeña banda de absorción a menores energías (2.75 – 3.20 eV), lo que se puede relacionar con la presencia de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dentro de éstos. Por otro lado, la espectroscopia de fotoluminiscencia (*PL*), que revela el grado de recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados y una alta intensidad de emisión, que significa una gran probabilidad de recombinación [5], comprueba la presencia de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dentro de los composites, ya que se observa la misma señal que en el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ obtenido a 600°C, ver Figura 12b.

Los espectros de emisión *PL* muestran una disminución en la intensidad, a menor relación de masa de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, lo que significa que se inhibe la recombinación de carga

fotogenerada debido a una mayor eficiencia en la separación de los portadores de carga promovida por el TiO_2 . Sin embargo, la disminución en la intensidad de fotoluminiscencia también puede estar relacionada con la cada vez menor cantidad de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dentro del material.

Figura 12. a) Diagrama de Tauc para los compositos de TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizados con diferentes relaciones de masa. b) Espectro de Fotoluminiscencia.



3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COMPOSITOS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2) CON NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO ($\text{g-C}_3\text{N}_4$).

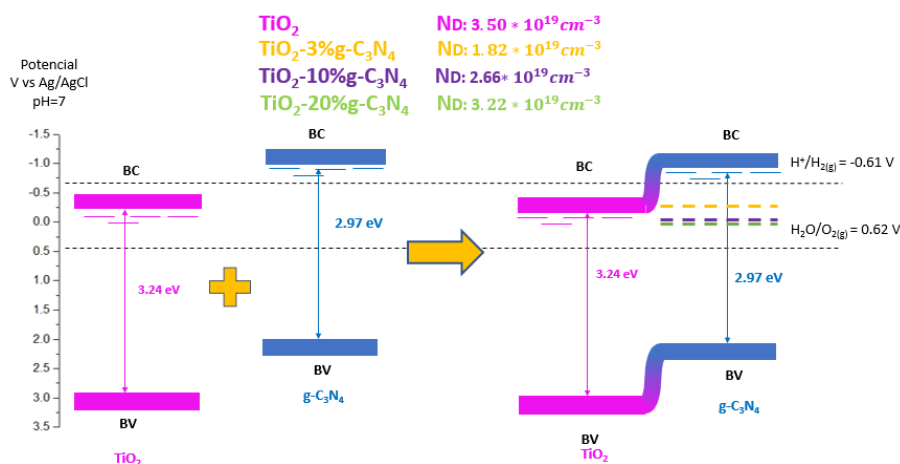
En la figura 17 (Ver anexo A) se muestran las mediciones de Mott-Schottky para cada composito a una frecuencia de 1000 Hz. La región lineal encontrada en cada uno de los materiales tiene una pendiente positiva, lo que indica, nuevamente, que es un semiconductor tipo n en el que los portadores de carga son mayoritariamente electrones [11].

Adicionalmente en la figura 17 se observa la variación del potencial de banda plana y la densidad de estados donadores, en donde a mayor potencial de banda plana, se genera menor densidad de estados donadores. Estos estados donadores han sido previamente reportados para otros compuestos de: TiO_2/ZnO [47], $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

[48] y, $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ [49], y se han relacionado a defectos creados en la interface entre ambos materiales y que son los responsables de la separación de los portadores de carga fotogenerados. En las muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2/ 3\% \text{ g-C}_3\text{N}_4$ se tienen potenciales de banda plana (E_{fb}) más negativos, junto con una menor densidad de estados donadores (N_d), lo cual mejoraría el transporte de carga en el material.

Teniendo los valores de la banda prohibida hallados con la espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis anteriormente mostrados en la figura 12b, y los valores del potencial de banda plana que se observan en figura 17 se realizó un esquema del diagrama de bandas del TiO_2 y del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ como se muestra en la figura 13, en donde se muestra cómo se modifica el potencial de banda plana al formar los compositos con diferentes relaciones de TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Figura 13. Diagrama de bandas para los compositos de TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$.



