



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA**

**Síntesis de fotocatalizadores nanoestructurados unidimensionales de fases combinadas de anatasa-brookita-rutilo con depósito de CuO y nanohojas de MoS<sub>2</sub> para aplicaciones fotocatalíticas en vías de aplicación en la fotosíntesis artificial**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**PRESENTA**

M. en C. LUIS ANTONIO GARCÍA CONTRERAS

**TUTOR PRINCIPAL**

DR. JOSÉ OCOTLÁN FLORES FLORES  
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA, ICAT- UNAM

**COMITÉ TUTOR**

DR. JOSÉ ÁLVARO CHÁVEZ CARVAYAR  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, IIM – UNAM  
DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE  
INSTITUTO DE FÍSICA, IF- UNAM

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX., NOVIEMBRE DE 2022.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos**

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología por brindarme la oportunidad y el apoyo para realizar mis estudios de doctorado.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) la beca otorgada (CVU 667265) para mis estudios de doctorado y la realización de este trabajo de investigación.

Agradezco al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP) por los recursos otorgados para la compra de algunos materiales utilizados en mi trabajo experimental.

Al Dr. José Ocotlán Flores Flores, por permitirme realizar mi investigación bajo su tutoría, por todo el apoyo incondicional otorgado, por las asesorías e innumerables consejos personales y profesionales, y sobre todo, por recorrer conmigo todo este camino de formación académica desde la licenciatura hasta el doctorado.

A los miembros de mi comité tutor: al Dr. José A. Chávez Carvayar por su apoyo, consejos y recomendaciones realizadas durante el desarrollo de este proyecto y las publicaciones derivadas de éste. Asimismo, al Dr. Jesús A. Arenas Alatorre por su apoyo en la realización de caracterizaciones necesarias para este trabajo.

Agradezco al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE-ICAT-UNAM, a la Dra. Selene R. Islas Sánchez por su apoyo en las distintas caracterizaciones por Espectroscopia Raman de absorción electrónica UV-Visible-NIR y FT-IR, pero sobre todo por su apoyo que fue más allá de lo profesional.

Agradezco también a la M. en C. Viridiana Maturano Rojas por su apoyo en la caracterización de los materiales por método BET, al Dr. David A. Ramírez Ortega por su apoyo y consejos en las pruebas fotocatalíticas en la producción de hidrógeno, al Dr. Juan C. Durán Álvarez y M. en C. Mario R. Israel Rodríguez Varela por el análisis de carbono orgánico total y cromatográfico de ibuprofeno.

Al Laboratorio Central de Microscopia (LCM) del Instituto de Física (IF-UNAM) y al Dr. Samuel Tehuacanero; el Laboratorio Universitario de Microscopia Electrónica (LUME) del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) y M. en C. Adriana Tejeda, Dr. Omar Novelo y Carlos Flores por asistencia técnica.

Agradezco también a: Isabel Gómez, Luisa Reséndiz, Diana Arias y Esther Carrillo por su apoyo y paciencia en los diferentes trámites académicos y administrativos realizados para la conclusión de mis estudios de posgrado.

## Resumen

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es ampliamente conocido por su gran variedad de aplicaciones, posee diversas propiedades fisicoquímicas diversas que se ven afectadas por las modificaciones en su tamaño (nm), forma y estructura cristalina. En este trabajo, se presenta la evolución morfológica y cambio de fase de nanocinturones de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) hacia diferentes morfologías con combinaciones de fases de anatasa, brookita y rutilo, así como su aplicación en pruebas fotocatalíticas para la degradación de un blanco de prueba, la obtención de hidrógeno y la reducción de  $\text{CO}_2$ .

Para lograr este objetivo, los nanocinturones de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) se sintetizaron a partir de polvos de fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  (anatasa, rutilo, brookita y el material comercial Degussa P25) bajo condiciones hidrotermales alcalinas, utilizando NaOH y con un posterior lavado con HCl. A partir de los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , se realizaron los cambios de fase utilizando un método hidrotermal con diferentes concentraciones de ácido clorhídrico (HCl), donde una combinación de las concentraciones de HCl, del tiempo de síntesis y de la temperatura fija en  $175^\circ\text{C}$ , dio como resultado la obtención de materiales constituidos por distintos porcentajes de fases presente de brookita, anatasa y rutilo, así como morfologías variadas como nanocinturones, nanocubos, aglomerados de nanocinturones y morfologías parecidas a flores.

Cuando se utilizaron estos materiales en pruebas de fotocátalisis heterogénea para degradar ibuprofeno, utilizando como fuente de excitación radiación UV tipo C (también se utilizó una lámpara de luz visible), se observó que aquellos constituidos principalmente por un combinación de fases de anatasa, brookita y rutilo en distintas proporciones mostraron una mejor actividad para degradar ibuprofeno, y aún mejor que otros materiales como nanopartículas con fases de  $\text{TiO}_2$  puros, nanocinturones sintetizados por rampas de calentamiento así como del material de referencia Degussa P25, con los que fueron comparados. También se determinó la eficiencia de cada uno de los materiales al producir hidrógeno por fotocátalisis heterogénea al utilizar una fuente de luz UV-C a partir de la división de la molécula de agua. Al comparar las cantidades producidas en micromoles de hidrógeno por medio de cromatografía de gases se determinó, de igual manera, que los materiales que mostraron una combinación de fases son lo que presentaron mejor actividad en la producción de hidrógeno y superior que la del material de referencia Degussa P25. Como un resultado mejor, se encontró que al depositarle CuO a los materiales que presentaron mejor actividad en la producción de hidrógeno, dio como resultado una eficiencia mucho mayor, de cerca de cinco veces más, en la producción hidrógeno.

De los resultados obtenidos en las pruebas de degradación del ibuprofeno y producción de hidrógeno, se determinó, a que materiales se les depositaria nanohojas de disulfuro de molibdeno (ce-MoS<sub>2</sub>) basándose en la media representativa de la actividad de todos los materiales, posteriormente fueron empleados en pruebas de conversión de CO<sub>2</sub>, utilizando un arreglo experimental in-situ utilizando radiación UV-C, y monitoreando la presencia de CO<sub>2</sub> mediante espectroscopia infrarroja FT-IR, donde se pudo apreciar la presencia de un subproducto de interés de esta reacción como lo es el metanol.

## Abstract

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is widely known for its wide variety of applications, it has diverse physicochemical properties that are affected by changes in its size, shape and crystalline structure. In this work, the morphological evolution and phase change of TiO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) nanobelts towards different morphologies with combinations of anatase, brookite and rutile phases is presented, as well as its application in photocatalytic tests for the degradation of a test target, obtaining hydrogen and reducing CO<sub>2</sub>.

To achieve this goal, TiO<sub>2</sub> nanobelts (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) were synthesized from TiO<sub>2</sub> crystalline phase powders (anatase, rutile, brookite and the Degussa P25 commercial material) under alkaline hydrothermal conditions, using NaOH and subsequent washing with HCl. From the H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanobelts, the phase changes were carried out using a hydrothermal method with different concentrations of hydrochloric acid (HCl), where a combination of the HCl concentrations, the synthesis time and the fixed temperature at 175°C, resulted in obtaining materials consisting of different percentages of brookite, anatase and rutile phases present, as well as varied morphologies such as nanobelts, nanocubes, nanobelt agglomerates and flower-like morphologies.

When these materials were used in heterogeneous photocatalysis tests to degrade ibuprofen, using UV type C radiation as an excitation source (a visible light lamp was also used), it was observed that those constituted mainly by a combination of anatase, brookite and rutile in different proportions showed a better activity to degrade ibuprofen, and even better than other materials such as nanoparticles with pure TiO<sub>2</sub> phases, nanobelts synthesized by heating ramps as well as the Degussa P25 reference material, with which they were compared. The efficiency of each of the materials in producing hydrogen by heterogeneous photocatalysis using a UV-C light source from the splitting of the water molecule was also determined. When comparing the quantities produced in micromoles of hydrogen by means of gas chromatography, it was determined, in the same way, that the materials that showed a combination of phases are the ones that presented the best activity in the production of hydrogen and higher than that of the reference material. Degussa P25. As a better result, it was found that depositing CuO to the materials that presented better activity in hydrogen production, resulted in a much higher efficiency, up to five times more, in hydrogen production.

From the results obtained in the ibuprofen degradation and hydrogen production tests, it was determined which materials would be deposited with molybdenum disulfide nanosheets (ce-MoS<sub>2</sub>) based on the representative average of the activity of all the materials, used in CO<sub>2</sub> conversion tests,

using an in-situ experimental arrangement using UV-C radiation, and monitoring the presence of CO<sub>2</sub> by means of FT-IR infrared spectroscopy, where the presence of a by-product of interest of this reaction could be seen as is methanol.

## ÍNDICE

### CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO

	Pág.
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.El cambio climático, CO<sub>2</sub> y una ruta para su mitigación</b>	<b>4</b>
1.1. Las fuentes de energía y cambio climático	4
1.2. Tecnologías de mitigación y conversión de CO <sub>2</sub>	6
1.3. Uso de CO <sub>2</sub> para obtención de Combustibles solares.	7
<b>2. Fotosíntesis artificial</b>	<b>8</b>
2.1. La fotosíntesis	8
2.2. La fotosíntesis artificial	10
2.3. Principios de la fotocatalisis heterogénea	15
<b>3. Materiales para fotosíntesis artificial</b>	<b>18</b>
3.1. Propiedades del Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> )	19
3.2. Métodos de modificación del TiO <sub>2</sub>	20
3.3. Nanoestructurado y fases presentes del TiO <sub>2</sub>	23
3.4. Nanocinturones de TiO <sub>2</sub>	27
3.5. Dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs)	30
3.5.1. Nanohojas de disulfuro de molibdeno (ce-MoS <sub>2</sub> )	32
<b>Justificación</b>	<b>37</b>
<b>Hipótesis</b>	<b>38</b>
<b>Objetivos</b>	<b>38</b>

### CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

<b>2.1. Métodos de síntesis</b>	<b>39</b>
2.1.1. Reactivos	39
2.1.2. Síntesis de polvos amorfos y fases cristalinas de TiO <sub>2</sub> : anatasa, rutilo y brookita	40
2.1.3. Síntesis de nanocinturones de H <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	42
2.1.4. Síntesis de nanocinturones con fases de TiO <sub>2</sub> (anatasa, brookita y rutilo)	43
2.1.4.1. Cambio de fase por tratamiento hidrotermal	
2.1.4.2. Cambio de fase por rampas de calentamiento controladas	
2.1.5. Síntesis de nanocinturones de TiO <sub>2</sub> con fases cristalinas de anatasa, rutilo y brookita en heterouniones con nanohojas de disulfuro de molibdeno (ce-MoS <sub>2</sub> ).	44

2.1.5.1. Síntesis de nanohojas de ce- MoS <sub>2</sub> por exfoliación química.	44
2.1.5.2. Depósito de ce-MoS <sub>2</sub> en nanocintas de TiO <sub>2</sub> por método de impregnación	45
2.1.6. Síntesis de nanocinturones TiO <sub>2</sub> /CuO	46
<b>2.2. Caracterización estructural, morfológica y óptica de los materiales</b>	<b>46</b>
2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	
2.2.2. Espectroscopia Raman	
2.2.3. Espectroscopia Infrarroja FT-IR	
2.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	
2.2.5. Determinación del área superficial por el método BET (Brunauer, Emmett, Teller)	
2.2.6. Espectroscopia UV-Vis.	
<b>2.3. Ensayos de actividad fotocatalítica</b>	<b>48</b>
2.3.1. Degradación fotocatalítica de ibuprofeno	48
2.3.1.1. Determinación de la cinética de degradación	
2.3.1.2. Determinación de la mineralización	
2.3.2. División fotocatalítica de la molécula de agua para la producción de H <sub>2</sub>	50
2.3.3. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub>	51

### CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

<b>3.1. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatasa, brookita y rutilo</b>	<b>54</b>
<b>3.2. Cambio de fase en nanocinturones de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> a fases cristalinas de anatasa, rutilo utilizando rampas de calentamiento controladas</b>	<b>59</b>
<b>3.3. Cambio de fase de nanocinturones de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> a fases de anatasa, rutilo y brookita por síntesis hidrotermal.</b>	<b>64</b>
<b>3.4. Determinación de área superficial de los materiales por método BET</b>	<b>81</b>
<b>3.5. Valor de brecha de energía (<i>Band-Gap</i>) por Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa.</b>	<b>90</b>
<b>3.6. Ensayos de fotocatálisis heterogénea. Porcentaje de degradación de Ibuprofeno sódico</b>	<b>95</b>
3.6.1. Actividad fotocatalítica con luz UV-C	95
3.6.2. Carbono orgánico total (TOC)	104
3.6.3. Actividad Fotocatalítica con luz Visible	106
<b>3.7. Ensayos de fotocatálisis-Producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) por descomposición fotocatalítica de H<sub>2</sub>O.</b>	<b>111</b>
3.7.1. Cuantificación por cromatografía de gases.	111
3.7.2. Mejora de la actividad de la producción de H <sub>2</sub> - deposito CuO.	115

<b>3.8. Materiales de TiO<sub>2</sub> con fases cristalinas de anatasa, rutilo y brookita con deposito nanohojas de MoS<sub>2</sub> (ce- MoS<sub>2</sub>).</b>	<b>120</b>
3.8.1. Caracterización de los materiales.	
<b>3.9. Ensayos fotocatalíticos.</b>	<b>135</b>
3.9.1. Degradación fotocatalítica de ibuprofeno	<b>135</b>
3.9.2. Producción de hidrógeno (H <sub>2</sub> )	<b>137</b>
3.9.3. Reducción de CO <sub>2</sub>	<b>139</b>
<b>CONCLUSIONES.</b>	<b>145</b>
<b>PUBLICACIÓN.</b>	<b>149</b>
<b>ANEXOS A-F.</b>	<b>150</b>
<b>REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA.</b>	<b>193</b>

## CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.

### Introducción

Actualmente, algunos de los temas de elevado interés, tanto para la sociedad como en la comunidad científica, son los relacionados con las medidas y desarrollo de tecnologías para contrarrestar la contaminación ambiental, el cambio climático y el desarrollo de energías renovables. En el que ponen como prioridad un problema en común el uso de combustibles fósiles, y los problemas consecuentes derivados de su uso, como lo son los gases de efecto invernadero.

La dependencia del uso de energía a partir de los combustibles fósiles, junto con el aumento de la demanda de energía y el uso de tecnologías energéticas ineficientes, ha conducido a un incremento desmedido de las emisiones de contaminantes de gases de efecto invernadero como el CO<sub>2</sub>, lo que ha dado lugar a problemas medioambientales graves, como el calentamiento global. Actualmente, se realizan esfuerzos con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO<sub>2</sub>, por medio del desarrollo de tecnologías energéticas más eficientes, el uso de energías renovables y la utilización de procesos de captura, almacenamiento y reúso de CO<sub>2</sub>[1,2]. Entre estas propuestas es el uso de las energías renovables la que ha sobresalido, ya que teóricamente, son inagotables y muchas de ellas, no emiten gases de efecto invernadero. Sin embargo, el costo de la energía obtenida a partir de estas tecnologías, es todavía muy superior, respecto al costo asociado al uso de combustibles fósiles, lo que dificulta su uso generalizado.

Una solución alternativa muy atractiva y que ha tomado un elevado interés, se basa en imitar el proceso natural que las plantas realizan desde hace millones de años, la **fotosíntesis** [3]. Este campo de investigación, conocido como **fotosíntesis artificial**, tiene como objetivo, desarrollar dispositivos que no solo se limiten a captar energía solar y convertirla en electricidad, sino que se pretende usar esta energía para producir combustibles conocidos como combustibles solares (*solar fuels*, por sus siglas en inglés) a partir del uso del H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> [4]. La capacidad de producir combustibles limpios sin generar subproductos nocivos, hace de la fotosíntesis artificial, sea una fuente de energía ideal para el medio ambiente. Además, al utilizar CO<sub>2</sub>, podría contribuir en la disminución de la cantidad de este gas de efecto invernadero que se encuentra en el aire (cerca de 416 partes por millón)[5]; además de que también se puede producir H<sub>2</sub> del proceso fotocatalítico al reducir el H<sub>2</sub>O; o partir de la reducción del CO<sub>2</sub>, obtener hidrocarburos ligeros, y/o alcoholes, utilizando materiales como los semiconductores (TiO<sub>2</sub>) y la luz solar.

Esta tecnología, todavía tiene un camino muy largo por recorrer en investigación y desarrollo, sobre todo en relación, de encontrar los materiales y tecnologías adecuadas, para que

se den las reacciones fotoquímicas de forma más eficiente. En este sentido, la nanotecnología, se presenta como una de las vías para obtener materiales constituidos por nanoestructuras, con las que se pueden fabricar dispositivos y sistemas que tienen propiedades y funciones nuevas como consecuencia de su tamaño y forma, lo que abre nuevas posibilidades para aplicarlos en el campo de la fotosíntesis artificial; entre los que destacan los semiconductores. Uno de los semiconductores de mayor uso por sus propiedades en la aplicación en fotosíntesis artificial es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) nanoestructurado [6], entre las que destacan la conformación de sus fases cristalinas, su tamaño, morfología y la modificación de su banda de energía prohibida (band gap)[7], con las que se modifican sus propiedades fisicoquímicas y la absorción óptica de energía de trabajo con longitudes de onda muy específicas, que va desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, intervalo de energía necesario para su uso en procesos fotocatalíticos implicados en la fotosíntesis artificial.

El proceso de la absorción de energía a través de una longitud de onda, conocido como proceso fotocatalítico para generar pares electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) en los materiales semiconductores, provoca la migración de cargas a la superficie del material, las cuales, reaccionan con las especies adsorbidas o próximas a la superficie; estos procesos, también pueden presentar el fenómeno llamado recombinación, el cual, disminuye la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas. Estos fenómenos de recombinación también pueden presentarse o disminuir en los materiales nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  [8–10], en proporción de defectos que existan en su arreglo cristalino o morfología del material derivado generalmente del método de síntesis del material. Se puede realizar una síntesis y modificación de materiales nanoestructurados por métodos como el sol-gel, método hidrotermal o combinación de ambos, como los que presentamos en este trabajo.

Entre las muchas y variadas morfologías nanoestructuradas existentes de materiales de  $\text{TiO}_2$ , los nanocinturones de  $\text{TiO}_2$  se presentan como buenos prospectos susceptibles a mejoras debido a la morfología peculiar que presentan, existen diferentes métodos que se han desarrollado para obtener este tipo de nanoestructuras, de los cuales el tratamiento hidrotermal de polvos de  $\text{TiO}_2$  en soluciones alcalinas concentradas, suele ser las más usadas, obteniendo nanocinturones de titanatos alcalinos, que con un posterior lavado con soluciones de HCl, se obtienen nanocinturones de titanato de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). Estos nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , al ser calcinados a temperaturas adecuadas de transformación cristalina a fases como anatasa han sido probados en proceso fotocatalíticos en la reducción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , siendo posteriormente susceptibles a mejoras con dopajes, depósitos o sensibilizados con otros materiales, lo que ha aumentado su versatilidad como buenas morfologías para realizar este tipo de mejoras. La transformación o retención de fase, así

como de su morfología en los materiales de  $\text{TiO}_2$  dependen de otros factores además de las condiciones de síntesis, como son: la presencia de vacantes de oxígeno, sitios intersticiales de titanio, introducción de dopantes, área superficial, atmósfera y condiciones de crecimiento o la nucleación del material. Mas sin embargo el uso de temperaturas elevadas de transformación de fase a anatasa y rutilo, suele comprometer características cruciales como el área superficial, facetas y así como la formación de aglomerados superficiales, además de la nula pretendencia de otras fases como la brookita. Por lo que, es de interés la transformación de fase y conservar en lo posible la morfología de nanocinturones a partir de titanato de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) a fases cristalinas ya sea puras o combinadas como lo presentamos a lo largo de este trabajo doctoral, al sintetizar materiales con combinaciones de fase de anatasa, rutilo y brookita, donde mostramos las condiciones de síntesis para la retención de la morfología, cambio o transformación que sucede en ella.

Estos materiales junto con las nanopartículas, nanocinturones de anatasa y rutilo sintetizados por calcinación fueron usados en ensayos fotocatalíticos en la degradación de una muestra blanco de prueba como el ibuprofeno sódico, mediante los valores de cinética de degradación calculados en cada ensayo fotocatalítico, se determinó su actividad fotocatalítica al degradar ibuprofeno, siendo los materiales con mayores porcentajes de fase de anatasa y rutilo y en menor proporción de brookita los que presentaron una mejor actividad.

También, estos materiales fueron utilizados en la producción fotocatalítica de hidrógeno, donde los materiales que constan de una combinación de fases anatasa/rutilo/brookita presentaron una actividad mejor que la de su contraparte Degussa P25, material utilizado como referencia. Un posterior depósito con 1% de peso de  $\text{CuO}$  en los materiales que presentaron mejor actividad, mediante método de impregnación húmeda mostraron un rendimiento mejorado, en la tasa de producción de  $\text{H}_2$ , de hasta  $21613 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  en el mejor de los casos, que es aproximadamente 18 veces más que lo obtenido del material base con  $1195.65 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  al que se le deposita  $\text{CuO}$ .

Además, los nanocinturones y morfologías con distintas mezclas de fases de  $\text{TiO}_2$ , obtenidas de la síntesis hidrotermal ácida con  $\text{HCl}$  utilizando los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , se les deposita  $\text{Ce-MoS}_2$  (nanohojas de disulfuro de molibdeno) obteniendo una mejor actividad en la degradación de ibuprofeno, pero reduciendo la producción de hidrógeno. Posteriormente estos materiales fueron utilizados en la conversión de  $\text{CO}_2$  utilizando fotocatalisis mediante la producción in situ de  $\text{CO}_2$  en un reactor cerrado adaptado a la toma de muestras para la identificación de subproductos volatilizados por medio de espectroscopia FT-IR, identificándose un subproducto de interés como el metanol.

## **1.El cambio climático, CO<sub>2</sub> y una ruta para su mitigación**

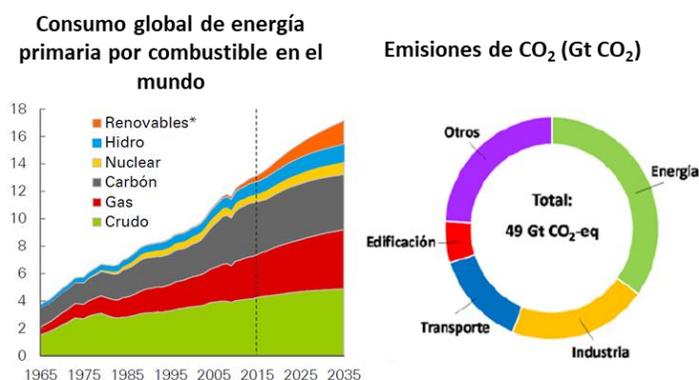
### **1.1 Las fuentes de energía y cambio climático**

A partir de la Revolución Industrial, y la suma del incremento de la población mundial ha dado como resultado una alta demanda de energía por habitante (un consumo anual de 3,329 KWh por habitante, promedio mundial) [11–13], energía proveniente en su mayoría de la combustión de combustibles fósiles, madera, carbón, petróleo o gas natural, ya sea de forma directa o indirecta. La combustión de estos materiales, no sólo introduce una variedad de contaminantes a la atmósfera, sino también grandes cantidades de gases de efecto invernadero. Y de acuerdo a las proyecciones del incremento de la economía global con una tasa media de 3,4% desde el año 2000 hasta el 2050, la tasa de transferencia y demanda de energía aumentará de 900 a 2000 GW [gigavatios] para el 2040, donde puntualmente la demanda de energía primaria a nivel mundial aumentó un 5,8% en 2021[14] . De esos 900 GW, el 86% se obtiene a partir de petróleo, carbón y gas natural, el 6% en centrales nucleares y el 8% de fuentes renovables [15]. De manera paralela, las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO<sub>2</sub> , con un aumento estimado de 7.6% anualmente con respecto al 2020, mientras que la población mundial crece a un ritmo de 0,9% anual, y la tasa de transferencia y demanda energética es alrededor de 1.8% anual en promedio, y se prevé sea agravada a los problemas socioeconómicos y la incertidumbre de la poca eficacia en la gestión del uso de estas fuentes energéticas y proyectos efectivos en la transición de estos hacia otros medios de obtención de energía renovables[13,16,17].

Según el último informe del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC*), las emisiones de gases de efecto invernadero globales en el periodo 2000 – 2017 crecieron de media 1.6 GtCO<sub>2</sub>-eq/año [gigatoneladas de CO<sub>2</sub> al año], en comparación a las 0.5 GtCO<sub>2</sub>-eq anuales producidas durante el periodo 1970 – 2000. Este aumento de las emisiones se estima que proviene de los sectores energético (40%), industrial (20%), agricultura y otros usos del suelo (24%), transporte y edificación (16%) (Figura 1.1) [17,18]. En los últimos años, estas emisiones crecieron en promedio un 2.5-3.5 % con respecto a los años anteriores, dando lugar a un valor de concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> (416 ppm) un 45% superior al estimado a mediados de los años 90's [5,19,20].

Esto conlleva un problema, enfrentarnos al hecho de que si continuamos con este ritmo de vida consumiremos o agotaremos las fuentes de energía no renovables con lamentables consecuencias, y con un daño ambiental abismal. Es necesario, entonces, redireccionar la generación de energía hacia las fuentes renovables en el marco del desarrollo sustentable. Sin

embargo, hay que destacar que, el incremento de la demanda de energía y los problemas asociados a la contaminación ambiental, han contribuido a la inversión en desarrollo de nuevas tecnologías tanto para resarcir gases de efecto invernadero por tecnologías de mitigación, almacenamiento o reusó del mismo, así mismo buscar alternativas para generar y almacenar la energía renovable como la biomasa, hidroeléctrica, fotovoltaica, eólica, geotérmica, marea-mecánica y otras más, que emergen como fuentes sustentables para crear tecnologías limpias y amigables con el medio ambiente [21]. No obstante, uno de los principales desafíos para el uso extensivo de las energías renovables, es la variabilidad de las condiciones de su aprovechamiento por ser intermitentes y regionales, sujetos a cambios atmosféricos y a las estaciones del año, así como en las tecnologías en las que se basan.



**Figura 1.1. Consumo de energía primaria en el mundo y emisiones totales de CO<sub>2</sub> estimadas en el año 2020 en los distintos sectores económicos [22,23].**

El CO<sub>2</sub> también es un compuesto utilizado en la industria como materia prima para la síntesis de productos químicos (polímeros, fertilizantes, etc.), como disolvente en procesos de purificación y conservación (industria alimentaria) y como aditivo para la producción de combustibles (hidrocarburos, metanol, gas de síntesis) [24,25]. Sin embargo, estos usos tan sólo representan un 1% del total del CO<sub>2</sub> generado de origen antropogénico, mientras que el resto, es emitido a la atmósfera, debido a la falta de tecnologías económicamente viables para su conversión o reutilización [26]. Por esta razón, resulta necesario el planteamiento de nuevas estrategias de I+D+I (Investigación, Desarrollo e Innovación) respecto de la valorización de CO<sub>2</sub>, que puedan ampliar el horizonte de alternativas tecnológicas, mejorando los aspectos económicos, energéticos y medioambientales [1]. En este sentido, los procesos de reciclado químico de CO<sub>2</sub> para la obtención de combustibles se plantean como una alternativa especialmente interesante, debido a que el consumo del sector energético es un orden de magnitud superior al del consumo de productos químicos [27].

## 1.2. Tecnologías de mitigación y conversión de CO<sub>2</sub>.

Dentro de las medidas para la mitigación de CO<sub>2</sub>, una de las más importantes es la sustitución paulatina de los combustibles fósiles, al disminuir principalmente la utilización de ellos y sustituirlos por fuentes de energía renovables, así como una combinación de tecnologías de captura, transporte y almacenamiento. Lo que requiere de una reducción relevante de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y la eliminación de varias Gigatoneladas (Gt) por año, lo que lleva mucho tiempo a pesar de las medidas tomadas respecto a este problema por parte de programas gubernamentales [1]. Por esta razón, los métodos más efectivos son los de captura (absorción, adsorción y procesos de membrana) combinados con el almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> y/o procesos químicos[28]. Sin embargo, a pesar del desarrollo que han experimentado estas tecnologías, se encuentran todavía en fase de mejora y de programas piloto de aplicación a gran escala, pero sin duda, representan una gran alternativa a la disminución de CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, las tecnologías de captura, transporte y almacenamiento (CAC) para la mitigación de CO<sub>2</sub>, se han propuesto como una alternativa para abordar la mitigación de emisiones de volúmenes grandes de CO<sub>2</sub>. Esta tecnología se basa en la captura de una corriente purificada y concentrada de CO<sub>2</sub> en el punto de emisión, seguida de una compresión del gas para su posterior transporte hasta un lugar de almacenamiento permanente y seguro[29,30]. El IPCC ha estimado que es posible lograr la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera mediante estas técnicas, pero su éxito depende de diversos factores, como: la fracción de CO<sub>2</sub> captado, energía adicional requerida para la captación, métodos para el transporte y el almacenamiento, posibles fugas durante el transporte y en el lugar de almacenamiento a largo plazo. Los estudios hasta ahora sugieren que el potencial de calentamiento global (*GWP*, acrónimo del inglés *Global-warming potential*) en las plantas de energía se puede reducir entre el 63 y el 82% [9]. Sin embargo, es importante resaltar que se afrontan otros impactos ambientales derivados del almacenamiento, como la acidificación si el almacenamiento se realiza en el océano y las posibles fugas en formaciones geológicas sin un monitoreo adecuado. Además, del lugar posible en realizar en condiciones adecuadas este proceso.

Sumado a esto estas tecnologías, presentan un proceso energéticamente intensivo, ya que las plantas de captura requieren de un 25 – 80 % de suministro de un combustible adicional que incrementa el costo energético del proceso, más la etapa de transporte a largas distancias a los lugares de almacenamiento de CO<sub>2</sub> por el desplazamiento de los puntos de captura, por lo que incrementa el costo económico y energético total del proceso. En este punto, cobran relevancia las

tecnologías de conversión de CO<sub>2</sub>, ya que la etapa de captura de la tecnología CAC se podría acoplar a estos procesos para proporcionar corrientes purificadas de CO<sub>2</sub>, y se evitarían las etapas de transporte y almacenamiento[31].

En este punto para la conversión, toma importancia saber que el CO<sub>2</sub> es una molécula de geometría lineal (O=C=O) , encontrándose principalmente en fase gaseosa a 1 atm y 25 °C con alta estabilidad termodinámica casi tanto como la del agua, la reducción del dióxido de carbono a monóxido y la descomposición térmica del agua para producir hidrógeno necesitan un aporte de energía y temperaturas elevadas así para el CO<sub>2</sub> una temperatura de 3000°C y  $\Delta H = 282.5$  kJ/mol y mientras que para el H<sub>2</sub>O se necesita una temperatura de 3500°C y  $\Delta H = 285.2$  kJ/mol [32] , lo que complica transformarse en condiciones suaves de temperatura y presión. Desde un punto de vista sustentable, estas reacciones sólo tienen sentido, si la energía suministrada para la conversión procede de fuentes renovables como la energía solar, eólica o hidroeléctrica, obteniendo subproductos obtenidos directamente de la utilización del CO<sub>2</sub>, que le proporcionarían un valor añadido, al ser utilizados como materia prima en la industria química, farmacéutica y de polímeros, utilizando un promedio de 110 Mt-eq (toneladas equivalentes) [29,31]. Esta conversión del CO<sub>2</sub> en compuestos químicos obtiene una amplia variedad de productos químicos como la urea (para la producción de fertilizantes nitrogenados y plásticos), pigmentos, ácido salicílico para la industria farmacéutica, polímeros (policarbonatos, poliuretanos, productos intermedios de lactonas, etc.), así como carbonatos lineales o cíclicos que son la base de disolventes y aditivos para gasolinas [27], en general, estos productos son obtenidos mediante reacciones químicas de reducción, adición o acoplamiento y reacciones ácido – base [25]. Por último y como más novedoso, se presenta la opción mediante procesos fotoquímicos, en los cuales se obtienen los denominados combustibles solares, que se describen a continuación.

### **1.3. Uso de CO<sub>2</sub> para obtención de Combustibles solares.**

Los combustibles solares, son compuestos obtenidos mediante los procesos de descomposición de agua y/o conversión de CO<sub>2</sub>, empleando la radiación solar como fuente de energía, mediante reacciones fotoquímicas, fotobiológicas, termoquímicas y electroquímicas. Dentro de estos combustibles se incluye el hidrógeno (H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH), así como otros hidrocarburos de cadena corta [33,33,34]

La importancia de los combustibles solares, reside en el uso del CO<sub>2</sub> y su conversión a subproductos de valor añadido a partir de la energía suministrada por la radiación solar, ya que es

la fuente de energía renovable más abundante sobre la Tierra. La Tierra recibe unos 174 petavatios ( $1.74 \times 10^{17}$  vatios). El 70% de la radiación, es absorbida y utilizada en los distintos procesos que se dan en la Tierra como: a) mantener la temperatura ambiente, b) evaporar el agua, c) la fotosíntesis de las plantas y otros organismos (que solo representa el 0.08 % aproximadamente de la energía recibida) y d) generar vientos o disiparse en los océanos. La radiación solar, se divide básicamente en tres zonas de acuerdo a las energías y longitudes de onda: a) región del ultravioleta (UV), b) región del visible y c) región del infrarrojo (IR), a este conjunto se le denomina, espectro de la radiación solar [21]. Esta radiación solar o energía solar que llega a la Tierra, motiva a desarrollar las tecnologías que aprovechen directamente esta parte de la energía, sin alterar el medio ambiente lo que ofrece tecnologías alternativas en la búsqueda de un sistema energético sostenible.

La radiación solar, puede ser capturada mediante la excitación de pares electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) en un material semiconductor, en un cromóforo, o bien, mediante la concentración de calor en un sistema de almacenamiento térmico [4,33,35]. En el caso de los semiconductores que son los materiales que se presentan en este trabajo como propuesta, los pares  $e^-/h^+$  pueden convertirse directamente a energía eléctrica o bien pueden ser transferidos a moléculas orgánicas o inorgánicas para producir un combustible, en procesos conocidos como procesos fotocatalíticos. Una tecnología usa estos procesos, y actualmente está suscitando elevado interés, y es la **Fotosíntesis Artificial**, que consiste en imitar el comportamiento de las plantas para la producción de combustibles y productos de interés energético, mediante la valorización fotocatalítica del  $H_2O$  y  $CO_2$ , donde este proceso, se realiza en condiciones suaves, empleando algún intervalo del espectro de la luz solar como fuente de energía.

## 2. La Fotosíntesis artificial

### 2.1 La fotosíntesis

Si bien en este trabajo no tratamos de imitar los procesos biológicos de las plantas, que son realmente complicados, a continuación, se describe brevemente estos procesos, los cuales, imitan la fotosíntesis artificial. Las plantas verdes pueden capturar la energía solar, transformarla en energía química en forma de azúcares a partir de agua y dióxido de carbono, mientras que se libera oxígeno como subproducto [36].

La fotosíntesis natural, es un proceso biológico muy completo en el cual, intervienen docenas de enzimas que catalizan varias reacciones individuales, estos a su vez, pueden dividirse básicamente en dos fases principales que interactúan mediante moléculas transportadoras de

energía: las reacciones luminosas, que dependen de la luz del Sol, y las reacciones oscuras que ocurren en ausencia de luz (ciclo de Calvin).

En la fase luminosa, las plantas verdes a partir del uso de clorofila (presente en los cloroplastos), como una especie de antena que captura la radiación luminosa provista por los rayos del sol, para propiciar la ruptura de la molécula del agua de forma que liberan oxígeno (O<sub>2</sub>) a la atmósfera y aprovechan los protones de hidrógeno (4H<sup>+</sup>) generados que serán los que dentro de la maquinaria celular acaben dando lugar a sustancias orgánicas ricas en energía: NADPH (Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) funcionando como moléculas de almacenamiento de energía y ATP (Adenosin trifosfato,) como un portador [37–41].

En los procesos llamados de fase oscura, denominada así ya que no requiere de energía solar para realizarse. Aquí, la planta recurre a la energía acumulada en forma de NADPH y ATP para formar moléculas orgánicas a través de un mecanismo conocido como Ciclo de Calvin (fijación de carbono, reducción y regeneración de la molécula de partida). [42]. En la primera etapa la molécula de CO<sub>2</sub> de combina con otras moléculasceptoras (ribulosa-1,5-bifosfato, RuBP) para dar paso a la formación de ácido 3-fosfoglicérico (3-PGA), para posteriormente con los productos de la fase luminosa (NADPH y ATP) dan lugar a la reducción G3P, formando carbohidratos y azúcares como la sacarosa o el almidón; así como utilizar sales minerales como el nitrato para sintetizar aminoácidos, que son los elementos básicos de las proteínas, utilizadas en las funciones vitales de la planta. Para después llevarse a cabo la etapa de regeneración donde una cantidad de G3P, se van para formar glucosa, mientras que otras deben reciclarse para regenerar RuBP. La regeneración necesita ATP e implica una compleja serie de reacciones. Todo este sistema complejo y que llevan a cabo las plantas de forma tan eficiente, se puede resumir en la fotosíntesis oxigénica a manera de (balance de reacción en proceso de fotosíntesis. Ecuacion.1.1) [26A,27A]:



Es decir, seis moléculas de dióxido de carbono reaccionan con seis moléculas de agua para dar una molécula de azúcar y seis moléculas de oxígeno. Se puede decir a modo de resumen del proceso fotosintético, que hay un espacio en las células vegetales donde se produce la conversión del CO<sub>2</sub>, tomando electrones y protones para dar lugar a una molécula de azúcar. Y hay un espacio donde el agua se oxida liberando oxígeno y cediendo protones y electrones. Ambos procesos están interconectados.

Aunque, la fotosíntesis natural se puede utilizar tal cual, sigue siendo un método no rentable a gran escala y llevaría mucho más tiempo alcanzar los objetivos de mitigación de CO<sub>2</sub>[1]. En un estricto equilibrio de los procesos biológicos de las plantas, tanto absorben CO<sub>2</sub> ambiental como también en sus subprocesos secundarios, vierten al ambiente también CO<sub>2</sub> y en un balance de equilibrio, esta diferencia es de aproximadamente un 2% (rendimiento) que es el CO<sub>2</sub> que se logra retirar del medio ambiente, que si bien a largo plazo, para el tiempo de nuestro planeta ha sido y es favorable, no así por el constante aumento en las cantidades de CO<sub>2</sub> que año con año aumenta sin medida de una forma alarmante.

## **2.2. Fotosíntesis artificial**

La fotosíntesis artificial, tiene por objeto, imitar a la naturaleza en lo referente a lograr una conversión directa de la radiación solar en energía química [43]. Esto no significa que pretenda reproducir los procesos biológicos de la fotosíntesis natural, sino obtener los productos finales de los procesos biológicos de una manera distinta, utilizando la tecnología de materiales [44]. Es un área en fase de investigación y desarrollo; a partir de la cual, el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y agua (H<sub>2</sub>O), se usan para obtener productos para su uso como combustibles (por ejemplo, hidrógeno, metano, metanol, ácido fórmico etc.). A los combustibles generados de esta forma se les denomina Combustibles Solares [4,33,45,46].

A finales de los años 80, las investigaciones en fotosíntesis artificial, experimentaron un gran interés, coincidiendo con la premiación del Nobel de Química en 1988 a los científicos Johann Deisenhofer, Robert Hubert y Harmut Michel por la resolución de la estructura tridimensional del centro de reacción fotosintético de bacterias púrpuras anaeróbicas, donde tiene lugar el proceso primario de separación de cargas. Lo que derivó en la existencia de diferentes procesos de comprensión para imitar el sistema biológico con sistemas que utilizan materiales (sistemas artificiales), diseñados e inspirados en la transferencia de cargas, necesarios para los procesos físico-químicos, al igual que en la fotosíntesis natural, utilizando materiales inorgánicos-inorgánicos o híbridos inorgánicos-orgánicos [43,46,47].

Las investigaciones de la fotosíntesis artificial, se pueden dividir de acuerdo a los productos finales que buscan imitar de la fotosíntesis natural y que consisten básicamente en: a) la fase luminosa para obtener hidrógeno y oxígeno, y b) la fase oscura la cual busca la conversión del CO<sub>2</sub> en algún combustible [31]. La parte con más trabajos publicados es la producción de hidrógeno (Hidrógeno verde) a partir de la rotura de agua (H<sub>2</sub>O). Que posteriormente puede ser utilizado como materia prima para la producción de amoníaco, metanol, peróxido de hidrógeno, polímeros y

disolventes. Se utiliza para hidrogenar grasas y aceites, en la producción de vitaminas, procesos químicos y otros productos farmacéuticos [48,49].

La resolución de la estructura del centro de reacción en la fotosíntesis y la determinación a nivel atómico de los componentes implicados en el transporte electrónico que se consigue a partir de la luz solar y el agua en este proceso, desprendiendo oxígeno y protones (cationes de hidrógeno) (ecuación 1.2) [42,50], permite la comprensión y la necesidad primaria del diseño y desarrollo de un sistema artificial para llevar a cabo el siguiente proceso.



Donde el sistema, debe contener los componentes estructurales y funcionales, al igual que integran el sistema natural, es decir, debe contener [31]:

- (a) Una unidad de antena capaz de absorber la energía lumínica de una forma eficiente.
- (b) Un centro de reacción, donde se produce la separación de cargas y su transporte eficiente al proceso de superficie de contacto.
- (c) Una superficie catalítica, donde se producen los procesos fisicoquímicos en la obtención de productos.

a) **Los sistemas de antena**, que son capaces de absorber la luz y transferir la energía eficientemente en una dirección determinada al centro de reacción, están basados en matrices de multiporfirinas, dendrímeros basados en compuestos metálicos que contienen centros metálicos, o basados en moléculas orgánicas. Todos ellos inspirados en las moléculas de clorofila que funcionan en el sistema natural, de igual manera, se pueden usar semiconductores, los cuales, presentan como propiedad, el uso en las regiones del espectro visible.

b) **El centro de reacción**, donde realiza la separación de cargas, donador-aceptor, fotoinducida por la energía que le transfiere del sistema de antena, puede darse en materiales conductores o semiconductores que involucren de manera simultánea, una buena separación de cargas en el seno del material.

c) **El catalizador o fotocatalizador**, Un catalizador redox multielectrónico, que es capaz de ceder electrones o huecos gradualmente con un potencial constante, para reducir y oxidar moléculas de agua o CO<sub>2</sub>. Los complejos de semiconductores con metales son capaces de almacenar múltiples equivalentes redox de transferencia electrónica en la interfase sólido-líquido o gaseoso[43,51].

No ha de olvidarse un aspecto muy importante: que todos los componentes, deben estar acoplados y organizados adecuadamente en base a criterios de energía, tiempo y espacio en un

sistema que además de estar perfectamente acoplados para que se den el transporte de electrones y las reacciones de óxido – reducción [39,52,53].

La producción de combustibles y productos químicos por vía fotocatalítica a partir de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), mediante fotosíntesis artificial, implica además de tomar en cuenta en el diseño el sistema de antena, centro de reacción y fotocatalizador, también involucra acoplamiento de dos procesos:

- (a) Por un lado, un proceso multielectrónico para la conversión del CO<sub>2</sub>, que sucede de forma muy rápida, etapa que es muy difícil de controlar, donde la energía necesaria para producir los electrones necesarios, es aportada por la luz solar o una fuente que simule esta al interactuar con un semiconductor.
- (b) En el proceso global, el balance de cargas eléctricas positivas y negativas, debe ser neutro, por lo que otros compuestos deben ser oxidados (donadores de electrones). Estos donadores tienen que ser compuestos abundantes y económicos para dar lugar a una alta producción de combustibles, sin un elevado costo, dado que terminan siendo consumidos, también esto se toma en cuenta en el proceso de obtención de hidrógeno empleado método de fotocátalisis. El donador de electrones más adecuado es el agua, al igual que ocurre durante la fotosíntesis natural.

Para imitar este efecto fotosintético con un buen rendimiento, se busca una antena (material), que capte de manera efectiva los fotones de luz, luego viene el transporte de esa energía y su conversión en energía química [54]. Se pueden englobar entonces dos tendencias actuales en lo referente a desarrollar procesos de fotosíntesis artificial [39,55]:

- a) Quienes consideran que la etapa decisiva y que almacena el mayor contenido de energía, es la ruptura de la molécula de agua para producir H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, y prestan atención a desarrollar fotocatalizadores apropiados para facilitar la ruptura del agua usando radiación solar, lo cual sugiere encontrar también una forma tecnológica y económicamente viable para almacenar o utilizar el H<sub>2</sub> de manera *in-situ*.
- b) Y aquellos que trabajan en la búsqueda de un proceso más cercano a la fotosíntesis natural, en particular, obtener hidrocarburos y alcoholes ligeros a partir de agua y CO<sub>2</sub> usando radiación solar como fuente de energía.

La posibilidad de producir hidrógeno y emplearlo como vector energético tiene el atractivo de que es un combustible libre de carbono, cuyo subproducto de oxidación, combustión, es agua

pura. Además, la oxidación del hidrógeno libera 142 KJ/g de energía, tres veces el valor que se obtiene de la gasolina (47.5 KJ/g).

Respecto al segundo proceso, producción de moléculas orgánicas a partir de agua y CO<sub>2</sub> utilizando radiación solar, la complejidad es mucho mayor y esto explica que los rendimientos hasta ahora obtenidos resulten muy bajos, o cercanos al 2% por el momento (Anexo A)..

La radiación incidente aporta la energía necesaria para romper el doble enlace C=O de la molécula de CO<sub>2</sub> y llevar a cabo el proceso no espontáneo de formación de hidrocarburos [39]. En general, los agentes de sacrificio empleados en este proceso son el H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y aminas en el caso del hidrógeno algunos alcoholes. Entre todos ellos, el agua es el agente reductor más interesante debido a que a su vez es una fuente de hidrógeno abundante y no tóxica. El H<sub>2</sub> puede ser obtenido a lo largo del proceso mediante la descomposición fotocatalítica del agua (Tabla 1.1 Ecuaciones 2 y 14) [52,53], lo que además permite aproximar las condiciones de reacción al proceso de fotosíntesis natural [56]. Los protones obtenidos en este proceso intervienen en la formación de productos de carbono, principalmente C<sub>1</sub>, mediante reacciones de transferencia multielectrónica (Tabla 1.1 ecuaciones 3-13).

Reacción química	Potencial redox (V vs. NHE)	Ecuación
CO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup>	-1,90	(1)
2H <sub>2</sub> O + 4h <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup>	+0,82	(2)
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOOH	-0,61	(3)
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO + H <sub>2</sub> O	-0,53	(4)
CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCOH + H <sub>2</sub> O	-0,48	(5)
CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	-0,38	(6)
CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	-0,24	(7)
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOOH + H <sub>2</sub> O	-0,17	(8)
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCHO + H <sub>2</sub> O	-0,05	(9)
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	+0,04	(10)
2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOO <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+0,03	(11)
2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + 2H <sub>2</sub> O	+0,21	(12)
HCOO <sup>-</sup> + 5H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + 2H <sub>2</sub> O	+0,16	(13)
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	-0,41	(14)
O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0,30	(15)

**Tabla 1.1. Resumen de los potenciales de reducción de las reacciones con posible implicación en el proceso de fotorreducción de CO<sub>2</sub>. Potenciales medidos en disolución acuosa a pH = 7 vs. electrodo normal de hidrógeno (NHE) [56].**

No obstante, la formación de estos productos en presencia de agua compite con la reducción de los protones para formar H<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que disminuye la eficiencia del proceso debido

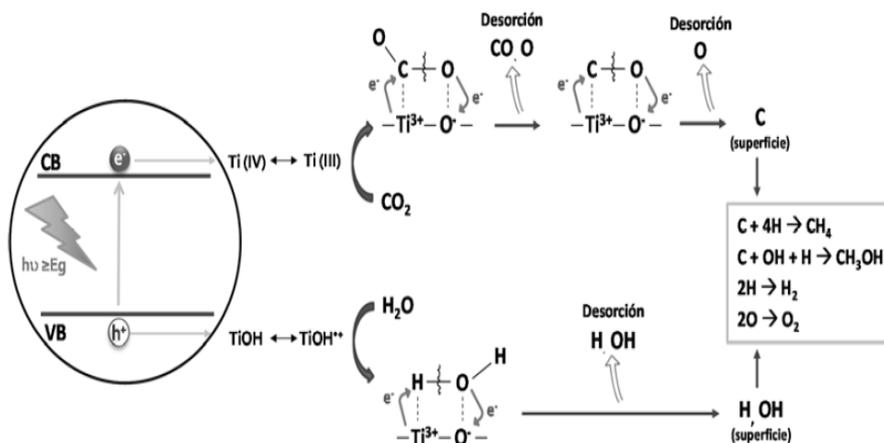
principalmente a la competencia de transferencias de carga a la formación de productos derivados de la conversión de CO<sub>2</sub>. Lo anterior, se debe a varios factores [57–59]:

(I) Ambas reacciones compiten por los mismos sitios activos.

(II) El aporte de energía necesario para activar/transformar el doble enlace de la molécula de CO<sub>2</sub> es superior al requerido para separar la molécula de H<sub>2</sub>O (1,33 y 1,23 eV por fotón, respectivamente).

(III) La descomposición del agua es un proceso de transferencia de 2 electrones, mientras que la reducción de CO<sub>2</sub> a CO, CH<sub>3</sub>OH o CH<sub>4</sub> implica la transferencia de 2, 6 y 8 electrones, respectivamente.

(IV) Y finalmente, la formación de hidrocarburos no sólo requiere de una etapa de reducción, sino también, de una de hidrogenación, lo que aumenta la complejidad global del proceso. En la Fig.1.2, se presenta un esquema del proceso, utilizado un semiconductor (TiO<sub>2</sub>) como fuente de cargas (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>)



**Fig.1.2. Representación esquemática del proceso de Fotosíntesis Artificial en TiO<sub>2</sub> [60–63].**

En base a los procesos comentados, se observa que la fotorreducción de CO<sub>2</sub> no es una reacción compuesta de una única etapa, sino por un conjunto de procesos multielectrónicos secuenciales. En este punto, es necesario señalar que, considerando estos potenciales, en muchos semiconductores la formación de algunos compuestos tampoco se vería favorecida de forma teórica. En el caso del TiO<sub>2</sub> (anatasa), uno de los semiconductores más utilizados, la banda de conducción (BC) presenta un potencial de reducción (EBC = ~ -0,51 V a pH 7) más negativo que el de formación de HCOOH o CO y 3.2 eV como valor de band gap lo que hace que trabaje en la región UV. Sin embargo, la formación de estos compuestos se considera que es energéticamente favorable debido a la reducción de especies de carbonatos/bicarbonatos superficiales, aunque también se ha

reportado la obtención de metano y metanol, dependiendo de las fases cristalinas involucradas en el material, así como por su morfología, tamaño lo que varía sus propiedades fisicoquímicas involucradas en estos procesos fotocatalíticos (revisión bibliográfica, **ver Anexo A**).

Además de la complejidad que implica la sucesión de reacciones multielectrónicas, el proceso de fotorreducción de  $\text{CO}_2$  con agua cuenta con otras dificultades relacionadas con los fenómenos de adsorción/desorción, como son: la baja adsorción del  $\text{CO}_2$  sobre la superficie de los fotocatalizadores, que además es agravada por la adsorción competitiva del agua; y las cinéticas lentas de desorción de productos y/o intermediarios de reacción, que a su vez influye sobre la desactivación de los fotocatalizadores como parte de la fotocatalisis. Para comprender más los fenómenos que afectan a los materiales semiconductores al acoplarlos a tecnologías que involucren estos procesos, como lo es la fotocatalisis heterogénea, que es una de las áreas de investigación utilizadas como base y precursora de la fotosíntesis artificial, se describe a continuación.

### **2.3 Principios de la fotocatalisis heterogénea**

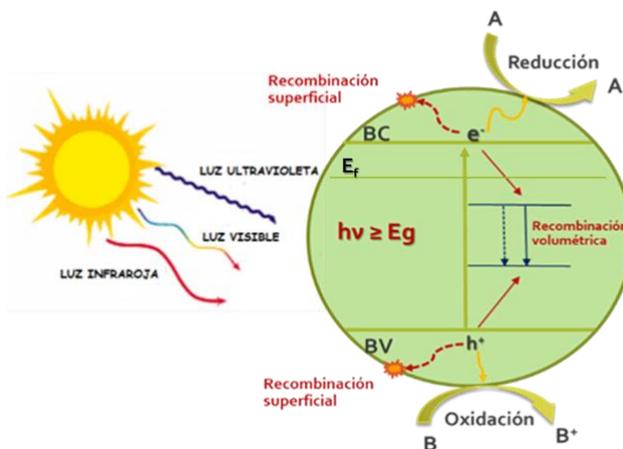
La fotocatalisis heterogénea, se diferencia de la catálisis convencional, en el modo de activación del catalizador. En el caso de la fotocatalisis, la activación térmica, es reemplazada por la absorción de fotones por un material semiconductor. La *IUPAC* define el termino fotocatalisis como la reacción catalítica que implica la absorción de luz por medio de un catalizador o sustrato. Esta definición implica dos tipos de reacciones: a) una debido a la excitación directa del semiconductor, de manera que este absorba los fotones usados en el proceso; y/o b) una segunda reacción debida a la excitación de moléculas contaminantes unidas al catalizador.

Muchos de los fotocatalizadores estudiados son óxidos metálicos (ej.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) y calcogenuros (ej.  $\text{CbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnSe}$  y  $\text{CdTe}$ ) materiales que se caracterizan por poseer una conductividad eléctrica intermedia entre un conductor y un aislante. Además, los semiconductores poseen una estructura electrónica característica compuesta por una banda de valencia (BV) parcialmente llena de electrones, y una banda de conducción (BC) con estados electrónicos vacíos [60,64,65].

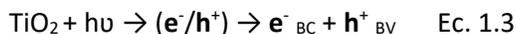
En los semiconductores, el nivel de Fermi (EF) representa la energía del nivel electrónico más alto ocupado a  $0^\circ \text{K}$ . Esto implica que, por debajo del EF, todos los estados de energía estarán ocupados por electrones (BV), mientras que por encima de este nivel estarán vacíos (BC). Las bandas de valencia y conducción están separadas por una región de energía prohibida o band gap ( $E_g$ ) en la que no existen estados electrónicos permitidos. En los materiales semiconductores, la separación

entre ambas bandas, es lo suficientemente estrecha como para permitir la excitación de los electrones de la BV a la BC utilizando luz del espectro solar. La anchura del band gap, determina el intervalo de absorción de luz del material, mientras que la posición de las bandas, condiciona la capacidad redox [56].

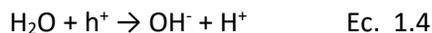
Las etapas principales del proceso fotocatalítico en un material semiconductor, se muestran en la Fig. 1.4, donde el proceso se inicia cuando el semiconductor absorbe un fotón de energía mayor o igual que la energía correspondiente a su  $E_g$ . Esto provoca la excitación de electrones ( $e^-$ ) desde la BV a la BC previamente desocupada. Como resultado, en la BV se crean huecos ( $h^+$ ) que son considerados como estados electrónicos desocupados que quedan cargados positivamente (Ecuación 1.3). La separación de los pares  $e^-/h^+$  fotogenerados (excitones) es un proceso muy rápido que tiene lugar en la escala temporal de los femtosegundos (Figura 1.4) [39-44].



**Fig. 1.4. Representación esquemática de las principales etapas de un proceso fotocatalítico en un material semiconductor: generación de pares  $e^-/h^+$  y migración de cargas a la superficie del material para dar lugar a reacciones redox o a procesos de recombinación en el seno del material.**

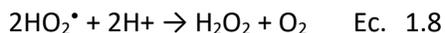
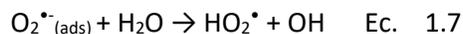


Una vez producida la separación de cargas, éstas pueden migrar a la superficie del semiconductor y reaccionar con las especies adsorbidas en procesos de oxidación y reducción, como los colorantes y medicamentos, mediante la producción y generación de especies de oxígeno muy reactivas (como los radicales hidroxilos), que suceden de igual manera en los procesos de fotosíntesis artificial. Los huecos, oxidan fácilmente a el agua adsorbida sobre la superficie del semiconductor y/o los grupos hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) dando lugar a la formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  (hidroxilo) altamente reactivos (Ec. 1.4 – 1.5).





Por otro lado, los electrones de la BC pueden ser transferidos a las especies adsorbidas iniciando procesos de reducción. En condiciones aerobias, los electrones pueden ser atrapados por las moléculas de oxígeno formando radicales superóxidos (Ec. 1.6 – 1.7), los cuales pueden ser posteriormente reducidos a peróxidos de hidrógeno en reacciones consecutivas con agua (1.8).



No obstante, las reacciones redox, tendrán lugar siempre que el tiempo de vida medio de las cargas sea suficiente para difundirse hasta la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas. En caso contrario, las cargas se desactivan sufriendo fenómenos de recombinación, los cuales, por lo general, tienen lugar en la escala de los nanosegundos - milisegundos [61,65–67]. Durante estos procesos, las cargas pueden recombinarse en el volumen másico del semiconductor o bien ser atrapadas en defectos superficiales. Estos defectos incluyen a las denominadas vacantes de oxígeno ( $V_o$ ), que son creadas cuando los huecos oxidan los aniones  $\text{O}^{2-}$  de la red cristalina del óxido semiconductor, dando lugar a una pérdida de átomos de oxígeno por ejemplo  $[\text{Ti}^{4+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}] \rightarrow [\text{Ti}^{3+}-x-\text{Ti}^{3+}] + \frac{1}{2} \text{O}_2$ , (donde x es la vacante aniónica) [56,58].

Si ninguno de los procesos anteriores tiene lugar durante el tiempo de vida medio de las cargas, éstas se desactivan cediendo energía en forma de calor (radiactiva) o de fotones (no radiactiva). La probabilidad de ocurrencia de los fenómenos de recombinación depende de la eficiencia de los procesos de separación de cargas, así como de su tiempo de vida medio y su grado de movilidad. El rendimiento global del proceso fotocatalítico viene determinado por la eficiencia con la que se realizan las tres etapas fundamentales: (1) absorción de luz y fotogeneración de pares  $e^-_{\text{BC}}/\text{h}^+_{\text{BV}}$ , (2) transferencia electrónica desde el semiconductor a las especies adsorbidas en superficie, y (3) conversión de estas especies a intermedios reducidos/oxidados que den lugar a los productos de interés [64,65,68–70].

En la actualidad, los rendimientos de fotosíntesis artificial para la producción de hidrocarburos son inferiores al 2%, por lo que para que sea viable económicamente, la eficiencia energética de este proceso debería alcanzar al menos un 10% [71–73]. Sin embargo, los fotocatalizadores empleados (por ejemplo, el  $\text{TiO}_2$ ) por lo general son activos en la región UV del espectro, esto supone un aprovechamiento de alrededor de un 4% del espectro solar, lo que imita

la eficiencia de los procesos de fotoconversión a menos de un 2.2%. Hasta la fecha y a partir de la revisión bibliográfica de este trabajo, no hemos encontrado un material que sea capaz de emplear la energía solar para convertir el CO<sub>2</sub> en combustibles o productos químicos con eficiencias superiores a las de los sistemas biológicos y a la del margen de viabilidad económica (Ver anexo A). Por lo que los nichos de innovación y trabajos a futuro, se encuentran en la búsqueda de materiales abundantes, no tóxicos, de bajo costo y estables, que sean capaces de llevar a cabo este proceso con eficiencias que hagan rentable esta tecnología a mayor escala.

### 3. Materiales para fotosíntesis artificial

Como hemos explicado uno de los materiales más comúnmente utilizados en procesos fotocatalíticos son los semiconductores, que inicio con los trabajos de Fujishima y Honda en 1972 con la publicación de su artículo la fotólisis electroquímica del agua sobre un electrodo de óxido de titanio (rutilo), en el que se producía hidrógeno a partir de luz UV [74]. Este estudio abrió la puerta a la utilización de semiconductores como el TiO<sub>2</sub> como materiales fotoactivos. En 1979 se publican los primeros trabajos de conversión de CO<sub>2</sub>, en medio acuoso y sobre sistemas catalíticos, basados en semiconductores (WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, GaP, SiC). Estos primeros resultados experimentales, demuestran la viabilidad de conversión del CO<sub>2</sub> en productos orgánicos, como el formaldehído, ácido fórmico, metanol y metano [75,76]. Con el tiempo, se ha mejorado el rendimiento de conversión de CO<sub>2</sub> en productos de interés, pero por lo general en pequeñas trazas.

Han sido numerosas las investigaciones que han tratado de mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos. En el **Anexo A**, se trata de resumir los trabajos consultados a lo referente a reducción fotocatalítica de la molécula de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. Donde la mayoría de estos muestra una gran heterogeneidad en cuanto a las configuraciones de los sistemas de reacción utilizados, las condiciones de operación, las fuentes de luz y los métodos de preparación de los fotocatalizadores, todos estos factores influyen en la distribución de los productos de reacción obtenidos y dificultan la comparación de las tasas de producción entre publicaciones. Pero en general, los productos de reacción obtenidos de forma mayoritaria en fase gas son metano (CH<sub>4</sub>) y metanol (CH<sub>3</sub>OH), mientras que en los sistemas de reacción en fase líquida son formaldehído (HCHO), ácido fórmico (HCOOH) y metanol (CH<sub>3</sub>OH), por lo general producciones bajas del orden de μmoles.

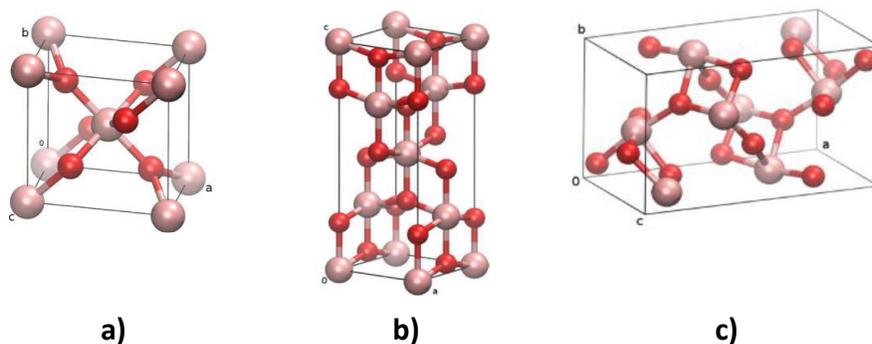
Los estudios más recientes se centran materiales novedosos por ej. heteroestructuras, materiales nanoestructurados, empleo de polímeros, sensibilizadores, sistemas híbridos etc. para tratar de mejorar el rendimiento de los procesos fotocatalíticos, que se menciona más adelante. Al

día de hoy, en la mayoría de publicaciones el semiconductor más empleado continúa siendo el  $\text{TiO}_2$ , que además es considerado el material de referencia en aplicaciones fotocatalíticas.

### 3.1 Propiedades del Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ )

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los óxidos semiconductores más extensamente estudiados en el campo de la fotocatalisis, y es considerado como material de referencia debido a su alto poder oxidante, super hidrofiliidad, bajo costo, baja toxicidad y buena estabilidad química. A continuación, se descubren las propiedades más relevantes de este semiconductor con influencia sobre su actividad fotocatalítica [74].

Son tres las fases cristalinas que suelen ocuparse comúnmente: brookita, anatasa y rutilo. En cada uno de estos polimorfos, la celda unidad se compone de octaedros distorsionados de  $\text{TiO}_6$ . El tipo de distorsión, las distancias entre átomos y las diferencias existentes en el patrón de apilamiento determinan tanto el tipo de estructura cristalina como su estructura de bandas [70,74,77,78]. Las fases anatasa y rutilo presentan una estructura cristalina similar de geometría tetragonal, pero difieren en varias de sus propiedades físicas. En la fase rutilo, los octaedros de  $\text{TiO}_6$  colindantes comparten dos bordes formando cadenas, mientras que en la anatasa cada octaedro comparte cuatro aristas con el contiguo (Figura 1.5). La fase brookita posee una geometría ortorrómbica.



**Figura 1.5.** Estructuras cristalinas de los polimorfos del  $\text{TiO}_2$ : a) rutilo, b) anatasa y c) brookita [79].

La anatasa presenta una estructura menos densamente empaquetada, sin embargo, es una fase metaestable y en función de la temperatura, puede sufrir una transición a otra de las fases más densas y termodinámicamente más estables. El grado de estabilidad guarda relación con el tamaño de cristal del  $\text{TiO}_2$ . Así, la anatasa es estable en cristales de tamaños inferiores a 11 nm mientras que para tamaños superiores las fases brookita (11 – 35 nm) y rutilo (> 35 nm) presentan una estabilidad

termodinámica superior [80–83]. La transición térmica de la fase anatasa a rutilo suele producirse al someter al material a temperaturas superiores a 450 – 900 °C. No obstante, la temperatura de transición puede experimentar ciertas variaciones en función del tipo de anatasa, el tamaño de cristal o el contenido de defectos.

El  $\text{TiO}_2$  presenta una estructura de bandas compuesta por una BV (Banda de Valencia) formada por orbitales O 2p y una BC (Banda de Conducción) formada por orbitales Ti 3d, las cuales determinan las propiedades ópticas del material. La hibridación de los orbitales O 2p y Ti 3d da lugar a la creación de un valor de *band gap* ( $E_g$ ) de transición indirecto de 3.0 – 3.2 eV, equivalente a un intervalo de absorción de luz entre 413 - 387 nm. El valor de  $E_g$  varía en función de la estructura cristalina, siendo de 3.2 eV en la anatasa, 3.03 eV en el rutilo y 3.2 eV en brookita. No obstante, el valor de band gap no sólo depende de la estructura cristalina, sino que puede verse afectado por la morfología o la presencia de defectos e impurezas en la red cristalina del material, dando como resultado una fluctuación en los valores [59,78,84,85] . En este sentido, el  $\text{TiO}_2$  es un óxido no estequiométrico ( $\text{TiO}_{2\pm x}$ , donde x representa la deficiencia de oxígeno) [86]. Esta deficiencia, también conocida como vacantes de oxígeno ( $V_o$ ), es compensada por la presencia de centros  $\text{Ti}^{3+}$  en la red cristalina, los cuales son causantes de la conductividad eléctrica del  $\text{TiO}_2$ . Los centros  $\text{Ti}^{3+}$  y las vacantes de oxígeno hacen que el  $\text{TiO}_2$  sea un semiconductor de tipo-n en el que el nivel de Fermi ( $E_f$ ) se localiza justo debajo de la BC [39-46].

### 3.2. Métodos de Modificación del $\text{TiO}_2$

A pesar de que el  $\text{TiO}_2$  es uno de los semiconductores más empleados por sus propiedades fisicoquímicas, este material presenta dos limitaciones principales en aplicaciones fotocatalíticas:

- 1) Absorción de luz en la región UV del espectro ( $E_g = 3.0 - 3.2$  eV), lo que implica un aprovechamiento de tan sólo un 4 – 5% de la radiación solar.
- 2) Bajas velocidades de los procesos de transferencia de carga y altas tasas de recombinación.

Estas limitaciones han suscitado un elevado interés en el desarrollo de mecanismos de modificación del semiconductor destinados a mejorar su actividad fotocatalítica. Estos mecanismos se centran principalmente en la modificación de la estructura cristalina, posición bandas del  $\text{TiO}_2$  para tratar de ampliar el intervalo de absorción de luz, optimizar el transporte de cargas y minimizar los procesos de recombinación. Entre estas estrategias se incluyen:

**Cambio Morfológico (nanoestructurado).** Este cambio en la morfología del material busca bajar la dimensionalidad a escala nanométrica, este cambio implica que el área de contacto de la

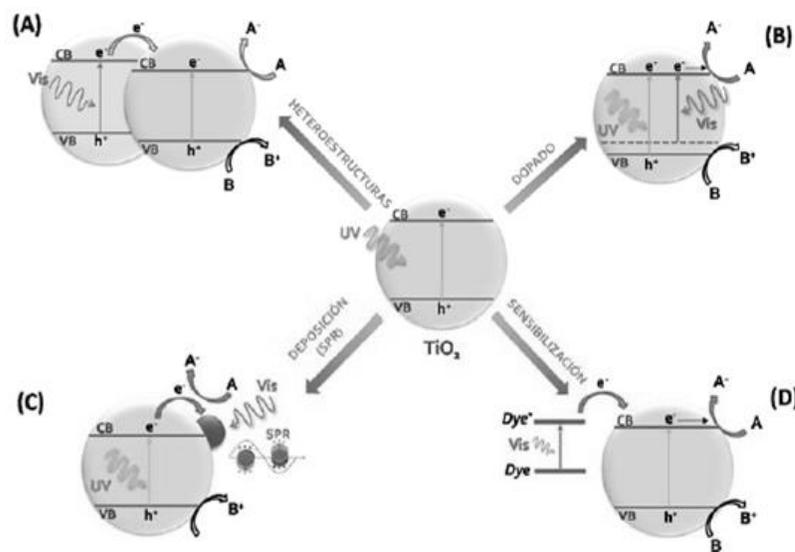
superficie del material es mayor, y dado que el recorrido de las cargas es más corto a la superficie puede existir una menor recombinación de  $e^-/h^+$ , sumado a esto un cambio a nivel morfológico daría paso no solo aún mejor transporte de energía sino también a fenómenos diferentes de absorción-desorción de especies en la superficie del material así como mejores procesos fisicoquímicos [87].

**Combinación de varios semiconductores.** La creación de materiales compuestos es una estrategia de modificación enfocada a mejorar la eficiencia de los procesos de separación y transferencia de cargas, así como para aumentar el tiempo de vida medio de las mismas [88]. Este mecanismo se basa en la combinación de dos o más semiconductores con diferente *band gap* ( $E_g$ ) dispuestos en contacto directo (Figura 1.6A). La diferencia en la estructura de bandas de los semiconductores favorece los procesos de separación de cargas, ya que los electrones son transferidos al material con la BC más baja. Algunos ejemplos de semiconductores combinados con  $TiO_2$  en heterouniones son:  $CuO$ ,  $AgBr$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ , etc. Cabe mencionar que en el material  $TiO_2$  Degussa P25, está constituida por la combinación de las fases cristalinas anatasa y rutilo y puede ser considerado un material compuesto debido a la diferencia de posición entre las BC de ambas fases [89–92].

**Dopado.** Los procedimientos de dopado del  $TiO_2$  consisten en la sustitución de una pequeña proporción de átomos de Ti por otros iones metálicos o no metálicos (Figura 1.6B). Estos elementos introducen estados intermedios dentro del  $E_g$  del semiconductor que amplían el intervalo de absorción de luz hacia la región visible del espectro, lo que hace posible la activación del material con radiación energéticamente inferior al valor de  $E_g$ . Los dopantes generalmente se clasifican en iones no metálicos (N, C, F, I, S) e iones de metales de transición (Cu, Co, Cr, Ce, Mo, Mn, V, Fe, Ni) [52,92–95].

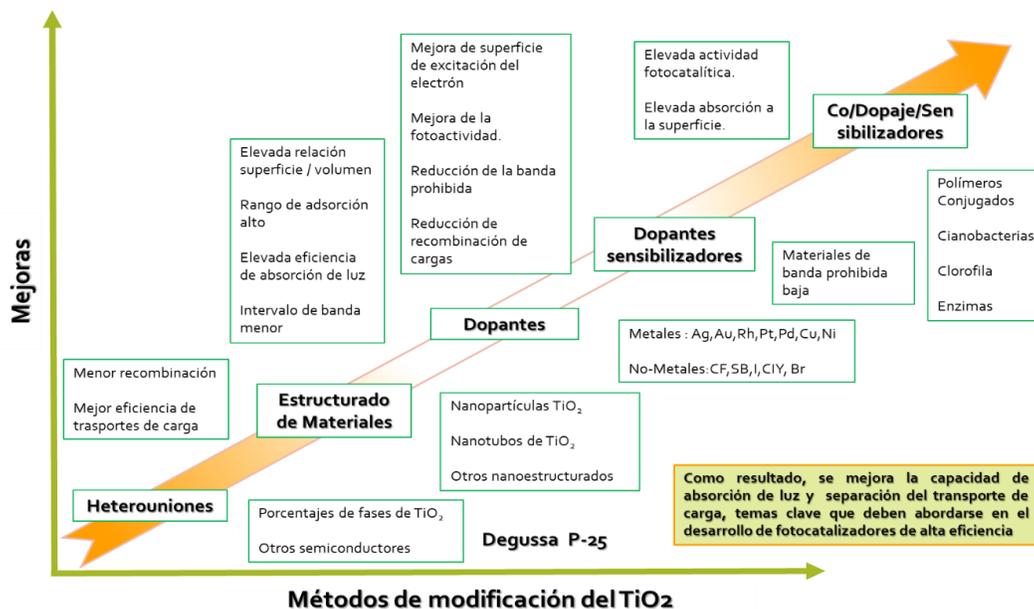
**Depósito de metales.** Una de las vías de modificación del  $TiO_2$  más empleadas consiste en el depósito en superficie con metales nobles (Ag, Au, Cu, Pt, Pd) mediante procedimientos de fotodeposición, impregnación, etc. En este caso, el metal puede actuar como co-catalizador y como centro colector de los electrones fotogenerados en el  $TiO_2$ . Esto se debe a que el nivel de Fermi de las nanopartículas metálicas se localiza por debajo de la BC del semiconductor, lo que implica que la transferencia de electrones desde el  $TiO_2$  al metal está termodinámicamente favorecida. Este mecanismo de modificación tiene un efecto de mejora de los procesos de separación de cargas y de disminución de los fenómenos de recombinación. (Figura 1.6C) [69-72].

**Fotosensibilización.** La fotosensibilización es una estrategia de modificación de los semiconductores basada en el empleo de sensibilizadores que usan el intervalo del espectro visible de la luz (Figura 1.6D). Los sensibilizadores pueden ser moléculas orgánicas/inorgánicas (*dyes*) adsorbidas a la superficie del semiconductor, *quantum dots* u otros semiconductores o materiales más complejos, tales como polímeros o enzimas y sistemas biológicos. En este mecanismo, los electrones fotogenerados bajo luz visible en la BC del sensibilizador son transferidos a la BC del TiO<sub>2</sub>, permitiendo que el sistema sea activo bajo irradiación visible. Este proceso requiere que el sensibilizador tenga un *band gap* adecuado y una BC situada a un potencial más negativo que la del TiO<sub>2</sub> para permitir la transferencia de carga hacia este último [75,96–98].



**Fig. 1.6. Mecanismos de modificación del TiO<sub>2</sub> mediante combinación con otros semiconductores (A), dopado (B), deposición de nanopartículas plasmónicas (C) y sensibilización con *dyes* (D). Adaptado de ref.[63,97].**

En la Fig.1.7, se muestran en forma resumida las mejoras que pueden darse en los materiales semiconductores y específicamente en el TiO<sub>2</sub>, se aprecia que el controlar la presencia de las fases cristalinas junto con su morfología y tamaño del material (nanoestructurado), sigue siendo la base de todas las mejoras al utilizar TiO<sub>2</sub>, esto suele presentar diferencias entre los trabajos consultados, debido principalmente a los parámetros de síntesis y a los precursores utilizados en cada material sintetizado, lo que a menudo suele determinar la estabilidad morfológica y el arreglo cristalino presente en el material.



**Fig.1.7. Métodos de modificación más utilizados en los materiales basados en  $\text{TiO}_2$  y sus mejoras derivadas de ellas.**

### 3.3. Nanoestructurado y fases presentes del $\text{TiO}_2$

Las investigaciones realizadas en materiales nanoestructurados, han generado una enorme expectativa en la producción de estos materiales, brindando grandes aportaciones tecnológicas, al fabricar nuevos materiales a escalas manométricas (nanomateriales)[99]. El término nanomateriales engloba todos aquellos materiales desarrollados con al menos una dimensión en la escala nanométrica, en los cuales aparecen propiedades nuevas, con funcionalidades, comportamientos y características completamente nuevas[100], fundamentalmente, presentan un mayor volumen específico y regiones interfaciales altamente desordenadas (estados de superficie), de tal forma que las propiedades fisicoquímicas de los materiales nanoestructurados clasificados por sus interfases, o bien aquellas que son originadas por el tamaño cristalino[101].

Los materiales nanoestructurados son policristales mono o multifacéticos, cuyo tamaño de cristal es del orden de 1-100 nanómetros (nm) en al menos una dimensión, estos materiales son básicamente de naturaleza equiaxial. Para estos materiales, la clasificación propuesta más acertada los divide en base a sus dimensiones o la de alguno de sus componentes [98], estos materiales se pueden clasificar en cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D. En la categoría de nanoestructuras, los materiales llamados 3D aun cuando sus dimensiones superen los 100 nm pueden ser considerados materiales nanoestructurados 3D si parten o utilizan como base o bloques de construcción materiales 0D, 1D o 2D, replicándose en las 3 direcciones del espacio.

En esta área, algunos autores, han considerado algún otro tipo de materiales llamados clúster, los cuales se cree tienen una estructura cero dimensional dado que son agregados de átomos o bien ensamblajes pequeños de nanopartículas; por lo tanto, se incluyen agregados atómicos (clúster) y partículas de hasta 100 nm de diámetro, fibras con diámetros inferiores a 100 nm, láminas delgadas de espesor inferior a 100 nm, nanoporosos y materiales compuestos, que conteniendo alguno de estos elementos, estos materiales pueden tener composición con cualquier otro material, bien los más importantes son silicatos, carburos, nitruros, óxidos, boruros, seleniuros, telururos, sulfuros, haluros, aleaciones metálicas, intermetálicos, metales, polímeros orgánicos y materiales compuestos [102]; la importancia de estas nanoestructuras y su composición vendrá determinada por la cantidad de aplicaciones en los distintos campos de investigación en los cuales tengan relevancia, es junto en esta propiedad donde el  $\text{TiO}_2$  toma relevancia debido a sus múltiples aplicaciones [98].

La producción de nuevos nanomateriales se puede llevar a cabo mediante técnicas descendentes o *“top-down”* (reducción del tamaño de materiales másicos hasta límites nanométricos), y por, técnicas ascendentes o *“bottom-up”* (síntesis de nanomateriales mediante unidades de construcción más pequeñas) [78,99,103,104]. Centrándonos en las técnicas ascendentes, el uso de unidades de construcción de tamaño nanométrico permite la preparación de sólidos organizados a varias escalas con gran precisión siendo de interés las nanométricas.

La organización del material nanoestructurado, se consigue mediante el control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción, recurriéndose al autoensamblaje de dichos bloques para formar estructuras más complejas. La síntesis, modificación y funcionalización de estas nanounidades, así como el control de sus interacciones, condicionan la arquitectura final del material y con ello sus propiedades. Particularmente es atractiva la posibilidad de que, debido a su dependencia con el tamaño de cristal las propiedades físicas y químicas, tales como eléctricas, ópticas, magnéticas fotoquímicas, texturales, catalíticas, electrocatalíticas o alguna otra, puedan ser controladas para mejorar el desempeño del material [81,105,106]. Se han propuesto métodos de síntesis muy variados que están relacionados con el control de la relación área superficial/volumen; para un mejor desempeño en las propiedades físicas y químicas por la obtención de tamaños de cristalino nanométrico de 1-100 nm, de tal manera que el tamaño de cristalino y forma, así como la geometría que se presente.

En el caso específico de este trabajo nos concentramos en dos técnicas de síntesis que han favorecido la síntesis de materiales nanoestructurados basados en  $\text{TiO}_2$  que son la síntesis

hidrotermal y la sol-gel. Con estas técnicas de síntesis, se pueden obtener, estructuras que incluyen materiales nanoestructurados, nanopartículas, nanopolvos, materiales nanoporosos, nanotubos, nanofibras, nanocinturones, nanohilos y láminas delgadas, entre otras estructuras especiales [101,107–110].

El  $\text{TiO}_2$  en los sistemas reales de este material las morfologías están formadas por pequeños cristales de las fases cristalinas presentes que pueden presentar una amplia cantidad de defectos de dependiendo del método de síntesis que determinan de manera importante la actividad química, presentando por lo general un porcentaje variado de vacantes de oxígeno a nivel superficial [64]. Tomando en cuenta que los materiales son usados en sistemas fotocatalíticos en suspensión acuosa, donde cuyo tamaño afecta a propiedades tales como difusión la de luz y las propiedades de transporte de reactivos, así como también puede aportar propiedades con otras numerosas ventajas, y prueba de ello es el clásico material utilizado Degussa P25 ( P25), constituido por cristales de tamaño nanométrico con un tamaño de cristal entre los 30 y 90 nm, que forman agregados de cristales de alrededor de 700 nm y un área BET de  $48 \text{ m}_2/\text{g}$  [111].

Otra de las ventajas que presentan los materiales nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$ , es que, por razones puramente geométricas, una mayor porción de los átomos que componen el sólido se encuentra en posiciones superficiales. Se conoce que el proceso de recombinación en los fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  puede darse en la recombinación en el volumen del material y la recombinación producida en la superficie del mismo. La recombinación en el volumen es el proceso que comienza a ser dominante a medida que el tamaño de los cristales de  $\text{TiO}_2$  aumenta, lo que podría ser mejorado reduciendo el tamaño de cristal y dándole geometría especial a la superficie del material por el nanoestructurado. Sin embargo, cuando el tamaño de cristal se vuelve extremadamente pequeño, el proceso de recombinación en la superficie es el que torna mayor importancia.

Otra propiedad en las mejoras que juegan un papel también importante son las propias heterouniones entre las fases  $\text{TiO}_2$  que suelen producirse en los materiales. El dióxido de titanio en sus fases puras, es la fase anatasa que presenta mayor actividad fotocatalítica en comparación con el Rutilo o Brookita, aun que un sigue siendo debatida esta afirmación[112,113], que ha sido atribuido a que la anatasa presenta un nivel de fermi ligeramente más alto que el rutilo y brookita, a una capacidad más baja para adsorber oxígeno y a un grado de hidroxilación (número de grupos hidroxilo en la superficie) más alto[114–119]. En relación con los estudios de fotorreducción de  $\text{CO}_2$  se han empleado como base de estos estudios los tres polimorfos del  $\text{TiO}_2$ , donde esta actividad ha

sido comparada en la fotorreducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$ , donde se ha obtenido la misma relación de actividad entre las fases puras (anatasa>brookita>rutilo), poniendo de manifiesto la influencia que ejercen los defectos superficiales derivados de la formación de la fase cristalina y su morfología sobre la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  (**Anexo A**).

Sin embargo, una combinación de estas fases en distintos porcentajes de las fases cristalinas (anatasa/rutilo, brookita/rutilo o mezclas de anatasa/rutilo/brookita) muestra un efecto en la mejora de su actividad y propiedades, como lo es el material Degussa P25 [97,112,114,117,120–124], relacionado con el efecto que se produce cuando se ponen en contacto los cristales de las fases generalmente estudiadas en anatasa y rutilo, originándose efectos electrónicos que genera transferencia de electrones de la banda de conducción, lo que favorece la transferencia de cargas. Aunque una proporción adecuada de las fases cristalinas brookita-rutilo, se ha relacionado con una mejor actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , debido a los efectos sinérgicos que existen al estar en contacto estas dos fases; mejora la separación de los pares  $e^-/h^+$ , con la consiguiente disminución de la recombinación y por lo tanto, con el aumento de la fotoactividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ [125–128].

Con el fin de mejorar las propiedades fisicoquímicas de los materiales basados en  $\text{TiO}_2$ , en este trabajo se ha recurrido a cambios de morfología y reducción de tamaño, como son los materiales unidimensionales (1D) de  $\text{TiO}_2$  (nanocinturones, nanofibras, nanobarras, nanoalambres, nanotubos), en los cuales se han reportado mejoras en su aplicación en áreas tecnológicas como las celdas fotovoltaicas, electroquímicas, detección de gases, y aplicaciones fotocatalíticas entre otras[83,129–133], que también pueden presentar mejoras cuando están soportados, o dopados o pertenecen a heterouniones con otros materiales como elementos ligeros (S, F o N), metales de transición (Cu, Pt, Ag, Au, Fe, Co), tierras raras (Nd, Eu) o semiconductores ( $\text{WS}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), óxidos metálicos ( $\text{CuO}_x$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$ ) por mencionar algunos [85,103,134–140].

En general, la incorporación de metales como Pd, Pt o Ag sobre el  $\text{TiO}_2$  da lugar a una mejora de la formación de  $\text{CH}_4$ , mientras que el dopado del semiconductor con óxidos metálicos como el  $\text{CuO}_x$  resulta en una mejora de la producción de  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ , y en experimentos de producción de hidrógeno a partir del agua también da una mejora notable. En otros trabajos han se compararon la formación de  $\text{CH}_4$  sobre una serie de catalizadores basados en P25 dopado con diferentes metales [141–148]. Otros trabajos han utilizado luz visible ( $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ ) donde el Pt ha dado mejores resultados, donde se justifica esta actividad, considerando que la función de trabajo del Pt (5.7 eV) lo que puede favorecer los procesos de transferencia electrónica desde el  $\text{TiO}_2$  al metal, pero suele ser costoso este tipo de mejoras. Por otro lado, dadas las bajas producciones del proceso de

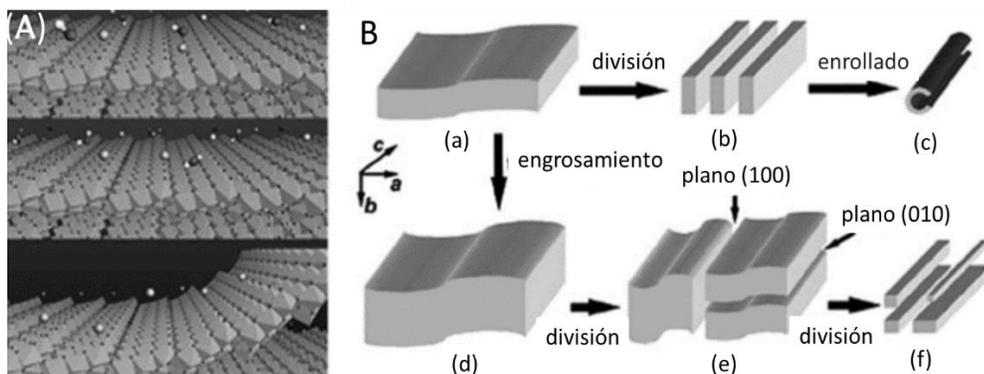
fotorreducción de CO<sub>2</sub>, algunos autores han tratado de mejorar la eficiencia y la selectividad del proceso mediante el empleo de agentes reductores distintos al agua (p. ej. KHCO<sub>3</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>, isopropanol, etc.) y dando como base mejoras en la síntesis de morfologías que permitan un mejor depósito de los materiales (**Anexo A**).

### **3.4. Nanocinturones de TiO<sub>2</sub>**

Tal como se ha mencionado anteriormente, resulta de gran interés preparar materiales con una adecuada área específica, una apropiada presencia de fases, así como una morfología adecuada entre otras propiedades que mejoren su actividad fotocatalítica del material.

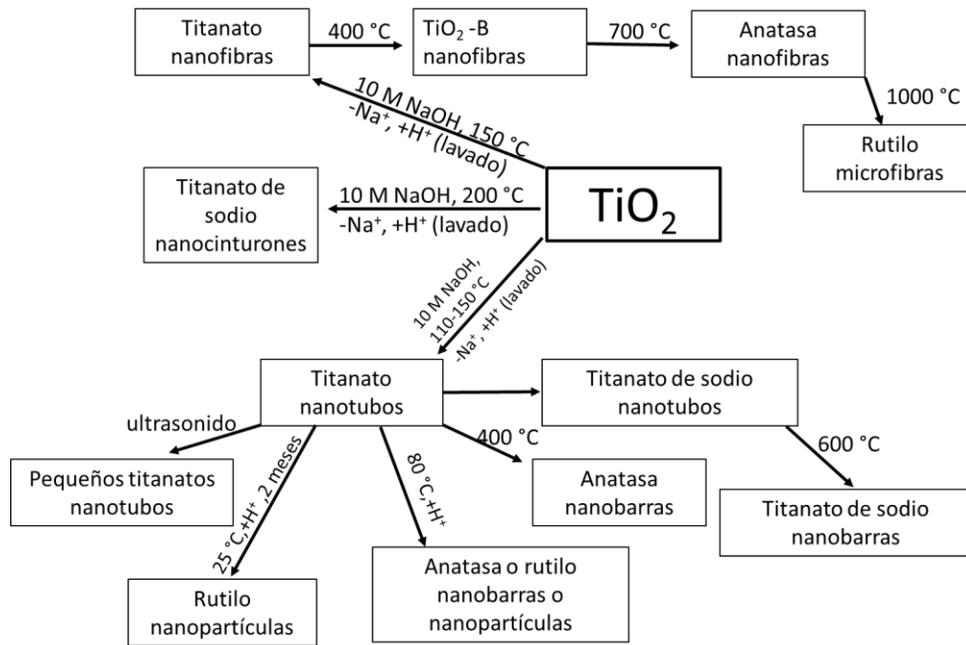
Recientemente, los materiales nanoestructurados como nanopartículas, nanoalambres, nanohilos, nanotubos y nanobelts de TiO<sub>2</sub>, han sido investigados por las mejoras en las propiedades que se presentan en pruebas de actividad fotocatalítica [89,101,103,149–152]. Si bien es cierto que en la literatura existen diversos nanomateriales nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>, aún hay mucha investigación por afrontar en el control para la reproducibilidad y periodicidad de las nanoestructuras y consecuentemente en sus aplicaciones [153–156].

Los Nanocinturones de TiO<sub>2</sub> son nanoestructuras unidimensionales que poseen forma aplanada parecida a un cinturón. El ancho de los nanocinturones puede ser 100 nm mientras que su longitud puede alcanzar 100 μm [116,133,157,158,159]. Dentro de sus principales características se encuentra: buena estabilidad química, excelente relación de área/volumen de actividad superficial, son bioinertes, es un material amigable con el medio ambiente, alta resistencia a la corrosión y buenas propiedades eléctricas, mecánicas y químicas. Los nanocinturones de TiO<sub>2</sub> han mostrado ser estructuras estables física y químicamente, y tienen también de una buena área superficial. Para su preparación se pueden tener diferentes métodos entre los que podemos mencionar a: el método sol-gel, hidrotérmico, congelación-secado, electrodeposición, depósito, sonoquímica y tratamientos químicos de partículas de TiO<sub>2</sub>. Debido a la morfología que presentan los nanocinturones y a la posibilidad de proveer un sustrato con gran área superficial, algunas investigaciones se han enfocado en la preparación de nanocinturones de TiO<sub>2</sub> como una base de soporte. [81,124,133,155,160,161]



**Fig.1.8. Dibujos esquemáticos que representan el proceso de formación de nanoestructuras unidimensionales monocristalinas basadas en Ti – O: (A) modelos esquemáticos que muestran el efecto del entorno alcalino y la división de la capa superficial debido a la deficiencia de hidrógeno en la superficie de  $H_2Ti_3O_7$ . Bolas blancas: H; bolas negras: O; bolas grises: Na. (B) dibujos esquemáticos que representan el proceso de formación de nanotubos y nanocables de  $H_2Ti_3O_7$ : (a) Estructuras laminares que crecen en los bordes de las partículas de  $TiO_2$ . (b) División de estructuras laminares en nanoláminas entre (100) planos. (c) Envoltura de nanoláminas en nanotubos; (d) Capas gruesas o alambres formados después de una reacción prolongada a temperatura elevada. (e) División de estas capas gruesas o alambres entre los planos (100) y (010). (f) División adicional para formar nanocintas delgadas [103].**

Como se mencionó existen diferentes métodos para obtener nanocinturones de  $TiO_2$ , de los cuales, el tratamiento hidrotérmico de polvos de  $TiO_2$  en disoluciones alcalinas concentradas de NaOH o KOH, que es un proceso de química húmeda simple y favorable para reacciones a gran escala y producción de materiales con bajo costo, comparado con los otros métodos suele ser el más usado y con mejores resultados, en comparación con otros métodos [103,137,140,162,163]. El fundamento de estas preparaciones se basa en la exfoliación de un material en bulto como son los polvos de  $TiO_2$  para obtener morfologías que van evolucionando desde nano hojas a nanotubos, nanoalambres, nanobarras y nanocinturones (Fig. 1.8.), esta evolución está estrictamente relacionada con el tiempo y temperatura de síntesis. Estas morfologías de titanatos alcalinos (titanato de sodio o potasio), con un posterior intercambio de los iones de sodio o potasio por lavados con soluciones de HCl, dan como resultado la obtención de morfologías con estructura  $H_2Ti_3O_7$  (Fig.1.9), que suele ser el material base para realizar cambios de fase cristalinas y que utilizamos en este trabajo con morfología de nanocinturón [122,133,164–168].



**Fig. 1.9. Esquema de transformación de materiales unidimensionales de nanoestructuras basadas en Ti – O, donde se muestra los factores de síntesis para lograr las distintas morfologías deseadas [103].**

Si bien la fase anatasa es la más comúnmente sintetizada, suelen suceder cambios en la morfología de partida, ya que la nanoestructura como los nanocinturones generalmente no puede soportar fuertes procesos de recocido, ya que el crecimiento de cristalitos y la difusión atómica influyen en las características morfológicas de estos materiales. Por otro lado, al realizar el cambio de fase por este método a temperaturas por debajo de 500 °C para obtener fases como  $\text{TiO}_2(\text{B})$  y anatasa o sus combinaciones, las propiedades mesoporosas, suelen verse alteradas dependiendo del tiempo de calcinación o control del mismo por rampas de calentamiento, fenómeno que se agrava aún más, si la síntesis se realiza a temperaturas por encima de 750 °C para transformar a fase de rutilo, donde se pierde la morfología del material casi por completo [140,167]. En estos procesos, suelen suceder cambios de fase a anatasa y rutilo, pero no con combinaciones mayoritarias de brookita. Esta transformación de fase, depende de varios factores, como la presencia de vacantes de oxígeno, sitios intersticiales de titanio, introducción de dopantes, área superficial, atmósfera y condiciones de crecimiento o la nucleación del material [138,139].

Por otro lado, existen reportes de la síntesis de materiales con morfologías distintas a los nanocinturones con fase anatasa y rutilo por síntesis hidrotérmal con o sin calcinación posterior, partiendo de titanatos de sodio [158,169–171], donde este método de síntesis ha permitido la presencia variada de estas fases, que a la vez las condiciones de síntesis como el pH del medio,

tiempo y temperatura juegan un papel importante. Algunas investigaciones enfocadas en analizar sus aplicaciones en actividades de fotocatalisis y fotoelectrocatalisis, apuestan en la fabricación de materiales combinados de nanocinturones de  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas de cobre, plata, oro o platino en diferentes procesos de interacción [154], pueden incrementar su foto-respuesta, así como con el uso de otros semiconductores, facilitando así la separación de  $e^-/h^+$ , promoviendo la transferencia electrónica interfacial, lo cual incrementa la reactividad superficial del material.

En algunos casos, el arreglo de nanocinturones de  $\text{TiO}_2$  solo desempeña en papel de sustrato con una buena área superficial y una mayor capacidad de adsorción para portar un óxido metálico o semiconductor altamente electro activado [92,172,173], más sin embargo es evidente con lo que se ha expuesto que las fases cristalinas presentes también, aportaran una buena posición en el intercambio electrónico.

El depósito de nanopartículas metálicas sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  constituye un mecanismo de modificación enfocado a mejorar los procesos de transferencia de carga, disminuir la recombinación y aumentar el intervalo de absorción de luz del sistema fotocatalítico [174]. A diferencia de los semiconductores, los cuales presentan una estructura de bandas definida y separada por una región de energía prohibida, en las nanopartículas metálicas las bandas de energía carecen de esta separación entre sí, lo que confiere a los electrones una elevada movilidad. En el caso de las nanopartículas de metales nobles, éstas presentan propiedades optoelectrónicas únicas originadas por la interacción de los electrones libres del metal con el campo eléctrico de la luz incidente. Esta interacción da lugar a fenómenos de resonancia óptica conocidos como plasmones de superficie [175–178]; Pero no son los únicos materiales que pueden mejorar estos procesos, en los últimos años han tomado relevancia los materiales 2D donde dependiendo de su acoplamiento de capas mejores al bulto pueden jugar un fenómeno similar a los metales y también uno similar a los semiconductores dando paso a nuevos fenómenos de intercambio electrónico abriendo una área de investigación e interés relativamente nuevo.

### **3.5. Dicalcogenuros de Metales de Transición (TMDCs)**

Los materiales bidimensionales, fueron aislados por primera vez en 2004 con la síntesis del grafeno, poseen características muy atractivas: flexibilidad, transparencia y una interacción fuerte con la luz. A parte de la escalabilidad, estos materiales también son interesantes por su *band-gap*, lo que puede emplearse también como materiales semiconductores (semiconductores bidimensionales) [179–182].

El físico Lev Landau predijo que los cristales bidimensionales no podrían existir al no ser termodinámicamente estables. Sin embargo, el descubrimiento del grafeno refutó esta Hipótesis [182–184]. El grafeno, obtenido exfoliación mecánica de grafito por vez primera, está formado por una red hexagonal de átomos de carbono de una capa de espesor atómico (capa bidimensional), ya que las dimensiones en el plano son considerablemente mayores que el espesor del material, esta estructura confinada en el plano le dota de una serie de características realmente interesantes, tales como: alta transmitancia óptica, gran conductividad térmica y excelentes propiedades electrónicas y mecánicas [185–187].

El descubrimiento del grafeno abrió la puerta a la investigación de materiales de tan solo unos átomos de espesor. Estos materiales se pueden aislar gracias a que poseen una estructura laminada. Estas estructuras presentan enlaces de interacción fuerte en el plano de unión, pero las fuerzas de interacción entre capas es débil (fuerzas de van der Waals), algo que permite aislar fácilmente capas finas del material, como una monocapa de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal, con hibridaciones de los orbitales  $sp$  del carbón que forman cadenas lineales, con hibridaciones  $s$  y  $p$  ( $sp^3$ ) con simetría tetraédrica, donde el orbital  $2p_z$  de cada átomo puede formar orbitales  $\pi$  con los vecinos más cercanos, lo que da lugar a la alta conductividad electrónica (fenómeno de aromaticidad). La ausencia de banda prohibida hace que el grafeno sea inadecuado para algunas aplicaciones y despierta interés en otros materiales 2D. Los materiales 2D se pueden ensamblar en heteroestructuras verticales de diferentes materiales (Fig. 1.10). Además de los intentos de crear dispositivos con características completamente novedosas como los transistores, fotodiodos y sensores, se han fabricado utilizando materiales 2D aplicándose en área como la fotocatalisis también [179,188–191].

De estos materiales bidimensionales los dicalcogenuros de metal de transición (TMDC) son materiales semiconductores estratificados que pueden ser acoplados con otros metales o semiconductores y utilizados en procesos fotocatalíticos, estos pueden ser fácilmente divididos a lo largo de los niveles de capas, dándole propiedades como alta movilidad de portadores de carga, transparencia óptica, ondas con densidad de carga y superconductividad [180,186,188].

Estos materiales estratificados son materiales con fuertes enlaces intracapas covalentes y enlaces débiles entre capas, de tipo van der Waals. Los cristales delgados hasta el grosor atómico se pueden extraer del material a granel o cultivarse artificialmente y a menudo se los denomina materiales bidimensionales (2D, cristales de pocos átomos de espesor que se obtienen por exfoliación de materiales laminados). Sus propiedades físicas son en muchos casos únicas y

fundamentalmente diferentes de las contrapartes en masa a granel, derivado de estas propiedades, han surgido nuevas aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, semiconductores, entre otras, que suelen venir de la mano de estos nuevos materiales.

Familia del grafeno	Graphene	hBN 'white graphene'	BCN	Fluorographene	Graphene oxide
2D Calcogenuros	MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub>		Semiconducting dichalcogenides: MoTe <sub>2</sub> , WTe <sub>2</sub> , ZrS <sub>2</sub> , ZrSe <sub>2</sub> and so on	Metallic dichalcogenides: NbSe <sub>2</sub> , NbS <sub>2</sub> , TaS <sub>2</sub> , TiS <sub>2</sub> , NiSe <sub>2</sub> and so on	
				Layered semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> and so on	
2D Óxidos	Micas, BSCCO	MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>	Perovskite-type: LaNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , (Ca,Sr) <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> TiO <sub>10</sub> and so on	Hydroxides: Ni(OH) <sub>2</sub> , Eu(OH) <sub>2</sub> and so on	
	Layered Cu oxides	TiO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TaO <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub> and so on		Otros	

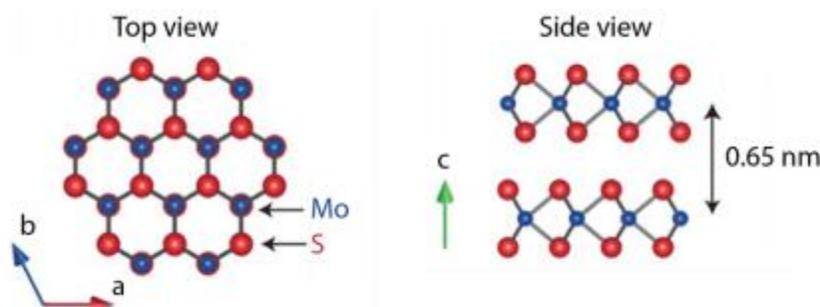
**Fig.1.10. Principales materiales 2D que presentan propiedades como semiconductividad, superconductividad, y propiedades fisicoquímicas nuevas debido a su estructuración laminar parecidas al grafeno, y que es derivada de las interacciones de tipo Van der Waals [192] .**

Los TMDCs, son una clase de materiales laminados que a diferencia del grafito (compuesto sólo por átomos de carbono), están compuestos por dos tipos de átomos. Su estructura en el plano tiene forma de “sándwich” del tipo X-M-X, donde M es un átomo del grupo de metales de transición, como el molibdeno (Mo) o el tungsteno (W), y X representa átomos de calcogenuros, como el azufre (S)[193]; por ejemplo, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, WTe<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, etc. En su forma bidimensional, a diferencia del grafeno, estos materiales poseen un *band gap*, pudiendo ser desde materiales superconductores (NbSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>), magnéticos (CrSe<sub>2</sub>), semiconductores (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>), semimetálicos (WTe<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub>) hasta metálicos (NbS<sub>2</sub>, VSe<sub>2</sub>). De ellos, el MoS<sub>2</sub> es muy atractivo además de su uso como lubricante seco y su amplia disponibilidad, es debido a que al ser presenta exfoliado en nanohojas presenta peculiares propiedades electrónicas, ópticas y fotocatalíticas, además de una amplia variedad de propiedades fisicoquímicas [194–199]

### 3.5.1 Nanohojas de Disulfuro de molibdeno (ce-MoS<sub>2</sub>)

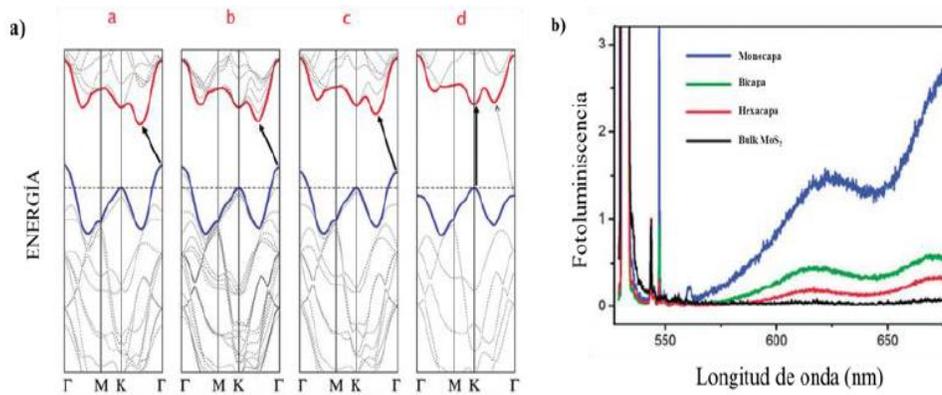
El TMDC más estudiado es el MoS<sub>2</sub>, que se ha investigado en los campos de la lubricación (lubricante en su estado sólido), la energía fotovoltaica y las baterías. Una capa de MoS<sub>2</sub> está compuesta de tripletes triples de S-Mo-S (metal de transición) y azufre (un calcogenuro no metálico) apilados en una estructura hexagonal y se mantienen unidas por la interacción débil de van-der-

Waals, como se muestra en la Figura 1.11. Este material es un semiconductor tipo-n, es decir, presenta un dopaje rico en portadores de carga negativos, que presenta una monocapa de unos 6,5 Å de espesor (unos 0,65 nm) y tiene unas propiedades físicas, ópticas y eléctricas únicas además de una gran eficiencia de luminiscencia cuántica [194,195,200–203].