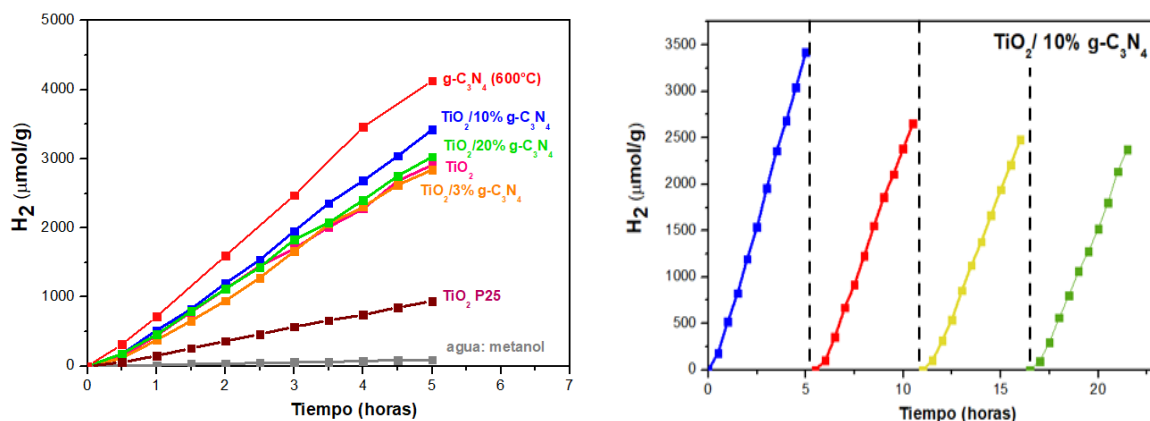
3.6 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPOSITOS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2) CON NITRURO DE CARBÓN GRAFÍTICO ($\text{g-C}_3\text{N}_4$).

Los compositos de nitruro de carbón grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) y dióxido de titanio (TiO_2) se evaluaron fotocatalíticamente para la reacción de producción de hidrógeno, bajo la irradiación de una luz ultravioleta durante 5 h. Para esta reacción se usaron 125 mgL^{-1} de fotocatalizador en una solución de metanol:agua con una relación de 50:50

en volumen. En la figura 14a, se observa que el material con una relación de 10% de g-C₃N₄ es aquel que tiene una fotogeneración de hidrógeno de aproximadamente 35.000 $\mu\text{mol g}^{-1}$ H₂ después de transcurrir las 5 h de reacción, valor que sobrepasa tanto la producción de los otros composites, como la del TiO₂ sintetizado y el TiO₂ P25 que es usado comercialmente. No obstante, esta cantidad es inferior a las 43.000 $\mu\text{mol g}^{-1}$ H₂ producidos por el g-C₃N₄. Este comportamiento puede ser asociado a dos factores: el primero está relacionado con una mayor absorción de luz y menor velocidad de recombinación mostradas en los resultados de reflectancia difusa y fotoluminiscencia (ver figura 12). El segundo está relacionado con la posición de la banda de conducción del TiO₂, que disminuye el potencial redox de los electrones fotogenerados en el g-C₃N₄. a pesar de esto, vale la pena señalar que la fácil estrategia de incorporación del g-C₃N₄ permitió un incremento en la actividad fotocatalítica del TiO₂. Esto justificaría el empleo del g-C₃N₄ obtenido a partir de Urea.

Adicionalmente, se evaluó la estabilidad del material durante 4 ciclos, en los que se observa una disminución en la fotogeneración de hidrógeno durante el segundo ciclo. A pesar de esto, la generación de hidrógeno tiende a estabilizarse en los siguientes ciclos, indicando la necesidad de una regeneración del fotocatalizador, Ver figura 14b. Sin embargo, no se ahondó en este tema ya que desviaría el objetivo del presente estudio.

Figura 14. a) Producción de hidrógeno para los composites de TiO₂ y g-C₃N₄ y b) Prueba de estabilidad del TiO₂ / 10% g-C₃N₄ durante 4 ciclos.