**Figura 1.11. Modelo de bola y bastón de la estructura cristalina masiva de MoS<sub>2</sub> en vista superior y lateral. Adaptado de la referencia [204].**

El MoS<sub>2</sub> presenta propiedades electrónicas y ópticas interesantes que dependen del grado de exfoliación (número de láminas). En bulto, es un semiconductor indirecto, con un valor de band gap de 1.29 eV, convirtiéndose en un semiconductor con valor de band gap de transición directa (1.9 eV) cuando se encuentra en forma de monocapas [205]. La evolución de la posición de las bandas es dependiente del número de láminas, tal y como predecían los estudios teóricos realizados por Kumar y colaboradores (Figura 1.12. a), donde se demuestra que la densidad de estados cerca del nivel de Fermi es debidos en su mayoría a estados *d* del molibdeno. Estos cálculos determinan también una fuerte hibridación entre los estados *d* del molibdeno y los *p* del calcogenuro por debajo del nivel de Fermi [206,207]. Este comportamiento se ve reflejado en el espectro de fotoluminiscencia (Figura 1.16 b), donde en bulto no se observa ninguna banda y, a medida que se reduce el espesor de las láminas, van apareciendo bandas más o menos intensas a 670 y 620 nm (correspondientes a las transiciones de excitones en la zona de Brillouin), produciendo las señales más intensas y con mayor rendimiento cuántico en el caso de una monocapa[208].

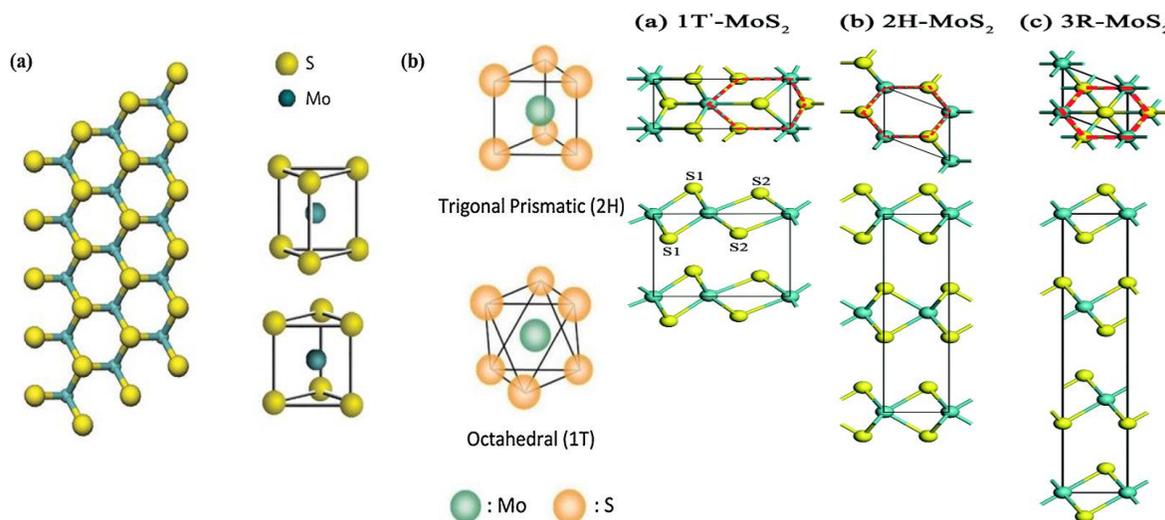


**Figura 1.12. (a) Diagrama de bandas calculado para MoS<sub>2</sub> bulto (a), tetracapa (b), bicapa (c) y monocapa (d). Las flechas indican las transiciones de menor energía. (b) Espectro de fotoluminiscencia para MoS<sub>2</sub> bulto, hexacapa, bicapa y monocapa [209,210].**

La diferencia de energía entre estas bandas corresponde al desdoblamiento spin-órbita de la energía de la banda de valencia. Estas propiedades son interesantes de cara al uso de MoS<sub>2</sub> en dispositivos electrónicos, ya que posee un *band gap* de banda de forma natural (a diferencia del grafeno) y éste se puede modificar en función del número de láminas. En general, la reducción en el número de capas en la estructura prístina de MoS<sub>2</sub> da como resultado un cambio del semiconductor de banda prohibida indirecta al semiconductor de brecha directa, en lugar de llevarlo a cabo aplicando campos eléctricos externos. El MoS<sub>2</sub> se investiga con vistas al desarrollo de transistores de efecto campo, dispositivos bioelectrónicos, electrodos en baterías de litio, electrocatalizador para la reacción de evolución de hidrógeno (HER, de sus siglas en inglés, *hydrogen evolution reaction*), celdas solares y sensores [209]. Presenta absorbancia en todo el intervalo de la luz solar, con dos transiciones directas de excitones, aunque adicionalmente interacciona con la luz de forma dispersiva. Así mismo, el MoS<sub>2</sub> muestra una rica variedad de posibilidades de modificación química. Presenta actividad fotocatalítica en diversas reacciones debido a la presencia de vacantes en su red, como por ejemplo en reacciones de hidro desulfuración, reducción de óxido de azufre con metano y HER.

Existen varios métodos de obtención de materiales TMDC's, para lograr capas únicas de TMDC que incluyen la síntesis en disolución por métodos solvotermal e hidrotérmal, la exfoliación química, películas delgadas en fase vapor por transporte de precursores separados (transporte químico de vapor, CVT), vaporización de polvos de óxidos metálicos *in-situ* como (MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, entre otros) y calcógenos (S, Se)[211,212]. Si bien la síntesis de estos materiales podría conducir a un alto impacto en la ciencia y los avances en la tecnología, todavía queda un largo camino por recorrer para controlar la estequiometría. Muchos informes discuten la forma más efectiva en la síntesis de

MoS<sub>2</sub>, sin embargo, MoS<sub>2</sub> puede existir en un amplio intervalo de concentraciones atómicas de azufre (66 a 69 %) en función del aglomerado y acomodo entre capas derivados del método de síntesis.



**Figura 1.13. MoS<sub>2</sub> en (a) fase 2H y (b) fase 1T. Ref.[213].**

Uno de los métodos de síntesis que toma importancia en la síntesis de nanohojas de MoS<sub>2</sub> (ce-MoS<sub>2</sub>), es la exfoliación química de MoS<sub>2</sub> por intercalación con litio donde se pueden obtener nanohojas apiladas de tal forma que pueden coexistir dos diferentes fases de este material que son conocidas como la fase 2H y la fase 1T en diferentes proporciones (Fig.1.13) [214–218], donde la fase 1T posee propiedades de carácter metálico en el plano basal, mejorando su actividad fotocatalítica respecto a la fase 2H [216,219–221].

El MoS<sub>2</sub> a granel se compone de tres capas unidas entre sí por una interacción débil de Van-der-Waals [222]. Las tres capas se componen de capas unidas covalentemente que consisten en dos capas S y una capa de Mo (S-Mo-S) en disposiciones de celosía hexagonal [223]. Las tres capas de MoS<sub>2</sub> (S-Mo-S) se pueden organizar de tres formas: hexagonal, trigonal prismático (2H-MoS<sub>2</sub>), romboédrica (3R-MoS<sub>2</sub>) y catedral (1T-MoS<sub>2</sub>) [224]. La fase 2H es más estable que la fase 3R; mientras que la fase metálica 1T es inestable y cambia a la fase 2H dependiendo de la temperatura. La transición de fase de MoS<sub>2</sub> es de fundamental interés para manipular varias propiedades para diferentes aplicaciones. El mecanismo de las transiciones de fase de los di-calcogenuros implica la rotación y traslación de las capas sándwich. Sin embargo, estas propiedades también pueden cambiar para diferentes aplicaciones mediante el proceso de reducción de las capas, pocas capas, bicapa, monocapa y/o nano láminas.

El porcentaje de ce-MoS<sub>2</sub> depositado en TiO<sub>2</sub> puede mejorar la actividad fotocatalítica bajo la irradiación de luz ultravioleta debido a una separación eficiente de los electrones y huecos fotogenerados[218,225]. Se ha empleado varios métodos para depositar ce-MoS<sub>2</sub> en TiO<sub>2</sub>, como la reacción hidrotermal, fotodeposito, mecano químico entre algunas otras. Además, se han empleado diferentes formas de TiO<sub>2</sub> como plantillas como nanocinturones, nanovarillas, nanoalambres dado buenos resultados[196–201] . Se ha mencionado que los nanocinturones y algunas morfologías unidimensionales de TiO<sub>2</sub> utilizados como plantilla sintética podrían inhibir el crecimiento y la aglomeración de ce-MoS<sub>2</sub> al depositarse a lo largo del crecimiento preferencial de la morfología, lo que da como resultado un recubrimiento de nanoláminas de ce-MoS<sub>2</sub> de pocas capas en los nanocinturones de TiO<sub>2</sub> así como que los electrones fotogenerados, se transporten de una mejor manera de capa por capa menor para llegar a los sitios de borde activos de las nanohojas, lo que resulta en una resistencia de electrones mucho menor .

Las nanoestructuras híbridas de 1D- TiO<sub>2</sub> porosos pueden aumentar el área superficial y, por lo tanto, brindar más posibilidades de exponer los bordes de las nanoláminas de ce-MoS<sub>2</sub> a los reactivos. Dependiendo del porcentaje mayoritario de 1T o 2H las actividades fotocatalíticas varían en cada experimento, pero es la fase 1T la que puede utilizarse como material de partida para elaborar otros materiales al depositarse en los semiconductores como el TiO<sub>2</sub> con diferentes morfologías y estructuras cristalinas, formando así materiales híbridos con características fisicoquímicas totalmente nuevas debido, que también pueden ser mejoradas posteriormente con otros materiales metálicos y semiconductores. Esto abre un abanico de posibilidades para hacer más eficiente los materiales de TiO<sub>2</sub> aplicados a procesos fotocatalíticos en degradación, obtención de hidrógeno y conversión de CO<sub>2</sub>[213,231–233]. En nuestro trabajo abordaremos un método de síntesis para obtener mayoritariamente la fase 1T que se mostrara con más detalle en el transcurso de este trabajo.

## Justificación

Se ha puesto de manifiesto la importancia de mitigación y conversión de  $\text{CO}_2$  para la obtención de productos de interés energéticos por medio del proceso de fotosíntesis artificial esto requiere de la activación de dos moléculas termodinámicamente estables, como son el agua y el  $\text{CO}_2$ . De las cuales se puede obtener hidrógeno por descomposición fotocatalítica del agua, así como reducir la molécula de  $\text{CO}_2$ , para la formación de combustibles solares. Estos procesos ponen de evidencia la necesidad de diseñar fotocatalizadores eficientes que permitan la viabilidad del proceso, que como vimos pueden ser de gran importancia los basados en materiales semiconductores como el  $\text{TiO}_2$ , que es uno de los materiales más utilizados, este puede presentar mejoras significativas, al sintetizar o modificar morfológicas con fases cristalinas combinadas de  $\text{TiO}_2$ , tamaños y geometrías adecuadas junto con un área superficial de contacto mejorada, dando lugar a materiales que funjan como una buena base para el depósito de materiales como metales y otros semiconductores, tales como Cu y  $\text{Ce-MoS}_2$ , mejorando así características como el band gap de trabajo. Todas las mejoras anteriores mencionadas podrían aumentar de manera significativa la eficiencia en el aprovechamiento de espectro de luz y una mejor actividad en los procesos fotocatalíticos (separación y transporte de cargas generadas, actividad superficial, etc). La actividad de estos materiales puede ser evaluado en etapas consecuentes mediante el uso de la fotocatalisis heterogénea. Primero, puede realizarse en sayos de fotocatalisis heterogénea al degradar un blanco de prueba como un contaminante (ibuprofeno) y así determinar su cinética de degradación, después a esto llevar acabo la obtención de hidrógeno a partir de la reducción de la molécula de agua, y posteriormente, realizar ensayos para la conversión de  $\text{CO}_2$  en productos de interés energético. Lo que daría como resultados materiales con un alto valor agregado para la remediación de la contaminación ambiental y búsqueda de fuentes de alternativas de energía verde.

## Hipótesis

El cambio de la estructura cristalina de los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  por el método hidrotérmal, conservando propiedades tales como su geometría y tamaño, podrían en conjunto proporcionar, una superficie adecuada para el depósito de materiales como  $\text{CuO}$  y  $\text{ce-MoS}_2$ , y mejorar así la actividad fotocatalítica de estos materiales en ensayos como la degradación de contaminantes, la producción de hidrógeno y la conversión de  $\text{CO}_2$ .

## Objetivos

Llevar acabo la conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  en combustibles solares como el metanol o otros productos, y llevar acabo la evaluación de los materiales en la producción hidrógeno y degradación de un blanco de prueba como el ibuprofeno, utilizando nanocinturones de  $\text{TiO}_2$  y de más morfologías varias sintetizadas a partir de los nanocinturones de  $\text{TiO}_2$ , con combinaciones de sus fases cristalinas de anatasa/brookita/rutilo con depósito de materiales como  $\text{Cu}$  y  $\text{ce-MoS}_2$ , mediante pruebas fotocatalíticas.

Con el fin de alcanzar el objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis, caracterización y estudio del cambio estructural de nanocinturones de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) a nanocinturones con fases anatasa, brookita y rutilo. Utilizando técnicas de caracterización como difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia infrarroja (FT-IR), espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis y método BET.
- Realización de pruebas de fotocátalisis heterogénea para la degradación de un compuesto blanco de prueba como lo es el ibuprofeno, determinado de esta manera cinética de degradación de cada material. Utilizando técnicas de caracterización como UV-Vis y Carbono orgánico total.
- Ensayos Fotocatalíticos en la producción de hidrógeno de los materiales basados en  $\text{TiO}_2$  y un posterior depósito de  $\text{CuO}$  a los materiales que presentan mejor actividad para una posible mejoría en la producción de hidrógeno, empleando cromatografía de gases para la cuantificación de hidrógeno.
- De los materiales que presentaron mejor actividad en la degradación y producción de hidrógeno, se les realizara ensayos fotocatalíticos para conversión de  $\text{CO}_2$  in-situ, con una posterior mejora al depositarles  $\text{ce-MoS}_2$ , siguiendo este proceso por medio de espectroscopia FT-IR.

## CAPÍTULO 2. Metodología Experimental.

En este capítulo, se muestra la síntesis de nanocinturones de  $\text{TiO}_2$  a partir de diferentes fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  puras (anatasa, rutilo y brookita) y Degussa P25 utilizando tratamientos hidrotermales alcalinos con NaOH y lavados con agua desionizada, obteniendo nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

Posteriormente, a partir de los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , se realizaron cambios de fase a fases cristalinas de anatasa, rutilo, brookita y sus combinaciones, mediante dos vías de síntesis; una combinación de rampas de calentamiento y otra, a partir de tratamientos hidrotermales con un pH ácido utilizando HCl. Una vez obtenidos los nanocinturones con fases de anatasa, rutilo, brookita y sus combinaciones, se realizó sobre cada uno de ellos un depósito de los materiales ce- $\text{MoS}_2$  obtenidos previamente por medio de exfoliación química. Los materiales sintetizados, se utilizaron para realizar pruebas de fotocatalisis, como lo son: la reducción de un compuesto blanco orgánico (ibuprofeno), la división de la molécula de agua para la producción de hidrógeno, donde también se realizó una mejora en los materiales con el depósito de CuO y la reducción de  $\text{CO}_2$  para la obtención de combustibles solares.

### 2.1. Métodos de síntesis

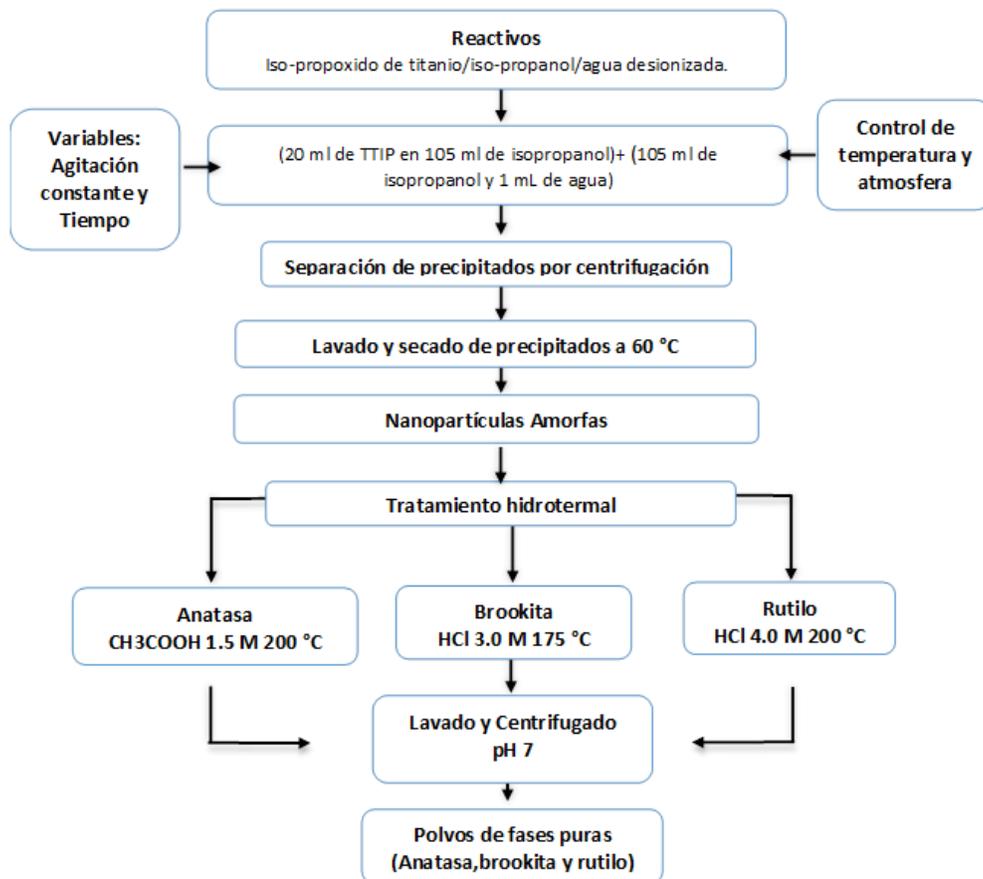
#### 2.1.1 Reactivos

Todos los productos químicos que se usaron fueron de grado analítico.

- Iso-propóxido de titanio (IV) (Sigma-Aldrich 98% CAS 546689)
- Ácido clorhídrico (HCl, Sigma-Aldrich, 37% CAS 7647010)
- Ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Sigma-Aldrich, 99.7% CAS 64197)
- Iso-propanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , Sigma-Aldrich, > 99% CAS 67630)
- Hidróxido de sodio (NaOH, Sigma-Aldrich, 98% CAS1310732)
- Titania P25 ( $\text{TiO}_2$ , Degussa, AEROXIDE 99.5% CAS 13463677).
- *n*-butil-litio (1.6 M en hexano, Sigma Aldrich, 186171)
- $\text{MoS}_2$  en polvo (Sigma Aldrich, 69860)
- Hexano (pureza 95%, Sigma Aldrich, 296090).
- Etanol absoluto (EtOH) CAS 64175
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) CAS 7664939
- Nitrato cúprico ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  CAS3251-23-8 )
- El agua desionizada Milli-Q se utilizó a lo largo de este estudio.

### 2.1.2 Síntesis de polvos amorfos y fases cristalinas de TiO<sub>2</sub> anatasa, rutilo y brookita.

Las fases de titania (TiO<sub>2</sub>) se sintetizaron a partir de la hidrólisis y condensación de isopropóxido de titanio (IV) (**TTIP**) mediante el siguiente procedimiento [234]. En primer lugar, en un vaso de precipitado de 250 mL que se encuentra sumergido en un baño de hielo/agua (0 °C), se disuelven 20 mL de TTIP en 105 mL de isopropanol (**disolución A**) manteniendo esta disolución a esa temperatura hasta su posterior uso. Por otro lado, se prepara una **disolución B**, que contiene 105 mL de isopropanol y 1 mL de agua. La hidrólisis del TTIP, se realiza cuando se agrega lentamente por goteo la disolución B a la disolución A, manteniendo la mezcla con en agitación vigorosa durante todo el proceso de hidrólisis hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los primeros precipitados de óxido de titanio de color blanco, se forman después de 4 h de mezclado, por lo que, la mezcla se mantiene bajo el proceso de agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, Al final de este tiempo de mezclado, los precipitados blancos formados, se separan por centrifugación (a 5000 rpm, durante 15 min) y fueron utilizados para la síntesis de anatasa y rutilo. La mezcla restante, se diluye nuevamente en 1 L de agua, seguido de un proceso de agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 24 h más. Finalmente, los sólidos blancos restantes se separan por centrifugación y son utilizados para la síntesis de brookita. Los precipitados obtenidos en ambos procesos de separación por centrifugación, se lavaron con agua desionizada y etanol y se secaron al vacío a 60 °C, con lo que se obtiene un producto con apariencia de polvo blanco seco, que corresponde al TiO<sub>2</sub> amorfo. El proceso se esquematiza a continuación.



**Esquema 2.1. Proceso de síntesis de polvos amorfos y fases cristalinas nanométricas de  $\text{TiO}_2$  (Nps) de anatasa, rutilo y brookita.**

**Síntesis de fases de  $\text{TiO}_2$  (anatasa, brookita y rutilo).** Con los polvos de titania amorfa, se realiza el proceso de síntesis de las fases anatasa, brookita y rutilo mediante un tratamiento hidrotermal [234], para lo cual, se colocó 1g del polvo de  $\text{TiO}_2$  amorfo obtenido, en un recipiente de teflón de 50 mL y se agregan 30 mL de una disolución 3 y 4M de HCl para sintetizar la fase brookita y fase rutilo respectivamente, mientras que para sintetizar la fase anatasa, se utilizaron 30 mL de una disolución 1.5 M de ácido acético. Las suspensiones anteriores se agitan a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, el recipiente de teflón se transfiere a una autoclave de acero inoxidable y se coloca en una estufa a 175 °C durante 6 h para sintetizar la fase brookita, 7 h a 200 °C para sintetizar la fase anatasa y 8 horas a 200 °C para sintetizar la fase rutilo. Después del tratamiento hidrotermal, la autoclave se enfría a temperatura ambiente y los precipitados obtenidos en cada proceso se separan por centrifugación a 5000 rpm, se lavan minuciosamente con agua destilada y se secan a 60 °C. Posteriormente, los productos obtenidos se colocan en un

dsecador y se mantienen a 60 °C durante 12 h, obteniéndose un producto seco granular, que se muele en un mortero de ágata hasta obtener polvos finos.

### 2.1.3. Síntesis de nanocinturones de $H_2Ti_3O_7$

La síntesis de nanocintas de  $H_2Ti_3O_7$  se realiza mediante el pesado de 0.5 g del  $TiO_2$  (de cualquier fase cristalina sintetizada anteriormente, incluso el material Degussa P25 que se utilizó como material de referencia) el cual, se coloca en un recipiente de teflón de 50 mL con 35 mL de una disolución 10M de NaOH. Para la mejor dispersión del material, la mezcla se sonicó durante 5 min con una punta ultrasónica a 210 watts de potencia, a 22 kHz y se agitó durante 10 min más, con una muesca de teflón en una parrilla con agitación magnética. Posteriormente, el recipiente de teflón con la suspensión, se transfirió a una autoclave de acero inoxidable y se mantuvo a una temperatura de 200 °C durante 24 h. El producto blanco obtenido al final del proceso hidrotermal se filtró y lavó con agua desionizada y con HCl 0.1M a temperatura ambiente hasta que el material en la suspensión alcanzó un pH=7, además, a este pH, se logra la completa remoción de los iones de sodio. El producto resultante se secó durante 24 h a 60 °C y se obtienen nanocintas de  $H_2Ti_3O_7$ .

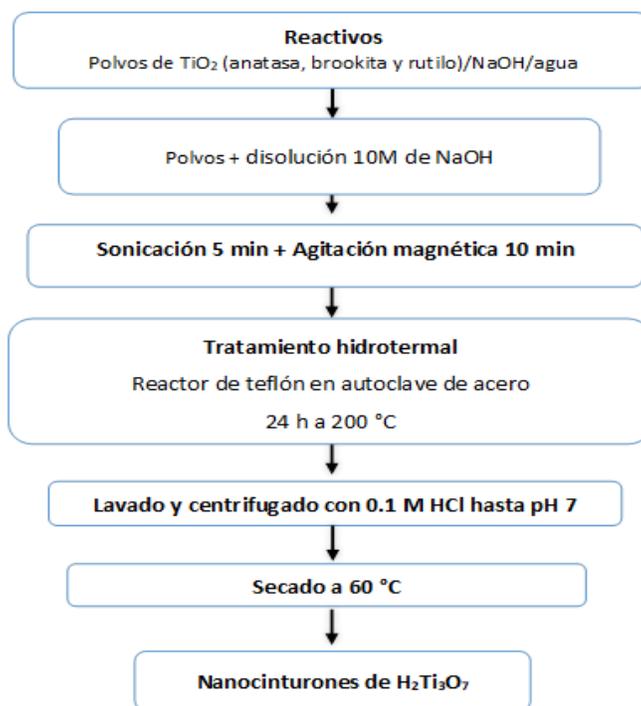


Diagrama 2.2. Proceso de síntesis de nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$ .

#### **2.1.4. Síntesis de nanocinturones con fases de TiO<sub>2</sub> (anatasa, brookita y rutilo)**

##### **2.1.4.1. Cambio de fase por tratamiento hidrotermal.**

La finalidad de este procedimiento (diagrama 3), es encontrar las variables experimentales más adecuadas para la síntesis de nanocintas de TiO<sub>2</sub> con fase Brookita y/o combinaciones con fases de anatasa y rutilo, por lo que, se presenta la síntesis de este material por método hidrotermal ácido, explorando los cambios en el pH y tiempos de síntesis con HCl. Los distintos experimentos consistieron en la dispersión 0.350 g de nanocintas de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> en 40 mL de HCl con concentraciones molares de 0 a 5M, para lo cual, el material se coloca en un recipiente de teflón de 50 mL con tapa dentro de una autoclave de acero inoxidable. La autoclave se lleva a una temperatura de 175 °C durante 2, 3.5 y 5 h. Después se enfría en un baño de agua a temperatura ambiente durante una hora. Inmediatamente, todos los precipitados blancos obtenidos se aislaron de la mezcla por centrifugación y posteriormente, se lavaron con agua desionizada, seguidos de un proceso de secado a 60 °C durante 24 h.

##### **2.1.4.2. Cambio de fase por rampas de calentamiento controladas.**

Con el objetivo de comparar los cambios de fase y las morfologías del proceso hidrotermal con las reportadas por rampas de calentamiento controladas, en este trabajo, también se sintetizaron materiales por este método (diagrama 3), por lo que, se tomaron 0.350 g de nanocintas H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> y fueron sometidas a rampas de calentamiento controladas de 1 °C/min hasta 700 y 950 °C, manteniendo isotérmicamente durante 30 min a 700 °C y a 950 °C durante 30 min y 3 h, con lo que se obtienen en nanocintas con fase anatasa y rutilo respectivamente. Cabe mencionar que, por este método de síntesis, para la obtención de nanocintas con una fase presente, solo se reportan en su mayoría la fase Anatasa y rutilo y no la de brookita, debido principalmente a que esta fase, no se presenta a temperaturas superiores a 300 °C y a temperaturas menores, su presencia es muy escasa, con una transformación muy rápida a fase anatasa.

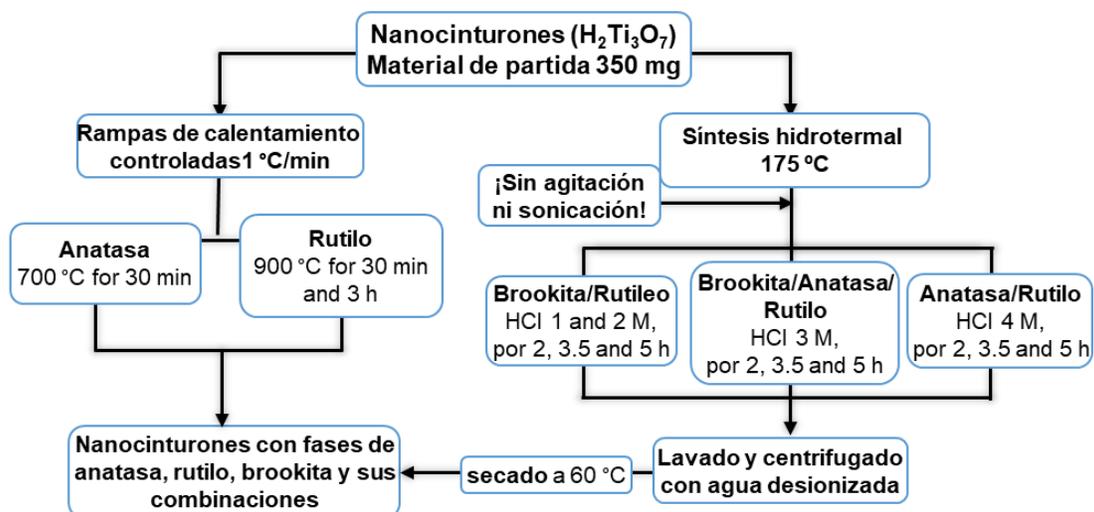


Diagrama 2.3. Proceso de síntesis de nanocintas de  $\text{TiO}_2$  con fases de anatasa, rutilo y brookita.

### 2.1.5. Síntesis de nanocinturones de $\text{TiO}_2$ con fases cristalinas de anatasa, rutilo y brookita en con nanohojas de disulfuro de molibdeno ( $\text{ce-MoS}_2$ ).

En este apartado se muestra el método de síntesis depósitos de nanocintas de  $\text{TiO}_2$  (fases de anatasa, brookita, rutilo y sus combinaciones de fases cristalinas) con materiales laminares o nanohojas de disulfuro de molibdeno ( $\text{ce-MoS}_2$ ). El procedimiento empleado se muestra a continuación.

#### 2.1.5.1. Síntesis de nanohojas de $\text{ce-MoS}_2$ por exfoliación química.

La preparación de nanohojas de  $\text{ce-MoS}_2$  se realiza en un vial de vidrio de 10 mL, en el cual se vertieron 3 mL de disolución de n-butil-litio (con una concentración de 1.6 M en hexano) y 300 mg de polvo de  $\text{MoS}_2$ . La mezcla se dejó reposar en condiciones estáticas a temperatura ambiente durante 48 h en el vial cerrado con atmósfera de argón. El producto intercalado de litio resultante ( $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ ) se enjuagó con 60 mL de hexano para eliminar el n-butil-litio sin reaccionar y sus residuos orgánicos. Este lavado, se realizó por medio de ciclos de lavado con hexano (en dosificaciones de 10 mL) y centrifugando a 6000 rpm en atmósfera de argón. Inmediatamente después de esto, el  $\text{MoS}_2$  intercalado se dispersó en agua Milli-Q (100 a 150 mL), al entrar en contacto con el agua, el  $\text{MoS}_2$  intercalado, presento un abundante desprendimiento de gas y el polvo de  $\text{MoS}_2$  forma una suspensión muy opaca en el agua. Posterior a esto, el  $\text{MoS}_2$  intercalado, se dispersó mediante el uso de una punta ultrasónica (40 kHz, potencia  $\sim 270$  W, amplitud 26%) durante 6 minutos, lo que dio lugar, a una suspensión acuosa estable de nanohojas de  $\text{ce-MoS}_2$ , mientras que el exceso de litio

remanente de la síntesis, se eliminó de la dispersión, mediante diálisis contra agua Milli-Q usando una membrana de 0.025 micras durante 48 h. después de este tiempo inmediatamente es caracterizado para determinar su concentración de nanohojas de ce-MoS<sub>2</sub> y ser usadas en la impregnación química con las nanocintas de TiO<sub>2</sub>.

Debido al carácter pirofórico del n-butil-litio y de sus disoluciones, la síntesis con este reactivo requiere de una gran prudencia para evitar el contacto con el aire!

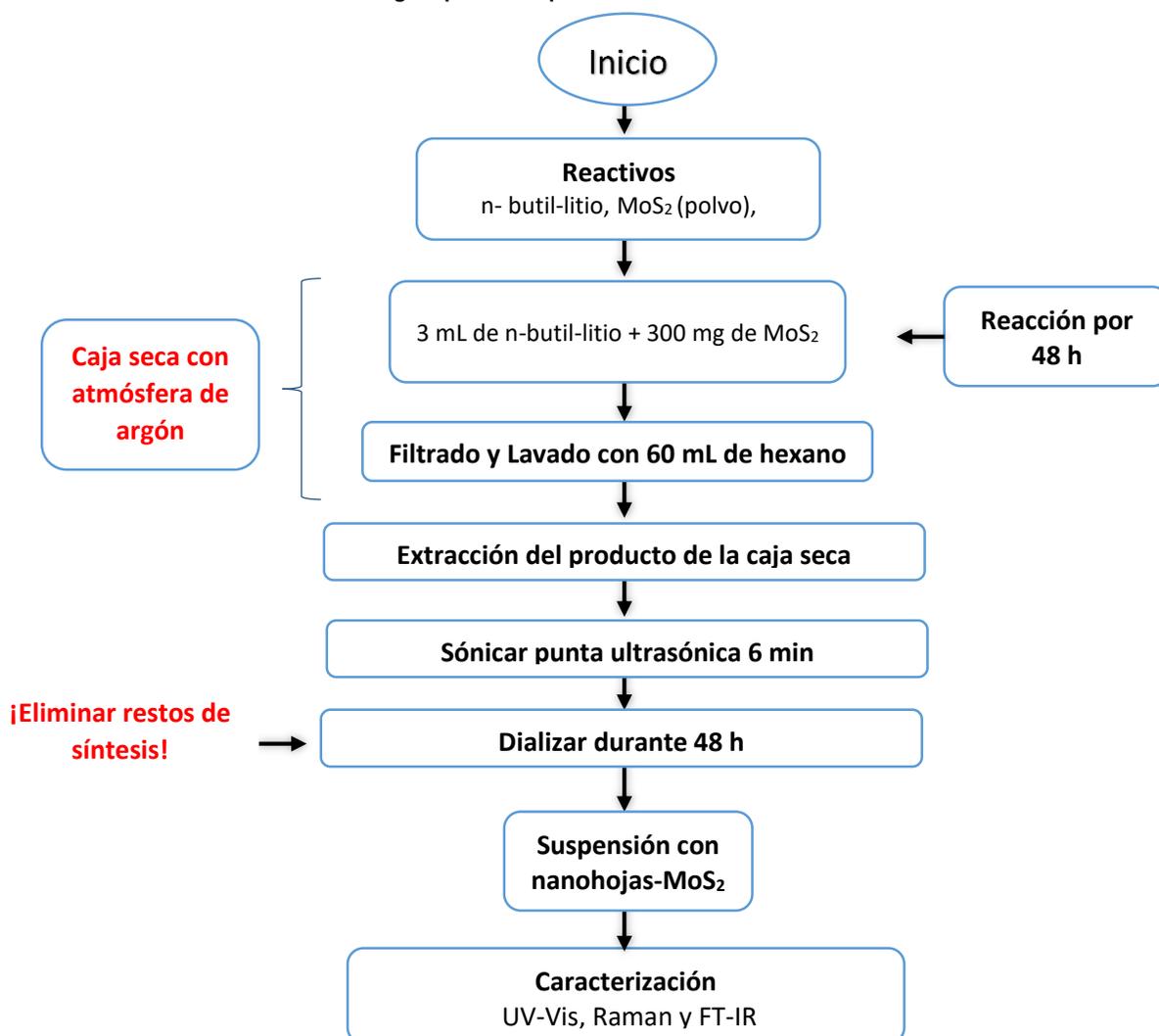


Diagrama 2.4. Proceso de síntesis de dispersiones de nanohojas de MoS<sub>2</sub> (Exfoliación química). Se recomienda al lector llevar a cabo una debida toma de medidas de seguridad para esta síntesis.

#### 2.1.5.2. Depósito de ce-MoS<sub>2</sub> en nanocintas de TiO<sub>2</sub> por método de impregnación

Una vez que se determina la concentración de las nanohojas de ce-MoS<sub>2</sub> suspendidas por espectroscopia UV-Vis, se calcula la relación porcentaje en peso para llevar a cabo el método de

impregnación química y obtener nanocintas de  $\text{TiO}_2/\text{ce-MoS}_2$  para lo cual, se utilizaron 250 mg de nanocintas de  $\text{TiO}_2$  que se añadieron a una suspensión de 10% en peso de ce- $\text{MoS}_2$ , de esta suspensión solo se tomó la mezcla coloidal, la cual, se sometió a agitación mecánica vigorosa durante 12 h. Una vez completado el tiempo de agitación mezclado, los productos resultantes se secaron a 60 °C durante 48 h. Posterior a este tiempo todos los materiales se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino uniforme.

#### **2.1.6. Síntesis nanocinturones $\text{TiO}_2/\text{CuO}$**

Las nanopartículas de  $\text{CuO}$  se incorporaron en los materiales de  $\text{TiO}_2$  utilizando el método de impregnación húmeda. Se agregó una cantidad determinada de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  a 0,250 g de los materiales de  $\text{TiO}_2$  en 10 mL de agua desionizada, seguido de agitación magnética por 24 h. Posteriormente, la disolución mixta se secó a 100 °C mediante una parrilla de calentamiento con agitación constante hasta obtener un producto seco. Después de esto, los compuestos mixtos con diferentes cantidades de  $\text{Cu}$  se calcinaron por rampa de calentamiento controlada de 1°C/min hasta 150 °C durante 3h obteniendo así los nanocinturones de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ . Los contenidos en peso de  $\text{CuO}$  en los materiales compuestos de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  se ajustaron a 1 %.

### **2.2. Caracterización estructural, morfológica y óptica de los materiales**

La caracterización de los distintos materiales se realizó mediante diferentes técnicas como difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Espectroscopia de dispersión Raman, Infrarroja (FT-IR) y Ultravioleta-Visible (UV-VIS).

**2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).** Los patrones de Difracción de Rayos X, se obtuvieron en un difractómetro marca BRUKER, Advance D8 a temperatura ambiente, equipado con un detector de alta velocidad Lynx Eye y una radiación monocromática  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). Los patrones de difracción se obtuvieron con parámetros de 4°/min en un intervalo de  $2\theta = 20^\circ$  a  $90^\circ$ , con un paso 0.02° a 40kV y 100mA. La identificación e indexación de la estructura, se realizó mediante la base de datos *Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)*, hoja JCPDS.

#### **2.2.2. Espectroscopia Raman.**

La espectroscopia Raman, fue utilizada para la identificación y caracterización de los diversos materiales, presentados en este trabajo. Los modos vibracionales de los materiales sintetizados fueron obtenidos en un microscopio WITec confocal AF acoplado a espectroscopia

Raman con láser de 532 nm con ajuste de potencia de 3.4 mW. Los datos se procesaron utilizando el software Project FIVE 5.1 del equipo para identificar la posición, amplitud, y el ancho del pico, para comparar con los espectros de referencia informados. El mapeo micro-Raman en 2D y la obtención de imágenes, se realizaron utilizando los lentes objetivo 10x, 20x, 50x y 100x aumentos. La fracción de la muestra para identificación de las fases presentes, se calcula a partir de mapas Raman 2D o de imágenes ópticas correspondientes de 100x sobre un área de aproximadamente  $25 \times 25 \mu\text{m}$ .

### **2.2.3. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).**

Para obtener los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en el inglés) se utilizó un espectrómetro Nicolet IS50R FT-IR Thermo Scientific, mediante la fabricación de pastillas de KBr con una concentración al 0.25% en peso para cada una de las muestras, utilizando un número de barridos de 100 y una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Para la preparación de las pastillas se utilizó una pastilladora de acero inoxidable de  $\frac{1}{2}$  pulgada de diámetro.

### **2.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).**

La morfología y los elementos presentes de los materiales sintetizados se analizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F (Con distancias de trabajo de 4 y 8 mm y voltajes de 2 a 10 kV) visualizando electrones secundarios. Con esta técnica, también se puede observar el depósito efectivo en las distintas morfologías del  $\text{TiO}_2$  de otros materiales.

### **2.2.5. Determinación del área superficial por el método BET (*Brunauer, Emmett, Teller*).**

Para la determinación de la superficie específica o área superficial de los materiales sintetizados, se utilizó el método BET, utilizando el equipo para determinación de propiedades texturales en sólidos por fisisorción de nitrógeno (BET), Quantachrome Autosorb 1. El área de superficie específica se calculó a partir de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de la fisisorción de  $\text{N}_2$  a 77 K. La distribución del tamaño de los poros se obtuvo mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) de la rama de desorción.

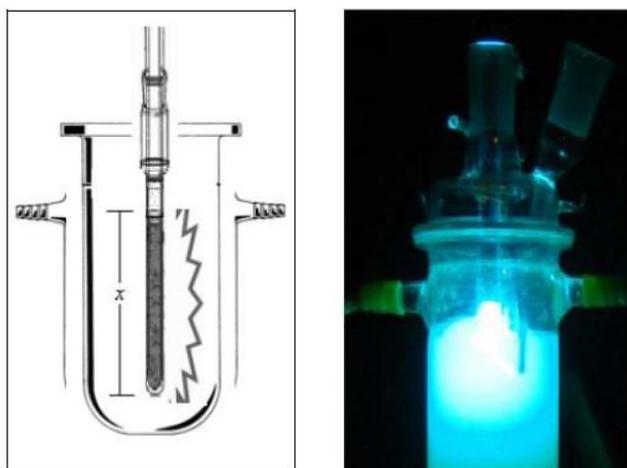
### **2.2.6. Espectroscopia UV-Vis.**

Los espectros de los materiales sintetizados se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 en el intervalo espectral de 200-800 nm. Con los espectros obtenidos, se calculó el valor del ancho de banda prohibida (Band-Gap) utilizando el modelo de Kubelka Munk y método de Tau. La espectroscopia UV-Vis, también se utilizó para hacer el análisis de la cinética de degradación en las pruebas de fotocatalisis, siguiendo la banda principal de absorbancia en cada prueba usando los distintos materiales sintetizados.

### 2.3. Ensayos de actividad fotocatalítica

#### 2.3.1 Degradación fotocatalítica de ibuprofeno

La degradación de ibuprofeno, se realizó en un reactor de vidrio que tiene un arreglo que permite que, durante todo el proceso experimental, la lámpara UV quede completamente sumergida en la disolución de prueba y con agitación contrastante, conservando una temperatura constante de 25 °C y un flujo constante de aire. El reactor se mantiene dentro de una cámara opaca a la luz ambiental, con la finalidad de que sólo sea irradiado con la lámpara UV y que la luz del medio ambiente no tenga alguna influencia sobre él, así como, evitar la exposición del personal a la radiación UV. El arreglo experimental se presenta a continuación. Fig. 2.1



**Fig. 2.1. Arreglo experimental (reactor de doble pared tipo Bach) usado en las reacciones de fotocatalisis para la degradación de ibuprofeno.**

Las actividades fotocatalíticas de los materiales sintetizados, se evaluaron degradando ibuprofeno en disolución acuosa. Se utilizó una lámpara de Hg, Phillips con longitud de onda primaria  $\lambda = 254 \text{ nm}$  (3W potencia, 10V) como fuente de luz de excitación (espectro de emisión de la lámpara se muestra en el **Anexo F**). Se agregaron 0.125 g de los materiales sintetizados en 250 mL de una disolución de ibuprofeno de 30 ppm de concentración. Antes del experimento, la suspensión se agitó continuamente durante 30 minutos en la oscuridad para establecer el equilibrio de adsorción-desorción entre los materiales sintetizados, la disolución de ibuprofeno y oxígeno disuelto. Después de haber alcanzado el equilibrio de absorción (que es el valor que es denominado como minuto 0) a partir de este valor, se toman muestras a distintos intervalos de tiempo entre 0 a 300 minutos de irradiación de luz UV. Todas las muestras tomadas fueron de 7 mL,

se filtraron empleando membranas de nylon Nalgene con un tamaño de poro de 0.1  $\mu\text{m}$  y guardadas en botellas de color ámbar. La concentración de ibuprofeno, se analizó midiendo la absorbancia máxima característica del ibuprofeno (222 nm) en el espectrómetro UV-vis

#### **2.3.1.1. Determinación de la cinética de degradación.**

La evaluación de la degradación de ibuprofeno, fue monitoreada por la variación de la banda de absorción principal del mismo, a partir de los datos obtenidos de una curva de calibración de la disolución del ibuprofeno, a las diferentes concentraciones preparadas (**Anexo B-1**), las cuales, fueron evaluadas en un Espectrofotómetro UV-Vis-Nir Varian Cary 5000. Para cada una de las medidas, se utilizó una celda de cuarzo, con 5 mL de la disolución de las muestras.

Esta curva de calibración, se refiere a la situación de la ausencia de subproductos, esta prueba con el blanco se realizó en ausencia del catalizador, estos datos se representaron gráficamente como concentración (mg/L) vs Absorbancia (determinada a 222 nm, que es el valor del pico máximo de absorción del ibuprofeno), para obtener la ecuación de la curva de calibración, que obedece al modelo de línea recta  $y = mx + b$ , donde  $y$  es la absorbancia y  $x$  es la concentración, que es definida por una ordenada al origen ( $b$ ) y una pendiente ( $m$ ). Este modelo, es calculado por el método de mínimos cuadrados, con el fin de obtener una buena exactitud y confiabilidad estadística, a partir del cálculo del coeficiente de determinación ( $R^2$ ), que determina la exactitud del modelo obtenido.

A partir de la ecuación de la recta obtenida con la curva de calibración, es posible calcular, la concentración de las muestras de prueba degradadas con los diferentes materiales sintetizados probados. Para ello, se requiere efectuar la medida de las señales correspondientes a la absorbancia del pico máximo de absorción del ibuprofeno, de cada una de las muestras degradadas y despejar el valor de la concentración en la ecuación de la recta. Entonces, a partir de la ecuación obtenida para la concentración a cualquier tiempo, se calculó la constante de la cinética de degradación para cada una de las pruebas realizadas, con lo cual, se pudo interpretar la eficiencia de la degradación de ibuprofeno, en cada una de los materiales sintetizados ensayados/utilizados.

### 2.3.1.2. Determinación de la mineralización.

La tasa de mineralización se determinó vía el análisis de carbono orgánico, el cual consiste en medir la concentración de Carbono Orgánico Total (COT) o (TOC por sus siglas en inglés, *total organic carbon*) en disolución utilizando un Analizador de Carbono TOC-LCSH/CPH de la marca Shimadzu que mide el carbono orgánico.

Para realizar estas mediciones se colocaron en un auto muestreador dentro del equipo viales con las distintas muestras tomadas en la fotocatalisis de 5mL. Una jeringa de alta precisión integrada al equipo se utilizó para limpiar las líneas del equipo y suministrar el volumen de muestra en el equipo.

El carbono orgánico total se determinó mediante la diferencia entre carbono total y el carbono inorgánico mediante la siguiente ecuación:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI},$$

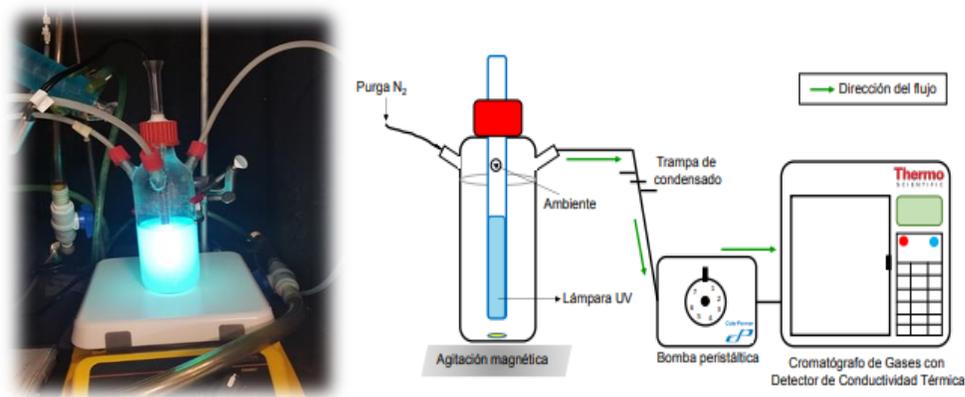
donde **COT** es carbono orgánico total (mg/L), **CT** se refiere al carbono total (mg/L) y **CI** equivalente a carbono inorgánico (mg/L).

La tasa de mineralización se determinó mediante la ecuación:

$$\% \text{mineralización} = \frac{\text{COT inicial} - \text{COT final}}{\text{COT inicial}} * 100 .$$

### 2.3.2 División fotocatalítica de la molécula de agua para la producción de H<sub>2</sub>

Las determinaciones de la producción de H<sub>2</sub>, se realizaron utilizando un sistema de evaluación fotocatalítica para nanocatalizadores, a partir de la ruptura de la molécula de agua (fotólisis) como medida base de la actividad, debida a la radiación utilizada. La fotólisis, se realiza en un reactor cilíndrico de vidrio que posee un tubo interno de cuarzo, equipado con una lámpara UV de mercurio ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $I_0 = 4400 \mu\text{watts/cm}^2$ ) tipo pluma y agitación magnética constante. El equipo, está conectado a un cromatógrafo de gases. ver Fig.2.2.

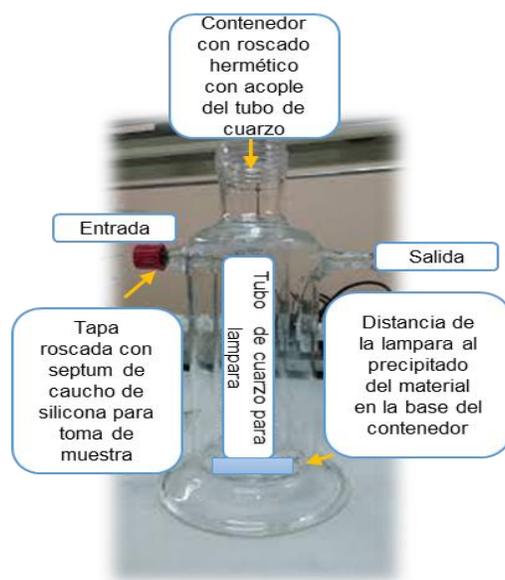


**Fig. 2.2. Representación esquemática del sistema de producción de hidrógeno (Esquema proporcionado por el departamento de Catálisis y Procesos de Superficie ICAT-UNAM).**

Este reactor tipo batch cerrado, tiene un volumen de operación de 250 mL y las disoluciones de sacrificio consistieron en agua-metanol (100:100 mL, 50 % vol de H<sub>2</sub>O). Donde el metanol tiene una pureza del 99.9% grado HPLC. En todos los experimentos, se utilizaron 20 mg de los distintos materiales sintetizados en la disolución, y se mantuvo en agitación magnética durante 20 minutos en la oscuridad para promover el equilibrio de adsorción/desorción entre el material y el agente de sacrificio (metanol), antes de la irradiación artificial, mientras también es purgada Adicionalmente, la reacción se mantiene bajo purga con N<sub>2</sub> para remover el oxígeno o cualquier gas disuelto en la suspensión, ya que los gases disueltos en el agua, tienen efectos que perjudican la producción de H<sub>2</sub>, debido a que pueden llevar las reacciones redox por caminos no deseados. Una vez que se detiene el flujo de gas y el oxígeno y otros gases han sido removidos, el reactor se sella y se asegura que no existen fugas en el reactor, entonces la lámpara UV es encendida. La cuantificación de H<sub>2</sub>, se realiza cada media hora, durante 5 horas en un cromatógrafo de gases con un detector de conductividad térmica de Thermo Scientific y con una columna empacada Trace PLOT TG-BOND Msieve 5A.

### 2.3.3 Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>

La reducción fotocatalítica de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se llevó a cabo, utilizando un modelo experimental utilizando los materiales sintetizados en este trabajo, que consiste en la producción in situ de CO<sub>2</sub> [235], mediante un arreglo experimental de reactor fotocatalítico cerrado (Fig.2.3).