4. CONCLUSIONES

La caracterización de los g-C₃N₄ obtenidos mediante pirólisis a diferentes temperaturas, mostró que a 600 °C se obtiene un material con mejor formación de los grupos funcionales y un mayor grado de polarización, una estructura cristalina más definida, y una morfología que reveló su carácter poroso. A pesar de tener la mayor energía de banda prohibida (2.96 eV), este material exhibió la menor intensidad durante la caracterización de luminiscencia, indicando un menor grado de recombinación de los portadores de carga dentro de éste. Adicionalmente, la caracterización electroquímica permitió demostrar que, bajo estas condiciones de síntesis, el semiconductor obtenido presenta el potencial de banda de conducción más negativo, indicando que los electrones fotogenerados al iluminarlo presentarán un carácter altamente reductor. Todas estas características llevaron que en la evaluación fotocatalítica, exhibiera la mayor producción de hidrógeno, alcanzando cerca de 4300 µmol de H₂ sobre gramo de catalizador, después de 5 horas de irradiación con luz UV en una solución de agua: metanol (50:50).

Se comprobó la formación de los compositos de TiO₂ y g-C₃N₄, los cuales presentan estados energéticos en la interfase que favorecieron la separación de los portadores de carga fotogenerados, incrementando la actividad fotocatalítica del TiO₂ sintetizado en este trabajo, cuando el g-C₃N₄ se añade en una proporción del 10% en peso, respecto al TiO₂. Esto evidencia la viabilidad de emplear el g-C₃N₄ obtenido a partir de Urea, como un co-catalizador para la reacción de reducción de agua.

5. RECOMENDACIONES

Con el objetivo de aumentar la fotoproducción de hidrógeno se podría probar la unión con otro tipo de compuestos y evaluarlos fotocatalíticamente a las mismas condiciones en el cromatógrafo de gases. Así como también, el desarrollo de electrocatalizadores, basados en materiales comerciales, que faciliten (aceleren) la reacción de transferencia de carga para la producción de hidrógeno, de los electrones transferidos a la banda de conducción del TiO_2 .

Probar otros métodos para modificar la nanoestructura tanto la parte morfológica como las propiedades electroquímicas del nitruro de carbón gráfitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) para aumentar su absorción de luz y de esta forma la producción de hidrógeno gaseoso.

Profundizar el estudio de la disminución de la actividad de los materiales al ser reusados, para proponer nuevas modificaciones, o etapas de reactivación, que permitan obtener los mismos valores de producción fotocatalítica medido durante su primer uso.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Amene Naseri, Morasae Samadi, Ali Pourjavadi. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for solar hydrogen generation: recent advances and future development direction. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 23406.
- [2] Jiaqi Pan, Zongjun Dong, Beibei Wang. The enhancement of photocatalytic hydrogen production via Ti³⁺ selfdoping black TiO₂/g-C₃N₄ hollow core-shell nano-heterojunction. *Applied Catalysis B: Environmental* 242 (2019) 92–99.
- [3] Ossama Elbanna, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima. g-C₃N₄/TiO₂ Mesocrystals Composite for H₂ Evolution under Visible Light Irradiation and Its Charge Carriers Dynamics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 40, 34844-34854.
- [4] Zhifeng Jiang, Chengzhang Zhu, Weiming Wan. Constructing graphite-like carbon nitride modified hierarchical yolk–shell TiO₂ spheres for water pollution treatment and hydrogen production. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 1806.
- [5] Yigen Tana, Zhu Shua, Jun Zhou. One-step synthesis of nanostructured g-C₃N₄/TiO₂ composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution. *Applied Catalysis B: Environmental* 230 (2018) 260–268.
- [6] Junxian Wang, Jie Huang, Haolong Xie, Ailan Qu. Synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ with enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution by a simple method. *International Journal of hydrogen energy* 39 (2014), 6354-6363.
- [7] Shaowen Cao and Jiaguo Yu. g-C₃N₄-Based Photocatalysts for Hydrogen Generation. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5 (12), pp 2101–2107.
- [8] Ailan Qu, Xinmei Xu, Haolong Xie. Effects of calcining temperature on photocatalysis of g-C₃N₄/TiO₂ composites for hydrogen evolution from water. *Materials Research Bulletin* 80 (2016) 167–176.

- [9] Nur Fajrina, Muhammad Tahir. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *International Journal of hydrogen energy*, 44 (2019), 540-577.
- [10] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43 (2015) 599–610.
- [11] Adel A. Ismail, Detlef W. Bahnemann. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 128 (2014) 85–101.
- [12] Yu Zheng, Zisheng Zhang, Chunhu Li, A comparison of graphitic carbon nitrides synthesized from different precursors through pyrolysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 332, 2017, Pages 32-44.
- [13] Villa Gómez, K. (2013). Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocatálisis heterogénea (Doctorado). Universidad Autónoma de Barcelona.
- [14] Monllor Sacota, D. (2010). Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de la mejora de la fotoactividad. Universidad de Alicante, Departamento de química física.
- [15] Jiuqing Wen, Jun Xie, Xiaobo Chen, Xin Li, A review on g-C₃N₄-based photocatalysts, *Applied Surface Science*, Volume 391, Part B, 2017, Pages 72-123.
- [16] Milan Masar, Pavel Urbanek, David Skoda, Barbora Hanulikova, Zuzana Kozakova, Michal Machovsky, Lukas Munster, Ivo Kuritka, Preparation and characterization of expanded g-C₃N₄ via rapid microwave-assisted synthesis, *Diamond and Related Materials*, Volume 83, 2018, Pages 109-117.
- [17] Dongyao Wu, Jinze Li, Jingru Guan, Chongyang Liu, Xiaoxu Zhao, Zhi Zhu, Changchang Ma, Pengwei Huo, Chunxiang Li, Yongsheng Yan, Improved photoelectric performance via fabricated heterojunction g-C₃N₄/TiO₂/HNTs loaded

photocatalysts for photodegradation of ciprofloxacin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 64, 2018, Pages 206-218.

[18] Liu, J., Zhang, T., Wang, Z., Dawson, G., & Chen, W. (2011). Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 21(38), 14398.

[19] Xu, J., Li, Y., Peng, S., Lu, G., & Li, S. (2013). Eosin Y-sensitized graphitic carbon nitride fabricated by heating urea for visible light photocatalytic hydrogen evolution: the effect of the pyrolysis temperature of urea. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(20), 7657.

[20] Yuqi Cui, Xinyi Zhang, Huixuan Zhang, Qingfeng Cheng, Xiuwen Cheng, Construction of BiO₂COOH/g-C₃N₄ composite photocatalyst and its enhanced visible light photocatalytic degradation of amido black 10B, *Separation and Purification Technology*, Volume 210, 2019, Pages 125-134.

[21] Dong, F., Wu, L., Sun, Y., Fu, M., Wu, Z., & Lee, S. C. (2011). Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 21(39), 15171.

[22] Liang Zhou, Lingzhi Wang, Juying Lei, Yongdi Liu, Jinlong Zhang, Fabrication of TiO₂/Co-g-C₃N₄ heterojunction catalyst and its photocatalytic performance, *Catalysis Communications*, Volume 89, 2017, Pages 125-128.

[23] Lijuan Ye, Shijian Chen, Fabrication and high visible-light-driven photocurrent response of g-C₃N₄ film: The role of thiourea, *Applied Surface Science*, Volume 389, 2016, Pages 1076-1083.

[24] Yaping Wang, Yike Li, Jingli Zhao, Jianshe Wang, Zhongjun Li, g-C₃N₄/B doped g-C₃N₄ quantum dots heterojunction photocatalysts for hydrogen evolution under visible light, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 44, Issue 2, 2019, Pages 618-628.

- [25] Alok Tripathi, Sheeba Narayanan, Impact of TiO₂ and TiO₂/g-C₃N₄ Nanocomposite to Treat Industrial Wastewater, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Volume 10, 2018, Pages 280-291.
- [26] Nur Fajrina, Muhammad Tahir, 2D-montmorillonite-dispersed g-C₃N₄/TiO₂ 2D/0Dnanocomposite for enhanced photo-induced H₂ evolution from glycerol-water mixture, *Applied Surface Science*, Volume 471, 2019, Pages 1053-1064.
- [27] L.A. Al-Hajji, Adel A. Ismail, M. Faycal Atitar, I. Abdelfattah, Ahmed Mohamed El-Toni, Construction of mesoporous g-C₃N₄/TiO₂ nanocrystals with enhanced photonic efficiency, *Ceramics International*, Volume 45, Issue 1, 2019, Pages 1265-1272.
- [28] Lijuan Ye, Shijian Chen, Fabrication and high visible-light-driven photocurrent response of g-C₃N₄ film: The role of thiourea, *Applied Surface Science*, Volume 389, 2016, Pages 1076-1083.
- [29] Xinzhou Ma, Jingtao Zhang, Biao Wang, Qiuguo Li, Sheng Chu, Hierarchical Cu₂O foam/g-C₃N₄ photocathode for photoelectrochemical hydrogen production, *Applied Surface Science*, Volume 427, Part B, 2018, Pages 907-916.
- [30] Radim Beranek, "(Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials," *Advances in Physical Chemistry*, vol. 2011, Article ID 786759, 20 pages, 2011.
- [31] Hafeez Yusuf Hafeez, Sandeep Kumar Lakhera, Sankeerthana Bellamkonda, G. Ranga Rao, M.V. Shankar, D.W. Bahnemann, Bernaurdshaw Neppolian, Construction of ternary hybrid layered reduced graphene oxide supported g-C₃N₄-TiO₂ nanocomposite and its photocatalytic hydrogen production activity, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 43, Issue 8, 2018, Pages 3892-3904.
- [32] Kumar, C. R. (2017). *Magnetic Characterization Techniques for Nanomaterials*.