**Fig.2.3. Esquema del arreglo experimental reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> in situ.**

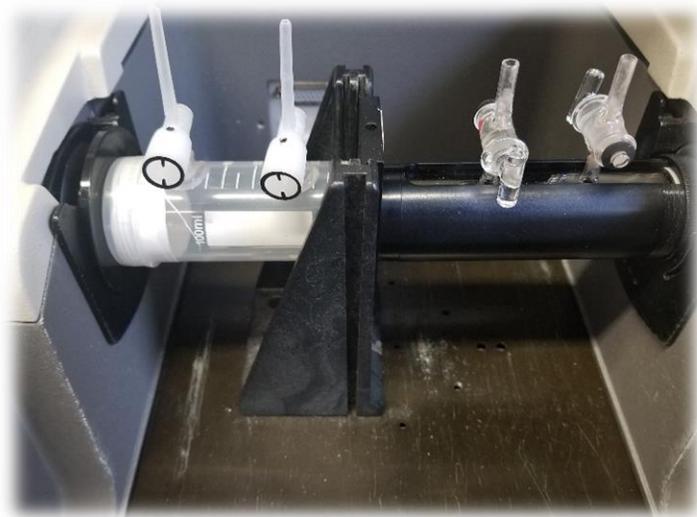
En este arreglo experimental, se utilizó un contenedor de vidrio casero de 200 mL, con tapa de rosca con tubo de cuarzo en el centro, cerrada de forma hermética y con dos entradas selladas con septum de caucho de silicona. Se utilizó una lámpara de Hg de alta presión (5W, longitud de onda primaria  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) como fuente de luz de excitación, insertada en el tubo de cuarzo de la tapa a una distancia de 10 cm de la base del reactor.

En cada experimento que se colocaron 50 mg de alguno de los materiales sintetizados en este trabajo, mezclados con 15 ml de agua desionizada, el catalizador se dispersó por ultrasonido mediante el uso de una tina ultrasónica durante aproximadamente 1 min, seguido de agitación con muesca magnética por 15 min más, para formar una suspensión. Después, se procedió a la evaporación del agua al calentar la suspensión a 80 °C durante 12 h. La muestra quedó depositada en el fondo del reactor en forma de película delgada al terminar el secado.

Antes de cerrar el reactor, en el fondo del mismo se colocan 0.12 g de NaHCO<sub>3</sub> (en un pequeño vidrio de reloj sobre el fondo del reactor), que será utilizado posteriormente para generar una atmósfera rica de CO<sub>2</sub> mediante una reacción con ácido. Antes de la irradiación, mediante el empleo de dos válvulas de alimentación de gas acopladas a las dos entradas de la tapa del reactor, se purga con N<sub>2</sub> durante 30 min para eliminar el aire y garantizar que el sistema de reacción esté en condiciones anaeróbicas y libre de otros gases del ambiente.

En estas condiciones, se generó in situ vapor de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> mediante la reacción de NaHCO<sub>3</sub> (0,12 g, introducido en el reactor antes del sellado) y disolución acuosa de HCL (0.25 mL, 2 M) que se

introdujo en el reactor usando una jeringa y la temperatura en el reactor se estabilizó a 40 °C mientras se mantiene bajo irradiación UV durante 4h, al final de este tiempo de irradiación, se tomó 1 ml de mezcla del gas del reactor y se utilizó para el análisis de componentes de gas mediante espectroscopia FT-IR, con el uso de una celda especial para muestras en fase gas (Fig. 2.4), en los cuales y de acuerdo a la bibliografía consultada, se espera la generación/formación de los subproductos metanol principalmente.

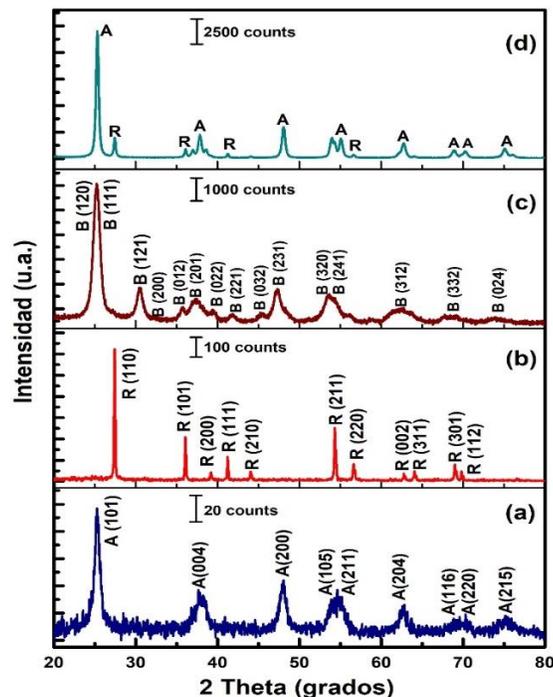


**Fig. 2.4. Celda de muestras en fase gas a acoplada al espectrómetro Nicolet IS50R FT-IR Thermo Scientific.**

## CAPÍTULO 3. Resultados y discusión

### 3.1 Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatasa, brookita y rutilo

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de los materiales que fueron sintetizados por el método hidrotérmal para obtener fases puras de TiO<sub>2</sub>. En la Fig.3.1, se muestran los patrones de DRX de las fases cristalinas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a partir de la titania amorfa, la fase de anatasa que fué sintetizada con ácido acético (Fig.3.1 a) se corresponde con el difractograma estándar de anatasa (JCPDS: 00-021-1272), mientras que, las fases rutilo y brookita, fueron sintetizadas con HCl utilizando concentraciones de 4M y 3M respectivamente (Fig. 3.1 b y c) y se corresponden con los difractogramas estándar de brookita (JCPDS: 29-1360) y rutilo (JCPDS: 21-1276)[117,121,236].



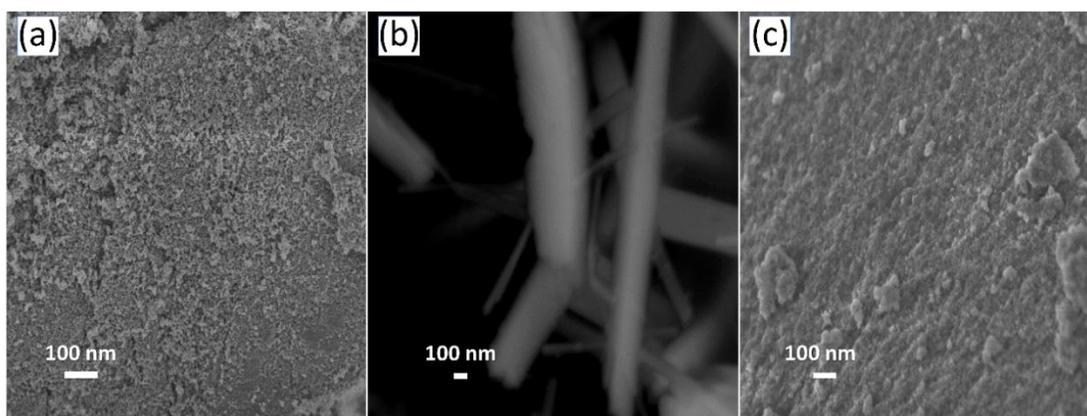
**Fig. 3.1. Patrones DRX (a) anatasa (b) rutilo, (c) brookita y (d) Degussa P25. A, B, and R denotan los picos de difracción correspondientes a las fases anatasa, brookita y rutilo, respectivamente.**

La existencia de la fase brookita en los productos, es detectada a partir de su plano de difracción (121) ubicado a  $2\theta$  de  $30.8^\circ$ , donde este pico de difracción característico, no se traslapa con ninguno de anatasa o rutilo. En el caso de mezclas de fases cristalinas de óxidos de titanio, tal como el material Degussa P25 (Fig. 3.1 d), también se obtuvo el patrón de DRX, donde la posición de los picos de difracción de las fases rutilo y anatasa [237] corresponden con lo observado en la base de datos

JCPDS[237]. Además, no se detectaron picos de difracción adicionales relacionados con impurezas; y de existir, quedaron fuera del límite de detección de la técnica.

Los tamaños promedios de cristalito ( $D$ ) de anatasa, brookita y rutilo, se calcularon a partir del ancho del pico característico de cada fase cristalina utilizando la ecuación de Scherrer  $D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$ . Donde  $K$  (0.94) es la constante de Scherrer,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de  $\text{Cu } K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ),  $\beta$  es el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) del pico de intensidad principal y  $\theta$  el ángulo de difracción [121,236]. Los valores promedios de cristalita calculados fueron para anatasa 10, rutilo 52 y brookita 8 nm. Adicionalmente, se observa en la Fig. 3.1, la diferencia existente en el número de cuentas de la intensidad de cada material, donde se aprecia como el Degussa P25 muestra una mayor intensidad de los picos de difracción y siendo más agudos, lo cual sugiere una mayor cristalinidad del material y crecimiento del cristal (40-90 nm)[128,238], a diferencia de los materiales de anatasa, rutilo y brookita que son sintetizados por método hidrotermal, los cuales no requirieron para alcanzar su fase pura una calcinación previa [110,238–240].

La morfología de los materiales sintetizados se observó y analizó por microscopía electrónica de barrido (MEB). La Fig.3.2 muestra las imágenes de los materiales con fases cristalinas de anatasa, rutilo y brookita. En los materiales de anatasa y brookita, se observan nanopartículas aglomeradas, donde las de la fase brookita presentan un menor tamaño (Fig. 3.2 a y c). Por otro lado, la fase rutilo, forma cristales notablemente más grandes, de más de  $1\mu$  de longitud y con variaciones a lo ancho en un intervalo de 50 a 500 nm. (Fig. 3.2b).



**Fig.3.2. Imágenes SEM de los materiales sintetizados (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita.**

Para corroborar los resultados obtenidos por DRX, Se utilizó la técnica de espectroscopia Raman, puesto los espectros Raman de las diferentes fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ , son perfectamente

diferenciables a partir de la identificación de sus bandas de vibración características. Todas las mediciones Raman realizadas en este trabajo, se realizaron con la misma potencia de láser y tamaño de punto. Para la determinación espectral, la potencia del láser se determinó previamente para evitar una transformación de fase del material por efecto de este, encontrando que un valor superior a 3.4 mW produce una transformación estructural localizada irreversible en los materiales, especialmente en aquellos con la presencia de la fase brookita, por lo que se utilizó una potencia menor a este valor.

En la Fig. 3.3 y Tabla 3.1, se pueden observar y consultar los modos de vibración Raman característicos de cada fase; En el espectro de anatasa (grupo espacial  $D4h$ ) (Fig. 3.3a), se observan cinco modos Raman, asociados a los modos de vibración  $E_g$  (144, 198 y 638  $\text{cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  (393) y  $A_{1g}$  (514  $\text{cm}^{-1}$ ) [85,137,241,242]. Mientras que para la fase rutilo (grupo espacial  $D4h14$ ) existen cuatro modos de vibración Raman característicos (Fig. 3.3b) asignados y localizados a  $E_g$  (446  $\text{cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  (146  $\text{cm}^{-1}$ ), y  $A_{1g}$  (610  $\text{cm}^{-1}$ ) y un pico amplio debido a un efecto de dispersión de segundo orden localizado a 235  $\text{cm}^{-1}$  [83,115,138,243].

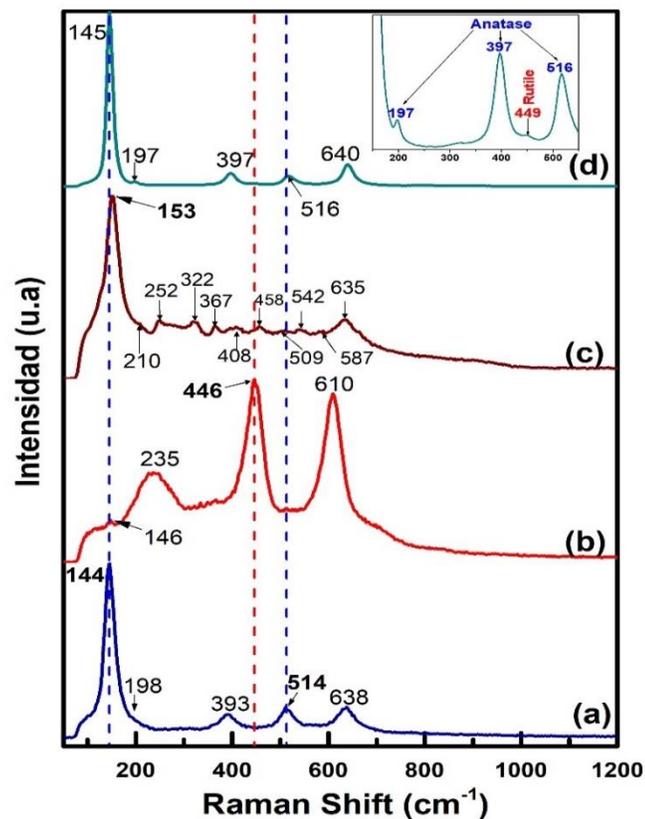


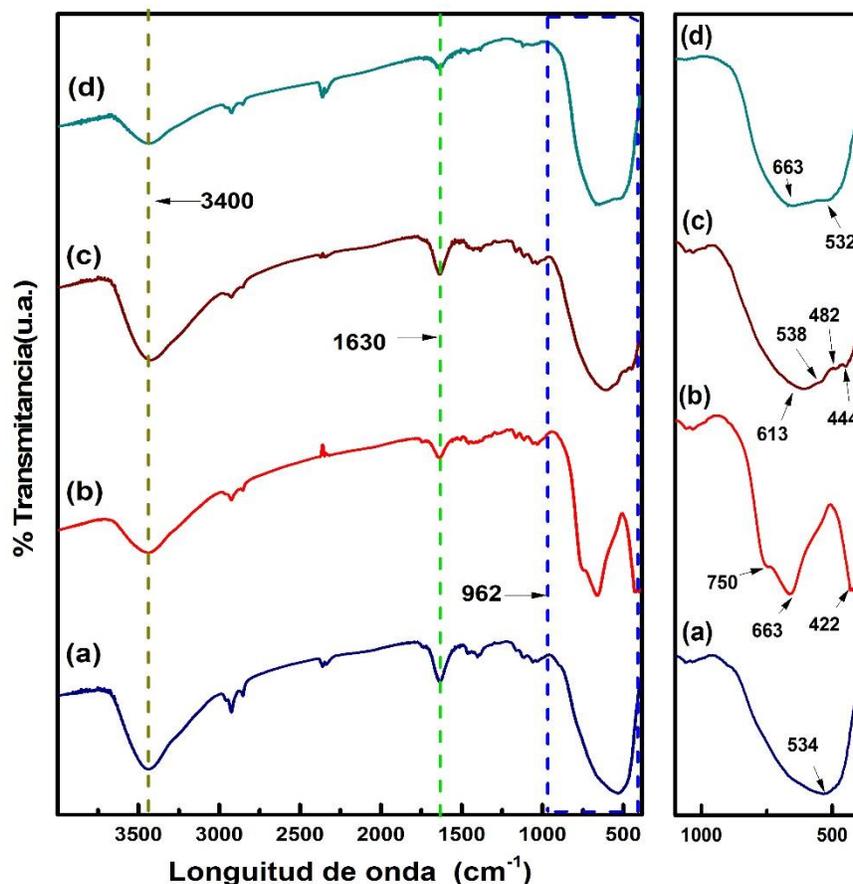
Fig.3.3. Espectros Raman de (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita y (d) Degussa P25.

Anatasa			Rutilo			Brookita		
Raman		FT-IR	Raman		FT-IR	Raman		FT-IR
144	E <sub>g</sub>	534	146	B <sub>1g</sub>	422	153	A <sub>1g</sub>	444
198	E <sub>g</sub>		235		663	210	B <sub>1g</sub>	482
393	B <sub>1g</sub>		446	E <sub>g</sub>	750	252	A <sub>1g</sub>	538
514	A <sub>1g</sub>		610	A <sub>1g</sub>		322	B <sub>3g</sub>	613
638	E <sub>g</sub>					367	B <sub>2g</sub>	
						408	A <sub>1g</sub>	
						458	B <sub>2g</sub>	
						509	B <sub>3g</sub>	
						542	A <sub>1g</sub>	
						587	B <sub>2g</sub>	
						635	A <sub>1g</sub>	

**Taba 3. 1. Valores de las bandas de los espectros FT-IR y Raman de anatasa, brookita y rutilo.**

Por otro lado, en el espectro de la fase brookita (con grupo espacial Pcab) (Fig.3.3c), se observa un modo de vibración intenso y característico a 153 cm<sup>-1</sup> correspondiente al modo A<sub>1g</sub>, el cual, permite diferenciar claramente a la fase brookita de las otras dos fases, anatasa o rutilo. Además, los modos de vibración Raman más débiles de la fase brookita que se observan en el intervalo de 200 a 700 cm<sup>-1</sup> y que se asignan a A<sub>1g</sub> (153, 252, 408, 542 and 635 cm<sup>-1</sup>), B<sub>1g</sub> (210 cm<sup>-1</sup>), B<sub>3g</sub> (322 and 509 cm<sup>-1</sup>), B<sub>2g</sub> (367, 458 and 587 cm<sup>-1</sup>) corroboran la existencia de la fase [85,116,124,237,244–246], y se confirma por la ausencia de los modos de vibración Raman característicos de anatasa a 514 cm<sup>-1</sup> y de rutilo a 446 cm<sup>-1</sup> [121,244,245,247]. Finalmente, el espectro Raman del material Degussa P25, contiene los modos de vibración de las fases anatasa y rutilo, que se muestran con fines comparativos en la Fig. 3.3 d. En la ampliación se observó que el modo de vibración de 449 cm<sup>-1</sup> fue menos intenso en el espectro Degussa P25, que corresponde a la fase rutilo presente en el material en menor proporción. Los otros modos vibracionales principales de Raman asignados a esta fase no se observaron ni siquiera en el espectro enfocado, lo que sugiere que están ocultos en el hombro de las bandas de anatasa. Además, se observó que el espectro general de este material muestra una mayor intensidad debido a la cristalinidad del material [248].

Adicionalmente, las muestras se caracterizaron utilizando la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, (FT-IR), nuevamente, los espectros infrarrojos de los diferentes óxidos de TiO<sub>2</sub>, poseen bandas de vibración infrarroja con posiciones características, específicamente en el intervalo de energía de 942 a 400 cm<sup>-1</sup>, lo que permite fortalecer las observaciones presentadas.



**Fig.3.4. Espectros infrarrojos de (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita y (d) Degussa P25. Y amplificación del intervalo 1200-400  $\text{cm}^{-1}$ .**

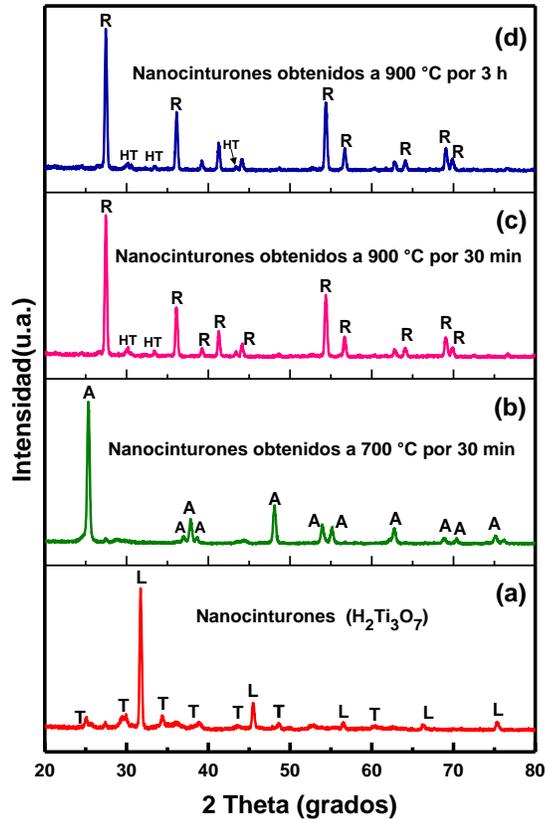
En la Fig.3.4, se comparan los espectros infrarrojos de los materiales obtenidos por síntesis hidrotermal de (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita con el comercial Degussa P25 (d). Las señales que se encuentran a  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , son atribuidas a los estiramientos vibracionales de grupos  $\text{-OH}$  superficiales comunes en todos los óxidos analizados, así como bandas de vibración en el intervalo de  $2800$  a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  asociados a la vibración simétrica y antisimétrica del enlace C-H de los restos del precursor orgánico, que vibran a  $2923$  y  $2855 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente y que se fortalecen con las bandas de vibración de  $1500$ - $1350 \text{ cm}^{-1}$ , también se asignan al  $\text{CO}_2$ , que normalmente proviene de la adsorción del medio ambiente; mientras que la señal localizada a  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , se asigna a las vibraciones de deformación de tipo tijera H-O-H de los protones del agua adsorbida en la superficie del  $\text{TiO}_2$  [117,242,244,249,250]. Mientras que en el intervalo de  $1200$ - $700 \text{ cm}^{-1}$ , las bandas de absorción, se asignan a las vibraciones de deformación  $\delta(\text{Ti-O-H})$  [251]. La presencia de otras bandas de baja intensidad, corresponden a diferentes grupos funcionales (como  $1466$ ,  $1468$  y  $2365 \text{ cm}^{-1}$ ) que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, entre otros (excepto  $\text{TiO}_2$ ). Lo que indica la

presencia de hidrocarburos saturados, provenientes de los residuos orgánicos de los precursores de la síntesis y el proceso de recocido o la presencia de contaminación ambiental [138].

Las bandas vibratorias ubicadas en el intervalo de  $962-400\text{ cm}^{-1}$  son características de los enlaces asociados a la vibración de la red de Ti-O-Ti y/o Ti-O de la red sólida y, también, a vibraciones  $\nu$  (Ti-O) de las partículas de  $\text{TiO}_2$  de las diferentes fases [244,249]. Las bandas en el intervalo de longitud de onda  $\nu_{\text{Ti-O}}$   $670-537\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$   $500-400\text{ cm}^{-1}$  pertenecen a las oscilaciones  $E_u$  degeneradas de los octaedros  $\text{TiO}_6$  [123,251–253]. En este sentido, la fase anatasa tiene una banda de vibración característica muy intensa a  $534\text{ cm}^{-1}$ ; mientras que la fase rutilo tiene bandas de vibración intensa en  $663,750$  y  $422\text{ cm}^{-1}$ , la banda en  $750\text{ cm}^{-1}$  pertenece a las vibraciones simétricas del octaedro  $A_{2u}$  [123,139]. La simetría más baja y la celda unitaria más grande de la brookita, dan como resultado, una mayor cantidad de fonones Raman (Fig. 3.3 c) e infrarrojos (Fig. 3.4 c) en comparación con las estructuras de anatasa y rutilo por consideraciones de simetría [246], la fase de brookita presenta cuatro bandas de vibración, ubicadas en:  $613, 538, 482$  y  $444\text{ cm}^{-1}$  [117,243,244,246,254–256]. Finalmente, el material Degussa P25 muestra dos bandas a  $532$  y  $663\text{ cm}^{-1}$ , distintivas de las fases anatasa y rutilo presentes en este material.

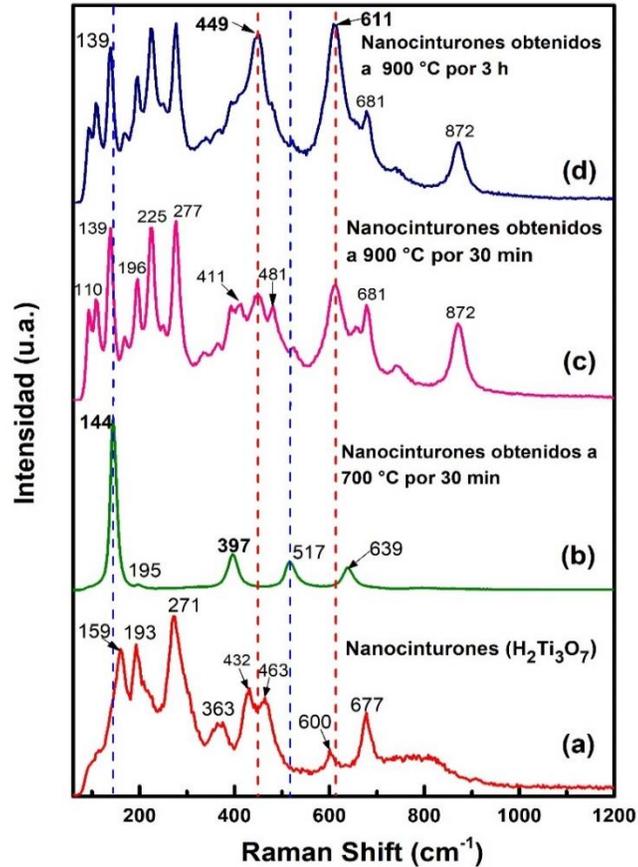
### **3.2 Cambio de fase en nanocinturones de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a fases cristalinas de anatasa, rutilo utilizando rampas de calentamiento controladas**

Al utilizar de forma indistinta cualquiera de los materiales previamente sintetizados (anatasa, rutilo, brookita y/o el material de referencia Degussa P25) en todos los tratamientos hidrotermales utilizando NaOH 10 M y lavados con agua destilada hasta  $\text{pH}=7$ , se obtuvieron los mismos patrones de DRX (JCPDS 47-0561)[158,165–167,250,257–260], que corresponden a nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (titanato de hidrógeno, **Anexo C-1**). En los patrones de DRX, están además presentes los picos de difracción correspondientes a cloruro de sodio como impureza de la síntesis del material. Además, se presentan los espectros Raman y FT-IR (Figs. 3.5a, 3.6a y 3.7a) donde, las bandas de vibración Raman a  $159, 193, 271, 363, 432, 463, 600, 677$  y  $805\text{ cm}^{-1}$  están de acuerdo a lo reportado, y no se asocian a modos de vibración de anatasa, rutilo o brookita [151,167,241,250,257]. Por su parte las bandas de vibración infrarroja alrededor de  $919, 669$  y  $484\text{ cm}^{-1}$  están asociadas a las vibraciones de flexión y estiramiento O-Ti-O de la red de óxido de titanio y son características para la identificación de los materiales (nanocinturones) de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [259,261–264].



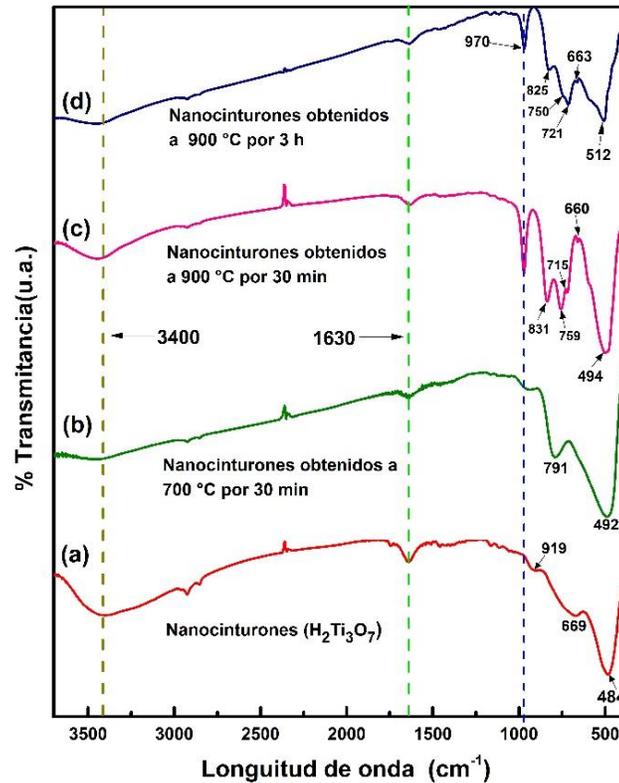
**Fig.3.5. Patrones DRX de los materiales obtenidos a partir de los nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$  mediante rampas de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  manteniendo durante 30 min b)  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , c)  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y d)  $900\text{ }^\circ\text{C}$  manteniendo durante 3 h. A: anatasa, B: brookita, R: rutilo, T: titanato y L: cloruro de sodio.**

Adicionalmente, las micrografías obtenidas por SEM, que se presentan en la Fig. 3.8, muestran la comparación de los nanocinturones sintetizados por el método hidrotérmico alcalino (Figs. 3.8 a-c) contra los nanocinturones obtenidos por el método de rampas de calentamiento (Figs. 3.8 d-f). Los nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$  obtenidos por el método hidrotérmico, muestran una conformación morfológica uniforme como se observa en las Figs. 3.8 (b-c), y algunos cúmulos aislados (Fig. 3.8a); los nanocinturones, poseen dimensiones que varían entre 75 y 300 nm a lo ancho y en decenas de  $\mu\text{m}$  a lo largo.



**Fig.3.6.** Espectros Raman de los materiales tratados por rampas de calentamiento de 1 °C/min a partir de los nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$  manteniendo durante 30 min (b) 700 °C (c) 950 °C, y (d) 950 °C manteniendo durante 3 h.

Mientras que los nanocinturones obtenidos por el método de rampas de calentamiento controladas (1 °C/min, hasta 700 °C, manteniéndose isotérmicamente durante 30 minutos) muestra las transformaciones de los nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$  a fases cristalinas anatasa y rutilo. La caracterización por DRX y Raman, muestra que el material presenta la fase anatasa (Fig. 3.5b y 3.6b) identificada a partir de los picos de difracción y modos de vibración reportadas, con un incremento en la intensidad de la banda 397  $cm^{-1}$  que, de acuerdo a lo reportado en la literatura está asociada a la fase anatasa [166,167,264,265]. También, se puede observar en las imágenes obtenidas por SEM a 700 °C (Fig. 3.8 d) que la morfología presenta un cambio parcial de nanocinturones a una mezcla de nanocinturones y nanobarras.



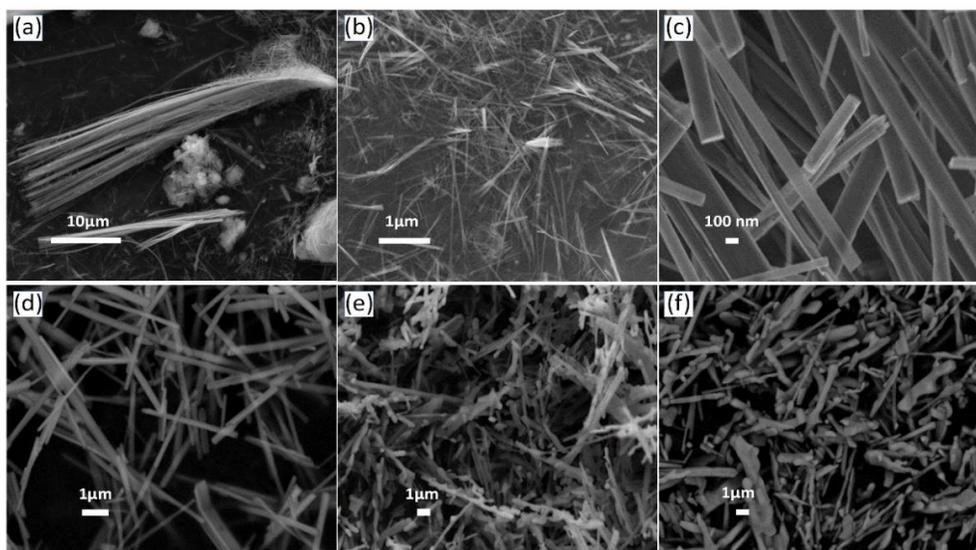
**Fig.3.7. Espectros infrarrojos de los materiales tratados por rapas de calentamiento controladas a 1 °C/min a partir de los nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$  manteniendo durante 30 min (b) 700 °C (c) 950 °C, y (d) 950 °C manteniendo durante 3 h.**

Cuando se incrementa la temperatura hasta 900 °C y se realiza un tratamiento isotérmico durante 30 minutos, se presenta mayoritariamente la fase cristalina de rutilo, mientras la fase anatasa disminuye y se observa la presencia de hexatitanato de sodio (Figs. 3.5-6 c y3. 5-6d) este último, está asociado a la morfología inicial, que ha retenido sodio en su matriz y cloruro de sodio durante el proceso de neutralización, por lo que, da lugar a la presencia de hexatitanato a nivel superficial, y se presentan fases mixtas [104,127,166,167,241,266,267].

Así, el material presenta cambios en su morfología, no solo en barras completas sino también con aglomerados (Fig. 3.8e), perdiendo gradualmente su morfología en función del tiempo de tratamiento isotérmico a 900°C durante 3 h, hasta conformarse en aglomerados y barras, con una orientación cristalográfica aleatoria. Esto se atribuye, al hecho de que una vez que se forma el rutilo en las interfases entre las nanobarras de anatasa, el bajo volumen de energía del rutilo, hace que el núcleo de rutilo crezca muy rápido, el rutilo crece hasta que puede coalescer. Sin embargo, la coalescencia del rutilo, es un proceso más lento en comparación con la anatasa, por lo que haber

utilizado la calcinación durante un tiempo prolongado, favorece este proceso (Fig. 3.8f) [236,268–270].

La Fig. 3.7 muestra los espectros infrarrojos de los nanocinturones con fases cristalinas, en comparación con los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (Fig. 3.7a). En los espectros de la Fig. 3.7 b-d se observó una disminución de la intensidad de las bandas de  $3400$  y  $1630\text{ cm}^{-1}$  asignadas a las bandas de grupos  $-\text{OH}$  en la superficie del material y de las bandas ubicadas en el intervalo  $1300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ , que se asocian a las vibraciones de la red y de la flexión de las moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno débiles; durante el aumento de la temperatura de calcinación, estas moléculas se desorben y ocurre la deshidratación de la muestra. La región espectral por encima de la propia absorción de los cristales de  $\text{TiO}_2$  ( $700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ) puede contener vibraciones de los grupos superficiales, debido a defectos locales derivados de la calcinación a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y enlaces metal-oxígeno ( $\text{Ti-O-Na}$ ) en la superficie por restos de sodio, que también fue observado por Raman[251].



**Fig.3.8.** Imágenes SEM de los materiales sintetizados por el método hidrotérmico alcalino (a-c) correspondiente a los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Comparación contra los materiales obtenidos a partir de nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  mediante rampas de calentamiento controladas de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y tratamientos isotérmicos a (d)  $700\text{ }^\circ\text{C}$  manteniendo durante 30 min, (e)  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min y (f)  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h.

El espectro presentado en la Fig. 3.7 b, está asociado a un nanocinturón con fase anatasa debido a la presencia de sus bandas de vibración características a  $492$  y  $791\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a la vibración del enlace  $\text{Ti-O-Ti}$ ; las cuales, a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de exposición, cambian a las bandas de rutilo, con bandas adicionales atribuidas al hexatitanato de sodio mientras

que la banda a  $970\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la banda característica del entramado tetraédrico de titanio (Figs. 3.7c y d) [123,271].

### **3.3 Cambio de fase de nanocinturones de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a combinaciones de fases de anatasa, rutilo y brookita por síntesis hidrotermal.**

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los productos preparados a diferentes concentraciones de HCl en función del tiempo de síntesis por tratamiento hidrotermal, se muestran en la Fig. 3.9. El análisis se basa en los picos de difracción característicos de los patrones DRX que no se superponen con ningún otro pico de difracción de otras fases, como lo indican las líneas punteadas. Los picos de difracción localizados a  $2\theta = 25,36^\circ, 37,02^\circ, 37,9^\circ, 38,56^\circ, 48,10^\circ, 54^\circ, 55,20^\circ$  y  $62,72^\circ$  asociados a la fase anatasa, se pueden indexar y asociar a los planos cristalinos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211) y (204) según tarjeta JCPDS No. 21-1272. Los picos de difracción mejor visualizados en la escala  $2\theta = 27,46^\circ, 36,11^\circ, 41,29^\circ, 54,34^\circ, 56,58^\circ, 62,86^\circ, 64,02^\circ$  y  $68,98^\circ$  se asignan, respectivamente, a las reflexiones de los planos cristalinos (110), (101), (111), (211) y (220) de la fase rutilo con tarjeta JCPDS No. 21-1276. Mientras que la contribución de la fase brookita se puede visualizar mejor siguiendo sus tres picos de difracción característicos localizados a  $2\theta = 25,33^\circ, 25,69^\circ$  y  $30,85^\circ$ , que se asignan a los planos (120), (111) y (121) con tarjeta JCPDS No. 29-1360. En la Fig. 3.10 se resume la presencia de fases cristalinas de cada material, según sus condiciones de síntesis.

Inicialmente, a  $\text{pH}=7$ , el cambio de la estructura cristalina de los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (Fig. 3.5 a) muestra una transformación gradual a la fase anatasa a partir de 2 h de tiempo de síntesis. La presencia del pico de difracción intenso asociado a la fase anatasa localizado a  $2\theta$  de  $25,36^\circ$ , se intensifica más hasta 5 h de síntesis, donde las contribuciones de los picos de difracción de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  disminuyen casi en su totalidad (Fig. 3.9 a-c).

Cuando el medio de reacción se acidifica con HCl 1-3 M, los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  presentan un cambio a una combinación de fases de brookita y rutilo en diferentes proporciones en su estructura cristalina. Con una relación de 1 M de HCl (Figs. 3.9 d - f), la fase brookita se presenta mayoritariamente con su pico más intenso a  $2\theta$  de  $30,85^\circ$ , el cual, aumenta con el tiempo de síntesis de 2 a 5 h, con una contribución adicional de la fase rutilo, identificada por su pico de difracción característico localizado a  $2\theta$  de  $27,46^\circ$  [85,119,272].

De manera similar, con una concentración de 2M de HCl (Figs. 3.9g - i), la fase de brookita, se presenta a 2 h de síntesis con un incremento en la presencia de la fase de rutilo. Con el incremento

del tiempo de síntesis hasta 5 h, se presentan contribuciones de la fase anatasa disminuyendo la fase rutilo.

Un aumento en la relación molar del medio a 3M de HCl (Figs. 3.9 j-l), produce un cambio notable en las contribuciones de las fases cristalinas presentes, no solo con la presencia de la fase cristalina de brookita, sino con contribuciones considerables de la fase de rutilo y anatasa en las primeras 2 y 3.5 h , lo que se corrobora con los valores de los picos de difracción de DRX más intensos de la fase rutilo, la disminución en la intensidad de los picos de difracción de la fase brookita y las mayores contribuciones de los picos de difracción DRX de la fase anatasa, tendencia que se presentó hasta las 5 h de síntesis, que es cuando la fase brookita disminuye de manera más notable.

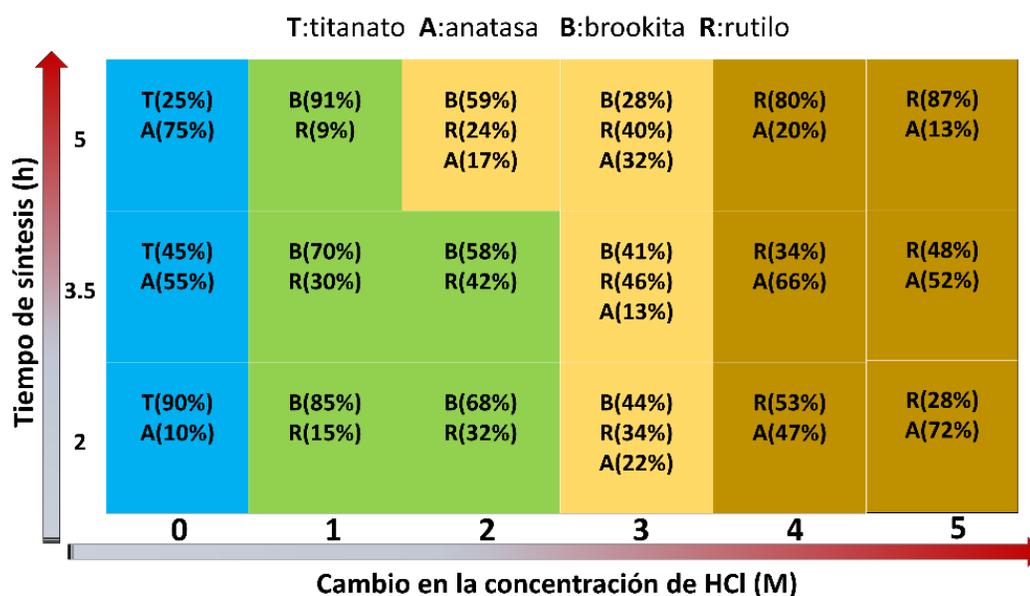


Fig. 3.10. Representación promedio de la presencia de fases en cada material de acuerdo a sus condiciones de síntesis. Estos porcentajes aproximados se realizaron mediante el análisis de los difractogramas obtenidos (Fig.3.9) comparando los picos cristalinos con picos característicos de muestras encontradas en la base de datos del software EVA en el equipo del laboratorio y en el programa Match.

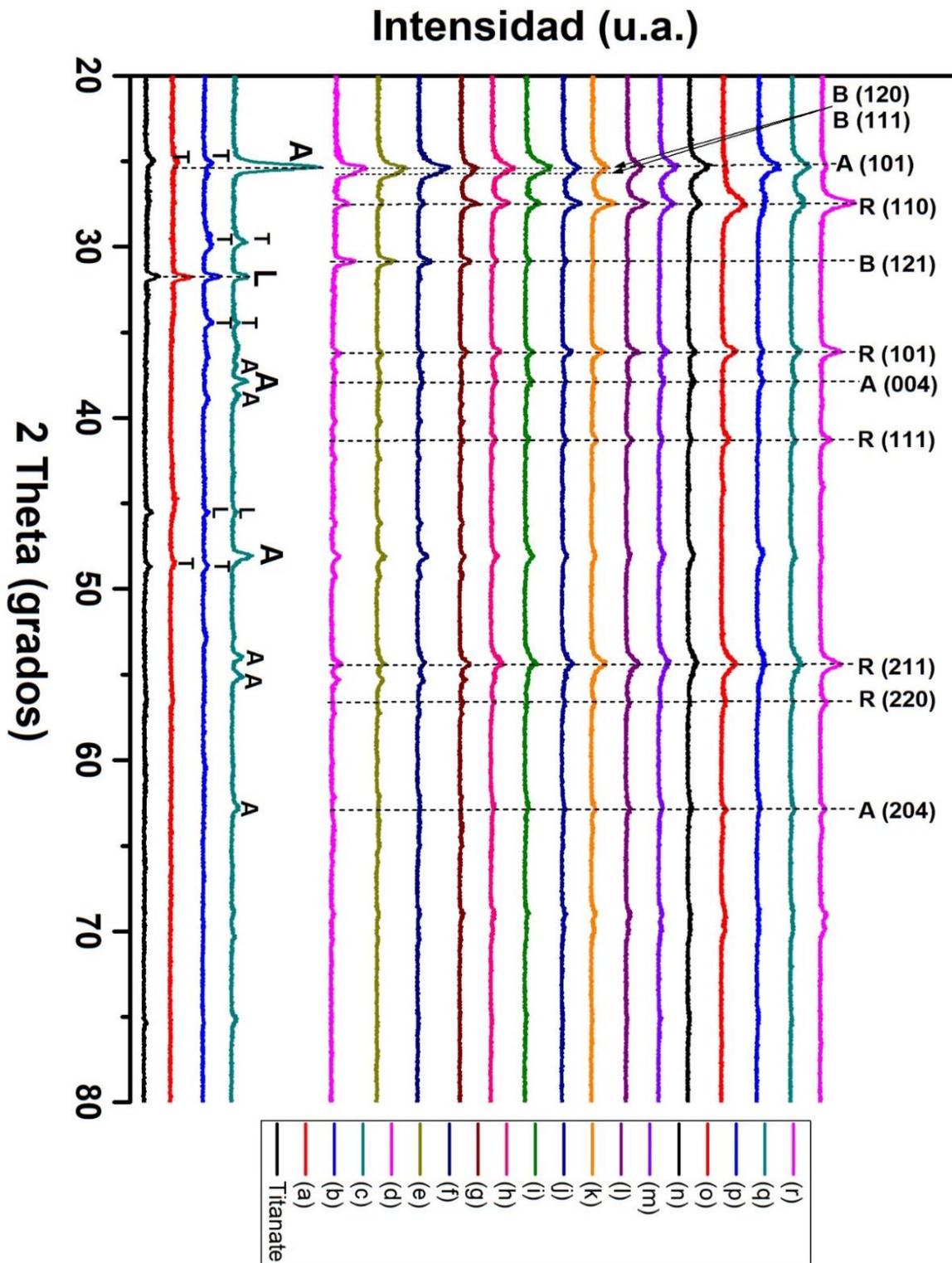


Fig. 3. 9. Patrones de DRX de las muestras obtenidas por tratamiento hidrotérmal a partir de nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$  en condiciones ácidas a  $175^\circ C$  con diferentes concentraciones de HCl y tiempos de síntesis. Donde (A) corresponde a anatasa, (B) brookita, (R) rutilo, (T) titanato y L a cloruro de sodio.

Cuando el tiempo de síntesis aumenta a 5h, la fase de brookita disminuye, dando lugar a la mayor formación de las fases de anatasa y rutilo con una mayor proporción de la fase rutilo. Si la síntesis de los materiales se realiza con una relación de HCl 4M (Figs. 3.9 m-o) la fase brookita está ausente y en su lugar sólo se observa la presencia de las fases cristalinas de anatasa y rutilo, donde a 2 h de síntesis, ambas fases rutilo y anatasa están en proporción cercana 50/50 % mientras que, a las 3 h de síntesis, la fase anatasa disminuye, dando lugar a mayores contribuciones de la fase de rutilo (véase el pico de difracción ubicado en  $27.46^\circ$ ). De manera paralela, se presenta el mismo fenómeno en la síntesis cuando se utiliza HCl 5M, pero la concentración mayor de anatasa es observada apenas a 2h de síntesis, y que disminuye conforme la síntesis avanza a 5h, dando paso a la formación de una mayor proporción de la fase rutilo (Fig. 3.9 p-r). Todos los porcentajes de fases presentes en los materiales sintetizados, se muestran resumidos claramente en la Fig.3.10. Este proceso de cambio en las fases cristalinas de todos los materiales sintetizados, es congruente con el que se observa mediante las técnicas de caracterización por espectroscopias Raman y FT-IR.

La Fig. 3.11, muestra los espectros Raman característicos, asociados a las fases presentes de cada material a partir de nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  sometidos a un tratamiento hidrotermal ácido a  $175^\circ\text{C}$ , partiendo de una concentración neutra ( $\text{pH}=7$ ) hasta una 4M de HCl durante 2 h. Además, en las Figs. 3.12 y 3.13, se presentan los espectros Raman de los materiales sintetizados a similares concentraciones y temperatura, pero con tiempos de síntesis de 3.5 y 5 h respectivamente.

Adicionalmente, la caracterización de los materiales se complementó con la técnica de espectroscopia y mapeo Raman, cuya imagen óptica, resulta del contraste del índice de refracción de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita ( $n_{\text{anatase}} = 2.53$ ,  $n_{\text{rutile}} = 2.72$ ,  $n_{\text{brookite}} = 2.64$ )[273], donde el contraste óptico proporciona un método rápido y conveniente de identificación polimórfica inequívoca de la homogeneidad de las fases presentes en el material y cuya información se replica en mapas Raman.

La imagen óptica o mapas 2D Raman de 25 micras cuadradas de área (adjuntas a cada espectro), se obtienen a partir del escaneo de las muestras, detectando selectivamente, la(s) energía(s) asociada al número de onda de lo(s) modo vibracional(s) más intensa(s) del material (en el caso de la fase cristalina de anatasa  $148$  y/o  $144\text{ cm}^{-1}$ ) lo que permite visualizar las muestras, mediante un contraste claro, las regiones que corresponden a las fases y ayudan a visualizar la homogeneidad del producto sintetizado (Figs. 3.11-13) [248,274].

En la Fig. 3.11, se pueden observar los espectros Raman con los modos de vibración característicos de cada fase y que se presentan resumidas en la tabla 3.2. En la Fig. 3.11 a, se muestra el espectro Raman correspondiente a los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , que fueron sintetizados hidrotérmicamente a  $\text{pH}=7$ , mientras que en la Fig. 3.11 (b-f) se presentan los espectros Raman de los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , ensayadas a las diferentes condiciones hidrotermales con HCl de 1 a 5 M. Los modos vibracionales ubicados en 190, 268 y  $434\text{ cm}^{-1}$  en la Fig. 3.11 a, corresponden a los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , mientras que el modo vibracional a  $148\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la superposición de la transición del modo Eg de la fase anatasa y la vibración del modo a  $159\text{ cm}^{-1}$  del nanocinturón  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , lo que demuestra la transformación de la estructura cristalina. La transición aumenta con el tiempo del tratamiento hidrotermal de 3,5 y 5 h, en la que se visualiza un movimiento del modo vibracional 148 a  $144\text{ cm}^{-1}$  (Figs. 3.11 a, 3.12 a y 13 a) y la visualización de los modos 195, 398, 512 y  $640\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3.13 a) asociados a la fase anatasa, con valores muy cercanos a los modos de vibración del espectro puro [243,275,276]. La proximidad se asocia con una mejor cristalinidad del material, como consecuencia del tiempo de síntesis más prolongado [124,137,275].

Por otro lado, los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  tratados en medio ácido (1 y 2 M de HCl) presentan la fase brookita, que se identifica por la presencia del modo vibracional ubicado a  $153\text{ cm}^{-1}$ , Figs. 3.11-3.13 (b y c) y los modos vibracionales resumidos en las tablas (3.2-3.4) con contribuciones de la fase rutilo, caracterizada con la banda  $447\text{ cm}^{-1}$ . Cuando se incrementa el tiempo de síntesis a 3.5 y 5 h, se presenta una evolución significativa en los espectros, que define mejor los modos de vibración de la fase brookita y que atenúa las contribuciones de las otras fases. Adicionalmente, los mapas 2D, que se obtienen a partir del escaneo de la energía de la banda intensa a  $153\text{ cm}^{-1}$  (Figs. 3.11-3.13 b y c), donde las regiones más claras, indican la presencia de la fase de brookita, y las regiones más oscuras, indican las contribuciones de las otras fases, que fueron observados por DRX [77,243,247,274,276].

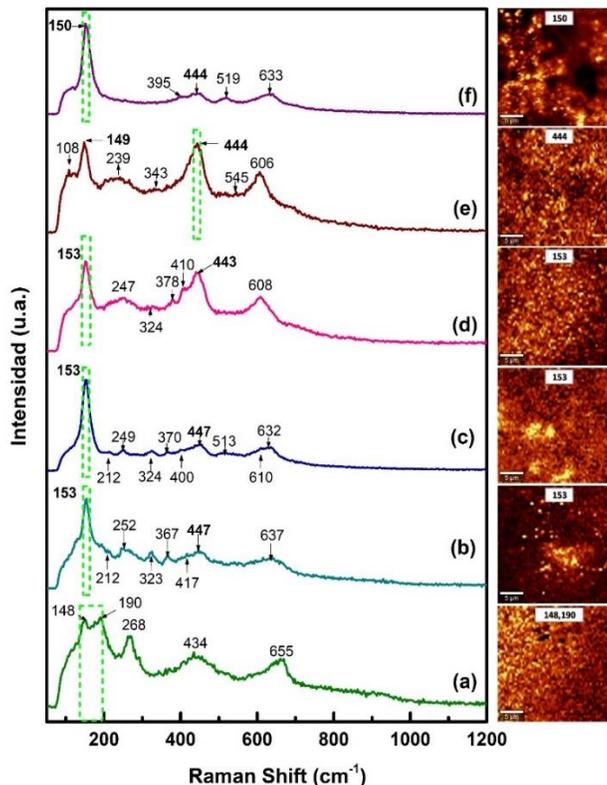
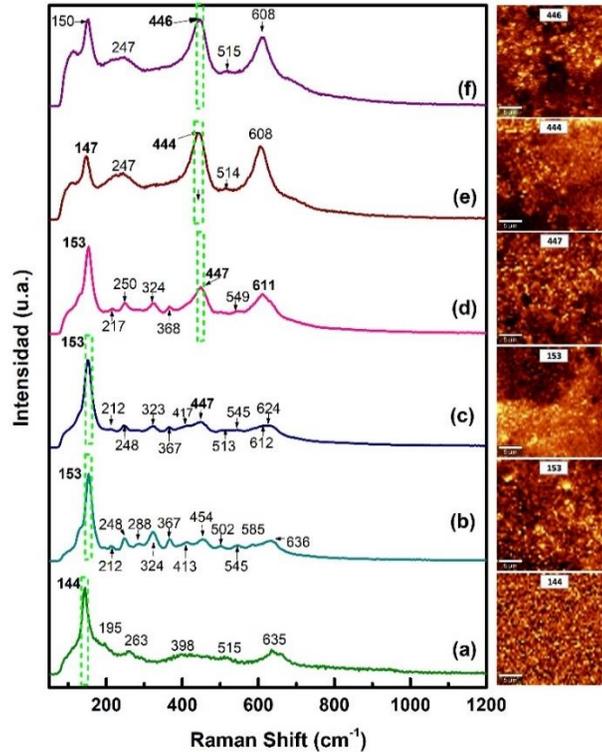


Fig. 11. Espectros Raman de los nanocinturones obtenidos por un tratamiento hidrotérmal durante 2 h a (a) pH=7 y con diferentes concentraciones de HCl (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 y (f) 5M y los mapas 2D Raman correspondientes a cada muestra.