- [33] Berling, Muñoz Batista, M. (2015). Sistemas fotocatalíticos copuestos basados en TiO₂, estudios de actividad, caracterización y modelado bajo iluminación UV y tipo solar (Doctorado). Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de ciencias. Germany: Springer.
- [33] Bicheng Zhu, Pengfei Xia, Wingkei Ho, Jiaguo Yu, Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄, *Applied Surface Science*, Volume 344, 2015, Pages 188-195
- [34] Ke Wang, Qin Li, Baoshun Liu, Bei Cheng, Wingkei Ho, Jiaguo Yu, Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumes 176–177, 2015, Pages 44-52.
- [35] García Pérez, R. (2015). Valorización de escoria metalúrgica de la industria del cobre como fotocatalizador para el tratamiento de aguas contaminadas con ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno (Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México.
- [36] Xuelin Wang, Zhengliang Zhao, Zhu Shu, Ying Chen, Jun Zhou, Tiantian Li, Wenbin Wang, Yigen Tan, Na Sun, One-pot synthesis of metakaolin/g-C₃N₄ composite for improved visible-light photocatalytic H₂ evolution, *Applied Clay Science*, Volume 166, 2018, Pages 80-87.
- [37] Georgescu, D., Baia, L., Ersen, O., Baia, M., & Simon, S. (2011). Experimental assessment of the phonon confinement in TiO₂ anatase nanocrystallites by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(7), 876–883.
- [38] Na Yang, Guoqiang Li, Wanling Wang, Xiaoli Yang, W.F. Zhang, Photophysical and enhanced daylight photocatalytic properties of N-doped TiO₂/g-C₃N₄ composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 72, Issue 11, 2011, Pages 1319-1324.
- [39] Chao Wang, Wenshuai Zhu, Yehai Xu, Hui Xu, Ming Zhang, Yanhong Chao, Sheng Yin, Huaming Li, Jianguo Wang, Preparation of TiO₂/g-C₃N₄ composites and

their application in photocatalytic oxidative desulfurization, *Ceramics International*, Volume 40, Issue 8, Part A, 2014, Pages 11627-11635.

[40] Junhua Li, Yanli Liu, Huimin Li, Chao Chen, Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalyst with extended absorption wavelength range and enhanced photocatalytic performance, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 317, 2016, Pages 151-160.

[41] Zhang, Y., Liu, J., Wu, G., & Chen, W. (2012). Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production. *Nanoscale*, 4(17), 5300.

[42] Le Thi Mai Oanh, Lam Thi Hang, Ngoc Diep Lai, Nguyen Thi Phuong, Dao Viet Thang, Nguyen Manh Hung, Do Danh Bich, Nguyen Van Minh, Influence of annealing temperature on physical properties and photocatalytic ability of g-C₃N₄ nanosheets synthesized through urea polymerization in Ar atmosphere, *Physica B: Condensed Matter*, Volume 532, 2018, Pages 48-53.

[43] Yajun Zhou, Lingxia Zhang, Weimin Huang, Qinglu Kong, Xiangqian Fan, Min Wang, Jianlin Shi, N-doped graphitic carbon-incorporated g-C₃N₄ for remarkably enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light, *Carbon*, Volume 99, 2016, Pages 111-117.