		Concentraciones de HCl									
0M		1M		2M		3M		4M		5M	
Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR
148 (NB)	508	153 (B)A <sub>1g</sub>	500	153 (B)A <sub>1g</sub>	427	153 (B)A <sub>1g</sub>	427	108	427	150 (A)E <sub>g</sub>	439
190 (NB)	665	212 (B)B <sub>1g</sub>	663	212 (B)B <sub>1g</sub>	663	247	530	149 (A)E <sub>g</sub>	663	395 (A)B <sub>1g</sub>	462
268 (NB)	919	252 (B)A <sub>1g</sub>	619	249 (B)A <sub>1g</sub>	750	324 (B)B <sub>3g</sub>	663	239	750	444 (R)E <sub>g</sub>	536
434 (NB)		323 (B)A <sub>1g</sub>		324 (B)A <sub>1g</sub>		378		343		519 (A)A <sub>1g</sub>	660
655 (NB)		367 (B)B <sub>2g</sub>		370 (B)B <sub>2g</sub>		410 (R)E <sub>g</sub>		444 (R)E <sub>g</sub>		634 (A)E <sub>g</sub>	750
		417 (B)A <sub>1g</sub>		400 (B)A <sub>1g</sub>		443 (R)E <sub>g</sub>		545			904
		447 (R)E <sub>g</sub>		447 (R)E <sub>g</sub>		608 (R)A <sub>1g</sub>		606 (R)A <sub>1g</sub>			1003
		637 (B)A <sub>1g</sub>		513 (B)B <sub>3g</sub>							
				610 (R)A <sub>1g</sub>							
				632 (B)A <sub>1g</sub>							

Tabla 3.2. Valores de las bandas de los espectros FT-IR y Raman (cm<sup>-1</sup>) de los nanocinturones H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, sometidos a un tratamiento hidrotérmal durante 2 h a distintas concentraciones de HCl. Donde (NB), (B) y (R) son los valores de los modos vibracionales correspondientes a nanocinturones H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, brookita y rutilo respectivamente.

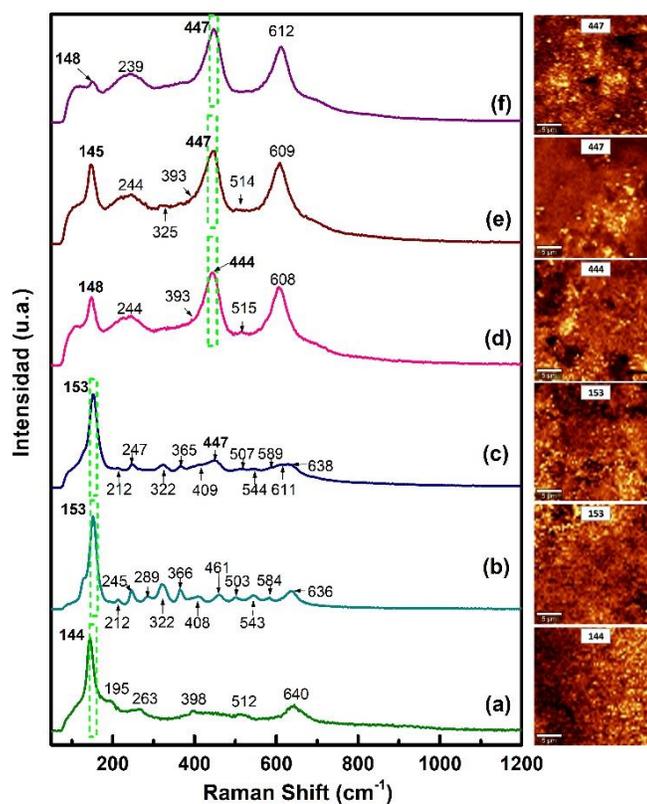


**Fig. 3.12. Espectros Raman de los nanocinturones obtenidos por un tratamiento hidrotermal durante 3.5 h a (a) pH=7 y con diferentes concentraciones de HCl ((b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 y (f) 5M y los mapas 2D Raman correspondientes a cada muestra.**

En cuanto a las muestras sintetizadas con concentración de HCl 3M, éstas presentan una mezcla de fases de rutilo brookita y anatasa. A partir de los modos vibracionales y la imagen Raman 2D, fue posible diferenciar estas fases presentes en los materiales (Figs. 3.11-3.13 d). Con tiempos de síntesis de 2 h, se observa la mezcla brookita y rutilo con los modos vibracionales de anatasa atenuadas; Los modos vibracionales Raman principales de  $153\text{ cm}^{-1}$  asociados a la fase brookita y ( $443\text{-}447\text{ cm}^{-1}$ ,  $608\text{-}611\text{ cm}^{-1}$ ) para rutilo, donde los modos principales de la fase rutilo, aumentan en intensidad, lo que indica una mayor contribución de esta fase. Un aumento en el tiempo de síntesis, favorece la formación de la fase rutilo y se observa una mejora en los dos modos vibracionales asociados a la fase,  $444$  y  $608\text{ cm}^{-1}$ .

Paralelamente, cuando la síntesis alcanza las 5h, desaparece la contribución del modo principal de brookita a  $153\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica la disminución de esta fase cristalina, y da lugar a la vibración a  $148\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la fase anatasa (tabla 3.2-3.4). En la imagen 2D Raman obtenida, se asignan las regiones claras del modo vibracional principal  $153\text{ cm}^{-1}$  de la fase brookita (Fig. 3.11 d) y  $444$  y  $447\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la fase rutilo (Figs. 3.12 d y 3.13 d).

Para las muestras sintetizadas con HCl 4M durante 2 a 5 h (Figs. 3.11-3.13 e) éstas presentan la combinación de fases con los valores de sus modos vibracionales característicos para rutilo ( $444\text{-}447$  y  $606\text{-}609\text{ cm}^{-1}$ ) y anatasa ( $145\sim 149\text{ cm}^{-1}$ )[138,243], con el aumento del tiempo de síntesis hasta 5h, se observa un desplazamiento de la banda a  $145\text{ cm}^{-1}$ , que indica una mejor cristalinidad de este material [248,275]. Las imágenes de los mapas 2D Raman, muestran las contribuciones de cada fase en las áreas claras de acuerdo a la energía de los modos vibracionales  $444\text{-}447\text{ cm}^{-1}$  de la fase rutilo, donde se aprecia la contribución de esta fase casi en su totalidad en la muestra.



**Fig. 3.13. Espectros Raman de los nanocinturones obtenidos por tratamiento hidrotérmal durante 5 h a (a) pH=7 y con diferentes concentraciones de HCl (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 y (f) 5 M y los mapas 2D Raman correspondientes a cada muestra.**

Concentraciones de HCl											
0M		1M		2M		3M		4M		5M	
Raman	FT-IR										
144 (A)E <sub>g</sub>	494	153 (B)A <sub>1g</sub>	433	153 (B)A <sub>1g</sub>	530	153 (B)A <sub>1g</sub>	530	147 (A)E <sub>g</sub>	427	150 (A)E <sub>g</sub>	430
195 (A)E <sub>g</sub>	511	212 (B)B <sub>1g</sub>	530	212 (B)B <sub>1g</sub>	663	217 (B)B <sub>1g</sub>	663	247	663	247	539
263	~760	248 (B)A <sub>1g</sub>	663	248 (B)A <sub>1g</sub>	750	250 (B)A <sub>1g</sub>	750	444 (R)E <sub>g</sub>	750	446 (R)E <sub>g</sub>	663
398 (A)B <sub>1g</sub>	919	288	750	323 (B)A <sub>1g</sub>		324 (B)B <sub>3g</sub>		514 (A)A <sub>1g</sub>		515 (A)A <sub>1g</sub>	750
515 (A)A <sub>1g</sub>		324 (B)B <sub>3g</sub>		367 (B)B <sub>2g</sub>		368 (B)B <sub>2g</sub>		608 (R)A <sub>1g</sub>		608 (R)A <sub>1g</sub>	905
635 (A)E <sub>g</sub>		367 (B)B <sub>2g</sub>		417 (B)A <sub>1g</sub>		447 (R)E <sub>g</sub>					
		413 (B)A <sub>1g</sub>		447 (R)E <sub>g</sub>		549 (B)A <sub>1g</sub>					
		454		545 (B)A <sub>1g</sub>		611 (R)A <sub>1g</sub>					
		502 (B)B <sub>2g</sub>		612 (R)A <sub>1g</sub>							
		545 (B)A <sub>1g</sub>		624 (B)A <sub>1g</sub>							
		585 (B)B <sub>2g</sub>									
		636 (B)A <sub>1g</sub>									

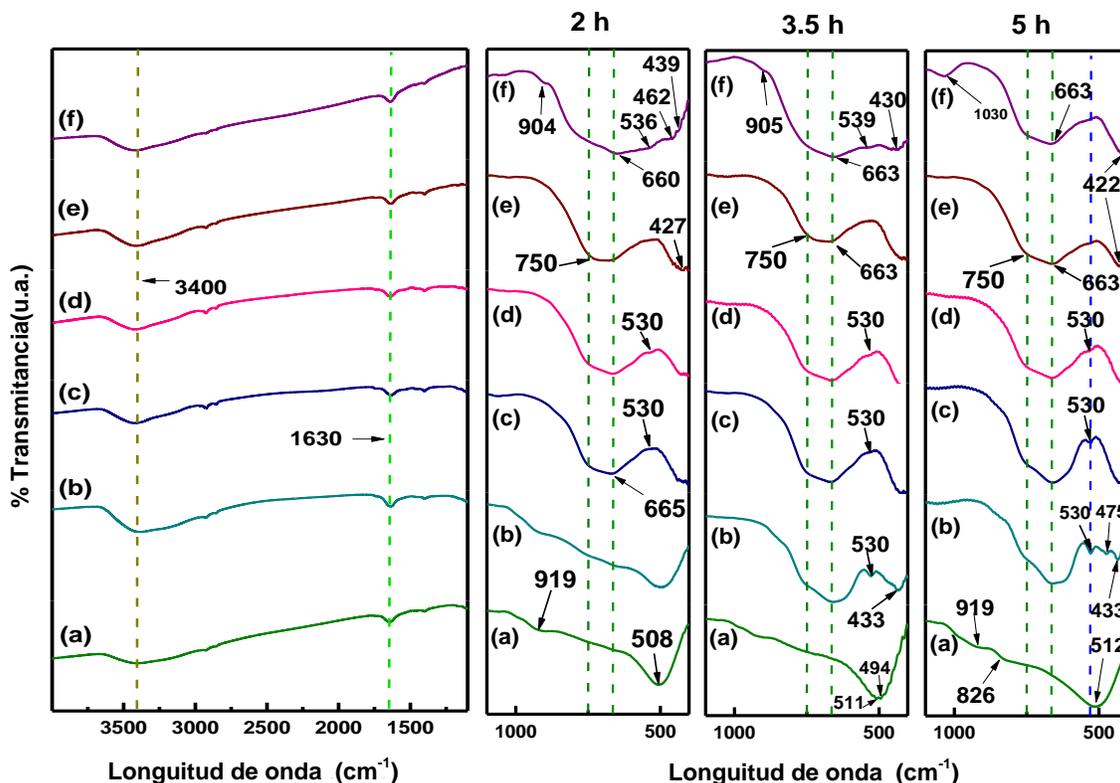
**Tabla 3.3. Valores de las bandas de los espectros FT-IR y Raman (cm<sup>-1</sup>) de los nanocinturones H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, sometidas a un tratamiento hidrotermal durante 3.5 h con distintas concentraciones de HCl. Donde (A), (B) y (R) son los valores de los modos vibracionales correspondientes a anatasa, brookita y rutilo respectivamente.**

Concentraciones de HCl											
0M		1M		2M		3M		4M		5M	
Raman	FT-IR										
144 (A)E <sub>g</sub>	512	153 (B)A <sub>1g</sub>	433	153 (B)A <sub>1g</sub>	433	148 (A)E <sub>g</sub>	530	145 (A)E <sub>g</sub>	427	148 (A)E <sub>g</sub>	422
195 (A)E <sub>g</sub>	826	212 (B)B <sub>1g</sub>	475	212 (B)B <sub>1g</sub>	530	244	663	244	663	239	663
263	919	245 (B)A <sub>1g</sub>	530	247 (B)A <sub>1g</sub>	663	393 (A)B <sub>1g</sub>	750	325	750	447 (R)E <sub>g</sub>	750
398 (A)B <sub>1g</sub>		289	618	322 (B)B <sub>3g</sub>	750	444 (R)E <sub>g</sub>		393 (A)B <sub>1g</sub>		612 (R)A <sub>1g</sub>	1030
512 (A)A <sub>1g</sub>		322 (B)B <sub>3g</sub>	663	365 (B)B <sub>2g</sub>		515 (A)A <sub>1g</sub>		447 (R)E <sub>g</sub>			
640 (A)E <sub>g</sub>		366 (B)B <sub>2g</sub>	750	409 (B)A <sub>1g</sub>		608 (R)A <sub>1g</sub>		514 (A)A <sub>1g</sub>			
		408 (B)A <sub>1g</sub>		447 (R)E <sub>g</sub>				609 (R)A <sub>1g</sub>			
		461		507 (B)B <sub>2g</sub>							
		503 (B)B <sub>2g</sub>		544 (B)A <sub>1g</sub>							
		543 (B)A <sub>1g</sub>		589 (B)B <sub>2g</sub>							
		584 (B)B <sub>2g</sub>		611 (R)A <sub>1g</sub>							
		636 (B)A <sub>1g</sub>		638 (B)A <sub>1g</sub>							

**Tabla 3.4. Valores de las bandas de los espectros FT-IR Y Raman (cm<sup>-1</sup>) de los nanocinturones de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, sometidas a un tratamiento hidrotermal con HCl durante 5 h a distintas concentraciones. Donde (A), (B) y (R) son los valores correspondientes a anatasa, brookita y rutilo respectivamente.**

Finalmente, cuando se utiliza una concentración de 5M de HCl durante 2 h (Fig.3.11-3.13 f), se presentan los modos Raman 150, 395, 519 y 633 cm<sup>-1</sup> asociados a la fase anatasa (Fig.3.11 f), mientras que a 3.5h se observan las contribuciones más notables de la fase de rutilo 247, 446 y 608 cm<sup>-1</sup> con la banda característica aun presente de anatasa a 150 cm<sup>-1</sup> (Fig.3.12 f). Esta última banda, desaparece casi por completo, cuando se alcanza un tiempo de síntesis de 5h y da lugar al espectro característico de la fase rutilo con valores de 239, 447 y 612 cm<sup>-1</sup> presente en el material en mayor proporción (Fig.3.13 f).

La Fig. 3.14 y las Tablas 3.2-3.4, muestran los valores de las bandas FT-IR en función de la concentración de HCl y el tiempo de síntesis, para las muestras que fueron sometidas a tratamiento hidrotermal ácido. Todos los espectros de los materiales mostraron las bandas a 3400 y 1630  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuyen a la vibración de grupos -OH del agua adsorbida en la superficie. Las bandas observadas a 1090 y 400  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a los modos de vibración de estiramiento y flexión asimétrica de Ti-O-Ti, respectivamente; Los cambios en los valores de la banda que se producen en este intervalo debido a las fases presentes, se describe a continuación.



**Fig.3.14. Espectros infrarrojos de los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  sometidos a un tratamiento hidrotermal durante 2, 3.5 y 5 h, (a) pH=7 y con concentraciones de HCl 1M (b), 2M (c), 3M (d), 4M (e) y 5M (f).**

En la Fig. 3.14 (a-f) se pueden observar los cambios en los espectros FT-IR característicos de los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con tratamiento hidrotermal a pH = 7 de 2 a 5 h. A 2 h de síntesis. El espectro FT-IR presenta la forma de los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , pero con valores de 919, 665 y 508  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que a las 3.5 h de síntesis, se presenta un doblete con valores de 511 y 494  $\text{cm}^{-1}$ , bandas que corresponden a los nanocinturones con fase anatasa y nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , respectivamente. Paralelamente, se observa una disminución en la intensidad de las bandas de vibración en 919 y 665  $\text{cm}^{-1}$ , de los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Los espectros FT-IR de las muestras

sintetizadas durante 5 h, también muestran bandas definidas en 512 y 826  $\text{cm}^{-1}$ , que indican una transformación a nanocinturones con fase anatasa, con pequeñas contribuciones de la banda de vibración de 919  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la presencia de nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [158,241,277,278](Figura 3.7 a). El desplazamiento observado de la banda a 484  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 3.7 a) a una frecuencia de 512  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 3.14 a) se asoció con la diferencia en la fuerza de los enlaces Ti-O debido a la presencia de adsorción de oxígeno[127,241,251,278].

Cuando la concentración de HCl aumenta de 1 M a 4 M (Figs. 3.14 b-e) se observan cambios en la forma y los valores de las bandas en los espectros FT-IR. En los espectros con 2 h de síntesis (Figs. 3.14 b), se observa una primera banda a 530  $\text{cm}^{-1}$  que se relaciona con la existencia de la fase brookita[255,256], que desaparece cuando la concentración de HCl aumenta, lo que da lugar a una mayor proporción de fase rutilo identificada con las bandas de 750, 663  $\text{cm}^{-1}$  y la banda de 427  $\text{cm}^{-1}$  que se asocia con la fase anatasa (Tabla 3.2) [77,246,278].

Por otro lado, las bandas de vibración de los espectros FT-IR correspondientes a los materiales con tiempos de síntesis de 3.5 h, con concentraciones de 1 a 3 M HCl, presentan las bandas de vibración a 530 y 433  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas con la fase brookita y los espectros presentaron fases mixtas con mayor proporción de la fase brookita identificada en el intervalo de 942-400  $\text{cm}^{-1}$  y que concuerdan con los valores de las bandas asignados a esta fase y los modelos teóricos esperados por su simetría [77,243,244,246,255,278].

Cuando la intensidad de las bandas de la fase brookita disminuye, se observan el aumento de las bandas de las fases rutilo y anatasa. Con una concentración de 3 y 4 M de HCl, las bandas de 750 y 663  $\text{cm}^{-1}$  se asocian con una mayor abundancia de la fase rutilo[123]. Este cambio también se observa con concentraciones de 1 a 5 M de HCl; además, un aumento en el tiempo de síntesis a 5h, produce el crecimiento de los cristales y la transformación de anatasa a rutilo con una mejor definición en la forma e intensidad de las bandas asociadas a cada fase presente[127].

Una observación muy significativa en las muestras sintetizadas a concentraciones de HCl 1M, durante 5 h, es la visualización de la banda a 530  $\text{cm}^{-1}$  que está asociada a la fase brookita. Además, las bandas 618, 475 y 433  $\text{cm}^{-1}$ , que se atribuyen al aumento de la pureza de la fase en la muestra, que junto con los resultados obtenidos por XRD y Raman fortalecen esta observación. Las desviaciones en los datos de los espectros FT-IR en este trabajo con respecto a la literatura se pueden atribuir a investigaciones de muestras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por diferentes métodos de síntesis y que tienen una morfología diferente.

Finalmente, a medida que la concentración de HCl aumenta a 5M, y aumenta el tiempo de síntesis, estas bandas disminuyen en intensidad y se definen mejor las bandas correspondientes a la fase rutilo junto con las de la fase anatasa. Esta observación es más evidente a una concentración de 5M de HCl donde a partir de 2h de síntesis las bandas asociadas de fases como anatasa y rutilo están presentes (Fig. 3.14 (f)) y tablas 3.2-3.4). Cuando la síntesis avanza en el tiempo hasta 5h, la presencia de la fase rutilo, se ve incrementada y la forma del espectro, así como las posiciones de las bandas características de esta fase (422, 663, 750, 1030  $\text{cm}^{-1}$ ), toman valores muy cercanos a los del espectro de la fase pura.

Como parte adicional, se realizó la caracterización morfológica de los materiales sintetizados, por microscopía electrónica de barrido *SEM*. Las morfologías se muestran en la Fig. 3.15, en función de la variación en la concentración de HCl y los tiempos de síntesis, que tienen un impacto significativo en la morfología del material de partida (nanocinturón  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ).

En los tratamientos hidrotermales de 2 a 5 h, a pH=7, los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (Fig. 3.8 c) sufren una ligera fragmentación (Figs. 3.15 a-c), pero a diferencia de los materiales que se sintetizaron por rampas de calentamiento para obtener la fase anatasa, (Fig. 3.8 d) las facetas expuestas de los nanocinturones permanecen y no dan paso a su pérdida morfológica (facetas expuestas); por lo tanto, esta fragmentación está asociada con los cambios rápidos de temperatura hasta 175 °C, y el pH del medio de reacción, que con una temperatura superior a 175 °C, da lugar a un proceso en el que compiten la transformación topotáctica y la disolución-recristalización [279].

Además, podría ocurrir una reacción de deshidratación de  $\text{H}^+$  entre Ti-OH y HO-Ti, y la transformación se acompaña de un reordenamiento in situ de las unidades estructurales, siendo preferible preservar la morfología de los nanocinturones con una fase más estable como anatasa [164,280,281]. Además, cuando el medio se acidifica con HCl, los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  presentan una fragmentación gradual del material y se transforman en diferentes morfologías, como fragmentos irregulares, cubos y agregados en forma de flor.

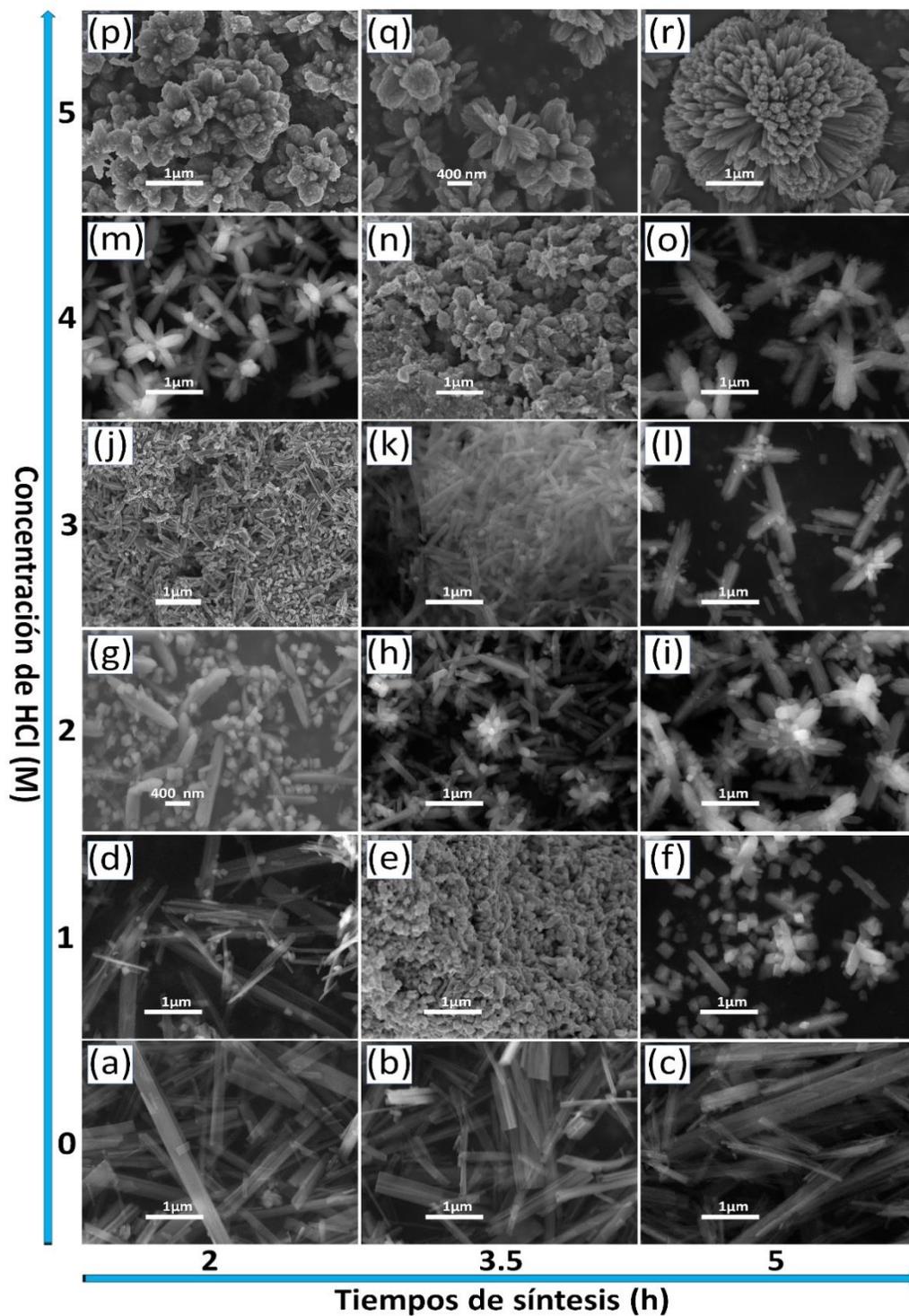


Fig. 15 Micrografías SEM (X 25,000) de las nanocintas sometidas a un tratamiento hidrotérmal con diferentes concentraciones de HCl durante 2, 3.5 y 5 h. Las características de las micrografías se especifican en el texto.

Inicialmente, con concentraciones de HCl de 1 a 3 M durante 2 h de tratamiento hidrotermal, se observa que la estructura cambia gradualmente y coexisten nanocinturones, nanocubos y fragmentos longitudinales de los nanocinturones, lo que implica que el material promedio no perdió su geometría de nanocinturón y su dirección característica 1D (Figs. 3.15 d, g y j)). Por lo que, una concentración de HCl 1 M y 2 h de síntesis es la opción más adecuada para la formación mayoritaria de brookita y con menores cambios en la morfología original; con esta ligera concentración de HCl y el tiempo corto de síntesis, los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  podrían haber cambiado a través de un mecanismo de reacción topoquímica. La principal característica de este material a base de titanato, es que está compuesto por cintas en zigzag de octaedros de  $\text{TiO}_6$  que comparten aristas y esquinas en grupos por debajo y por encima del material de forma lineal y los octaedros de  $\text{TiO}_6$  prefieren compartir las esquinas entre sí para forman estructuras de rutilo y brookita en forma de cadenas formadas por los octaedros de  $\text{TiO}_6$ , dando como resultado la formación de nanocinturones de brookita/rutilo [280–282]. Un proceso de cambio estructural que no ocurre en los materiales sintetizados por rampas de calentamiento.

A medida que aumenta la concentración de HCl, la fase de brookita también disminuye, dando paso inicialmente a la presencia de rutilo con anatasa y posteriormente, a la presencia mayoritaria de rutilo cuando se utilizan concentraciones de HCl 4 y 5 M. Del mismo modo, cuando se aumenta el tiempo de síntesis a 3.5 h con HCl 1 M, se produce la fragmentación del material en pequeños cubos, lo que se hace más evidente al llegar a las 5 h de síntesis, (Figs. 3.15 e y f), mientras que, cuando se acidifica el medio con HCl 2 y 3 M, aparecen los primeros aglomerados de los materiales (Figs. 3.15 h y k).

Con el aumento del tiempo de síntesis a 3,5 h con concentraciones de HCl 1M, se produce la fragmentación del material en pequeños nanocubos disueltos y aglomerados, con un tamaño entre  $\sim 90$  y  $\sim 55$  nm; estos pueden formarse debido a la división por exfoliación del nanocinturón de partida a lo largo de los diferentes planos [283]. Al llegar a las 5 h de síntesis, los materiales aparentemente se recristalizan para volver a formar estructuras orientadas (Figs. 3.15 e y f).

Adicionalmente, cuando el medio se acidifica con HCl 2 y 3 M, los primeros aglomerados de los materiales se forman durante las 3h de síntesis (Figs. 3.15 h y k). De esta forma, la superficie de los nanocinturones puede desempeñar un papel importante en el proceso de transformación, como proveedor de las unidades estructurales octaédricas de  $\text{TiO}_6$  esenciales para el reordenamiento y transformación de las fases mostradas a concentraciones de 1 y 2 M de HCl, a través de su disolución gradual, y proporcionar lugares para la recristalización y el reordenamiento, tras la disolución que

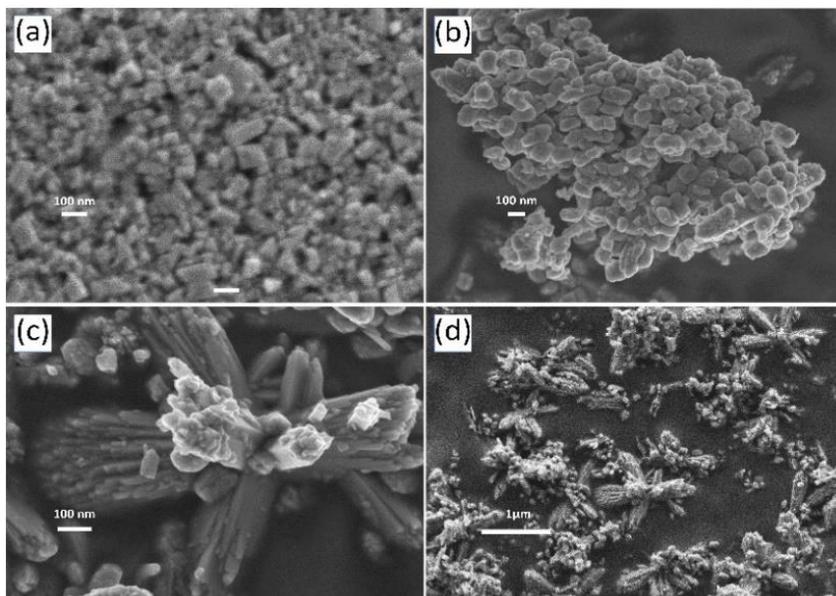
se asocia con la formación de crecimientos jerárquicos con fases transitorias de anatasa/brookita/rutilo, que, con el aumento de la concentración de HCl y el tiempo de síntesis, forman combinaciones de anatasa y rutilo.

Cuando la fase anatasa está presente en concentraciones de HCl a 2M-5h y a 3M durante 2-5 h (Figs. 3.15 i-l), la fase anatasa probablemente no se desintegre en iones simples que participan en el engrosamiento del rutilo y la nucleación de las morfologías de flores con la fase rutilo predominante a través del mecanismo de maduración de Ostwald. De este modo, puede participar como bloques de construcción elementales durante el proceso de reacción de disolución-recristalización, que, asistido por agitación térmica, se reorganiza en rutilo y sirve como una fase transitoria de anatasa para formas orientadas de rutilo como se observa con concentraciones de 4M HCl, en el que este fenómeno es más notable [82,280–282,284,285]. Esto podría atribuirse al hecho de que las especies aniónicas juegan un papel importante en condiciones más ácidas para obtener fases cristalinas y su variación en la morfología. La especie de anión reemplazaría al  $-\text{OH}$  o  $-\text{OH}_2^+$  para formar  $\text{Ti-Cl}$ , por lo que, una mayor concentración de HCl en la reacción hidrotermal, juega un papel importante como catalizador en la formación de la fase rutilo [120,169,270,279,282,286].

Finalmente, cuando el tiempo de síntesis se incrementa a 5h, las micrografías muestran que los nanocristales cuadrangulares de rutilo se forman por el crecimiento orientado de un haz de estructuras paralelepípedas rectangulares nanométricas ordenadas que las encierran (con un tamaño de  $\sim 2 \mu\text{m}$  de longitud y  $\sim 200 \text{ nm}$  de ancho), esto está relacionado con la disolución de los nanocinturones y la recristalización de las unidades estructurales disueltas bajo condiciones ácidas fuertes durante el proceso hidrotermal [283], donde se observó que las estructuras forman aglomerados en forma de flor (Figs. 3.15 h, i y l).

Este tipo de morfología también se obtiene con concentraciones de HCl 4M a partir de las 2 h de síntesis, por lo que, el proceso se puede atribuir a una abundante nucleación de los fragmentos cortos, con un cambio a las 3.5 h, posiblemente los núcleos de anatasa se disuelven y recristalizan a rutilo (Figs. 3.15 m y n) para luego cambiar nuevamente a morfologías similares a las nanoflores a las 5 h de síntesis (Fig. 3.15 o), todo esto, está asociado a la concentración de HCl, lo que indica que las condiciones ácidas superfuertes favorecen el crecimiento normal del grano de rutilo debido al proceso de transformación de disolución-cristalización, como muestran trabajos similares [82,119,157,280–285,287–290]. Este fenómeno se puede apreciar mayormente en concentraciones de 5M de HCl donde primeramente la fase anatasa está presente en una proporción mayoritaria

pero la morfología de nanocinturones se ha perdido y se observan nucleaciones con lo que probablemente sea la fase anatasa la base de la morfología y los crecimientos preferenciales tengan menos presencia de rutilo como se observó por DRX, que con el tiempo de síntesis se observa mejor la formación de la fase rutilo y el crecimiento de la forma de flores correspondientes a rutilo donde se hace evidente la disolución-nucleación-recristalización de las formas debido a la presencia del Cl, este tipo de proceso se han observado también en otros trabajos donde las concentraciones de HCl juegan el papel de formadores de morfologías nucleadas.



**Fig. 3.16. Micrografías SEM de materiales obtenidos por tratamiento hidrotérmico de HCl, pero con factores que afectaron el producto final: a) y b) previa agitación vigorosa con pH=7 y HCl 1 M por 2 h; c) y d) tiempo de síntesis prolongado de 7 h con concentraciones de HCl 3 y 4 M.**

Además, las Figs. 3.16 a y b muestran los materiales con las mismas condiciones de síntesis, pH=7 y 1 M por 2h, pero con la diferencia que, antes de ser sometido al tratamiento hidrotérmico, el material se dejó agitando en la disolución de HCl por 30 minutos. Asimismo, se observa que los materiales se fragmentaron aún más, lo que indica que el movimiento en el medio ácido afecta significativamente el intercambio iónico en la superficie y contribuye a la fragmentación, mismo efecto que se observa paulatinamente en el sistema hidrotermal. Figs. 3.16 c y d muestran el material que se sintetizó con concentraciones de HCl 3 y 4 M, durante 7 h de tratamiento hidrotérmico, en las que se observa la pérdida de la morfología del material y su aglomeración, y se producen nanoflores de mayor crecimiento. Por lo tanto, son muy importantes las condiciones de síntesis para obtener las morfologías deseadas.

En la siguiente tabla, se resumen las notaciones con las cuales se referirá a los materiales sintetizados más adelante.

Notación	Descripción	Sección
NP Amorfo	Nanopartículas amorfas de $TiO_2$	síntesis de polvos
NP Anatasa	Nanopartículas de fase anatasa	
NP Rutilo	Nanopartículas de fase rutilo	
NP Brookita	Nanopartículas de fase brookita	
NC ( $H_2Ti_3O_7$ )	Nanocinturones de $H_2Ti_3O_7$	Nanocinturones sintetizados por Rampas de calentamiento
NCA	Nanocinturones de Anatasa sintetizadas por rampas de calentamiento $1^\circ C/min$ a $700^\circ C$ durante 30 min	
NCR-30m	Nanocinturones Anatasa/Rutilo sintetizadas por rampas de calentamiento $1^\circ C/min$ $950^\circ C$ durante 30 min	
NCR-3h	Nanocinturones de Anatasa/Rutilo sintetizadas por rampas de calentamiento $1^\circ C/min$ $950^\circ C$ durante 3 h	
CF0M-2 CF0M-3 CF0M-5	Cabio de fase de nanocinturones ( $H_2Ti_3O_7$ ) pH neutro en síntesis hidrotermal por 2,3,5 y 5 h a $175^\circ C$	Nanocinturones sintetizados por cambios de pH ácido utilizando HCl en tratamientos hidrotermales
CF1M-2 CF1M-3 CF1M-5	Cabio de fase de nanocinturones ( $H_2Ti_3O_7$ ) con disolución 1M de HCl en síntesis hidrotermal por 2,3,5 y 5 h a $175^\circ C$	
CF2M-2 CF2M-3 CF2M-5	Cabio de fase de nanocinturones ( $H_2Ti_3O_7$ ) con disolución 2M de HCl en síntesis hidrotermal por 2,3,5 y 5 h a $175^\circ C$	
CF3M-2 CF3M-3 CF3M-5	Cabio de fase de nanocinturones ( $H_2Ti_3O_7$ ) con disolución 3M de HCl en síntesis hidrotermal por 2,3,5 y 5 h a $175^\circ C$	
CF4M-2 CF4M-3 CF4M-5	Cabio de fase de nanocinturones ( $H_2Ti_3O_7$ ) con disolución 4M de HCl en síntesis hidrotermal por 2,3,5 y 5 h a $175^\circ C$	
CF5M-2 CF5M-3 CF5M-5	Cabio de fase de nanocinturones ( $H_2Ti_3O_7$ ) con disolución 5M de HCl en síntesis hidrotermal por 2,3,5 y 5 h a $175^\circ C$	

**Tabla 3.5. Resumen de los materiales sintetizados con su notación y descripciones correspondientes.**

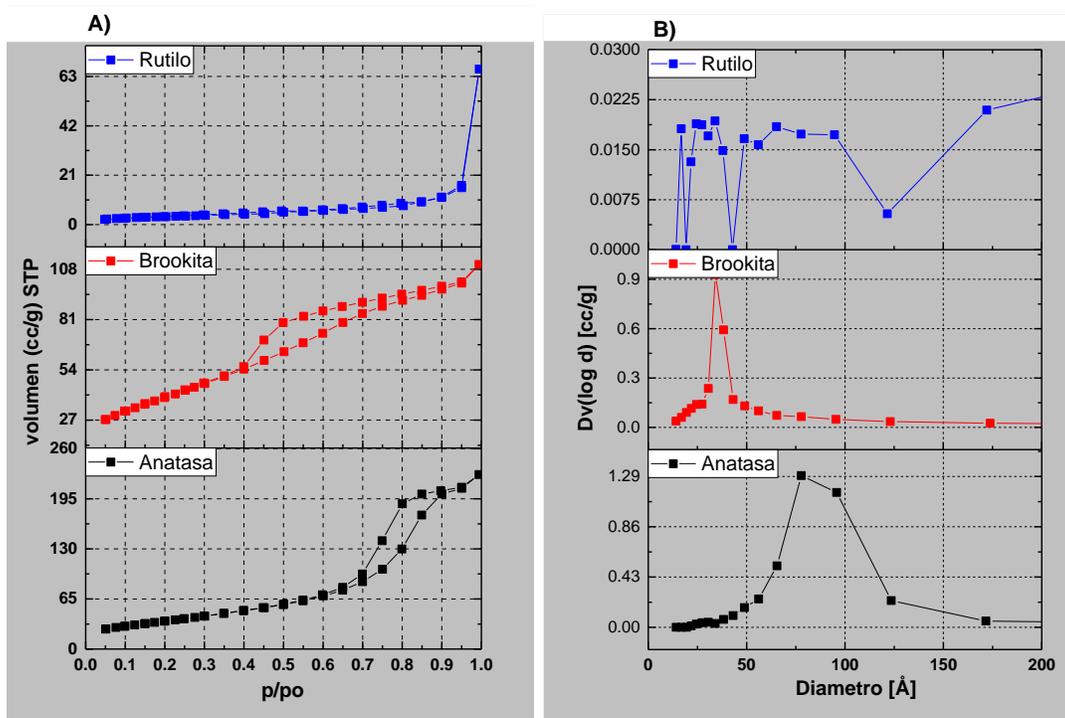
### 3.4. Determinación de área superficial de los materiales por método BET

El área superficial de todos los materiales usados como fotocatalizadores, juega un papel importante en la fotocatálisis heterogénea. Suele entenderse como el medio (superficie de contacto) del material por donde interacciona con lo que le rodea, ya sea con otros materiales (ejemplo: depósitos con otros materiales, ejemplo: CuO y MoS<sub>2</sub> que se ocupan posteriores en este trabajo) al tratar de mejorar sus propiedades, con su entorno ya sea gaseoso o líquido en pruebas de fotocatálisis para degradación de contaminantes, obtención de H<sub>2</sub>, reducción de CO<sub>2</sub> en fase gaseosa o líquida.

Esta área superficial suele estar relacionado con su porosidad y el tamaño de partícula, que a medida que disminuye (a nanómetros), el área superficial por unidad de masa aumenta. La adición de porosidad, especialmente si se trata de poros muy pequeños hace que la superficie aumente mucho más, un punto importante que se toma en cuenta al utilizar los materiales en ensayos fotocatalíticos. Para determinar el área superficial de los materiales, se utiliza el análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> empleando método de BET.

Las isothermas de adsorción están clasificadas del tipo I hasta el tipo VI de acuerdo con la clasificación desarrollada por de Boer, codificada por Brunauer y complementada por Gregg y Sing [291–293], así también, la histéresis que se presenta cuando hay una adsorción física en multicapas en las isothermas, pueden formar un ciclo de histéresis que está relacionada con la estructura específica de los poros, la IUPAC los clasifica como Tipo H1, H2, H3 y H4, que de acuerdo al tipo de poro describe los intervalos de tamaño: microporosos ≤ 2nm; mesoporosos > 2-50 nm; macroporosos > 50 nm (**Anexo B**).

En la Fig.3.17. Se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución del tamaño de poro de Np de fases puras de anatasa, brookita y rutilo. En las cuales, se representa la medición de la presión de vapor relativa  $p/p_0$ , (donde  $p_0$  es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura del experimento) vs la cantidad de volumen del gas adsorbido (cc/g) a condiciones estándar de temperatura y presión (*STP* por sus siglas en inglés) a 76 K.

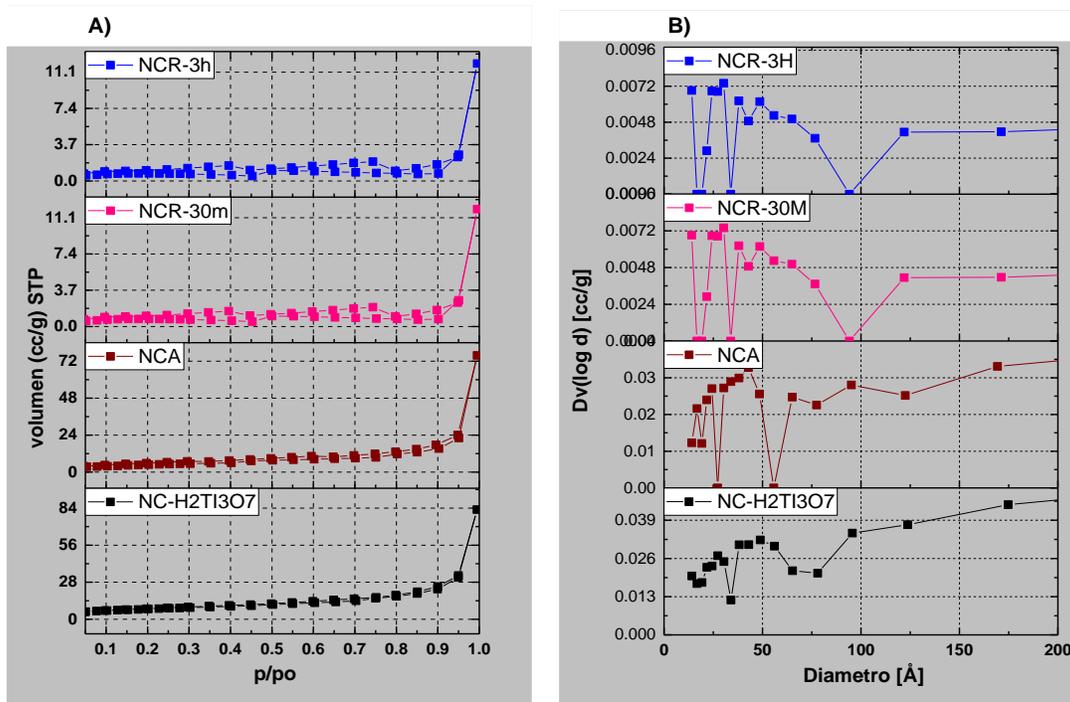


**Fig.3.17. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  (A) y distribución del tamaño de poro por el análisis BJH (B). De los materiales NP de fases puras.**

Se puede apreciar con mayor detalle la trayectoria característica de las isothermas de tipo IV para los tres materiales, perteneciente a los materiales mesoporosos, los ciclos de histéresis que presentan estos materiales se asocian a la isoterma H1, que suele ser obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes [294]. Mientras que para la fase rutilo el ciclo de histéresis puede ser de tipo H3 que se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija, lo que se puede ver también en las micrografías SEM de estos materiales donde se presentan aglomerados muy pequeños en el caso de los materiales de anatasa y brookita mientras que la fase de rutilo presenta crecimientos preferenciales alargados en formas tubulares o planas (Fig.3.2).

Por otro lado, las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y distribución del tamaño de poro NC ( $H_2Ti_3O_7$ ), NCA Y NCR por 30 min y 3h, se muestran en la Fig.3.18. De estos materiales, las NC ( $H_2Ti_3O_7$ ) muestran una isoterma del tipo IV con un ciclo de histéresis H2 y H3, donde el ciclo de

histéresis de tipo H2, indica la existencia de poros de botella de tinta que generalmente están asociados con la agregación entre partículas, y el ciclo de histéresis del tipo H3, que implica la existencia de mesoporos estrechos en forma de hendidura que probablemente se derivan de los nanocinturones de TiO<sub>2</sub> [292,294]. Cuando este material es calentado mediante rampas de calentamiento controladas, podemos apreciar un cambio en la isoterma asociado al tipo VI (una transición entre la tipo IV a VI) descrito para materiales superficie de un adsorbente no poroso, que es completamente uniforme o se acerca considerablemente, fenómeno que se observó en las imágenes SEM (Fig. 3.8) donde la superficie con facetas bien definidas en forma de cinturones pierde esta morfología y da lugar a barras con una superficie uniforme y después presenta aglomerados. Esta isoterma de forma escalonada, se acentúa con el incremento de la temperatura se síntesis de 700 a 900 °C, y se relaciona a la gran diferencia de energía de interacción entre las sucesivas capas moleculares, cada capa se completa a una determinada presión relativa (P/Po) y por lo tanto dará lugar a un nuevo escalón [292–294].



**Fig.3.18. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (A) y distribución del tamaño de poro por el análisis BJH (B). De los materiales obtenidos por rampas de calentamiento a partir de los nanocinturones de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.**

En la tabla 3.6, se muestran los valores del área superficial de los materiales de las fases puras (Np), el material de origen NC (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) usado como base para los cambios de fase por tratamiento

hidrotermal ácido y por rampas de calentamiento controladas. Se aprecia que los materiales NP de fases puras, muestran un valor de área superficial mayor, que es coherente con los tamaños observados en los materiales por las micrográficas SEM (Fig.3.2) con aglomerados menores a 100 nm en el caso de anatasa y brookita, mientras que para la fase rutilo este disminuye drásticamente debido al crecimiento preferencial de la morfología en barras con tamaños en el orden en micras.

En el caso de las nanocinturones NC ( $H_2Ti_3O_7$ ) presenta un valor de  $27.41 \text{ m}^2/\text{g}$  y que es coincidente con los reportados [167]. Cuando se realiza el cambio de fase cristalina de  $H_2Ti_3O_7$  a fases como anatasa y rutilo por rampas de calentamiento controladas, se observa la disminución de la su área superficial conforme aumenta la temperatura a  $700$  y  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , esta disminución en del área superficial, a  $700^\circ\text{C}$  se observa un cambio de nanocinturones a barras (Fig.3.8d), que es no solo un cambio estructural sino también uno morfológico de pasar a una estructura plana alargada y bien definida superficialmente a una con superficie cilíndrica, donde se ven afectados en el tipo de poro presente. Esto se agrava cuando el material alcanza una temperatura de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , donde no solo se pierde la morfología de nanobarras al formar aglomerados, sin ninguna forma geométrica aparente, y estas aglomeraciones pueden obstruir los poros del material al pasar el tiempo de 30min a 3h.

<b>Materiales</b>	<b>Área (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
NP-Anatasa	134.4
NP-Brookita	148
NP-Rutilo	12.24
DP25	50
NC ( $H_2Ti_3O_7$ )	27.41
NCA	17.54
NCR-30m	3.84
NCR-3h	2.216

**Tabla 3.6. Resultado de análisis de área superficial (BET) para los materiales sintetizado de fases puras de los materiales en polvo, nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$  y de las nanocinturones sintetizadas por rampas de calentamiento controladas**

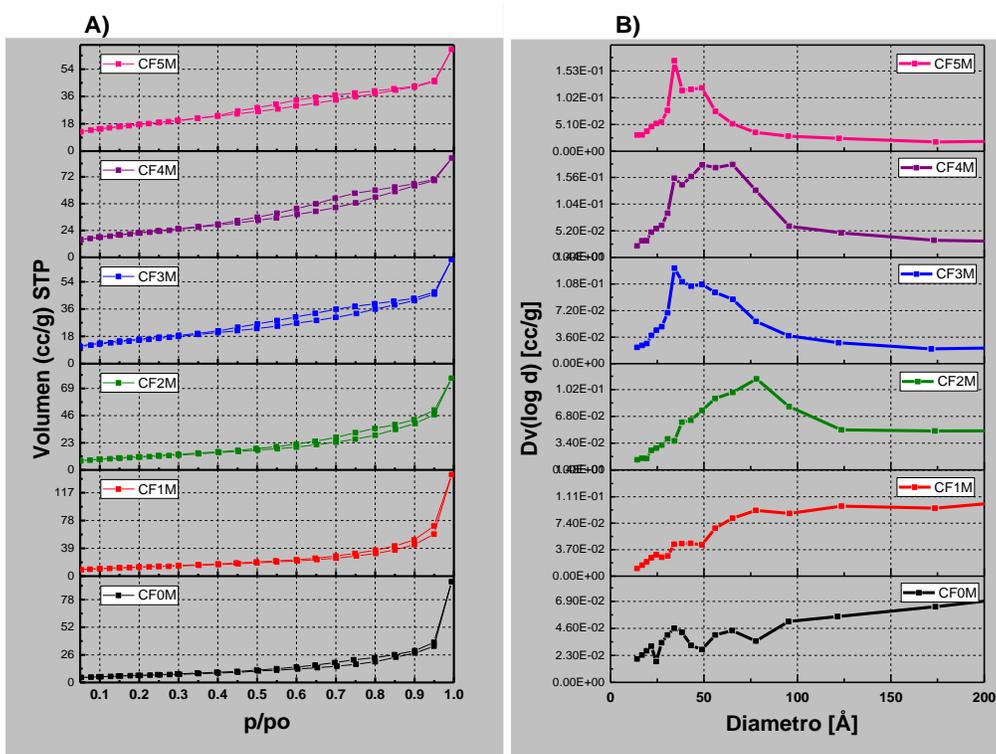


Fig.3.19. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (A) y distribución del tamaño de poro por el análisis BJH (B). De los materiales obtenidos a 175 °C y 2 h de tiempo de síntesis a diferentes concentraciones de HCl.

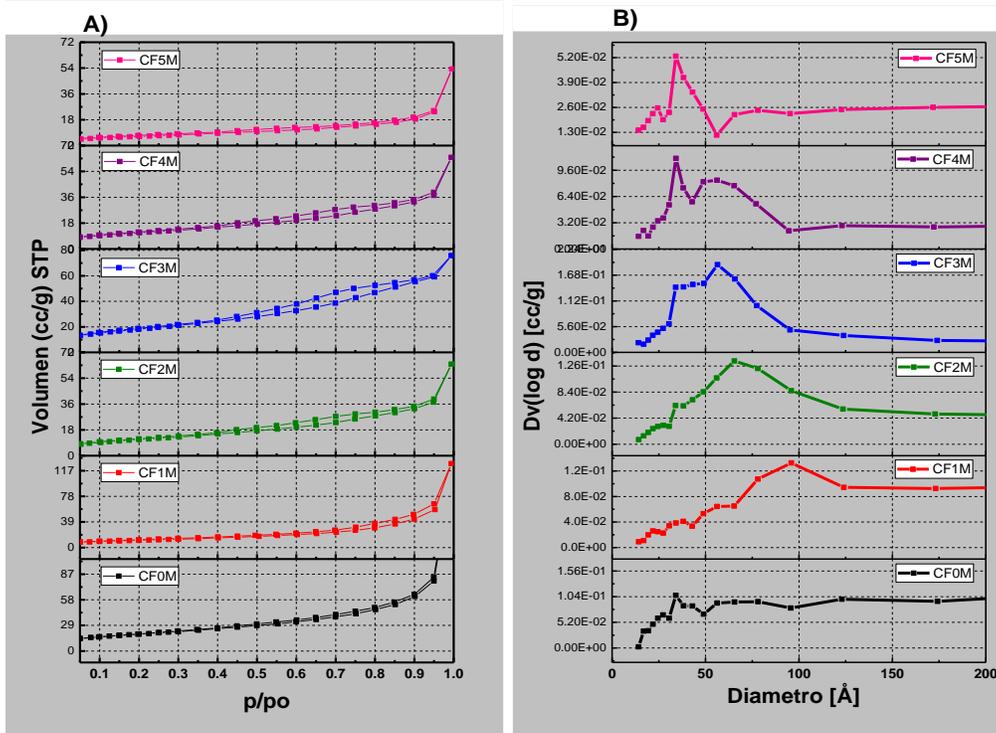
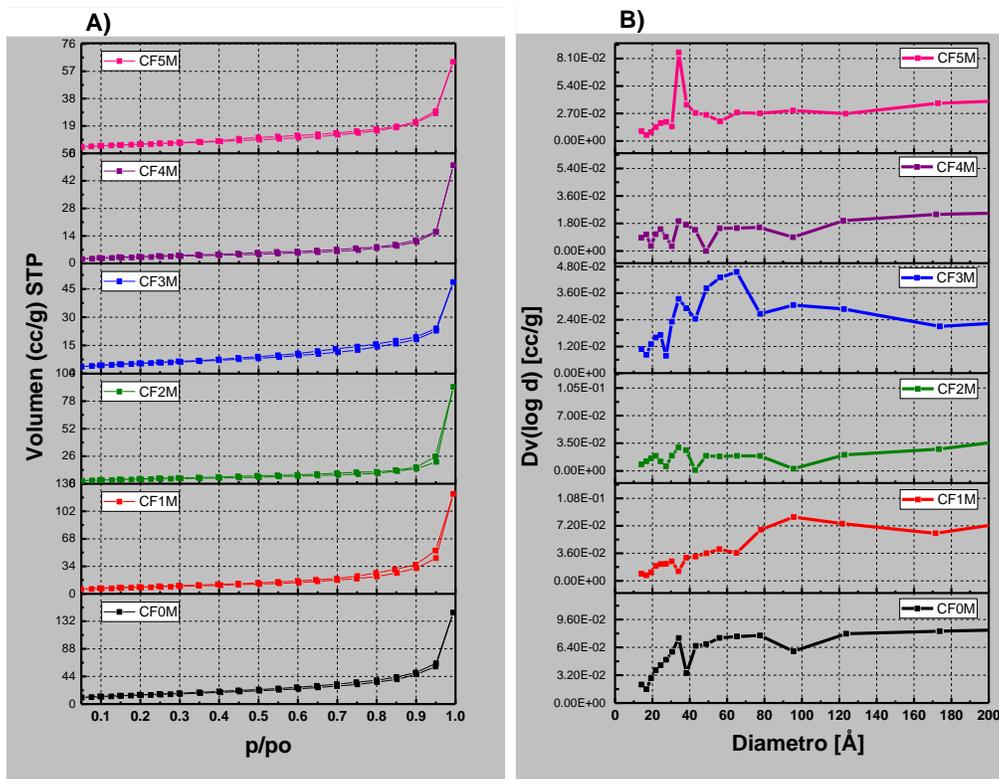


Fig.3.20. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (A) y distribución del tamaño de poro por el análisis BJH (B). De los materiales obtenidos a 175 °C y 3.5 h de tiempo de síntesis a diferentes concentraciones de HCl.



**Fig.3.21. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (A) y distribución del tamaño de poro por el análisis BJH (B). De los materiales obtenidos a 175 °C y 5 h de tiempo de síntesis a diferentes concentraciones de HCl.**

De los materiales tanto nanopartículas como nanocinturones, los poros pueden disminuir al aumentar el tamaño de los materiales por coalescencia. Además, el número de poros en el rutilo es significativamente menor que en los materiales de presentan fase anatasa y brookita. Esto muestra que los poros juegan un papel importante en la transformación de fase de anatasa a rutilo. La anatasa y brookita de tamaño pequeño, que tiene una gran superficie, es estable en comparación con el rutilo, porque la anatasa y brookita tienen una energía superficial menor que el rutilo, y de acuerdo al crecimiento y estabilización de los materiales basados en TiO<sub>2</sub>, la estabilidad por el tamaño de partícula será favorable en las fases de brookita y anatasa a comparación de rutilo con tamaños de conformación mayores, para formar la fase, presentándose primero la aglomeración y posterior crecimiento en formas orientadas. Por lo tanto, un área superficie mayor estabiliza la fase anatasa y brookita. Las partículas de anatasa y brookita más grandes con muchos poros pequeños pueden ser estables dependiendo el método de síntesis, donde los métodos hidrotermales suele permitir esto, pero durante el calentamiento controlado o calcinación directa, los poros se unen y crecen. El área superficial se reduce en este proceso y las partículas de anatasa y brookita se vuelven

inestables. Esto es consistente con el hallazgo de que las partículas de rutilo tienen pocos poros grandes [127,171,270].

En las Figs. 3.19-3.21, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución del tamaño de poro de los materiales a los que se les realizó un cambio de fase a partir de los NC de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> por síntesis hidrotérmica con diferentes concentraciones de HCl. Podemos apreciar que, en todos los casos, las isothermas son del tipo IV, donde en la parte final de la isoterma, en la zona cercana a la presión de saturación, aparece una subida final y no una línea que se estabiliza.

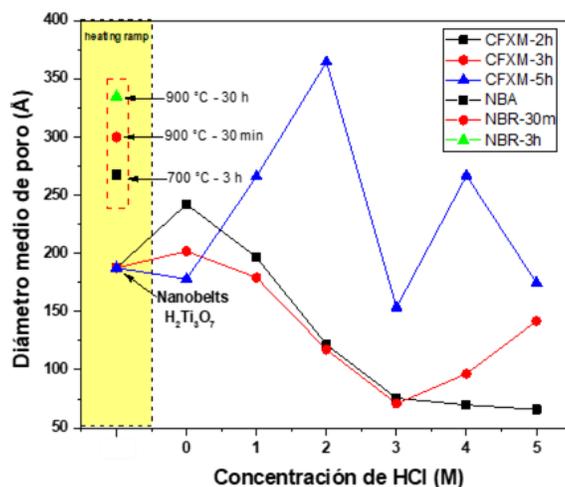
Además, se observa que los materiales presentan un ciclo de histéresis H3 donde no presentan una meseta de adsorción límite en condiciones de presión relativamente altas cercanas a la presión de saturación, que es característico de materiales compuestos por partículas laminares, y poros flexibles con morfología de tipo rendija, que de acuerdo a trabajos donde se explica el mecanismo de formación de los nanocinturones de TiO<sub>2</sub>, relacionan su formación a partir del enrollamiento de láminas de TiO<sub>2</sub> a nanotubos y evolucionando a formas de fibras, alambres, varillas hasta llegar a la formación de nanocintas compuestas por capas [293,294],

por lo cual, coincide este mecanismo de formación con lo que visualizamos en el ciclo de histéresis, cuando caracterizamos los materiales NC de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> con una histéresis más cerrada, y posteriormente, un ciclo de histéresis más abierta en los materiales sintetizados por método hidrotérmico con las distintas fases presentes de anatasa rutilo y brookita; forma de histéresis relacionada con los capilares y tamaños de poro irregulares que se presentan en los materiales a 2h y 3h de síntesis. Mientras que cuando el tiempo de síntesis es de 5h, los materiales presentan ciclos de histéresis más cerrados debido a la recristalización del material y crecimientos preferenciales de rutilo en forma de flores. El comportamiento comparativo de diámetro de poro de los materiales se presenta de forma resumida en la Fig.3.22.

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)			Diámetro medio de poro (Å)		
	CFXM-2h	CFXM-3h	CFXM-5h	CFXM-2h	CFXM-3h	CFXM-5h
<b>X:</b>						
0 (pH=7)	40.04	68.84	50.77	242.3	201.9	178
1	39.66	39.9	28.76	196.7	179.2	266.1
2	44.88	44.06	15.56	121.5	117.2	364.6
3	56.41	66.4	19.61	75.57	70.9	153.7
4	78.95	41.03	11.6	69.75	96.4	266.9
5	63.06	23.32	22.56	65.82	141.9	174.7

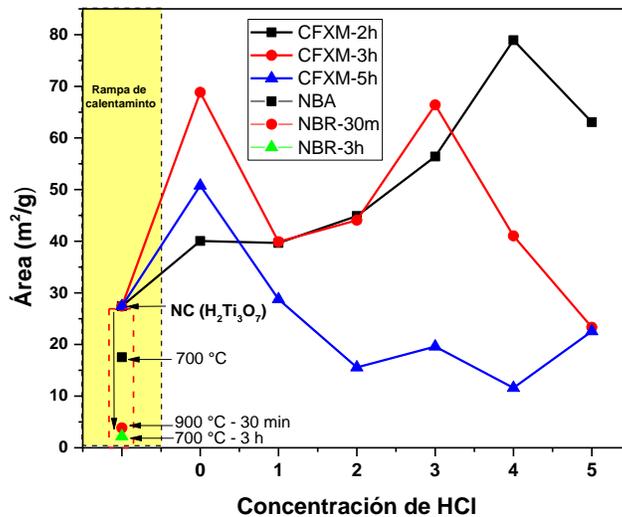
**Tabla 3.7: Resultado de análisis BET de área superficial para los materiales sintetizados por método hidrotérmico ácido. Donde X: 0,1,2,3,4,5 M de HCl.**

En la Tabla 3.7 y Fig.3.23, se presentan los valores de área superficial de los materiales sintetizados por método hidrotermal con distintas concentraciones de HCl. Cuando se realizó la síntesis hidrotermal con un pH=7, los materiales presentaron un incremento en su área superficial que se relaciona también con la fragmentación paulatina del material hasta 3.5 h y una disminución a 5h relacionada con el cambio de fase a anatasa (posible transición por recristalización).



**Fig.3.22. Diámetro medio de poro de cada uno de los materiales sintetizados por rampas de calentamiento controladas y cambios de fase por síntesis hidrotermal ácida. Donde X: 0,1,2,3,4,5 M de HCl.**

Se puede apreciar que el grupo de los materiales que fueron sintetizados en diferentes concentraciones de HCl 1 a 5 M durante 2H (CFXM-2h) presentan un incremento paulatino en sus valores de área superficial que se relacionan a la fragmentación del material de origen (nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$ ) como se observó anteriormente por microscopia SEM, justo cuando el valor alcanza su máximo de área superficial en esta familia correspondiente al material sintetizado a 4M ( $78.95 \text{ m}^2/\text{g}$ ), decae el valor en la síntesis con 5M ( $63.06 \text{ m}^2/\text{g}$ ), esto se puede relacionar nuevamente con lo observado en las micrografías, donde el material pasa de estar fragmentado a perder su morfología base (facetas) para pasar a un material aglomerado y parte inicial para las constituciones de materiales recristalizados con orientaciones preferenciales 1D y 3D de anatasa/rutilo, lo que hace que su área superficial disminuya.



**Fig.3.23. Comparación de los valores de área superficial de los distintos materiales sintetizados por rampas de calentamiento controladas y cambios de fase por síntesis hidrotermal ácida, tomando el material de partida  $\text{NC-H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Donde X: 0,1,2,3,4,5 M de HCl.**

Esta fragmentación con aglomeración y posterior cristalización, aumenta con el tiempo de síntesis de 3.5 a 5 h en todas las concentraciones (1-5 M HCl), y da como resultado, la disminución del área superficial de los materiales. La familia de materiales que fueron sintetizados con 3.5 h (CFXM-3h), muestran una estabilidad de 1 a 2 M de HCl con valores cercanos (39.9 y 44.06  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y a los sintetizados a 2h y cuya variación se atribuye al incremento en la cantidad de rutilo. Esta fase cristalina, tiende a formarse a partir de agregados que posteriormente se recrystalizan y orientan preferencialmente en esta fase. Cuando se sintetizan por métodos hidrotermales utilizando HCl [77,104,119,247,270,271], con una concentración de HCl de 3M, se aprecia el valor mayor de área superficial para esta familia (66.4  $\text{m}^2/\text{g}$ ), y disminuye gradualmente para los materiales sintetizados de 4 a 5 M (41.03 y 23.32 $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Cuando los materiales son sintetizados a 5h (CFXM-5h), se observa este fenómeno de recrystalización y crecimiento preferencial, reflejado en la pérdida del área superficial inmediato, donde el valor mayor del área superficial a 1M (28.76  $\text{m}^2/\text{g}$ ) presenta una disminución escalonada hasta 5M (22.56  $\text{m}^2/\text{g}$ ), y como se observó en las micrografías SEM, es en esta concentración de HCl, donde los materiales presentan morfologías jerárquicas ramificadas 1D/3D de brookita y anatasa con rutilo, y la fase rutilo predomina y se hace evidente junto con la recrystalización del material con orientaciones preferenciales 1D, aumentando así el área superficial en 5M de HCl respecto a 2-4 M.

### 3.5. Valor de brecha de energía (*Band-Gap*) por Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa.

Continuación, se presenta la caracterización por espectroscopia UV-Vis para el cálculo del valor de banda prohibida, ancho de banda o ancho de brecha de energía, *band-gap* ( $E_g$ ) de los materiales sintetizados. El band-gap proporciona información de su intervalo de energía de trabajo o excitación de un material (espectro de absorción), lo que determina su comportamiento en los ensayos de fotocatalisis. Dependiendo del valor de band-gap, el material puede ser más eficiente en la captación de la energía solar para formar los pares  $e^-/h^+$  lo que define también la posición de su potencial redox. Por lo que puede realizar en la superficie del material, reacciones químicas de oxidación y reducción más eficientes como la reducción de contaminantes orgánicos, división de la molécula de  $H_2O$  para la formación del  $H_2$  y  $O_2$ , y reducción de  $CO_2$  para la formación de combustibles solares entre otros [4,42,52,75,78,236,295–298].

Los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron por espectroscopia de reflectancia difusa y se utilizó la función de Kubelka-Munk para determinar el valor de  $E_g$  [299,300]:

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

Donde:

$F(R_\infty)$  = Función de Kubelka Munk

$R_\infty$  = Relación de las reflectancias de la muestra/estándar.

$S, K$  = Coeficientes de dispersión y absorción, respectivamente.

Esta ecuación, es ideal para la caracterización de materiales sólidos opacos, entre ellos películas, filtros y pigmentos. Todo el proceso detallado del cálculo del valor  $E_g$  se describe en el **Anexo C**.

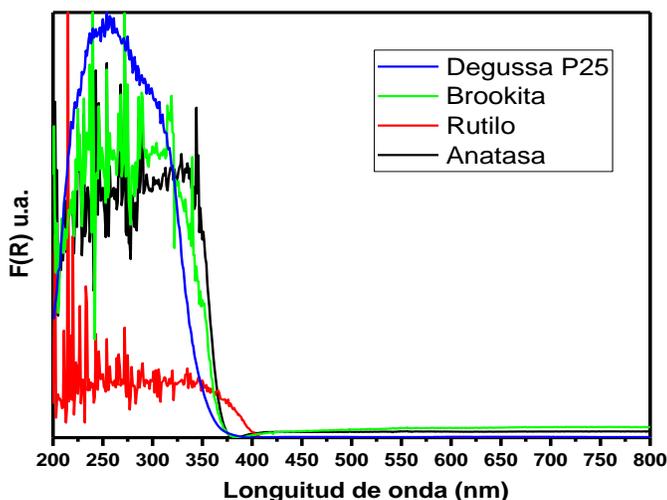
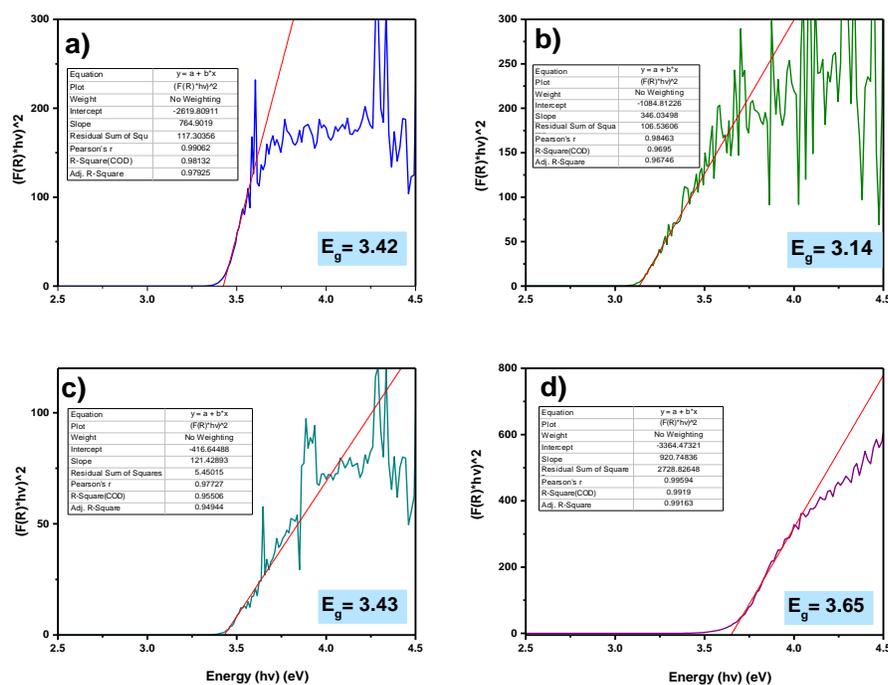


Fig.3.24. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de cada uno de los polvos de  $TiO_2$ .

En la Fig. 3.24, se presentan los espectros de absorción UV-Vis de los materiales de las fases puras de anatasa, rutilo, brookita y el material de referencia Degussa P25, con los cuales se calculó los valores de  $E_g$  usando en método de Tauc, en el cual se evidencia la absorción de los materiales en la región ultravioleta en el intervalo de 300-450 nm. Obteniendo los datos del espectro de la Fig. 3.25 (Ver procedimiento en **Anexo C**. A partir de la extrapolación de las regiones lineales de las gráficas, se obtiene el valor de  $E_g$  como la intersección al eje horizontal donde  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/\eta}=0$ ,  $n=1/2$  para el caso de una transición directa y para una transición indirecta  $n=2$ . Estas gráficas se muestran en las Fig.3.25 y 3.26.



**Fig. 3. 25. Gráficas de  $(F(R_\infty) * h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  (eV) para el cálculo del valor de band gap de la transición directa de las muestras: a) anatasa, b) rutilo, c) brookita, d) Degussa P25.**

Los valores de  $E_g$  calculados para cada material, se muestran en la Tabla 3.8. Aunque la mayoría de autores han determinado que el  $TiO_2$  en su fase anatasa solo tiene un valor de band gap de transición indirecta de 3.23 eV, también se han reportado en la literatura valores de band gap en un intervalo de 2.86 a 3.4 eV [236,301–309]. Mientras que para la fase de brookita se han reportado valores de 3.0~3.2 y rutilo 3.03~3.3 eV[115,121,236,237,310–315]. Estas diferencias entre los valores de las fases, se atribuyen a variaciones estequiométricas de la síntesis, el contenido de impurezas, defectos en la red del material, efectos de la morfología, tamaño cristalino, tipo de

transición electrónica, área superficial, contribuciones de los arreglos entre los enlaces de Ti-O-Ti (vacancias de oxígeno) y Ti-OH superficiales [163,316].

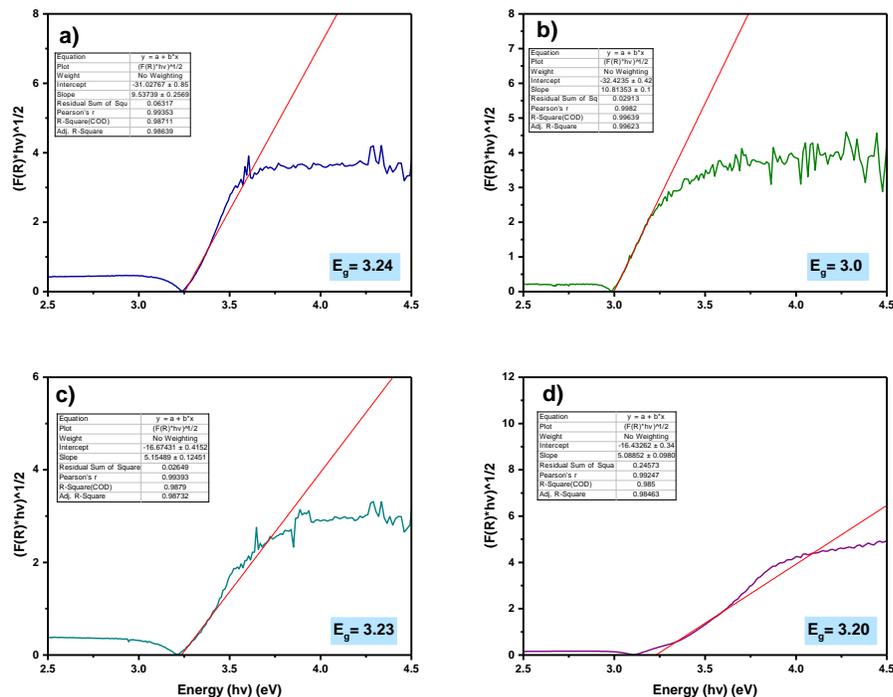


Fig. 3. 26. Gráficas de  $(F(R_{\infty}) * hv)^{1/2}$  vs.  $hv$  (eV) para el cálculo del valor de *band gap* de transición indirecta de las muestras: a) anatasa, b) rutilo, c) brookita, d) Degussa P25.

Material	Valor transición Directa (eV)	Valor de transición Indirecta (eV)
NP Anatasa	3.42	3.24
NP Brookita	3.14	3.0
NP Rutilo	3.43	3.23
Degussa P25	3.65	3.20

Tabla 3.8. Valores de *band gap* de los materiales puros de anatasa, rutilo y brookita (eV).

Para la obtención de los valores de  $E_g$  (*Band-Gap*) de los materiales sintetizados, se sigue la metodología descrita en el **Anexo C**, donde se calcularon los valores de los materiales sintetizados mediante el uso de sus espectros de reflectancia difusa UV-Vis (Fig.3.27). A partir de la comparación de los materiales puros con NCA, NCR-30min, las nanocintas sintetizadas por el método hidrotermal (NCA) exhiben una capacidad de absorción mejor a partir de la región clara de 400 a 1200 nm, mostrando como excepción a los materiales a pH=7 y CF1-2h.

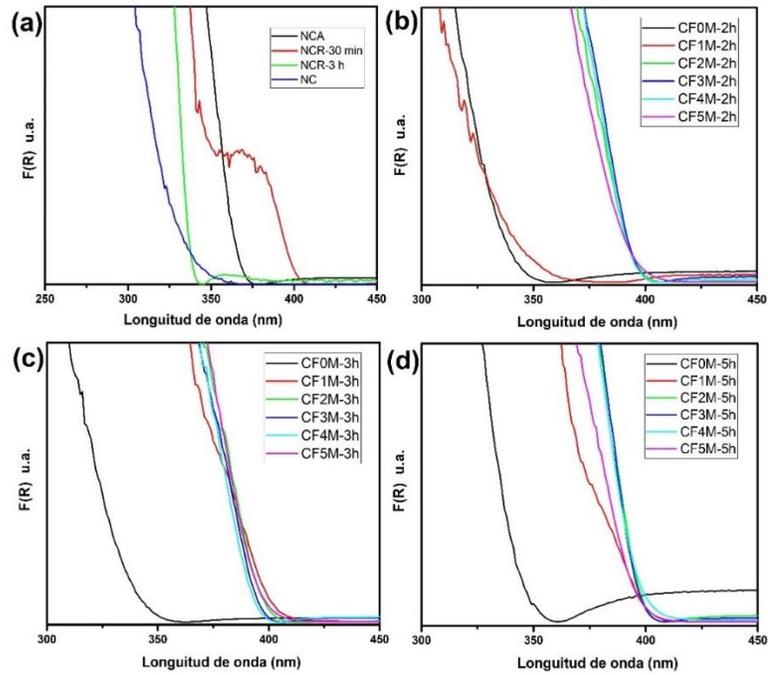


Fig. 3.27. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de cada uno de los materiales de TiO<sub>2</sub>, sintetizados por rampas de calentamiento y método hidrotérmal para realizar cambios de fase.

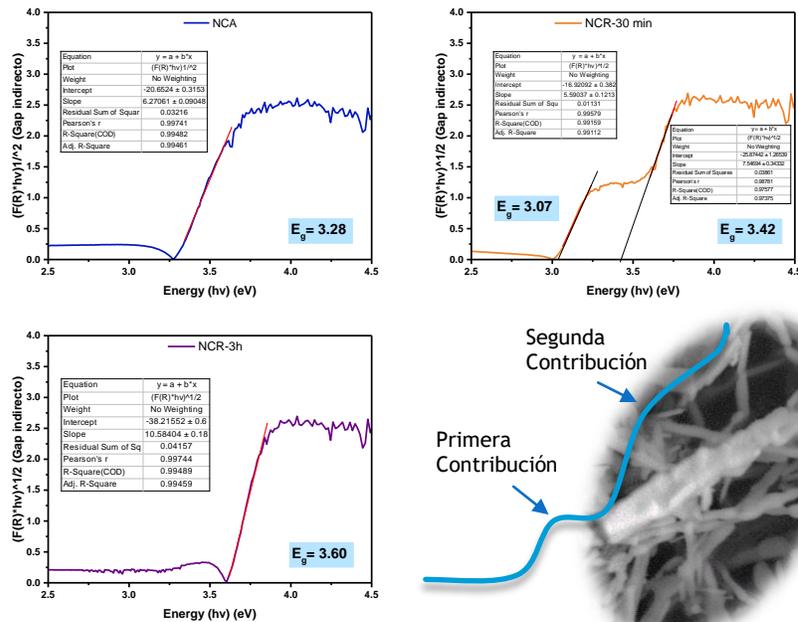


Fig. 3. 28. Gráficas de  $(F(R_{\infty}) * hv)^{1/2}$  vs.  $hv$  (eV) para el cálculo de valor de band gap de transición indirecta de los materiales tratados por rampas de calentamiento a partir de las nanocinturones de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.

Los resultados obtenidos del valor de band gap de transición directa e indirecta se presentan en la Tabla 3.9, y los gráficos se presentan en el **Anexo C** de este trabajo.

Material	Directo	Indirecto	Material	Directo	Indirecto
NP Anatasa	3.42	3.24	CF2M-2	3.21	3.04
NP rutilo	3.43	3	CF2M-3	3.21	3.02
Np brookita	3.14	3.23	CF2M-5	3.24	3.04
Degussa P25	3.65	3.2			
NC	3.88	3.47	CF3M-2	3.22	3.06
NCA	3.45	3.28	CF3M-3	3.24	3.06
NCR30m	3.16/3.62	3.10/3.55	CF3M-5	3.22	3.05
NCR3H	3.71	3.6			
			CF4M-2	3.22	3.05
CF0M-2	3.79	3.46	CF4M-3	3.22	3.06
CF0M-3	3.8	3.46	CF4M-5	3.22	3.03
CF0M-5	3.73	3.44			
			CF5M-2	3.25	3.04
CF1M-2	3.76	3.22	CF5M-3	3.22	3.03
CF1M-3	3.33	3	CF5M-5	3.21	3.04
CF1M-5	3.39	3.02			

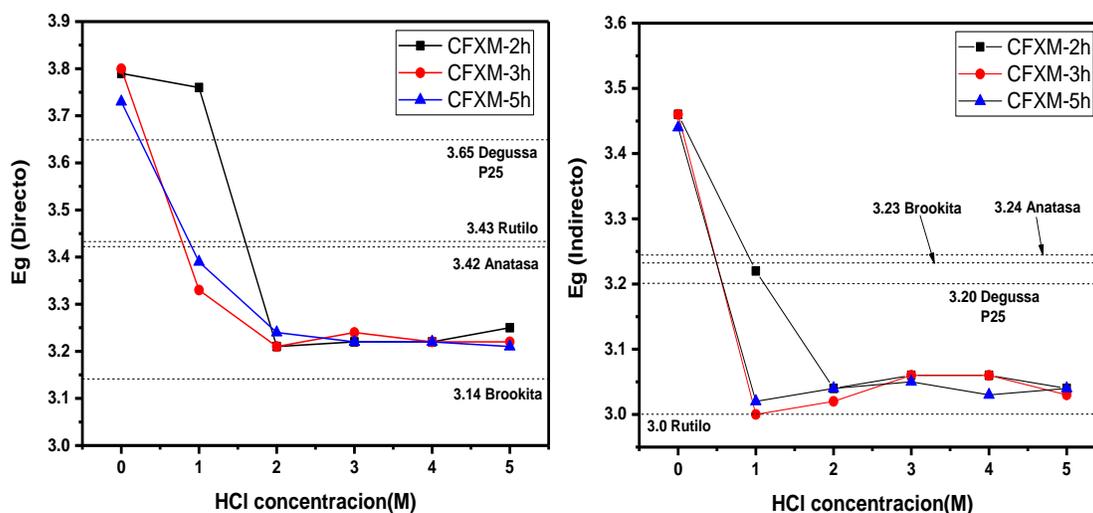
**Tabla 3.9. Valores calculados de band gap de transiciones directas e indirectas (eV) de los distintos materiales sintetizados.**

Como se puede apreciar en la Fig. 3. 28, los materiales que fueron sometidos a rampas de calentamiento controladas hasta 950 °C mostraron contribuciones de dos bandas o fluctuaciones en el espectro, esto se atribuye a la existencia de las dos fases presentes anatasa y rutilo como mezclas superficiales [236,317]; una es la fase de anatasa que conforma los nanocinturones en transformación con pérdida de su morfología y la otra, un depósito superficial de la fase rutilo, como se ha observado, en depósitos de materiales de óxidos metálicos unidimensionales [101,217,318–320]. A medida que aumenta el tiempo de calentamiento hasta 3h, la contribución de la fase anatasa va desapareciendo, y ocurre una transformación casi total a rutilo.

De manera diferente, ocurre en los materiales sintetizados por el método hidrotermal ácido, en el cual, se presentan las fases de brookita y posteriormente la combinación de las fases de brookita/rutilo, y no sucede este fenómeno de contribución de la morfología de dos fases, por lo que, la coexistencia de las fases está presente en el seno de morfología del material y no como una conjunción de superficie en mezclas (coraza/superficial), esto se pudo observar en las micrografías al presentar la morfología fragmentada, pero constituida por ambas fases de acuerdo a las caracterizaciones realizadas para determinar su fase cristalina.

En la Fig. 3.29, se pueden observar los valores de  $E_g$  de los materiales sintetizados por tratamiento hidrotermal ácido usando HCl. Los materiales están ordenados, según la denominación asignada al tiempo de síntesis de 2, 3.5 y 5 h. En comparación con los valores de las fases cristalinas puras en los ejes de los valores de  $E_g$  señalados en la tabla 3.9, se observa que, los valores de band

gap de transición indirecta de los materiales, están cercanos al valor del rutilo. Los materiales de la familia CF4M que presentan un valor de band gap de transición directa de  $\sim 3.2$  y de  $\sim 3.05$  indirecta son los que presentaron una mayor actividad fotocatalítica como se muestra en la siguiente sección.



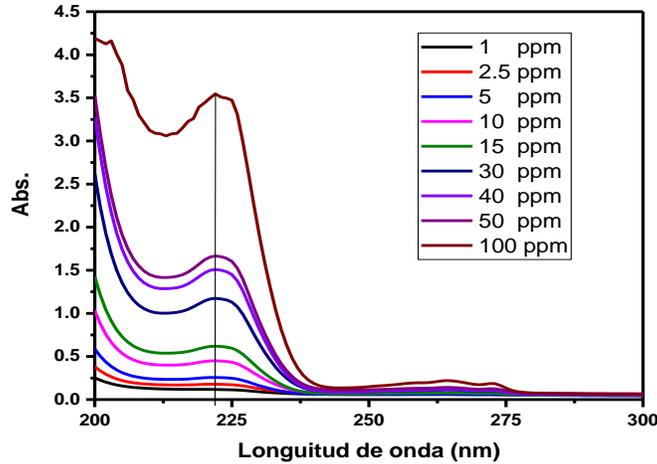
**Fig. 3. 29. Valores de band gap de transiciones directas e indirectas de los materiales tratados por método hidrotérmico en distintas concentraciones de HCl y tiempos de síntesis y su comparativo con los valores de  $E_g$  de las fases puras. Donde X: 0,1,2,3,4,5 M de HCl.**

### 3.6. Ensayos de fotocatalisis heterogénea. Porcentaje de degradación de Ibuprofeno sódico

#### 3.6.1. Actividad fotocatalítica con luz UV-C

La efectividad de cada material sintetizado, se determinó a través de pruebas de fotocatalisis heterogénea utilizando una fuente de excitación UV-C, degradando 250 mL de una disolución de 30 mg/L (ppm) de ibuprofeno en el arreglo experimental ya descrito también.

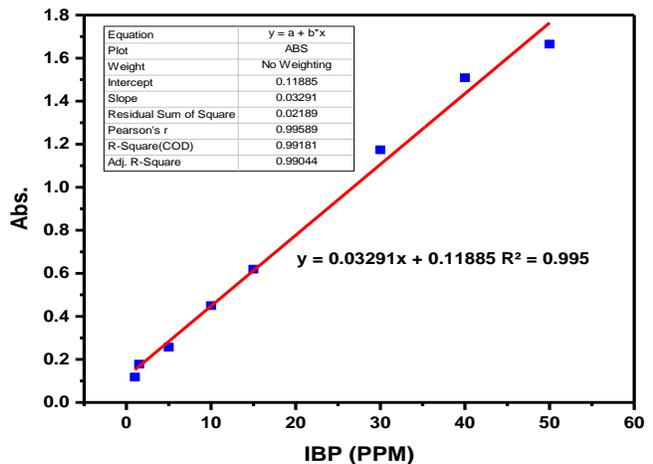
Mediante la técnica de espectroscópica UV-Vis, se realizó el seguimiento de la degradación de ibuprofeno, utilizando una curva de calibración con disoluciones de ibuprofeno previamente determinadas. Con la curva de calibración, se calculó las concentraciones a cualquier tiempo y se logró determinar las constantes de la cinética de degradación de cada una de las pruebas.



**Fig.3.30** Bandas de absorción de las distintas concentraciones de ibuprofeno (ppm).

Se muestra la curva de calibración de ibuprofeno usando las distintas disoluciones (Estos datos se muestran en el **Anexo C-5**), graficados en función de la longitud de onda en nm con el valor del pico máximo de absorción. En la Fig.3.30, se observa que este pico posee un valor de 222 nm.

Concentración (mg/L)	Absorbancia A (nm)
1	0.11748
2.5	0.17793
5	0.25651
10	0.44996
15	0.61932
30	1.17413
40	1.5087
50	1.66522



**Fig. 3.31.** Cálculo del valor de la recta por la curva de calibración y Tabla 3.10. Absorbancia de los patrones de ibuprofeno en la posición 222 nm y

En la Tabla 3.10. se tabulan los valores de la absorbancia (**A**) en función de cada una de las concentraciones de ibuprofeno, en la posición del pico máximo de absorción (222nm) y se grafican como se muestra en la Fig.3.31. A esta gráfica, se le realizó una regresión lineal para calcular la ecuación de la recta asociada, obteniendo:

$$A = 0.03291 C - 0.11885 \quad \text{Ec. (1)}$$

con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0,995.

Donde **A** corresponde a la absorbancia y **C** a la concentración de ibuprofeno en mg/L en función del tiempo. A partir del despeje de **C** de la Ec. (1) se puede determinar la concentración de ibuprofeno en cualquier tiempo a utilizando la ecuación (2):

$$C = \frac{A+0.11885}{0.03291} \quad \text{Ec. (2)}$$

El valor de **A** tomado de la lectura del espectrofotómetro en la posición de 222 nm para cada una de las pruebas a distintos tiempos de reacción (degradación de ibuprofeno), y luego de calcular las concentraciones de cada una de las pruebas realizadas, se presenta en la figura 3.32. Los espectros de la caracterización por UV-Vis de cada material sintetizado con sus respectivos tiempos de toma de muestra, se presentan en el **Anexo D-1**, así como también los cálculos realizados para obtener las concentraciones ibuprofeno.

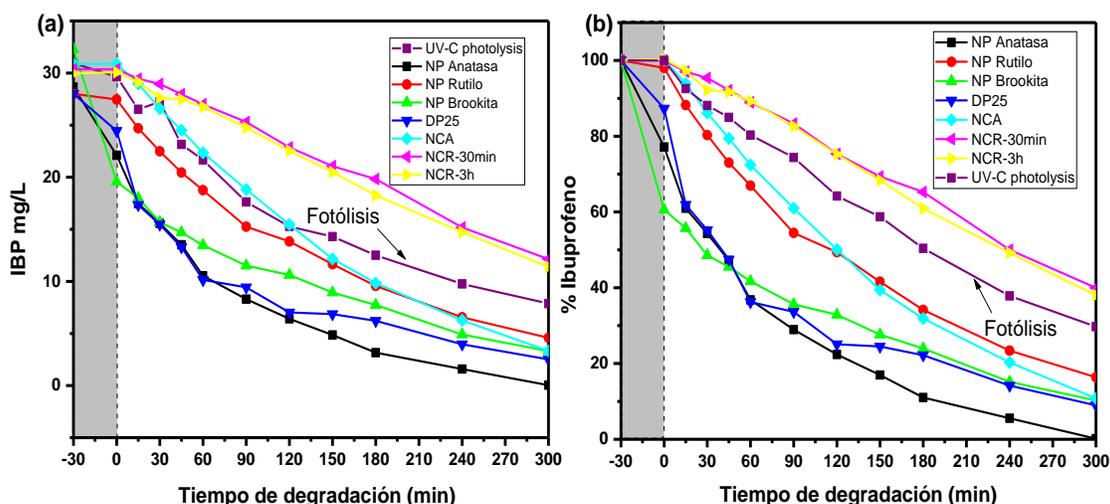
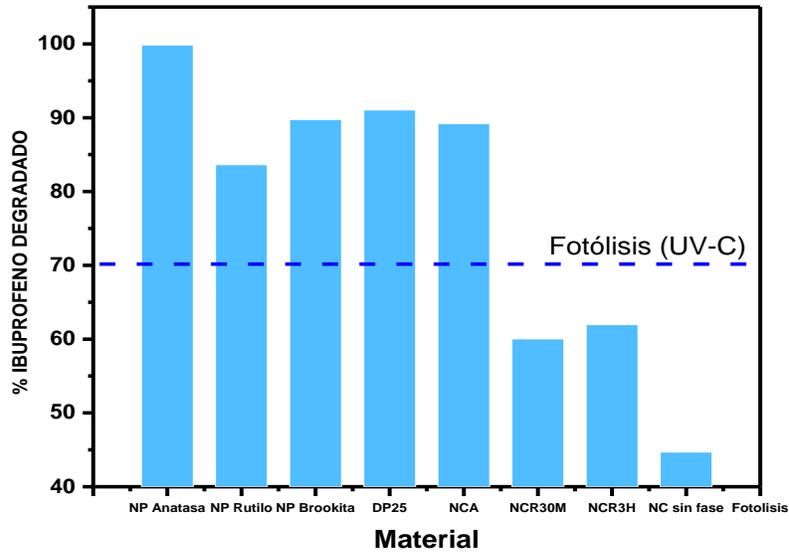


Fig. 3.32. Comparación del (a) ppm de ibuprofeno y (b) porcentaje de ibuprofeno presente de acuerdo al tiempo de muestreo en las pruebas de fotocatalisis de los materiales: NP de fases puras y materiales sintetizados por rampas de calentamiento. Con irradiación UV  $\lambda=254$  nm.

% de Ibuprofeno degradado (300 min)

NP Anatasa	NP Rutilo	NP Brookita	DP25	NCA	NCR-30min	NCR-3h	NC
99.86	83.60	89.76	91.01	89.20	60.02	61.97	44.69

Tabla 3.11. Tablas del porcentaje de ibuprofeno degradado al final de los experimentos (300 min) de cada material.



**Fig.3.33. Porcentaje de ibuprofeno degradado al final de los experimentos (300 min) de cada material.**

En las Fig. 3.32, se muestra la graficas en concentración (mg/L) y porcentaje de ibuprofeno vs tiempo de fotodegradación de cada experimento, donde se aprecia una primera tendencia de degradación de cada material. En la Fig. 3.33 y Tabla 3.11 se presentan los porcentajes de degradación del ibuprofeno al final del experimento de fotocatalisis (300 min) para NP puras de anatasa, rutilo y brookita; así como del material de referencia DP25 y de los nanocinturones sintetizados por rampas de calentamiento contraladas, comparados con el porcentaje de degradación de la fotólisis (degradación de ibuprofeno en presencia UV-C sin catalizador, **Anexo C**; donde después de 300 min irradiación, se degrada un 70% del ibuprofeno).

Una vez que se determinan los valores de la concentración en los tiempos asignados de muestreo (como se puede apreciar los porcentajes de concentración iniciales presentan una diferencia, esto es debido al error por muestreo) se calcula la velocidad aparente de degradación por el modelo cinético de pseudo-primer orden que es:

$$C = C_0 e^{-kt}, \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde  $C$  es la concentración a cualquier tiempo,  $C_0$  concentración al tiempo cero,  $k$  constante cinética y  $t$  es el tiempo.

Y se obtiene la ecuación siguiente:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad \text{Ec. (4)}$$

Con la Ec. (4) se grafican los valores de  $\ln C$  de cada muestreo experimental y se calcula la ecuación de la recta para cada uno de los experimentos, donde la pendiente ( $k$ ) representa la velocidad o

efectividad aparente de degradación y  $R^2$  es el valor del coeficiente que determina la calidad del modelo para replicar los resultados (tabla 3.12), estos cálculos y gráficos se presentan en el **Anexo D-1**. De la misma manera se obtuvieron los resultados con el resto de materiales, los cuales se sintetizaron por el método hidrotermal ácido y que se muestran posteriormente; en el **Anexo D-1**.

Material	NP Anatasa	NP Rutilo	NP Brookita	DP25	NC	NCA	NCR-30 min	NCR-3h
Pendiente ( $k$ )	0.0168	0.0057	0.0061	0.007	0.0016	0.0072	0.0029	0.003
$b$	4.6023	4.541	4.1692	4.2402	3.576	4.7007	4.6287	4.6276
$R^2$	0.9176	0.9944	0.9732	0.9575	0.9209	0.989	0.9665	0.9688

**Tabla 3.12. Valores de velocidad aparente de degradación del modelo cinético de pseudo-primer orden de cada de los materiales sintetizados, NP fases puras y rampas de calentamiento.**

Podemos observar el porcentaje degradación al pasar el tiempo hasta alcanzar 300 min y por el valor de la pendiente ( $k$ ) que relaciona la velocidad o efectividad aparente de degradación de cada materia (si el valor de  $k$  es mayor respecto a los demás valores, es mejor su velocidad o efectividad de degradación). Entre las fases cristalinas puras, la fase anatasa fue más efectiva al alcanzar un mayor valor de  $k$  y porcentaje de degradación de ibuprofeno seguido de brookita y rutilo, lo que está de acuerdo con varios trabajos reportados de estos materiales en pruebas de fotocatalisis [321], al comprar estos materiales con Degussa P25 se observó que la fase pura de anatasa, tuvo una mejor efectividad, que se atribuye a su tamaño nanométrico, lo que le confiere un área superficial mayor durante los procesos superficiales en el medio de reacción (Tabla 3.6). El mismo proceso sucede con la fase brookita que presenta un área superficial mayor con respecto a la fase rutilo o al material Degussa P25.

Respecto a los nanocinturones sintetizados utilizando rampas de calentamiento, cuando se comparan con los NC de origen, se observa que las nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$ , muestran la menor actividad fotocatalítica de todos los materiales para degradar ibuprofeno, incluso este material no superó la fotólisis, lo que indica que el material, no contribuye en la degradación del ibuprofeno y obstruye la actividad de degradación que sucedería con la lámpara UV-C únicamente.

Aunque los NC ( $H_2Ti_3O_7$ ) son una estructura constituida por capas, y en teoría ellos pueden al transferir de manera efectiva las cargas generadas a la superficie del material, el valor de *band-gap*, los defectos y espacios entre capas presentes a partir de la estructura cristalina, pueden favorecer la recombinación de las cargas  $h^+/e^-$ , y dan como resultado una menor actividad [167].

Esta relación del tipo de estructura cristalina, valor de *band-gap* y transferencia efectiva de carga (intercambio entre la superficie y el seno del material de los  $h^+$  y  $e^-$  generados) es más efectivo en el

TiO<sub>2</sub> con estructuras cristalinas con menor recombinación de las cargas en el seno del material (defectos) en combinación con un área superficial mayor, como lo observamos en los materiales NP puros.

Una vez que los nanocinturones (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) se transforman a una fase cristalina al tratarlos térmicamente, tal como la fase anatasa alcanzada a 700 °C manteniéndose isotérmicamente durante 30 min, el material presentó una mejor efectividad en la degradación de ibuprofeno, superando la fotólisis e igualando a los materiales de fases puras, conforme aumenta la temperatura a 950° C. Esta efectividad en la degradación, disminuye drásticamente, en los materiales que se sintetizaron a 950° C manteniéndose isotérmicamente durante 30 min y 3h, en ambos casos, sin superar el valor de la fotólisis.

Como se observó anteriormente en las micrografías de SEM y los valores obtenidos del análisis de área superficial BET, estos materiales muestran una menor área superficial, que se pueden asociar a los aglomerados de la superficie del material; paralelamente, los espectros UV-Vis por reflectancia difusa, mostraron que los materiales sintetizados a 900 °C durante 30 min y 3h, consisten de una mezcla de nanocinturones de anatasa con aglomeraciones superficiales de rutilo, lo que supone un intercambio de cargas a nivel superficial deficiente o que existan recombinación entre la unión de los material, combinado con su menor área superficial [322]. En las Figs. 3.34-3.36, se muestran los valores de la concentración y porcentaje de ibuprofeno presente en cada experimento usando los materiales sintetizados por el método hidrotermal.

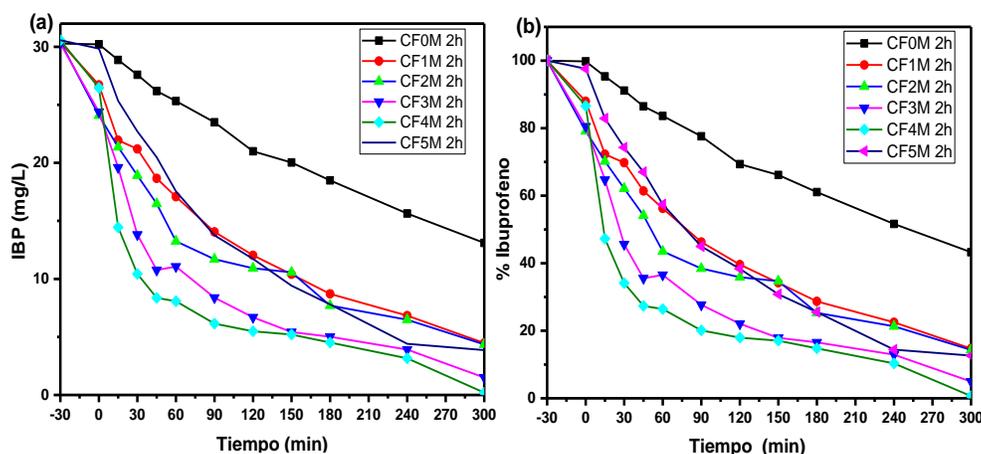
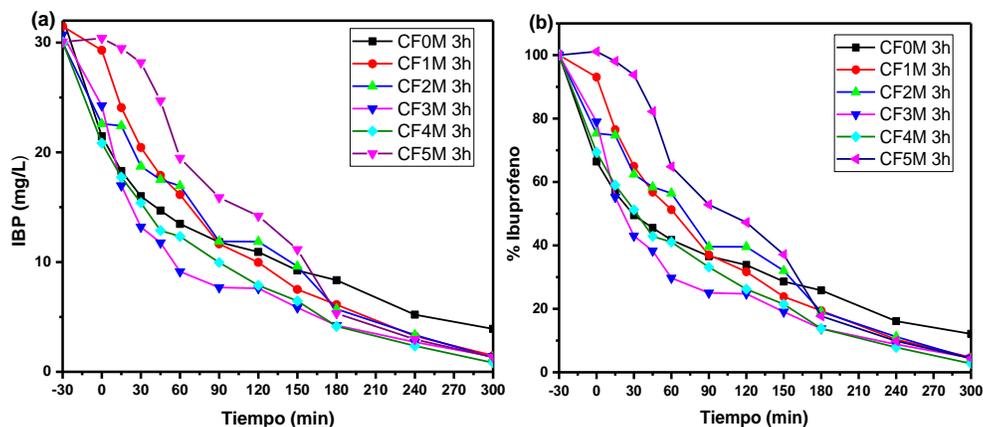
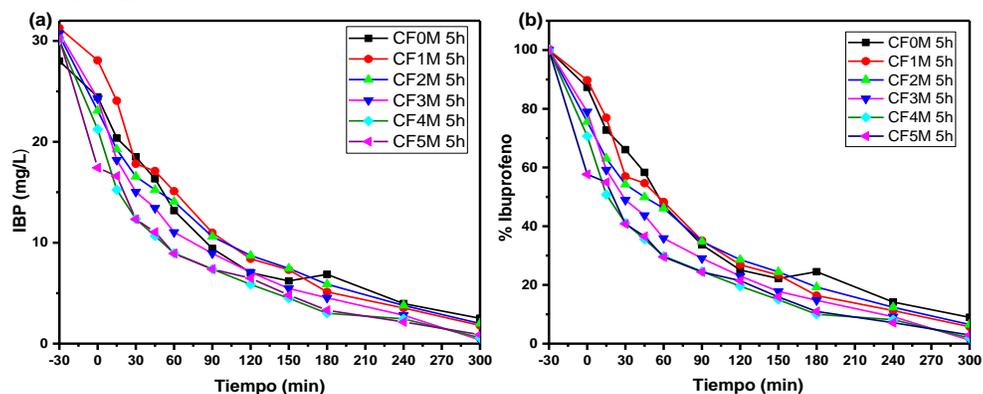


Fig. 3.34. Comparación de la concentración y porcentaje de ibuprofeno presente en las pruebas de degradación de los materiales que fueron sintetizados por método hidrotermal por 2 h. Con irradiación UV  $\lambda=254$  nm.



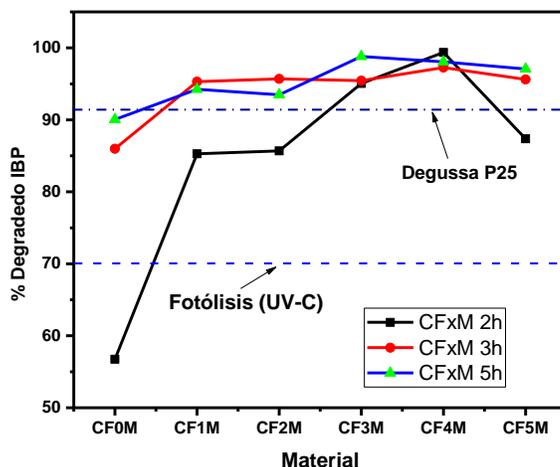
**Fig. 3.35. Comparación de la concentración y porcentaje de ibuprofeno presente en las pruebas de degradación de los materiales que fueron sintetizados por método hidrotermal por 3.5 h. Con irradiación UV  $\lambda=254$  nm.**



**Fig. 3.36. Comparación de la concentración y porcentaje de ibuprofeno presente en las pruebas de degradación de los materiales que fueron sintetizados por método hidrotermal por 5 h. Con irradiación UV  $\lambda=254$  nm.**

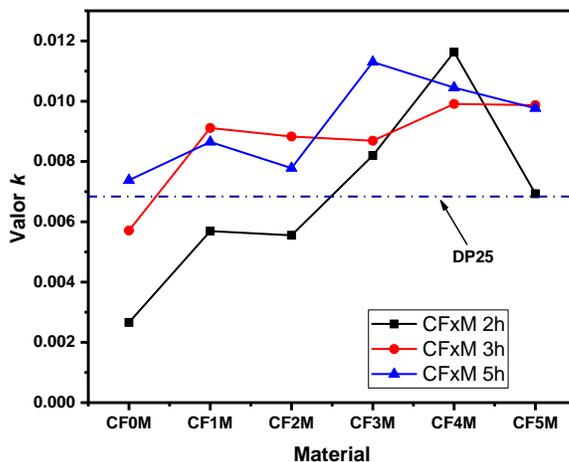
Como comparativo, se tomó el valor final del porcentaje de ibuprofeno de cada material (300 min), estos valores se presentan en la Fig. 3.37 y Tabla 3.13. Además, en este comparativo, también se presentan los valores del material de referencia Degussa P25, así como el efecto de la fotólisis, donde algunos materiales, no superan la fotólisis y tampoco al material DP25.