[44] Preethi, L. K., Antony, R. P., Mathews, T., Loo, S. C. J., Wong, L. H., Dash, S., & Tyagi, A. K. (2016). Nitrogen doped anatase-rutile heterostructured nanotubes for enhanced photocatalytic hydrogen production: Promising structure for sustainable fuel production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(14), 5865–5877.

[45] Gelderman, K., Lee, L., & Donne, S. W. (2007). Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation. *Journal of Chemical Education*, 84(4), 685.

- [46] Cheng-Qun Xu, Wei-De Zhang, Facile synthesis of nitrogen deficient g-C₃N₄ by copolymerization of urea and formamide for efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Molecular Catalysis*, Volume 453, 2018, Pages 85-92.
- [47] David Ramírez-Ortega, Angel M. Meléndez, Próspero Acevedo-Peña, Ignacio González, Rubén Arroyo, Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity, *Electrochimica Acta*, Volume 140, 2014, Pages 541-549.
- [48] Ramírez-Ortega, D., Acevedo-Peña, P., Tzompantzi, F., Arroyo, R., González, F., & González, I. (2016). Energetic states in SnO₂-TiO₂ structures and their impact on interfacial charge transfer process. *Journal of Materials Science*, 52(1), 260–275.
- [49] Guerrero-Araque, D., Ramírez-Ortega, D., Acevedo-Peña, P., Tzompantzi, F., Calderón, H. A., & Gómez, R. (2017). Interfacial charge-transfer process across ZrO₂-TiO₂ heterojunction and its impact on photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 335, 276–286.

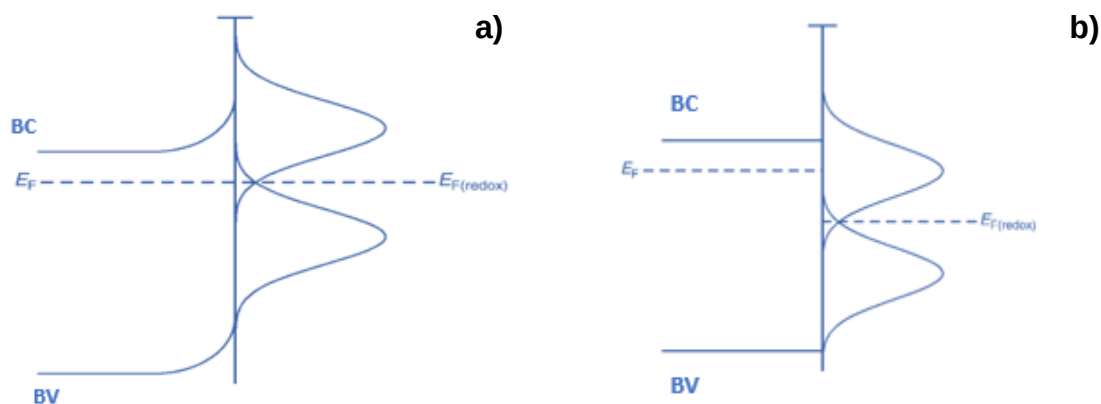
ANEXOS

Anexo A Mediciones mott-schottky.

Cuando un semiconductor de tipo n y un par redox entran en contacto, donde el nivel de Fermi (E_F) es mayor en energía en comparación con el nivel de Fermi de la reacción redox ($E_{F(\text{redox})}$), se puede lograr el equilibrio a través de la transferencia de electrones del semiconductor hacia el HOMO de las especies redox presentes en el electrolito, para que los niveles de Fermi en ambas fases sean iguales, ver figura 15a [44,45].

A un determinado valor de potencial, el nivel de Fermi del semiconductor se encuentra en el mismo nivel de energía que el potencial redox de la disolución. Por lo tanto, no hay transferencia neta de carga y, por consiguiente, no hay desdoblamiento de bandas. Este valor de potencial se le conoce como potencial de banda plana, ver figura 15b [44,45].

Figura 15. Esquema de potencial de banda plana. a) equilibrio electrónico entre el semiconductor y par redox de la solución. b) semiconductor en potencial de banda plana.



Para poder calcular el potencial de banda plana se utiliza la relación de Mott-Schottky. Ecuación 1 [44,45].