Mientras que en la Fig.3.38 y tabla 3.14, se muestran los valores calculados para la velocidad aparente de degradación de estos materiales, agrupados por familias de acuerdo a su tiempo de síntesis (2, 3.5 y 5 h) con los colores distintivos para cada familia (negro, rojo y azul respectivamente). Podemos observar, que el porcentaje final de ibuprofeno degradado, está relacionado con la velocidad aparente de degradación de cada material.



% DE IBUPROFENO DEGRADADO					
CF0M 2h	CF1M 2h	CF2M 2h	CF3M 2h	CF4M 2h	CF5M 2h
56.74004	85.28392	85.68819	95.04902	99.36029	87.3684
CF0M 3h	CF1M 3h	CF2M 3h	CF3M 3h	CF4M 3h	CF5M 3h
85.98272	95.29825	95.69199	95.45066	97.26814	97.7285
CF0M 5h	CF1M 5h	CF2M 5h	CF3M 5h	CF4M 5h	CF5M 5h
90.04612	94.23922	93.49013	98.81018	98.05922	97.0689

Fig. 3.37 y Tabla 3.13. Comparación del porcentaje de ibuprofeno degradado al final de los experimentos (300 min) de cada material sintetizado por método hidrotermal. Donde se puede observar la degradación por cada material. Y su respectiva tabla de valores.



Material	CF0M 2H	CF1M 2H	CF2M 2H	CF3M 2H	CF4M 2H	CF5M 2H
Pendiente (k)	0.00266	0.00569	0.00555	0.0082	0.01163	0.00693
Material	CF0M 3H	CF1M 3H	CF2M 3H	CF3M 3H	CF4M 3H	CF5M 3H
Pendiente (k)	0.00571	0.00911	0.00883	0.00869	0.00991	0.00987
Material	CF0M 5H	CF1M 5H	CF2M 5H	CF3M 5H	CF4M 5H	CF5M 5H
Pendiente (k)	0.00738	0.00865	0.00778	0.0113	0.01045	0.00966

Fig.3.38. y Tabla 3.14. valores de velocidad aparente de degradación -modelo cinético de pseudo-primer orden de cada de los materiales sintetizados por método hidrotermal.

En esta comparación, se aprecia que el aumento en el tiempo de síntesis, así como, de la concentración hasta 4 M de HCl en cada familia de materiales, da como resultado, un porcentaje combinado de las fases anatasa y rutilo, con morfologías que van desde fragmentos a aglomerados, que presentan una mayor efectividad para degradar ibuprofeno, exceptuando una disminución en el material que se sintetizó a 4M de HCl a 5h, que disminuye su actividad. Justo cuando se alcanza una concentración de 5 M HCl, los materiales muestran un decaimiento en su actividad fotoquímica, que se atribuye a una conformación mayor de la fase rutilo con morfologías jerárquicas 3D-flores. Estas morfologías, indican la recristalización del material, lo que disminuye también su área superficial (Fig. 3.23 y Tabla 3.7). Otro aspecto a tomar en cuenta, son las combinaciones de fases presentes, como se ha reportado en otros trabajos, donde una combinación de fases es más efectivo que el tener una sola fase predominante, lo que da paso a un decaimiento en la actividad fotocatalítica [323–328].

En los materiales en donde predominan las fases de anatasa y brookita, (materiales que se sintetizaron a pH= 7 y a 1 M de HCl respectivamente) se observa que un aumento en la cristalinidad de estos materiales cuando se pasan de 2 a 5 h de tiempo de síntesis, y se presentan mayoritariamente las fases de anatasa y brookita, su actividad catalítica aumenta. En estas condiciones, es muy importante considerar la fragmentación del material que se observa, lo cual influye en un área superficial y aun mayor proporción de grupos OH superficiales y de agua adsorbida, lo que mejora su actividad fotocatalítica.

Esta variante, que también se observa en los materiales sintetizados con concentraciones de 1-3 M de HCl con 2h de síntesis (Fig. 3.37, CFXM-2h, X=1,2,3) donde la fragmentación del material evidencia un mejor desempeño, cuando el tiempo de síntesis aumenta a 3.5 h (Fig. 3.37, CFXM-3h, X=1,2,3) y se mantiene su actividad y velocidad de degradación estable. Finalmente, ocurre un incremento cuando el tiempo de síntesis aumenta a 5 h, que está asociado a fragmentaciones mayores, primeras aglomeraciones y recristalizaciones con morfologías de flores, así como, a la presencia de combinaciones de fases no solo de brookita y rutilo sino de una tercera, anatasa. Esta combinación, da como resultado, una mejora en la actividad de los materiales, asociada a la transferencia de  $e^-/h^+$  en forma de cascada en los modelos de bandas, cuando están presentes estas tres fases, las cuales, están relacionadas en las posiciones de sus BV Y BC, así como su valor de  $E_g$ .

Los mejores porcentajes de degradación final y velocidad aparente por cada material, se presentan en los materiales que se sintetizaron con una concentración de 3 a 4 M de HCl, que constan de una conformación de fase de brookita/rutilo/anatasa y rutilo/anatasa. Los materiales

conformados con un mayor porcentaje de fases rutilo/anatasa (4M HCl-2h) presentan mejor efectividad para la fotocatalisis, seguido del material CF3M-5h que presenta combinaciones de tres fases y de los materiales sintetizados a 4M de 3.5 y 5 h con fases de anatasa y rutilo. Finalmente, con una concentración 5M de HCl y tiempos de 2 a 5 h de síntesis, los materiales presentan una disminución en su actividad fotocatalítica, donde los materiales sintetizado a 3.5 y 5 h los que superan la actividad del material de referencia Degussa P25, asociado a la recristalización del material primero en un porcentaje con jugado de las fases adecuado y un crecimiento en las orientaciones preferenciales dando como resultado un incremento en el área de contacto, más sin embargo con una transformación mayor de rutilo esta actividad también empieza a disminuir (Fig.3.23).

### **3.6.2. Carbono orgánico total (TOC)-Tasa de mineralización.**

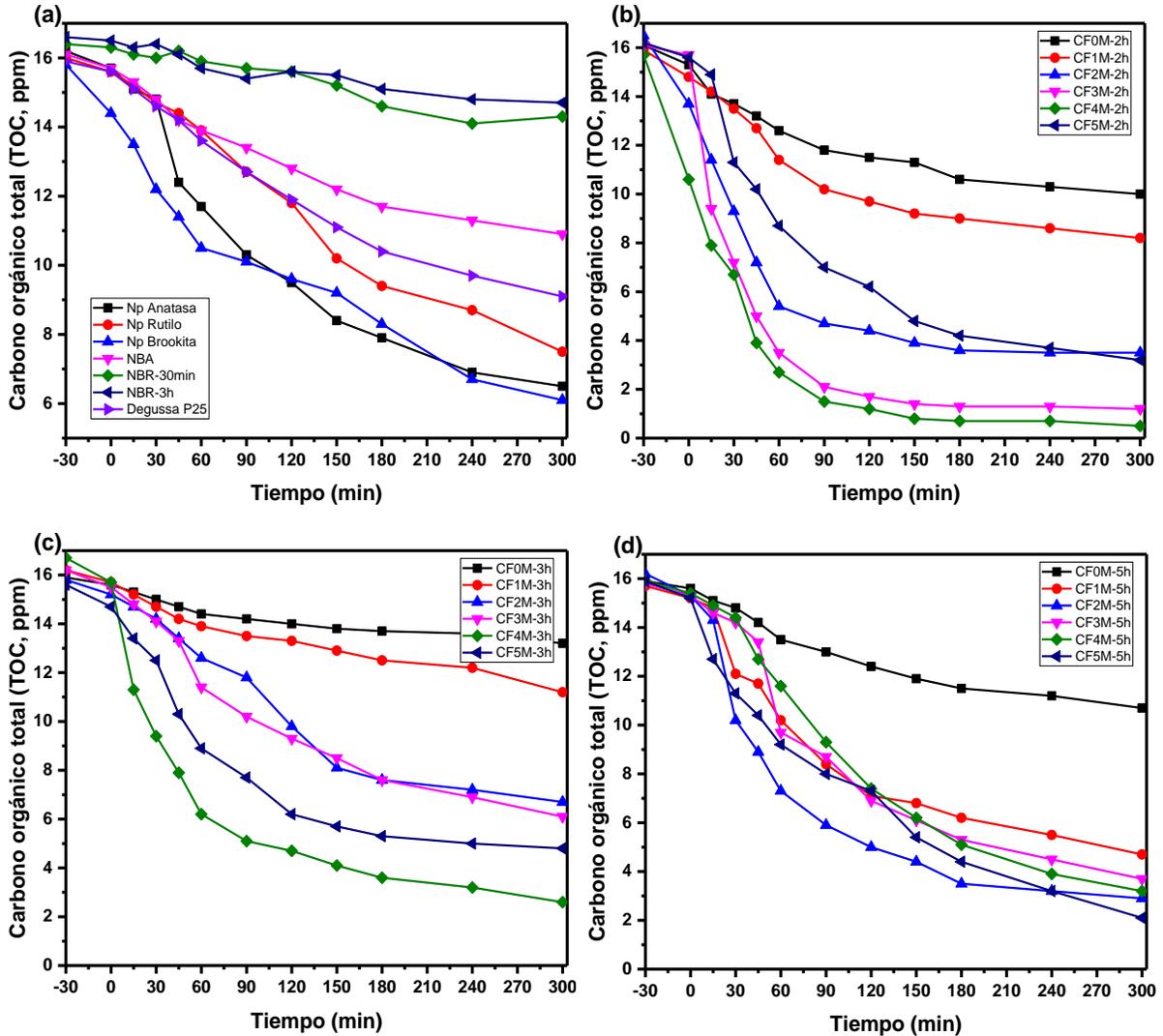
Los resultados de las caracterizaciones de TOC (Carbono Orgánico Total), obtenidos en presencia de polimorfos puros Nps (anatasa, rutilo y brookita), Degussa P25, nanocinturones por rampa de calentamiento y de los materiales con cambio de fase por método hidrotermal (CFXM-Xh) se muestran en la Fig. 3.39.

Entre los fotocatalizadores puros, la brookita presenta la conversión de TOC más alta seguida de la fase anatasa y rutilo, mientras que el Degussa P25, mostró menor actividad. Por otra parte, los nanocinturones tratados por rampas de calentamiento, presentan una actividad menor al Degussa P25, siendo los nanocinturones conformados por anatasa (700 °C) los que mejor se desempeñaron. Lo anterior, está directamente relacionado con las propiedades fisicoquímicas de un fotocatalizador individual, debido al tamaño nanométrico y a la muy baja aglomeración del material. Además, esto también puede deberse a la avanzada actividad de las fases anatasa y brookita, debido a la prolongada vida útil de los portadores de carga, su mayor área específica y sus abundantes sitios activos en la superficie, que gobiernan la reacción de mineralización (Fig. 3.39a).

De manera adicional, se debe de considerar el hecho de que los intermedios de degradación (o subproductos), pueden ser incluso más peligrosos para la fauna y la flora, que los contaminantes orgánicos originales, por lo que es de gran importancia lograr el mayor grado de mineralización posible (es decir, la conversión a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) [329].

A pesar de la alta actividad de la anatasa, los materiales CFXM-Xh, superan la actividad de las fases puras y los materiales tratados por rampas de calentamiento, en la tasa de mineralización. Estos datos muestran claramente, los beneficios de usar estos fotocatalizadores y da lugar a pensar,

que estos materiales, presentan una recombinación de carga menor y en consecuencia, una tasa de mineralización más alta en comparación con las fases puras y de los materiales sintetizados por rampas de calentamiento, que comúnmente son utilizados en los trabajos consultados.



**Fig.3.39.** Cantidad de Carbono orgánico total (TOC, ppm) de los materiales sintetizados. Donde (a) fases puras y rampas de calentamiento; así como síntesis hidrotérmica de 2 a 5 h de síntesis (b-d).

De forma general, los materiales (CFXM-Xh) monofásicos o bifásicos que presentaron un porcentaje mayoritario de alguna fase superior al 90%, solo pueden lograr tasas de mineralización moderadas. Una casi total mineralización, se logra con los materiales sintetizados por el método hidrotérmico que tienen combinaciones de fase y crecimientos jerárquicos. Pero los materiales que mostraron la presencia de las tres fases obtenidas con tiempos de síntesis de 2h, mostraron una pendiente más prolongada y mejor mineralización, seguidos de los materiales sintetizados con HCl 2M Y 2h de tiempo de síntesis. En general, se observa que los materiales que conforman morfologías

y geometrías parecidas a nanobelts (como en este caso), son los que presentan una mejor mineralización. Un caso particular, es el material sintetizado a 1M de HCl que aumentó su tasa de mineralización y se resalta la importancia de la morfología y cristalinidad del material (brookita en nanocubos), por el área superficial y facetas expuestas.

Mientras que la tasa de mineralización disminuyó en la mayoría de los materiales con 3h de síntesis y vuelven a aumentar a 5 h de síntesis. Un fenómeno parecido que mostró la efectividad de degradación de los materiales, fue atribuida al proceso de la disolución-recristalización que sufren los materiales y que es una variante significativa en su morfología y fases presentes, lo que pudieran dar como resultado un mecanismo diferente de subproductos, ya que son estos, los que aumentaron su actividad al degradar ibuprofeno

Además, debemos tener en cuenta que las conversiones de TOC, medidas en las muestras en fase acuosa, no consideran las cantidades de materia orgánica acumulada en la superficie del catalizador, lo que varía en cada material debido a su morfología. Por lo tanto, las remociones reales de TOC (obtenidas al restar las cantidades de TOC acumuladas de los valores de TOC medidos) se tomaron en cuenta al comparar el potencial de mineralización del catalizador.

### **3.6.3. Actividad Fotocatalítica con luz Visible.**

Como se describió en el apartado de la metodología experimental, de manera complementaria, se realizó la degradación de 250 mL de disolución de 30 mg/L (ppm) de ibuprofeno con un cambio de la fuente de excitación utilizando una lámpara Phillips Master color de haluro metálico con bloqueo de espectro UV, 25 W, (400-700 nm), con las mismas consideraciones de muestreo y su posterior caracterización por espectroscopia UV-Vis. En el **Anexo F**, se presenta el espectro de emisión de la fuente.

En la Fig. 3.40, se muestra la comparación de las gráficas de las bandas de absorbancia (a y b) y del porcentaje de degradación (c) de los distintos muestreos utilizando la fuente de luz- visible (a) en ausencia de fotocatalizadores, donde se puede apreciar, que este tipo de radiación, no contribuye en la degradación del ibuprofeno, en comparación con la degradación que presenta la radiación UV-C (b), donde la aparición de bandas de subproductos indican la degradación del ibuprofeno debido a la fotólisis.

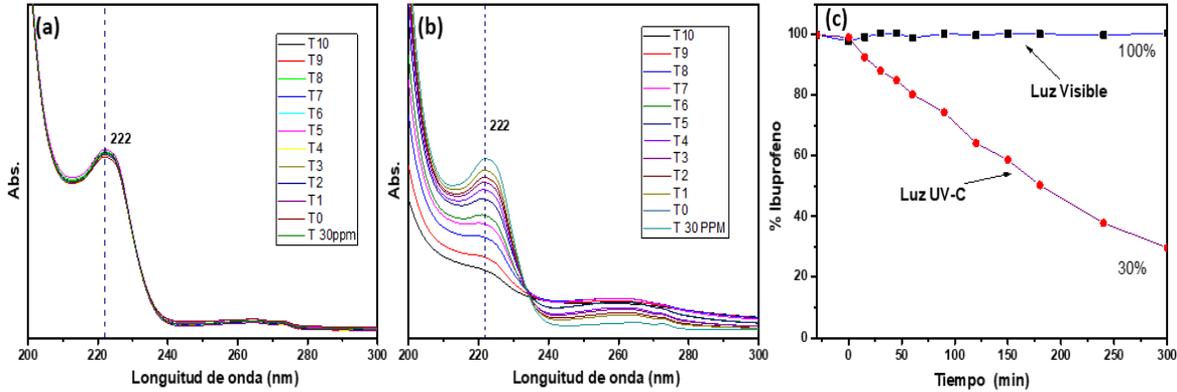


Fig. 3.40. (a y b) Bandas de absorbancia a diferentes tiempos de degradación de los muestreos, utilizando la fuente de luz- visible (a) y luz UV-C (b). Fotólisis (c), porcentaje de degradación del ibuprofeno usando solo las fuentes de luz blanca ( $\lambda=400-700$  nm) y UV-C ( $\lambda=254$  nm).

Adicionalmente, se realizaron las mismas pruebas con los materiales de referencia de fases puras (NP-anatasa/brookita/rutilo, Degussa P25 y NCA). Estos materiales, son comúnmente utilizados en la mayoría de trabajos reportados y tomados como base para realizar modificaciones y mejorar su actividad fotocatalítica o para otros propósitos que pueden involucrar otras mejoras. En la Fig. 3.41 y tabla 3.15, se presentan los resultados de las pruebas de fotocatalisis con UV-C.

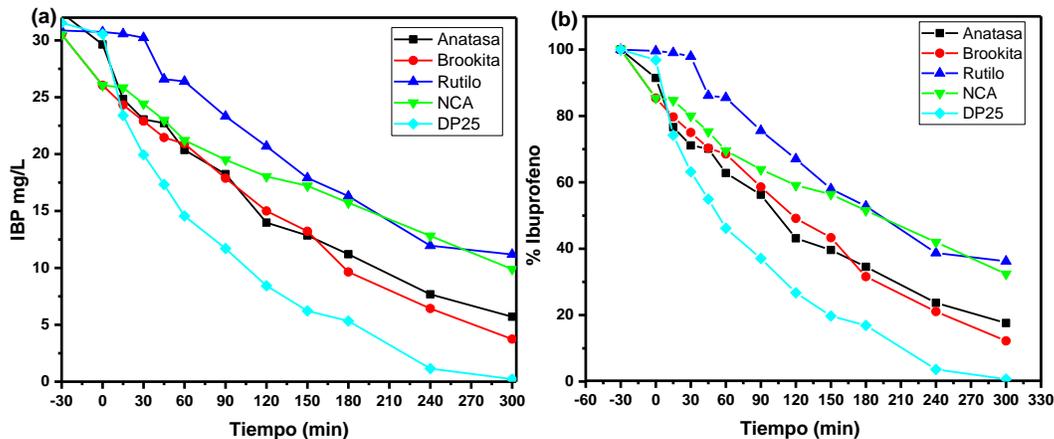


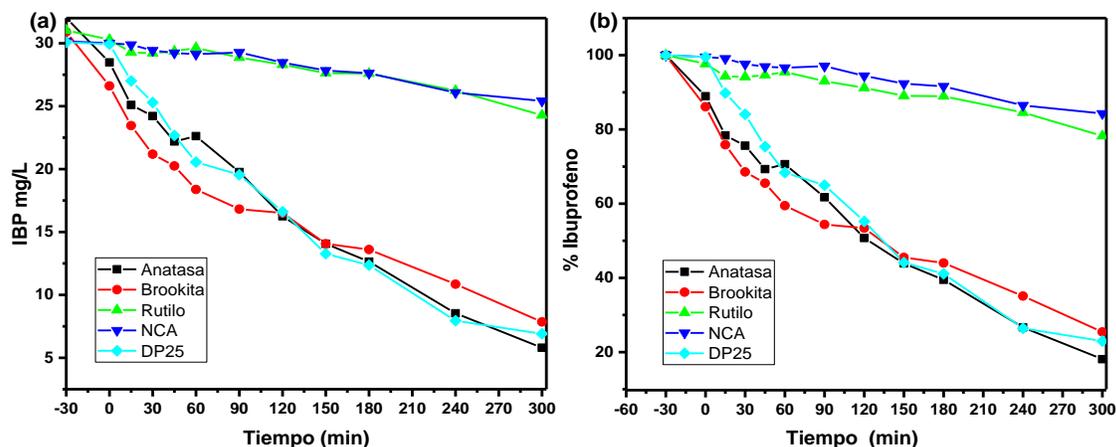
Fig. 3.41 (a) Concentración y (b) Porcentaje de degradación de ibuprofeno de las fases puras en los ensayos de fotocatalisis con fuente de luz UV-C ( $\lambda=254$  nm), empleando 75 mg de cada material.

Material	Anatasa	Brookita	Rutilo	NCA	DP25
% degradado	82.39259	87.7611	63.76711	87.7611	99.17816
<i>k</i>	0.0053	0.0061	0.0036	0.0032	0.0139
Material	Anatasa	brookita	Rutilo	NCA	DP25
% degradado	81.90498	74.58135	21.75225	15.7158	73.6163
<i>k</i>	0.005	0.0038	0.0006	0.0005	0.0048

Tabla 3.15. Porcentaje y velocidades de degradación de los materiales base de comparación con fuente de luz UV-C ( $\lambda=254$  nm, violeta) y luz visible (azul). Empleando 75 mg de cada material.

Se puede notar que al tomar como base 75 mg en lugar de los 122mg de los ensayos previos de las pruebas, el rendimiento en la degradación del ibuprofeno disminuye, esto sucede en el caso de los materiales puros (NP-anatasa/brookita/rutilo y de nanocintas de anatasa por rampas de calentamiento, NCA ), pero un comportamiento diferente, se aprecia en el caso de Degussa P25, donde su rendimiento aumenta ligeramente, lo que es congruente con estudios previos reportados en otros trabajos [330–333], y que se atribuye principalmente a la morfología, área superficial y tamaño, ya que los aglomerados u orientación de 1-3D interfieren con la dispersión o captación de la radiación y alcance para la eficiencia de propagación de irradiación de la fuente de luz. En el caso de NCA y rutilo, presentan un bajo rendimiento en la prueba de fotocátalisis (UV-C) respecto a las otras fases puras.

Al realizar las pruebas fotocatalíticas en condiciones similares, pero cambiando la fuente de radiación por una que simula el espectro visible (Fig. 3.42 y tabla 3.15), se observa que los materiales de NP-rutilo y NCA presentan la menor actividad para degradar ibuprofeno, mientras que las NP-anatasa, NP- brookita y Degussa P25, tiene un rendimiento alto y muy similar, que es confirmado por su valor k de velocidad aparente de degradación.



**Fig. 3.42. (a) Concentración y (b) Porcentaje de degradación de ibuprofeno de los materiales en los ensayos de fotocátalisis con luz visible ( $\lambda=400-700$  nm), empleando 75 mg de cada material.**

Considerando el procedimiento descrito para realizar los cálculos para obtener los porcentajes de degradación y las velocidades de degradación a través de la caracterización de espectroscopia UV-Vis, al exponerlos a una fuente de luz visible, que simula la luz del sol. Se realizaron ensayos fotocatalíticos en las mismas condiciones de experimentación utilizando los materiales que en los ensayos anteriores, presentaron resultados estables comparativos en los porcentajes de

degradación del ibuprofeno, y que pertenecen a la familia CFXM-3H, sintetizados con concentraciones de 1-4 M de HCl. En estos ensayos, se utilizó una cantidad de 75 mg de cada uno de ellos, con el fin de evitar una saturación del fotocatalizador. Fig.3.43. De manera complementaria y utilizando las mismas condiciones experimentales, también se realizó ensayos con luz UV-C con 75 mg de cada material sintetizado para realizar la comparación de la fuente de irradiación. Fig. 3.44.

Por otro lado, los materiales CFXM-3h, que se tomaron como representativos por su comportamiento para las pruebas con UV-C (Fig.3.44 y Tabla 3.16), al ser sometidos a pruebas fotocatalíticas utilizando 75 mg de material fotocatalítico, se observa que el material CF2M disminuyen su rendimiento, mientras que el CF3M no presenta un valor tan alejado del que se obtiene al utilizar 122 mg, con tan solo una pequeña diferencia en la reducción de su actividad.

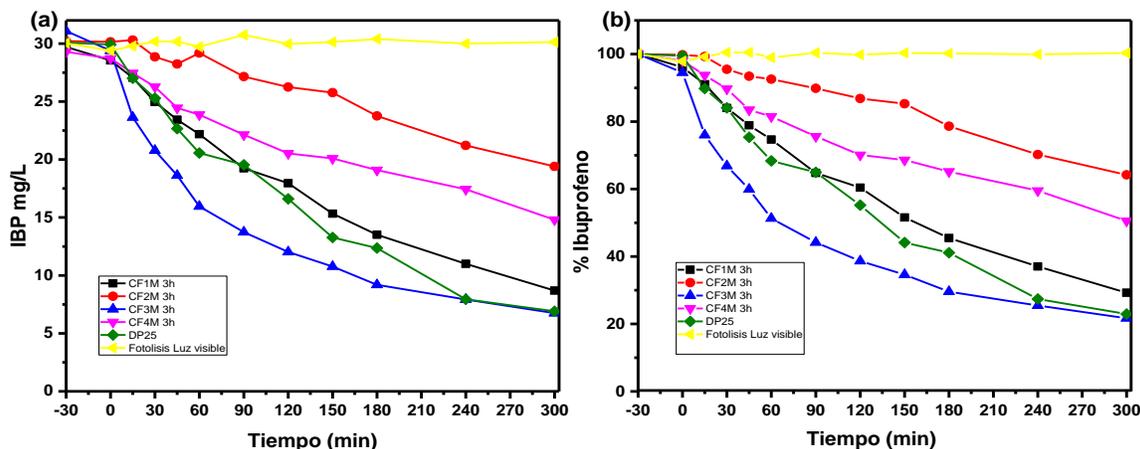


Fig. 3.43. Concentración y Porcentaje de degradación de Ibuprofeno en los ensayos de fotocatalisis utilizando 75 mg los materiales CFXM-3H donde X: 1-4 M de HCl con fuente de luz visible ( $\lambda=400-700$  nm).

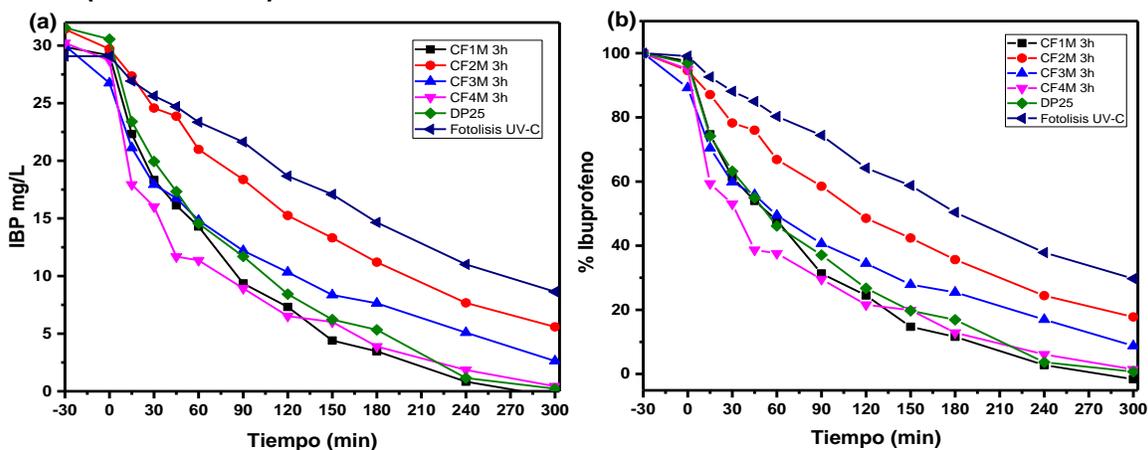


Fig. 3.44. Concentración y Porcentaje de degradación de Ibuprofeno en los ensayos de fotocatalisis utilizando 75 mg los materiales CFXM-3H donde X: 1-4 M de HCl con fuente de luz UV-C ( $\lambda=254$  nm).

Material	CF1M 3h	CF2M 3h	CF3M 3h	CF4M 3h	DP25
% degradado	~100	82.20982	91.23383	98.56396	99.17816
<i>k</i>	0.0128	0.0054	0.007	0.0117	0.0139
Material	CF1M 3h	CF2M 3h	CF3M 3h	CF4M 3h	DP25
% degradado	70.75453	35.78144	78.31054	49.45378	73.6163
<i>k</i>	0.0039	0.0014	0.0049	0.0021	0.0048

**Tabla 3.16. Porcentaje de degradación y velocidades de degradación de los materiales CFXM-3h de fuente de luz UV-C ( $\lambda=254$  nm, violeta) y fuente de luz visible,  $\lambda=400-700$  nm (azul). utilizando 75 mg los materiales.**

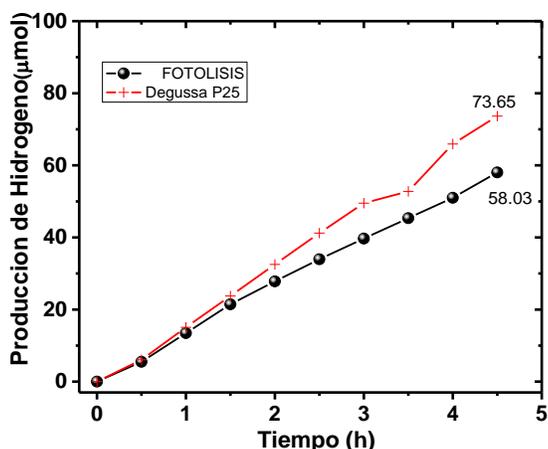
De manera muy distinta se comporta el material CF1M, que aumentó su rendimiento, donde el valor que se obtiene en su señal de la banda de absorbancia, sale de la línea de concentraciones tomadas como base (curva de calibración) y denota que realizó una degradación de ibuprofeno muy cerca al 100 % después de los 300 min. Lo anterior, muestra que su rendimiento aumentó en más de un 6% al utilizar solo 75 mg del material en la prueba de fotocatalisis. Los resultados de la alta actividad, indican que son los materiales que tiene más área superficial, como se mostró en las micrografías y que presentan fragmentación como el caso de CF1M, que son fragmentos pequeños casi cúbicos aglomerados, mientras que, los que disminuyeron su actividad, presentan aglomerado o recristalizaciones con los primeros crecimientos parecidos a flores, como el caso del CF4M que presenta un crecimiento jerárquico con orientaciones preferenciales 1D en morfologías 3D.

En cuanto los materiales que fueron sometidos a los ensayos fotocatalíticos con fuente de simulación de radiación de luz solar (Fig. 3.43 y tabla 3.16) el material CF3M presentó un rendimiento mejor que el Degussa P25, con un aumento en el porcentaje de degradación y la velocidad de degradación, derivando en una mejor cinética, puesto que en el minuto 180 ya alcanzado su porcentaje de actividad final, seguido del material CF1M. Los materiales CF2M y CF4M, presentan un rendimiento menor, que puede atribuirse a que presentan recristalizaciones y orientaciones más evidentes 1D en formas jerárquicas con una presencia mayor de la fase rutilo. Finalmente, los materiales que presentaron mezclas de fases con distintos porcentajes de abundancia, que denominamos tridentes de fases (anatasa, rutilo y brookita) aumentan su actividad como lo es el material CF3M, que muestra una mejor fotoactividad con radiación visible sin activación de recocido, lo que se ha atribuido a la formación de defectos por exceso de oxígeno y probablemente la brecha de banda más estrecha de 2,1 eV (ver Fig.3.29). El efecto sinérgico de los defectos por exceso de oxígeno, la estructura jerárquica y la fuerte capacidad de adsorción, se asoció como el factor clave para su buen rendimiento [334,335].

### 3.7 Ensayos de fotocatalisis - Producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) por descomposición fotocatalítica de H<sub>2</sub>O.

#### 3.7.1. Cuantificación por cromatografía de gases.

Para la producción de hidrógeno por descomposición fotocatalítica de la molécula del agua, se empleó el arreglo experimental que se menciona y describe en el capítulo de metodología experimental, y se presenta de manera detallada en el **Anexo D-3**, un ejemplo de los cálculos realizados para interpretar los resultados obtenidos en la producción de hidrógeno ( $\mu\text{mol H}_2$ ), producción de hidrógeno por gramo de fotocatalizador ( $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ ) y micromoles producidos por gramo de focalizador por hora ( $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Para lo cual, se utilizó una cantidad de 20 mg de material (fotocatalizador) con una disolución de (50/50 % en volumen, H<sub>2</sub>O/metanol)[336]. Se tomaron muestras por cromatografía de gases en lapsos de tiempo de 30 min, hasta completar 4.5 h de reacción empleando luz UV-C. De manera preliminar, se realizó un cálculo del volumen muerto del arreglo experimental, así como una columna de calibración para la cuantificación de hidrógeno producido durante el tiempo de experimentación, que se presentan en este trabajo de investigación.



**Fig.3.45. Producción de hidrógeno ( $\mu\text{mol}$ ) en los ensayos base de fotólisis usando la fuente de luz UV-C ( $\lambda=254 \text{ nm}$ ) y el material Degussa P25.**

Como primer ensayo, se midió la fotólisis de la fuente de radiación UV-C para determinar la contribución de ella en la producción de hidrógeno ( $\mu\text{mol}$ ), posteriormente se determinó la actividad que presenta el material de referencia como el Degussa P25, con el fin de cuantificar la producción de H<sub>2</sub> que produce este material y que comúnmente es tomado en los trabajos como referencia en las mejoras de los materiales basados en TiO<sub>2</sub>. Los resultados de estos ensayos se

muestran en la Fig.3.45, donde se observa la producción de H<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción en  $\mu\text{mol H}_2$ .

Lo anterior, se toma como base, para determinar qué materiales de las familias CFXM-2h/3h/5h sintetizadas por el método hidrotermal, mientras una mejor producción de hidrógeno en comparación con la fotoactividad de la radiación UV-C (fotólisis) y la referencia Degussa P25. En las Figs. 3.46-3.48, se muestra la actividad de las tres familias de materiales, mostrando su actividad en la producción de hidrógeno ( $\mu\text{mol H}_2$ ). Mientras que en la Tabla 3.17 y Fig. 3.49 se presentan en forma resumida los resultados de cada uno de los materiales sintetizados.

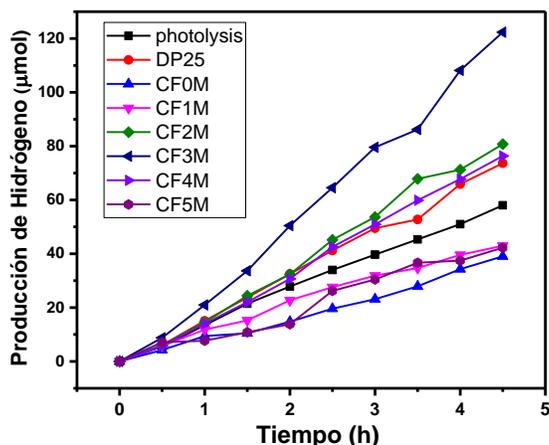


Fig. 3.46. Producción de hidrógeno en ( $\mu\text{mol H}_2$ ) de los materiales sintetizados durante 2 h de síntesis, denotados como CFXM-2h donde X: 0-5 M de HCl. Con radiación UV-C ( $\lambda=254\text{ nm}$ ).

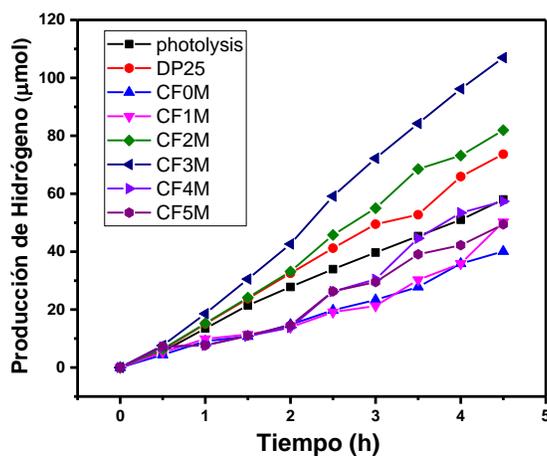


Fig. 3.47. Producción de hidrógeno en ( $\mu\text{mol H}_2$ ) de los materiales sintetizados durante 3.5 h de síntesis, denotados como CFXM-3h donde X: 0-5 M de HCl. Con radiación UV-C ( $\lambda=254\text{ nm}$ ).

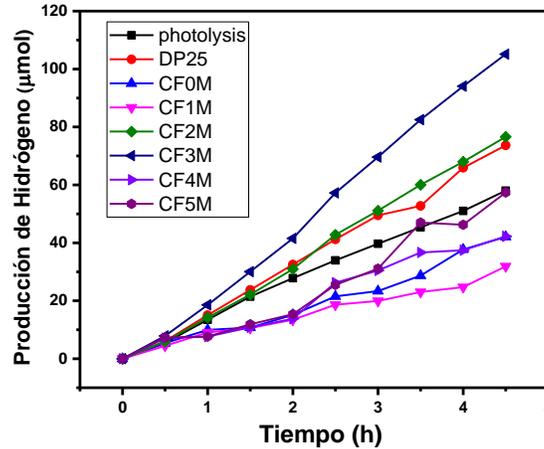


Fig. 3.48. Producción de hidrógeno en ( $\mu\text{mol H}_2$ ) de los materiales sintetizados durante 5 h de síntesis, denotados como CFXM-5h donde X: 0-5 M de HCl. Con radiación UV-C ( $\lambda=254\text{ nm}$ ).

Concentración HCl (M)	$\mu\text{moles de hidrógeno } (\mu\text{mol H}_2)$		
	CFXM-2h	CFXM-3h	CFXX-5h
0	39.1	40.1	42.1
1	43.0	50.2	31.9
2	80.7	81.9	76.6
3	122.4	107.0	105.1
4	76.3	57.4	42.2
5	42.2	49.4	57.4

Tabla 3.17. Cantidad de hidrógeno ( $\mu\text{mol H}_2$ ) producido por cada uno de los materiales (familias CFXM de 2,3,4, 5 h) al final de las pruebas (4.5 h). donde X representa la concentración de HCl de 1-5 M.

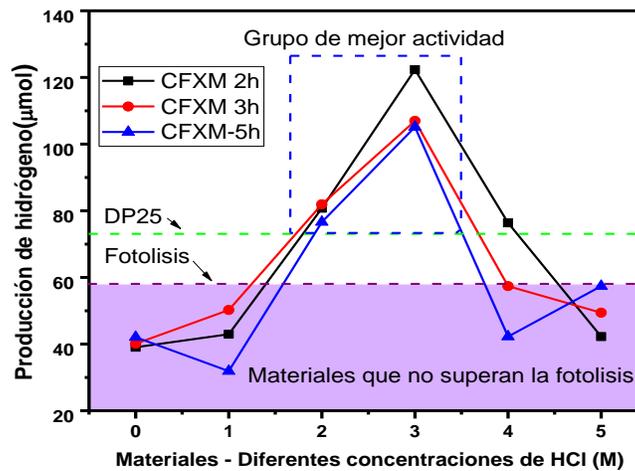


Fig. 3.49. Producción de hidrógeno en ( $\mu\text{mol H}_2$ ) y micromoles producidos por gramo de los materiales sintetizados con distintas concentraciones de HCl y tiempos de síntesis de 2 a 5 h. Donde X: 0,1,2,3,4,5 M de HCl.

En la Fig.3.50 y Tabla 3.18 se muestran los materiales que presentaron la mejor actividad en la producción de hidrógeno, superando la actividad de la radiación UV-C y la referencia Degussa P25. Es de destacar, que los materiales que presentan una combinación de las fases anatasa, brookita y

rutilo (tridente de fases) son los que presentaron la mejor actividad en la producción de hidrógeno. Al comparar el área superficial obtenida por el método BET de los materiales pertenecientes a este grupo de 2 y 3 M de HCl con diferentes tiempos de síntesis, se presenta una mejor producción en relación a sus los valores de área superficial. Si bien los materiales varían conforme a su tiempo de síntesis, la producción de hidrógeno, aparentemente está relacionado con las contribuciones de las tres fases cristalinas presentes en cada material y el tamaño nanométrico de los mismos.

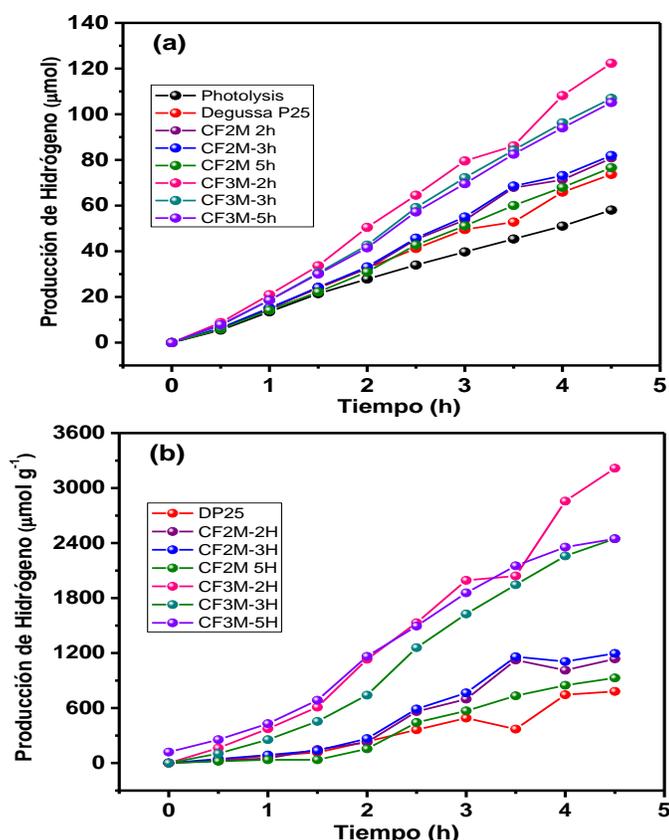


Fig.3.50. Materiales con la mejor producción de hidrógeno en (a)  $\mu\text{mol H}_2$  y (b)  $\mu\text{mol H}_2 \text{g}^{-1}$ . Donde eje X: 0,1,2,3,4,5 M de HCl. Con radiación UV-C ( $\lambda=254 \text{ nm}$ ).

$\mu\text{moles de hidrógeno}$						
DP25	CF2M-2H	CF2M-3H	CF2M 5H	CF3M-5H	CF3M-2H	CF3M-3H
73.7	80.7	81.9	76.6	105.1	122.4	107.0
$\mu\text{moles de hidrógeno por gramo de fotocatalizador}$						
DP25	CF2M-2H	CF2M-3H	CF2M 5H	CF3M-5H	CF3M-2H	CF3M-3H
781.2	1135.9	1195.7	928.6	2355.4	3216.3	2447.1
$\mu\text{moles de hidrógeno por gramo de fotocatalizador por hora}$						
DP25	CF2M-2H	CF2M-3H	CF2M 5H	CF3M-5H	CF3M-2H	CF3M-3H
173.6	252.4	265.7	206.4	523.4	714.7	543.8

Tabla 3.18. Micromoles producidos de hidrógeno ( $\mu\text{mol H}_2$ ) y por gramo de fotocatalizador ( $\mu\text{mol H}_2 \text{g}^{-1}$ ) de los materiales que presentaron la mejor actividad en la producción de hidrógeno.

### 3.7.2. Mejora de la actividad en la producción de H<sub>2</sub>: depósito CuO.

A partir de los resultados anteriores, se seleccionaron los cuatro mejores materiales que superaron la fotólisis y el material de referencia Degussa P25, ver Fig. 3.49. Ellos fueron a 3M de HCl con 2 y 3 h de síntesis, así como, 2M de HCl en los mismos tiempos. De esta forma, la comparación considera que los materiales sintetizados con HCl 2M, presentan un doblete de fases (brookita/rutilo) mientras que con HCl 3M, los materiales están constituidos por el triplete de fases (anatasa/rutilo/brookita). Además, estos materiales entre sí, pueden ser comparados debido a que sus valores de área superficial, no son tan diferentes.

De acuerdo algunos investigadores han descubierto que la impregnación húmeda de CuO en TiO<sub>2</sub> tiene una actividad fotocatalítica satisfactoria para la mejora en la producción de H<sub>2</sub>, mejorando la separación de portadores de carga y proporcionando los sitios activos para la producción de hidrógeno estimando que el 1% en peso es factible en una sustancial mejora en el TiO<sub>2</sub> [141,142,144–147,336,337].

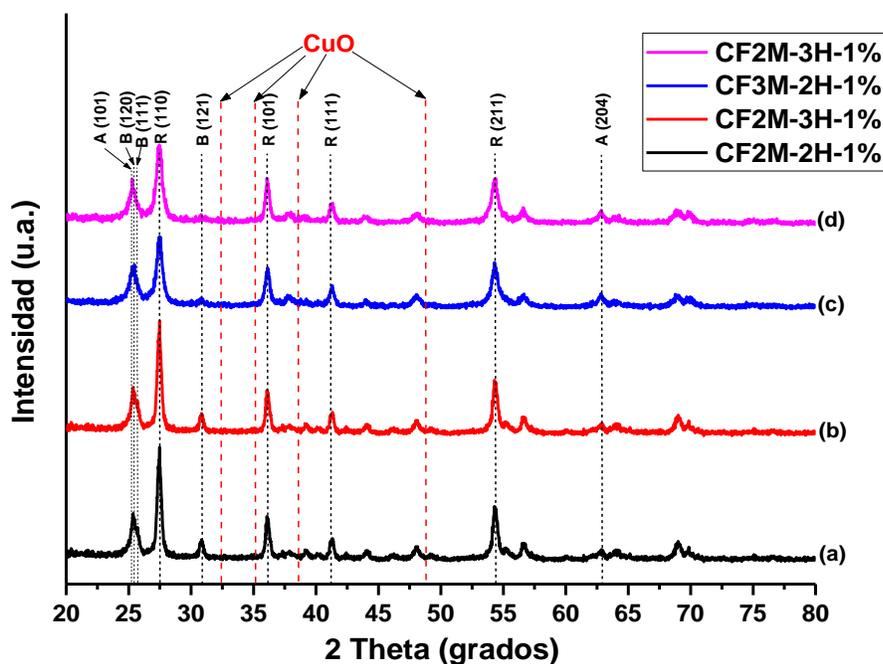
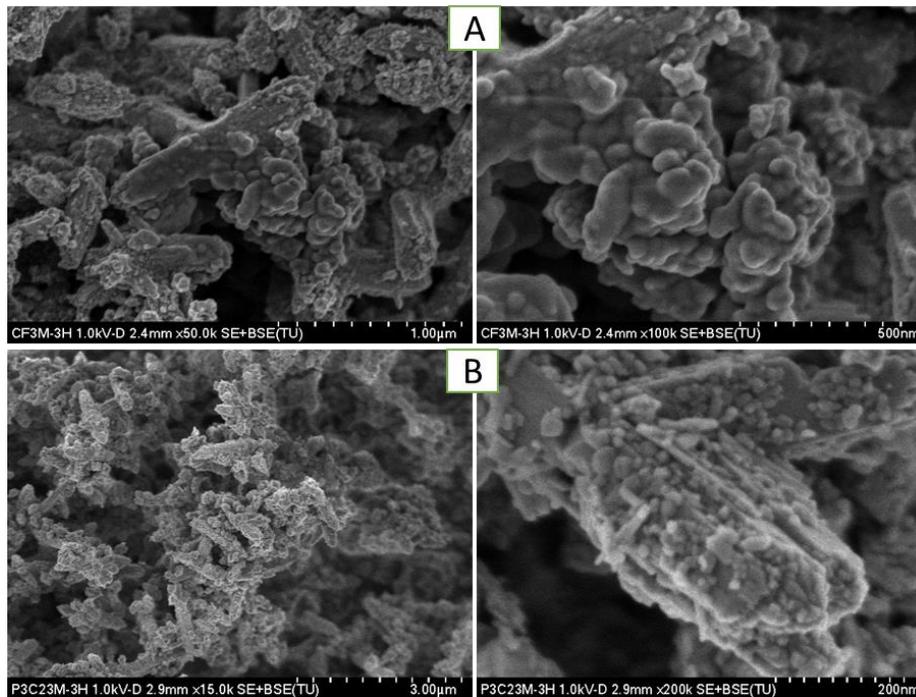


Fig.3.51. Patrones de difracción XRD con cargas de CuO (1 % en peso) de los materiales con mayor actividad.

En la Fig. 3.51, se muestran los patrones DRX de los materiales con depósito de CuO, la caracterización de DRX, se realizó con corridas lentas para evitar lo más posible el ruido de fondo e incrementar la calidad del patrón DRX. Aun cuando se realizó esto, se aprecian sólo los picos de difracción característicos de las fases de TiO<sub>2</sub> presentes de cada material, pero no se logra visualizar

la fase del CuO depositado sobre los materiales. Lo anterior, es debido a la baja concentración del CuO. Lo mismo ocurre al caracterizar los materiales por espectroscopia Raman (**Anexo C-1**) donde no se muestra alguna banda característica de la contribución del CuO, pero puede considerarse que el depósito está presente por el cambio de coloración en el material.

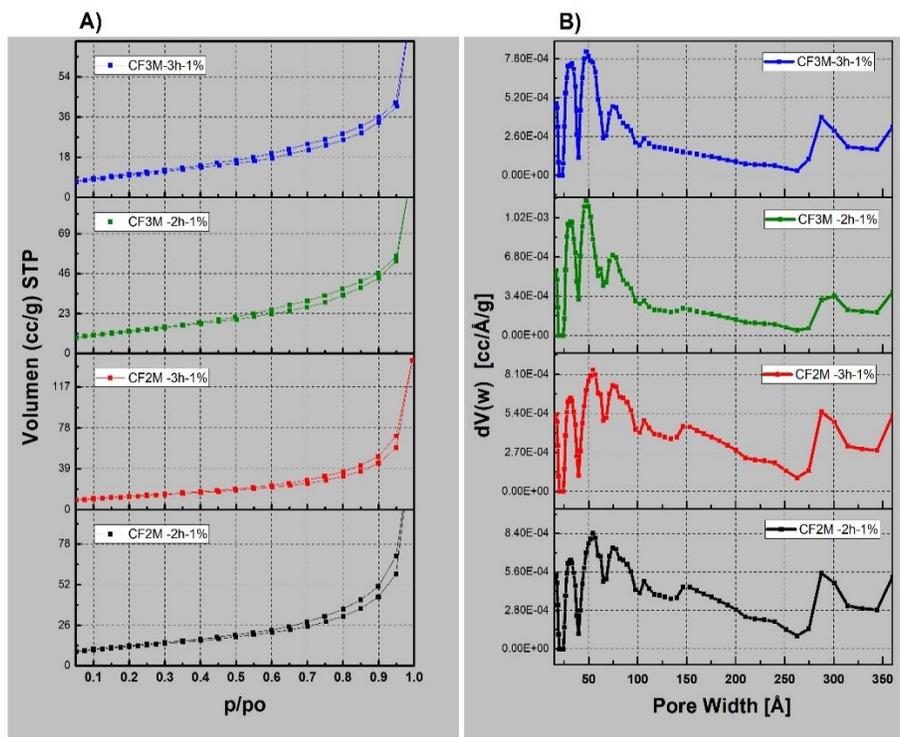
Las morfologías superficiales de los nanocinturones fragmentados y morfologías recristalizadas con el depósito de CuO se muestran en la Fig. 3.52. Los materiales mantuvieron un ancho aproximado de 100 nm y por la fragmentación la longitud permanece variada. Las nanopartículas de CuO tienen un diámetro de ~20-40 nm, y también se observan algunos aglomerados con tamaños de ~70-80 nm. El depósito aparentemente uniforme en la imágenes B de las nanopartículas de CuO en los materiales fragmentados de nanocinturones, se relaciona con la unión uniforme en la superficie de los materiales debido a la estructura unidimensional de los nanocinturones de TiO<sub>2</sub>, ya que estos no están aglomerados en un principio, mientras que las muestra A son los materiales que presentan aglomeración, lo que dio como resultado aglomerados de CuO más grandes sobre los materiales, lo que proporciono una buena plataforma para el buen depósito de las nanopartículas, lo que mejoro la eficiencia de la transporte de carga, y que se vio reflejado en la mejor la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno como se muestra más adelante [338].