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon * \varepsilon_0 * A^2 * e * N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{R_B T}{e} \right) \quad (1)$$

Donde C^2 es la capacidad de carga espacial, N_D el número de densidad de estados donadores, ε es la constante dieléctrica de la muestra, ε_0 constante de permitividad en vacío y A el área de superficie activa. La ecuación 1 se asemeja a la ecuación de una recta, donde Y sería igual a $1/C^2$, E_{fb} como el corte con el eje X de la gráfica y asumiendo la pendiente como la ecuación 2, siendo de esta forma posible calcular el valor del número de densidad de estados donadores [45].

$$m = \frac{2}{\varepsilon * \varepsilon_0 * A^2 * e * N_D} \quad (2)$$

En la figura 16 y 17 se observan las gráficas de Mott-Schottky realizadas para los tipos de materiales sintetizados en este trabajo

Figura 16. Gráfica de Mott-Schottky a una frecuencia de 1000 Hz para cada una de las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas.

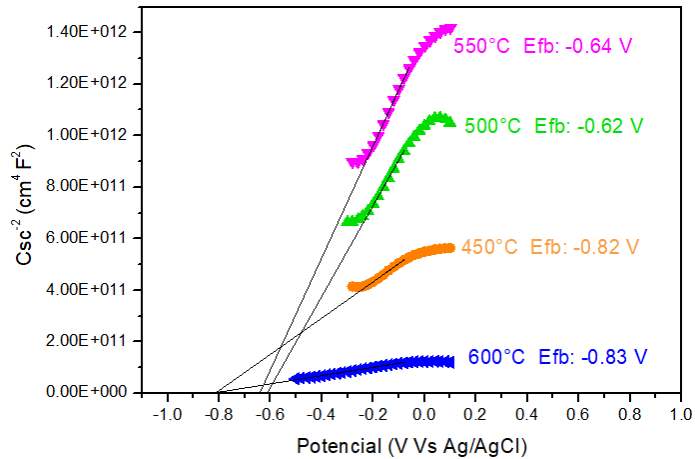
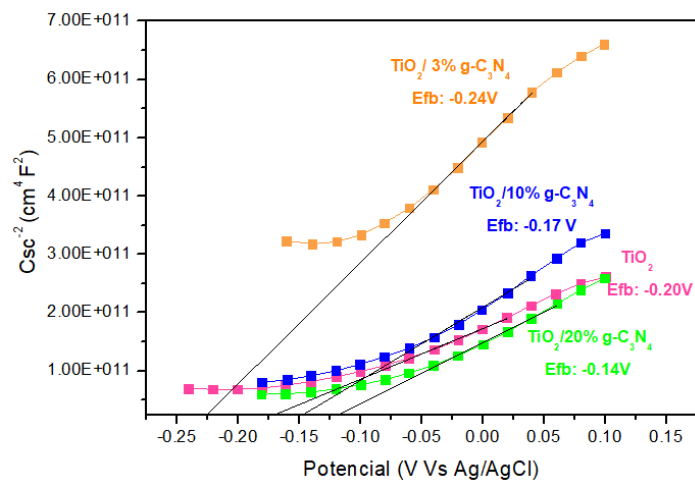


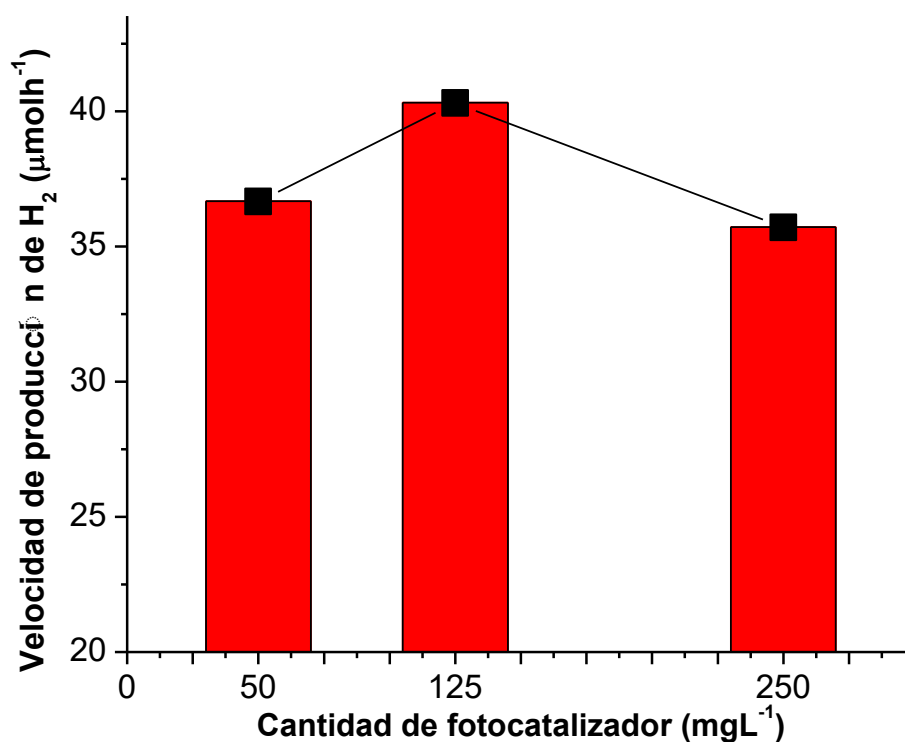
Figura 17. Gráfica de Mott-Schottky a una frecuencia de 1000 Hz para los composites de TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ con diferentes relaciones de masa.



Anexo B : Pruebas preliminares

Para escoger la concentración de material a utilizar en la reacción fotocatalítica se realizaron pruebas preliminares para la producción de hidrógeno con distintas relaciones de masa (250, 125 y 50 mgL^{-1}) con el material sintetizado a 600°C . Como se observa en la figura 18 se obtiene una mayor velocidad de producción de hidrógeno, obtenido de la regresión lineal de los datos, cuando se emplea una concentración de fotocatalizador de 125 mgL^{-1} en el reactor.

Figura 18. Pruebas preliminares.



Anexo C: Pruebas con exfoliación.

Una de las estrategias que ha sido usada para mejorar la actividad fotocatalítica del g-C₃N₄ en la producción de hidrógeno es la exfoliación según la literatura [3,5]. Como se habló anteriormente, el material sintetizado se exfolió en etanol, se recuperó y se evaluó su actividad fotocatalítica. En la figura 19 se observa que al realizar esta modificación el material no aumento la fotogeneración de hidrógeno, si no que tendió a disminuir un poco. A una exfoliación de 5 horas se logró un valor similar al material sintetizado a 600°C de g-C₃N₄ sin ningún tipo de modificación. En la figura 20 se muestra una foto de los materiales exfoliados a diferentes intervalos de tiempo, después de haber permanecido unas horas en reposo. Se pudo evidenciar que las muestras tratadas a 5 y 2.5 horas se mantienen todavía dispersas sin ninguna variación como según la literatura cuando se logra la exfoliación de este material [7,8]

Figura 19. Evaluación fotocatalítica materiales exfoliados.

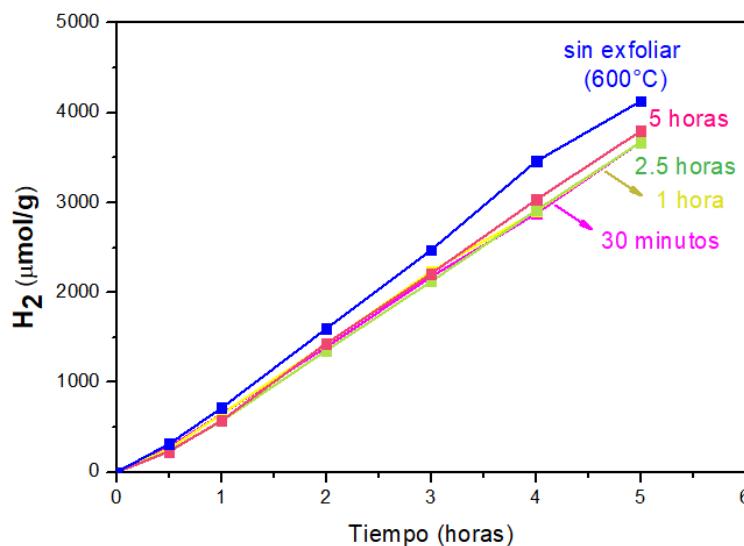


Figura 20. Materiales exfoliados después de unas horas de estar en reposo.