**Fig.3.52. Micrografías SEM de los materiales sintetizados con 1% de CuO en peso. Donde A son los materiales sintetizados a CF3M-3H y B los materiales CF2M- 2H.**

En la Fig. 3.53, se muestran las isothermas y distribución de volumen de poro de los materiales con depósito de 1% de CuO, en todos los casos, las isothermas son del tipo IV (que son isothermas que, en el tramo final, en la zona cercana a la presión de saturación, aparece una subida final). A su vez, también se observa que los materiales, presentan un ciclo de histéresis H3, donde no presentan una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativamente altas cercanas a la presión de saturación.

De manera general, se visualiza un cambio con el depósito de CuO en la abertura del ciclo de estéresis, y un cambio en el valor de área superficial de los materiales, donde los valores de área disminuyeron (Tabla 3.19). Esta disminución, se asocia al depósito de las nanopartículas de CuO sobre la superficie del material, que obstruyen los poros del material, esto también se puede apreciar en el comportamiento de la distribución de poro que se muestra en la Fig. 3.53 b. El material sintetizado a 3M de HCl durante 2h muestran un valor de área mayor, que puede asociarse su morfología, ya que está constituido por nanocinturones con facetas mejor expuestas, lo que determina una mejor segregación del material depositado sobre la superficie del material como se observa en la imagen 3.52 al comparar el depósito.



**Fig. 3.53. Isothermas (A) y distribución del volumen de poro (B) de los materiales con depósito de 1% en peso de CuO.**

Los espectros de absorción UV-Vis y los valores de band-gap calculados para estos materiales, se presentan en la Fig.- 3.54 y Tabla 3.19. Los valores de band-gap de transición indirecta disminuyeron al depositarles CuO. Los espectros UV-vis muestran la absorción de los materiales con un borde de banda alrededor de 400 nm, característico de TiO<sub>2</sub> como hemos visto anteriormente que es el material presente en mayor proporción.

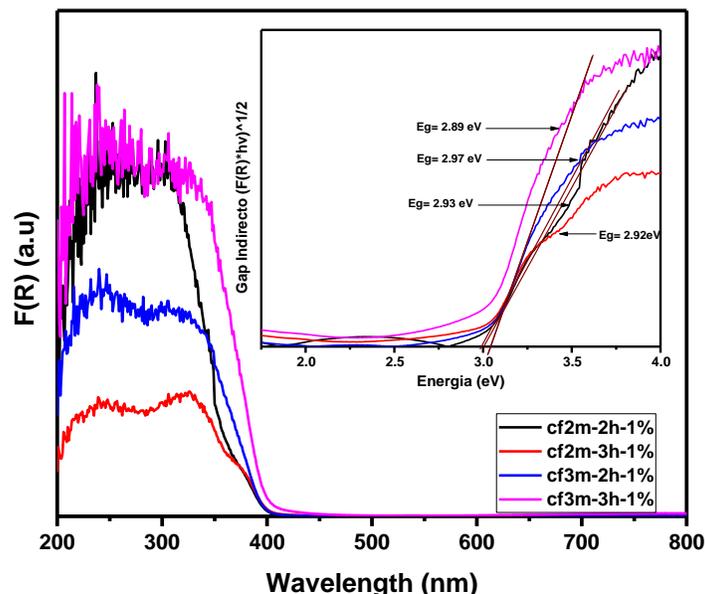


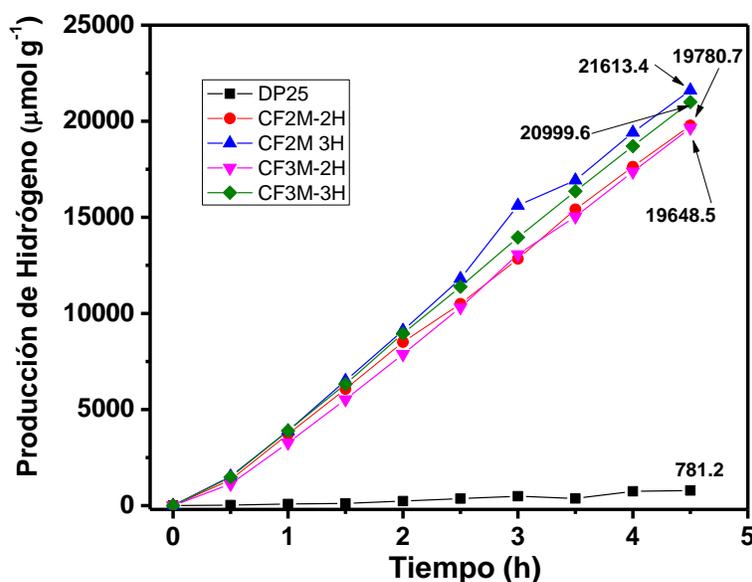
Fig. 3.54. Espectros UV-Vis F(R) y gráfico del valor de Eg de cada material con 1% en peso de CuO, valor de band gap de transición indirecta. La gráfica del cálculo para el valor directo, se muestra en el Anexo D-4.

Material	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	Transición Indirecta (eV)	Transición Directa (eV)
CF2M-2h	37.81	2.93	3.48
CF2M-3h	35.6	2.92	3.20
CF3M-2h	46.52	2.97	3.26
CF3M-3h	36.5	2.89	3.23

Tabla 3.19. Valores de área superficial y valor de band gap de transición directa e indirecta de los materiales con depósito de 1% en peso de CuO.

El depósito de CuO como co-catalizador provocó una disminución en los valores de band gap, probablemente relacionado con la dispersión del co-catalizador en la superficie de los materiales y la creación de estados defectuosos adicionales como centros de color causados por la formación de aglomerados de CuO en la superficie, así como a la transferencia de carga del CuO a los materiales de TiO<sub>2</sub>, siendo como analogía su función como un sensibilizador, el cual absorbe la luz visible y

excita a los electrones que a su vez son inyectados en la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$  causando así la disminución del valor del band gap [144,148,339–341]. Otro factor a considerar es que el valor de band gap de los semiconductores tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura de los tratamientos térmicos en estos materiales que parten de estructuras de titanato de hidrógeno, aun cuando la temperatura a la cual se calcino el material no es tan elevada pudo contribuir en el valor del band gap [339],



**Fig.3.55. Producción de hidrógeno de cada material en los diferentes tiempos de muestreo con depósito de 1% de  $\text{CuO}$  en micromoles de  $\text{H}_2$  por gramo de catalizador. Con radiación UV-C ( $\lambda=254$  nm). Ver valores obtenidos de Anexo D-5**

La actividad mejorada en la producción de hidrógeno de los materiales al depositarles  $\text{CuO}$ , se muestra en la Fig.3.55, donde los materiales, presentan una actividad mayor, en la producción de hidrógeno de hasta  $21613 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$   $\text{CF2M-3H}$ , que es aproximadamente 18 veces más que lo obtenido por el mismo material sin depósito de  $\text{CuO}$   $1195.65 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Esta actividad mejorada, está asociada, a la buena actuación del  $\text{CuO}$  como co-catalizador, dando un aumento en la vida útil de los portadores de carga para la transferencia de carga interfacial aumentando así la transferencia de electrones a la disolución [143,145,342]. Con las mediciones BET y de las imágenes obtenidas por SEM podemos relacionar que la cobertura completa de la superficie por aglomerados de  $\text{CuO}$  que sucede en las morfologías de  $\text{CF3M}$ , pueden actuar como centros de recombinación ya que la separación de los portadores de carga disminuye con el aumento del número de aglomerados, lo que da como resultado la diferencia en la producción de hidrógeno vista en la Fig. 3.55. [343,344].

### **3.8 Materiales de TiO<sub>2</sub> con fases cristalinas de anatasa, rutilo y brookita con depósito nanohojas de MoS<sub>2</sub> (ce- MoS<sub>2</sub>).**

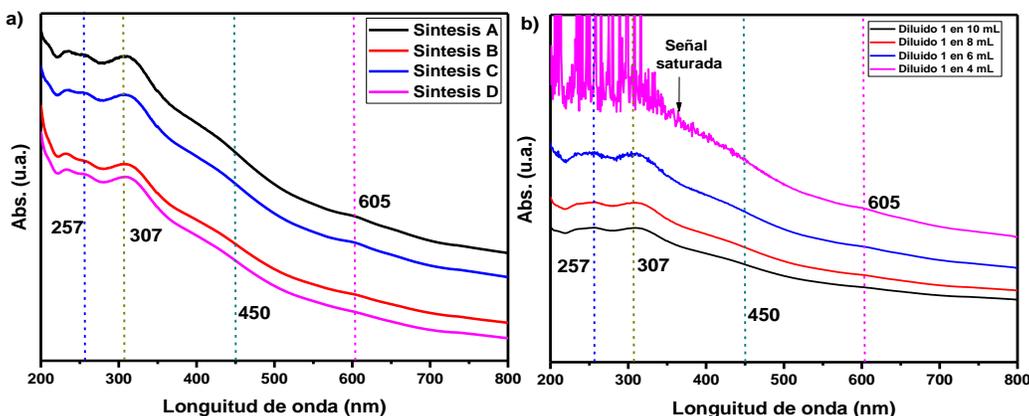
#### **3.8.1 Caracterización de los materiales.**

Como se detalló en el apartado de metodología experimental, la síntesis para obtener ce-MoS<sub>2</sub> (nanohojas de MoS<sub>2</sub>) se realizó utilizando el método químico de exfoliado, utilizando n-BuLi, MoS<sub>2</sub> (polvo) y una punta ultrasónica. Después de que se dejó reaccionar la reacción entre el n-BuLi y MoS<sub>2</sub> se realiza en una atmósfera controlada de nitrógeno seco, seguido de un lavado con hexano. Finalmente, al material obtenido, se le agregó agua y se sometió a un proceso de mezclado mediante una punta ultrasónica, para favorecer exfoliación del material. Al contacto con el agua, se observa un abundante desprendimiento de gas y el material formó una suspensión muy opaca en el agua. En este punto, el tiempo de sonicación y amplitud, determinan el tamaño del material (nanohojas). La reacción entre el agua y el litio intercalado, forman el gas hidrógeno entre las capas, y la expansión de este gas tiende a separar las capas de MoS<sub>2</sub> [215–217,219,345]. A medida que la reacción avanza más profundamente, las capas se separan más, hasta que la sonicación empieza a fragmentar el material. Finalmente, las capas se separan completamente y permanecen suspendidas en la disolución acuosa. El pH de la disolución es moderadamente básico en esta etapa, debido a la presencia de hidróxido de litio [196,215]. Después de este proceso, el volumen total de la suspensión, se afora hasta 250 ml con agua, con la finalidad de dispersar más los materiales (suspensión). Posteriormente, se realiza una diálisis química durante 48 h, para eliminar los restos de litio en el medio acuoso y alcanzar un pH =7 (neutro). Finalmente, se depositan los materiales obtenidos en los nanocinturones a una concentración de 0,2 y 0,3 mg mL<sup>-1</sup> en peso, como se describe a continuación.

La concentración de ce-MoS<sub>2</sub>, se determinó por espectroscopia UV-Vis, midiendo la absorbancia y aplicando la ley de Lambert-Beer, que relaciona la absorbancia medida a una longitud de onda dada con la concentración de la suspensión mediante la fórmula  $A / l = \alpha C$ , donde  $A$  es la absorbancia,  $l$  es la longitud del camino óptico,  $\alpha$  es el coeficiente de extinción y  $C$  es la concentración de la suspensión. El valor de  $\alpha$  se determinó de acuerdo a lo reportado, a partir de una curva de calibración obtenida midiendo la absorbancia de una dispersión inicial de ce-MoS<sub>2</sub> que luego se diluyó y midió consecutivamente [216,217]. Se estableció que los valores de  $\alpha$  son 11952, 11285 y 5045 L m<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> a longitudes de onda de 257, 307 y 450 nm, respectivamente. La concentración de ce-MoS<sub>2</sub>, se determinó al tomar una pequeña muestra de la suspensión (1mL) y diluirla en 10 mL de agua desionizada para no sobre saturar la muestra (Fig. 3. 56b), midiendo la

absorbancia a 307 nm y utilizando un coeficiente de extinción de  $11285 \text{ L m}^{-1} \text{ g}^{-1}$  y con la aplicación de la ley de Lambert-Beer se determinó las concentraciones por cada lote de síntesis. Se observó que la concentración de las suspensiones acuosas de ce-MoS<sub>2</sub> preparadas difiere algo de un lote a otro, pero esta entre 0,2 y 0,3 mg m L<sup>-1</sup> en todos los casos [215,217].

En la Fig. 3. 56a, se presentan los espectros UV-Vis de cuatro lotes distintos de la síntesis de ce-MoS<sub>2</sub> para determinar la concentración del material, donde se aprecia la variación en la absorbancia debida a la concentración de cada lote.

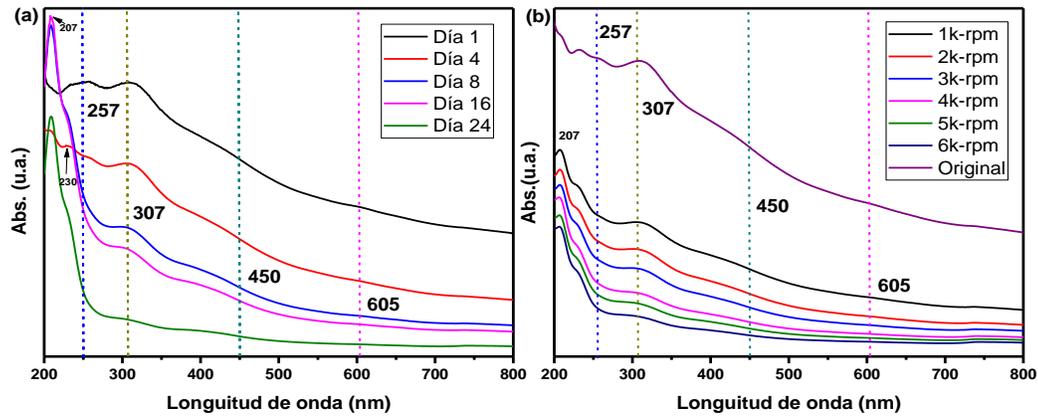


**Fig. 3. 56. Espectros de absorbancia UV-Vis (a) 4 diferentes síntesis de ce-MoS<sub>2</sub> (diluido en 10 mL de agua desionizada) y (b) 1 mL de síntesis ce-MoS<sub>2</sub> en diferentes cantidades de H<sub>2</sub>O.**

Una condición experimental importante a considerar, es que los materiales sintetizados por el método de exfoliación química, presentan una precipitación paulatina conforme pasan los días por lo que, las estimaciones de las concentraciones van disminuyendo, por lo que, inmediatamente después del tiempo de diálisis, se calcula la concentración e inmediatamente se deposita sobre el material, en nuestro caso, sobre los nanocinturones de TiO<sub>2</sub>.

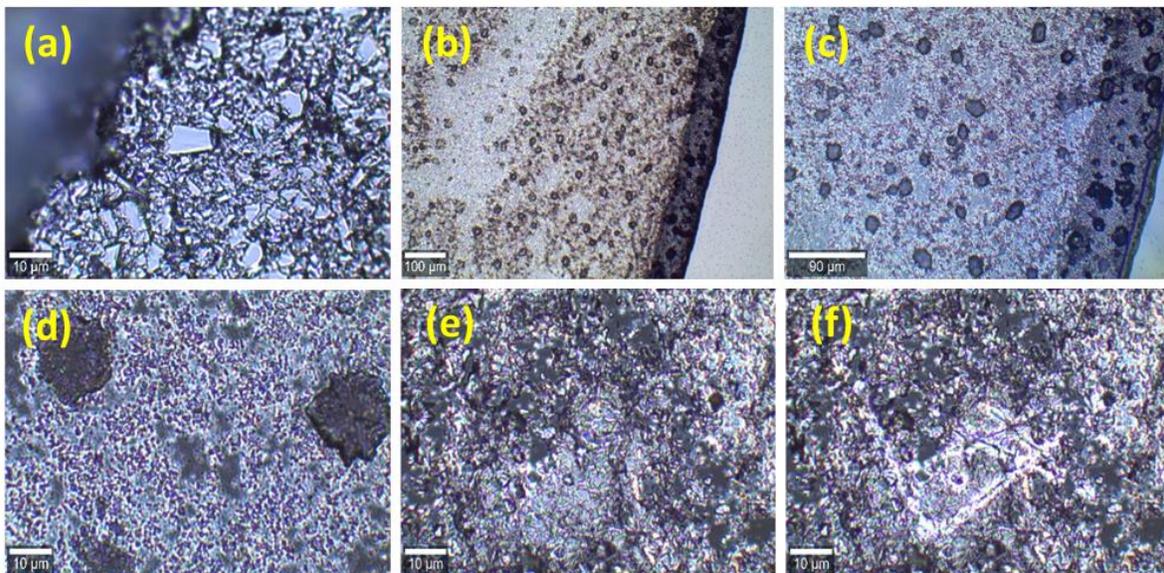
En la Fig. 3. 57 (a) se muestra el proceso de la pérdida de la concentración asociado al cambio de la absorbancia de ce-MoS<sub>2</sub>. De acuerdo a lo reportado, aunque se sonique nuevamente o se agite la suspensión, este proceso de precipitación del material es irreversible, debido a que el material tiende a formar cúmulos y paulatinamente la pérdida de su propiedad de nanohojas separadas. Si bien existen distintos estudios para alargar el tiempo de la suspensión de las nanohojas de ce-MoS<sub>2</sub>, como lo son su síntesis utilizando medios ácidos, tensoactivos, alcoholes entre otros [215,220,346,347]. Estos procesos, no se toman en cuenta para este trabajo debido a que las estructuras de nanocinturones de TiO<sub>2</sub> pueden presentar alteraciones en su morfología debido al pH del medio, a la vez que los residuos del medio, pueden alterar los ensayos fotocatalíticos y otros

métodos de caracterización como el TOC, por lo cual, se usó solo H<sub>2</sub>O como medio acuoso de síntesis.



**Fig. 3. 57. a) Evolución de la concentración de ce-MoS<sub>2</sub> al pasar los días, b) Espectros UV-Vis de una muestra de ce-MoS<sub>2</sub> centrifugada a distintos rpm.**

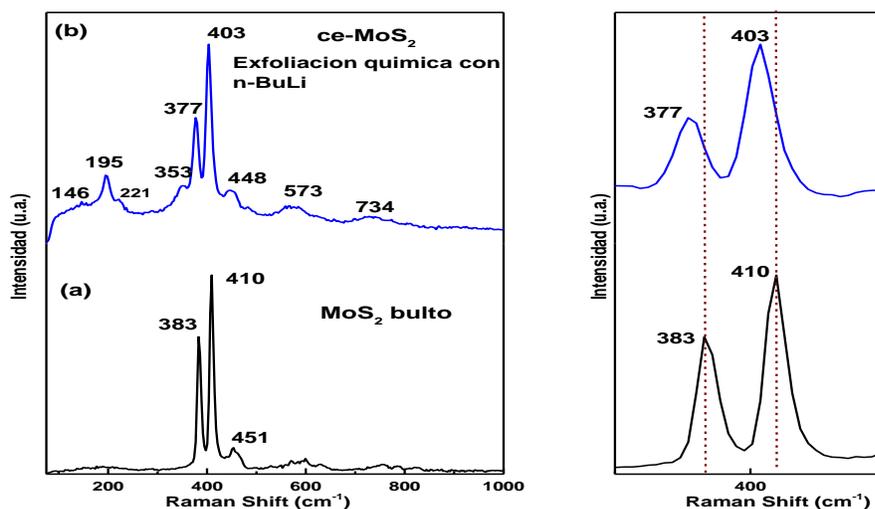
Se ensayó un proceso de separación por centrifugación de los materiales sintetizados, para mejorar la detección de la banda de 207 nm en los espectros de las muestras. Este valor, es atribuido a los materiales cuyo tamaño es mejor y se conservan más tiempo en la suspensión. En la Fig. 3. 57(b) se muestra que al centrifugar la suspensión después de la diálisis en función de las revoluciones por minuto (rpm) es más factible tomar el valor de la banda posicionada a 307 nm, para realizar los cálculos de las concentraciones en los materiales.



**Fig. 3. 58. Imágenes de los materiales MoS<sub>2</sub> en bulto (a), ce-MoS<sub>2</sub> (b-d) sintetizados. Comparativo del exceso de potencia de trabajo al tomar el espectro Raman sobre el material (e y f).**

En la Fig. 3.58, se muestran las imágenes con ampliaciones de 10 a 100  $\mu$  de los materiales MoS<sub>2</sub> en bulto (Fig. 3.58 a) y ce-MoS<sub>2</sub>, donde se puede apreciar la dispersión de los materiales (Fig. 3.58 b-d), en comparación de su contraparte en bulto. De manera complementaria, en la Fig. 3.58 (e y f) se muestran las imágenes del material caracterizado, resaltando la potencia del láser (3.4 mW), ya que la muestra se descompone si se excede este valor, dando como resultado también, un espectro totalmente diferente al de la muestra.

La Fig. 3.59 muestra los espectros Raman característicos de MoS<sub>2</sub> en bulto y ce-MoS<sub>2</sub>. Para el MoS<sub>2</sub> en bulto, se observan dos modos vibraciones característicos a 383 cm<sup>-1</sup> y 410 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los modos vibracionales (E<sup>1</sup><sub>2g</sub>) y (A<sub>1g</sub>). Está reportado que los modos E<sup>1</sup><sub>2g</sub> y A<sub>1g</sub>, están relacionados con las vibraciones opuestas en el plano de azufre/molibdeno y vibraciones fuera del plano de átomos de azufre, respectivamente [216,219,348,349]. Cuando el MoS<sub>2</sub> en bulto se exfolió por el método químico para la obtención de ce-MoS<sub>2</sub>, los modos vibracionales E<sup>1</sup><sub>2g</sub> y A<sub>1g</sub> se desplazaron a 377 y 403 cm<sup>-1</sup> respectivamente, lo que significa que las energías de interacción entre los planos individuales son menores que cuando están aglomerados [204,221,348,350,351].



**Fig. 3. 59. Espectros Raman de MoS<sub>2</sub> en bulto y ce-MoS<sub>2</sub> (nanohojas).**

El material Ce-MoS<sub>2</sub>, consta de una combinación de dos fases que podemos visualizar por espectroscopia Raman, la fase 2H (Fig. 3.59 b) está caracterizada por los modos vibracionales reportados E<sup>1</sup><sub>2g</sub> y A<sub>1g</sub>, ubicadas en aproximadamente ~285, ~380, ~405 y ~448 cm<sup>-1</sup> [218,352], mientras que los modos Raman adicionales localizados a ~195, ~220 y ~353 cm<sup>-1</sup>, están asociados con la fase 1T [222,352]. Sin embargo, la síntesis de ce-MoS<sub>2</sub> con fase 1T estable, sigue siendo un

desafío. Estudios previos mostraron que la fase 1T, puede coexistir con la fase 2H en un arreglo de monocapa [220,353,354], característica que observamos en el espectro Raman de los materiales que se sintetizaron en este trabajo. De acuerdo a lo reportado, la síntesis que se realiza con n-BuLi, generalmente da como resultado un 75 % de la fase 1T y un 25 % de la fase 2H, por lo que coexisten en el material, a diferencia de otros métodos de síntesis con distintos precursores [215,216,219,220,223,355].

En la Fig. 3.60, se observa el cambio en el espectro Raman de los precipitados de ce-MoS<sub>2</sub> en función del tiempo (días). Se observa que la banda 195 cm<sup>-1</sup> se intensifica junto con las demás que denotan que está presente la fase 1T. Por otro lado, en la Fig. 3. 61, se muestra el mismo lapso de tiempo, pero de los materiales que se conservan suspendidos, donde las intensidades de las bandas atribuidas a la fase 1T no son tan intensas, por lo que se asume que la fase 1T prácticamente no se encuentra presente.

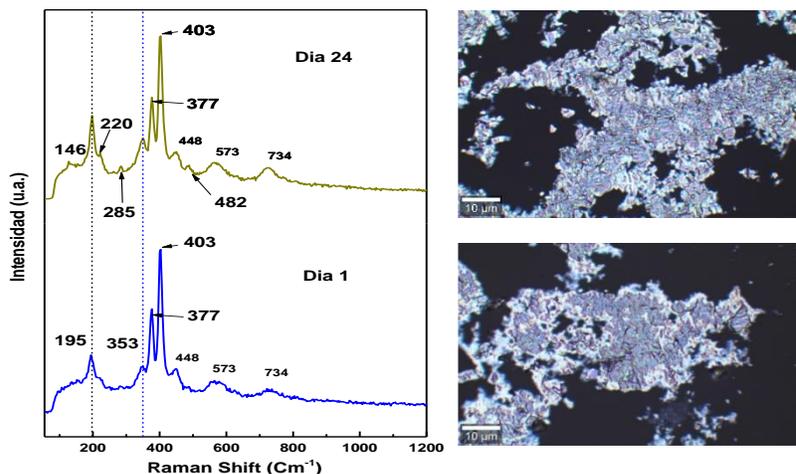


Fig. 3. 60. Evolución de los precipitados de los materiales ce-MoS<sub>2</sub> al pasar 24 días.

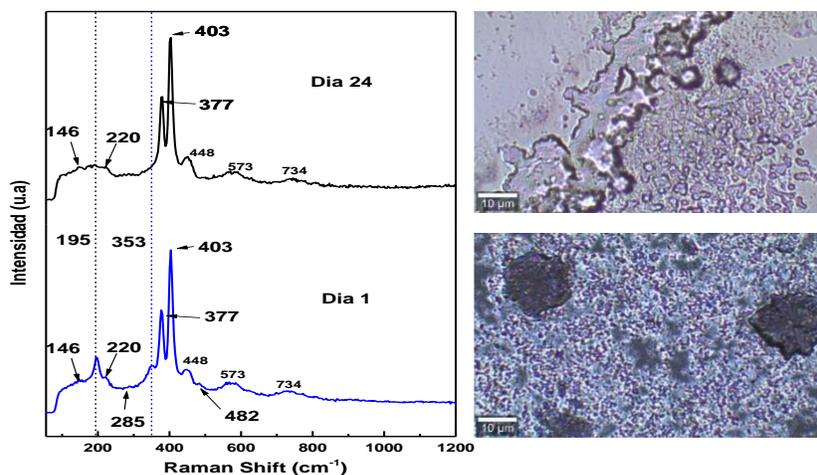


Fig. 3. 61. Evolución de la suspensión de los materiales ce-MoS<sub>2</sub> al pasar 24 días.

Adicionalmente, en la Fig. 3.62, se muestran los espectros FT-IR de MoS<sub>2</sub> en bulto y ce-MoS<sub>2</sub> después de diálisis química; mientras que en la Fig. 3.63, se muestra la evolución de ce-MoS<sub>2</sub> al pasar de los días. En el intervalo de 400-468 del MoS<sub>2</sub> bulto no se observaron bandas, al igual que en ce-MoS<sub>2</sub> en el intervalo de 400-1633 cm<sup>-1</sup>, que se pudieran o siciar algún compuesto remanente, que suelen observarse por otros métodos de síntesis. Al pasar los días se observa la contribución paulatina de la banda 3450 cm<sup>-1</sup>, asociada a -OH intercalados del apilamiento de las nanohojas para formar el bulto con carácter de 2H [347]. La banda de vibración a 468 cm<sup>-1</sup> es característica de MoS<sub>2</sub> en bulto y la banda de vibración a 465 cm<sup>-1</sup>, puede asociarse a un desplazamiento debido al tamaño del MoS<sub>2</sub> junto con los remanentes de la síntesis de MoS<sub>2</sub> en bulto [346].

También, se muestran las bandas de vibración de 1128, 1007, 831 y 673 cm<sup>-1</sup> asociadas a -Mo-S de las fases 1T y 2H [220,356,357]. Las bandas de 1633, 1576, 1510 y 1430 cm<sup>-1</sup>, se asocian al apilamiento y deslizamiento de las capas de S-Mo-S de la síntesis por exfoliación química con litio para la fase 1T que, con el paso del tiempo, disminuyen en las bandas a 1576, 1430 y 1007 cm<sup>-1</sup> y se observa más claramente este efecto, asociado al apilamiento distinto de la fase 2H o al menor grado de libertad vibracional por la tendencia de la conformación de bulto del material.

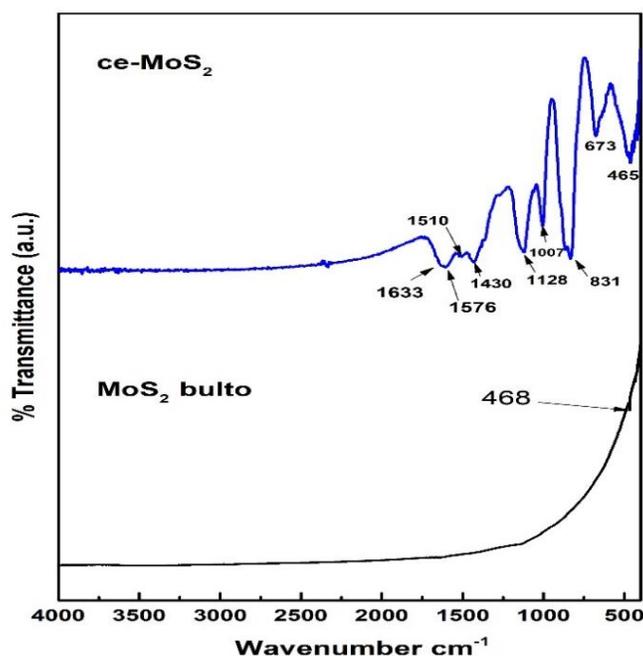
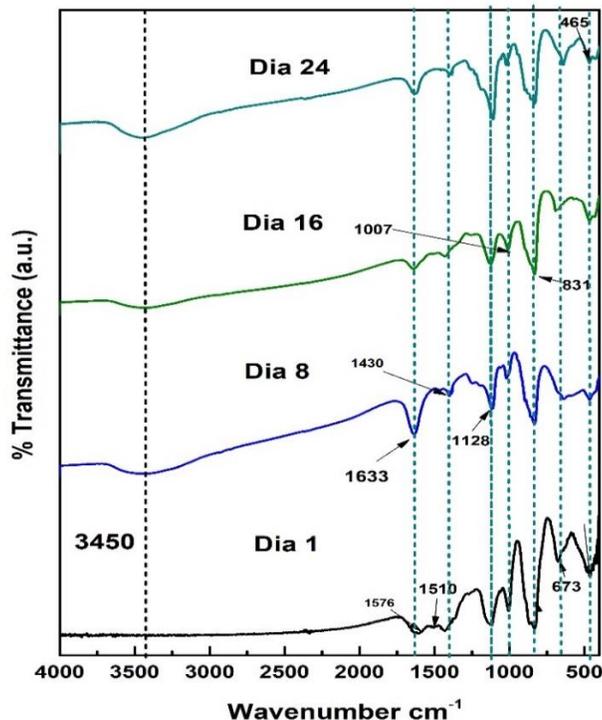


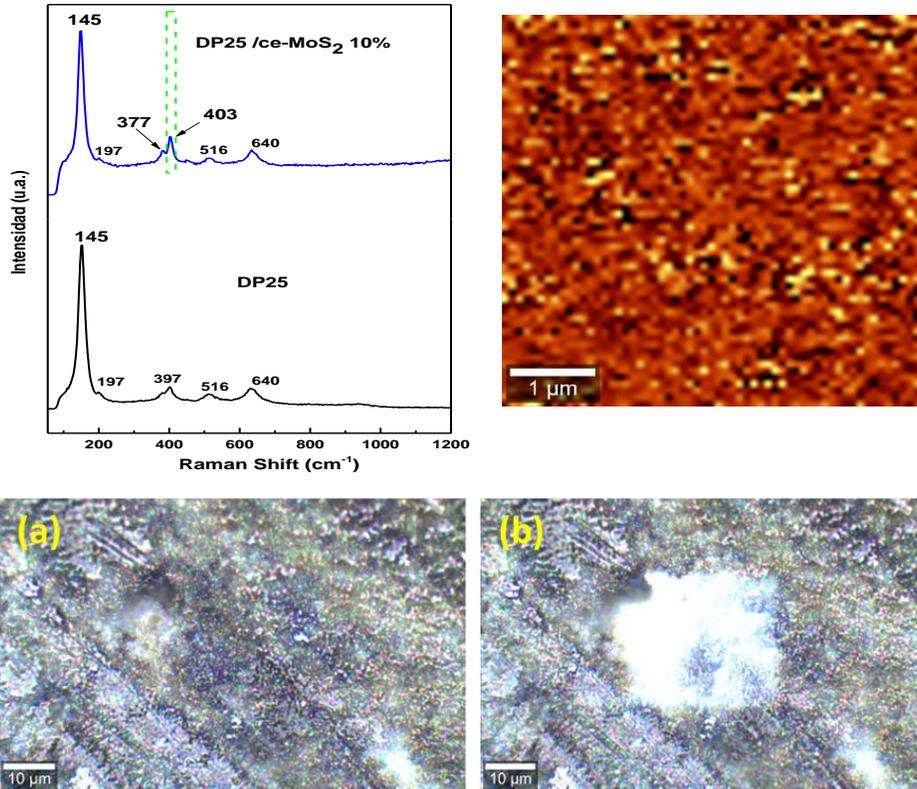
Fig. 3. 62. Espectros FT-IR de MoS<sub>2</sub> en bulto y de ce-MoS<sub>2</sub>.



**Fig. 3. 63. Espectros FT-IR de ce-MoS<sub>2</sub> con el pasar de los días.**

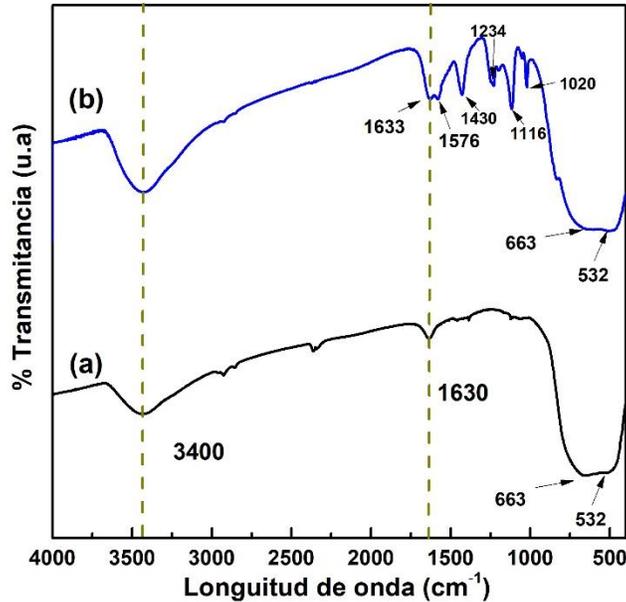
Una vez observados los cambios que presenta el material ce-MoS<sub>2</sub> con las técnicas de caracterización espectroscópica, se procedió a realizar el depósito de ce-MoS<sub>2</sub> sobre los nanocinturones de TiO<sub>2</sub> sintetizados por el método hidrotérmal, con tiempos de síntesis de 3.5 h etiquetados como CFxM-3h, donde X es la concentración de HCl de 1-5 M. Los cuales, presentaron una estabilidad comparativa notoria y una buena actividad durante las pruebas fotocatalíticas como se mostró anteriormente.

De acuerdo a la revisión bibliográfica de materiales de TiO<sub>2</sub> con morfologías y tamaños similares a los materiales sintetizados en este trabajo [235], se realizó el depósito o formación de depósitos del 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>, sobre el material CFxM-3h, para analizar el comportamiento de los materiales, en pruebas fotocatalíticas [235,358,359]. De manera comparativa, también se depositó 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>, en el material Degussa P25, que comúnmente se utiliza en distintas pruebas fotocatalíticas similares a las propuestas en este trabajo. Cabe mencionar, que los materiales depositados de ce-MoS<sub>2</sub>, se utilizaron justo después de las diálisis, donde la concentración de la fase 1T es mayoritaria y debido principalmente a la propiedad que presenta esta fase.



**Fig. 3.64. Espectro Raman del depósito de ce-MoS<sub>2</sub> 10% de peso sobre Degussa P25 e imágenes del material de ce-MoS<sub>2</sub> /TiO<sub>2</sub> que muestra el uso de una potencia de trabajo mal empleado (quemado del material).**

En la Fig. 3. 64, se muestra el espectro Raman del depósito del material ce-MoS<sub>2</sub> sobre Degussa P25 al 10 % en peso. Se aprecian los modos vibracionales Raman a 377 y 403 cm<sup>-1</sup> característicos del ce-MoS<sub>2</sub>, junto con los modos Raman 147, 516 y 640 cm<sup>-1</sup>, del Degussa P25 y la banda vibracional 397cm<sup>-1</sup> de la fase anatasa, se ve atenuado por los modos vibraciones del ce-MoS<sub>2</sub>. De manera complementaria, se muestra el mapeo Raman del material con el depósito de ce-MoS<sub>2</sub>, siguiendo el modo vibracional característico de 403 cm<sup>-1</sup> del material ce-MoS<sub>2</sub>, donde se visualiza la homogeneidad del depósito. En la Fig. 3.64 a y b, se muestra también, la importancia de caracterizar el material por espectroscopia Raman de manera adecuada, al tomar atención en a potencia de trabajo adecuado (~118 mW) para no transformar la muestra de ce-MoS<sub>2</sub>. Ya que, como sabemos, este material está compuesto de son nonohojas, que se transforman rápidamente [80,219,229], como se puede apreciar en Fig.3.64 b después de realizar un mapeo del material con una potencia alta de trabajo.

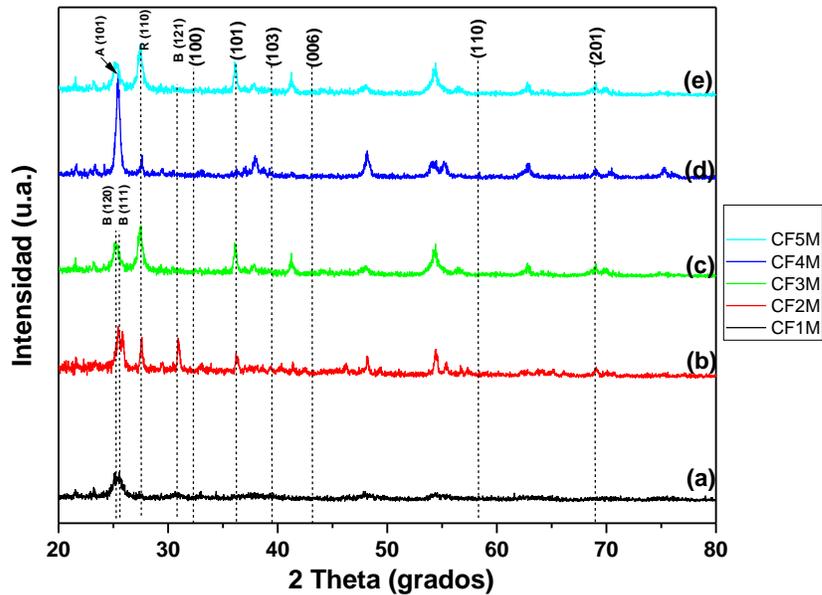


**Fig. 3.65. (a) Espectro FT-IR del material Degussa P25 y (b) depósito de ce-MoS<sub>2</sub> 10 % en peso sobre Degussa P25.**

En la Fig. 3.65, se presentan los espectros FT-IR de los materiales Degussa P25 y Degussa P25 con depósito de 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>. En ambos espectros, se observan las contribuciones de las bandas vibracionales del ce-MoS<sub>2</sub> entre 1633 a 831cm<sup>-1</sup> y de las contribuciones de las bandas vibracionales características de los enlaces asociados a las flexiones de Ti-O-Ti y/o Ti-O de la red sólida, ubicadas en el intervalo 962-400 cm<sup>-1</sup>. En ambos espectros, el material Degussa P25, muestra dos bandas vibracionales a 532 y 663 cm<sup>-1</sup>, distintivas de las fases anatasa y rutilo, además de las bandas y contribuciones descritas anteriormente en la sección 3.1 (Fig.3.4.). Adicionalmente, se observan las bandas que se encuentran entre 3000 y 3500 cm<sup>-1</sup> que se asocian a los grupos -OH superficiales debidos a la absorción de agua del TiO<sub>2</sub>.

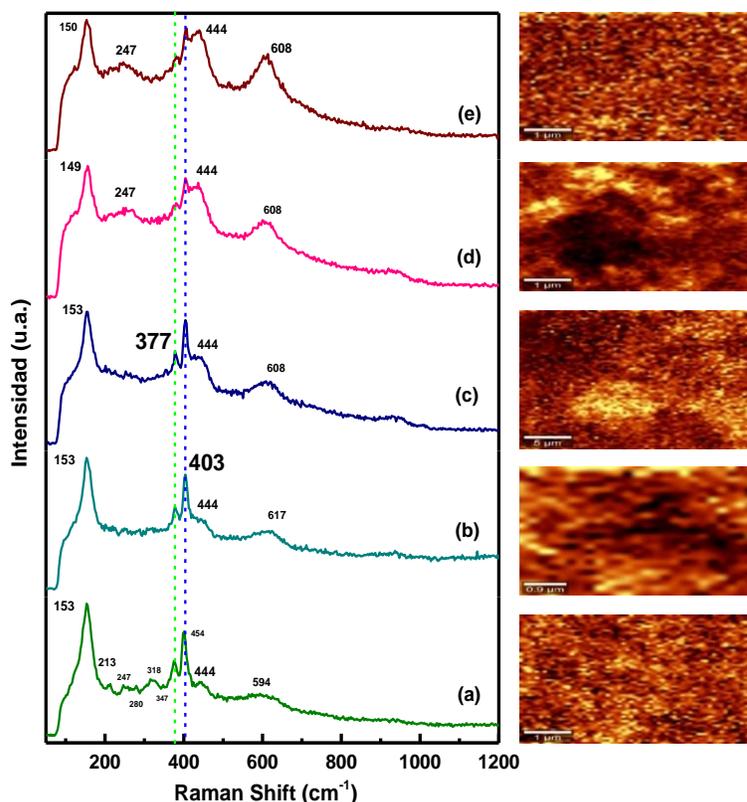
En la Fig. 3.66, se muestran los patrones DRX de los materiales CFxM-3h y Degussa P25, con depósitos de 10 % de peso ce-MoS<sub>2</sub>, donde se observan los picos de difracción de las fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>, 1T MoS<sub>2</sub> y 2H MoS<sub>2</sub>. Los picos de difracción de los materiales del TiO<sub>2</sub> impregnados, presentan las fases que corresponden a anatasa, brookita y rutilo, descritos en la Fig. 3.9 y sección 3.3. Esto significa, que el depósito por impregnación de ce-MoS<sub>2</sub>, no cambia la fase cristalina del TiO<sub>2</sub>. En cuanto a las nanoláminas 1T-MoS<sub>2</sub> y 2H-MoS<sub>2</sub>, se asocian mutuamente a los planos (002), (100) y (110) en fase hexagonal MoS<sub>2</sub> (a = b =0,316 nm, c = 1,230 nm, PDF No. 37- 1492, JCPDS 2004) [217,360], mientras que el plano (002) es atribuido a la reflexión entre las monocapas adyacentes de MoS<sub>2</sub>, el pico en 44,60° para el MoS<sub>2</sub> puede indicar la orientación preferencial hacia el plano (104)

[223]. En cuanto a la fase de ce-MoS<sub>2</sub> (2H MoS<sub>2</sub>) los picos de difracción que aparecen a 2Theta de 14.02°, 32.32°, 39.5, 43.92°, 57.47° y 69° están asociados a los planos (002), (100), (103), (006), (110) y (201) respectivamente (JCPDS No. 37-1492) de esta fase [352,361]. Mientras que se ha reportado que la fase 1T-MoS<sub>2</sub> exhiben dos picos característicos de difracción ubicados en 2Theta de 7.20° y 19.46°, que está asociado al plano (001) y (004) respectivamente asimismo también se ha asociado a los picos de difracción ubicados en 2Theta de 14.02, 32.32, 36.0 y 58.0, que podrían asignarse a los planos (002), (100), (101) y (110), [218,223,352,355,361,362].



**Fig. 3.66. Patrones DRX de muestras preparadas de TiO<sub>2</sub> con ce-MoS<sub>2</sub> (1T/2H MoS<sub>2</sub>).**

En la Fig. 3.67, se muestran los espectros Raman del depósito de ce-MoS<sub>2</sub> con 10% en peso sobre los materiales CFxM-3h, que presentan los modos vibracionales a 377 y 403 cm<sup>-1</sup> de la fase ce-MoS<sub>2</sub>, junto con los modos vibracionales a 153 cm<sup>-1</sup> de la fase de brookita y los modos 444 y 608 cm<sup>-1</sup> de la fase de rutilo. Como se puede observar, los materiales con depósito de ce-MoS<sub>2</sub>, presentan una mayor contribución del ruido debido a la baja potencia de trabajo del láser, que se disminuye para evitar que el material ce-MoS<sub>2</sub> se dañe y cambien sus propiedades fisicoquímicas, ya que actúa en la superficie del material base de TiO<sub>2</sub> como transportador de la energía recibida por el láser y ésta, puede transformar las fases de anatasa y brookita a rutilo. Adicionalmente, se muestran los mapeos Raman siguiendo el modo vibracional 403 cm<sup>-1</sup> del ce-MoS<sub>2</sub> donde podemos apreciar la homogeneidad del material en las muestras caracterizadas.



**Fig. 3. 67. Espectros Raman del depósito de ce-MoS<sub>2</sub> al 10% en peso en los nanocinturones CFxM-3H obtenidos por un tratamiento hidrotérmico durante 3.5 h, con diferentes concentraciones de HCl 1 (a), 2 (b),3 (c) 4(d) y 5 (e) M. Y los mapas 2D Raman correspondientes a cada muestra.**

Los espectros FT-IR de los materiales MoS<sub>2</sub>/CFxM-3h de TiO<sub>2</sub> se muestran en la Fig. 3.68, con las bandas vibracionales características de 3400 cm<sup>-1</sup>, asociada con el estiramiento asimétrico del grupo hidroxilo (Ti-OH), junto con la banda a 1633 cm<sup>-1</sup>, que se asocia a la superposición de la vibración de flexión del grupo -OH de las moléculas de agua absorbidas sobre el TiO<sub>2</sub> y ce-MoS<sub>2</sub>. De igual manera, se observan las bandas de ce-MoS<sub>2</sub> en el intervalo 1633 a 833 cm<sup>-1</sup> ya descritas en el apartado anterior, y de los enlaces asociados a las flexiones de Ti-O-Ti y/o Ti-O de la red sólida, en intervalo de 750 a 400 cm<sup>-1</sup>, presentados en la Fig. 3.14 y Tabla 3.3. Respecto a los valores de las bandas vibracionales de ce-MoS<sub>2</sub>, se aprecia que a diferencia de Degussa P25, los valores (1251, 1188, 1113, 1022 cm<sup>-1</sup>) muestran un corrimiento, que está asociado a las interacciones de tipo Van der Waals que existen a nivel superficial entre las estructuras de TiO<sub>2</sub> y ce-MoS<sub>2</sub>, así como, a los grupos -OH que existen entre las superficies de los mismos. Estas estructuras, con una morfología orientada, proporcionan planos adecuados para un mejor depósito.

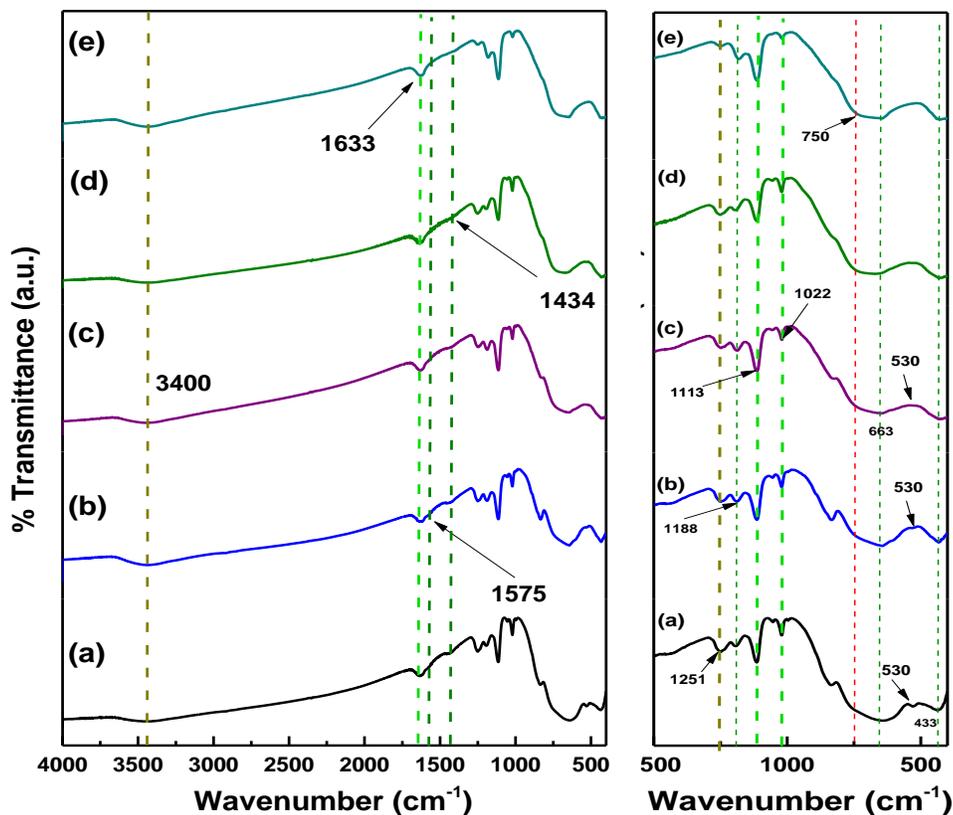
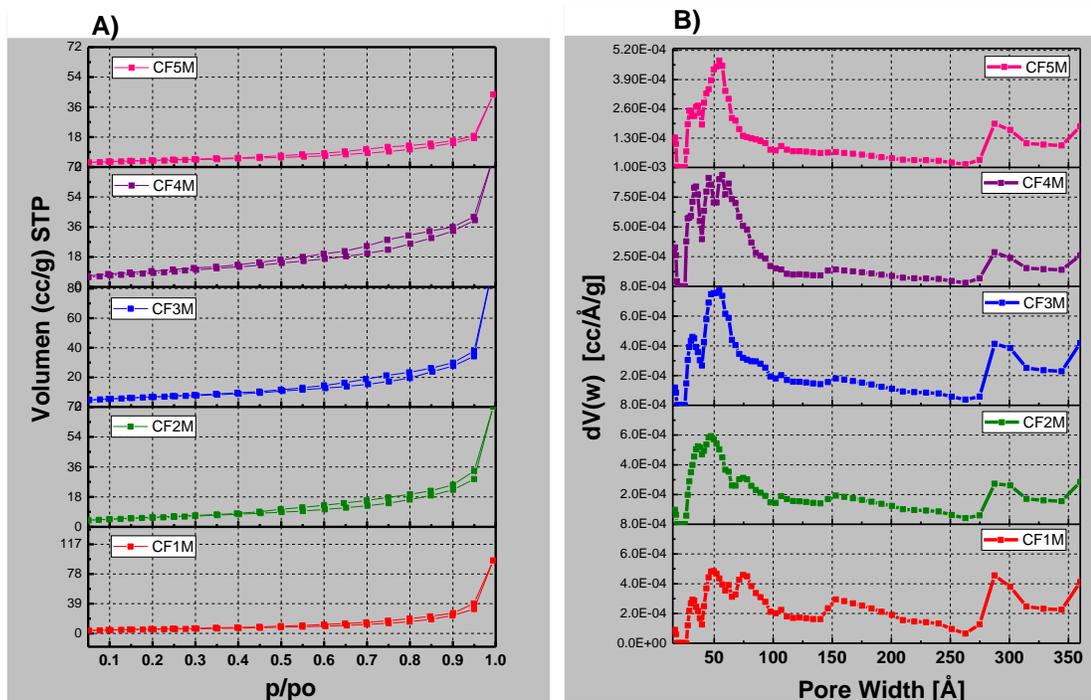


Fig. 3.68. Espectros FT-IR de los nanocinturones CFxM-3H obtenidos por un tratamiento hidrotermal durante 3.5 h, con diferentes concentraciones de HCl 1 (a), 2 (b), 3 (c) 4(d) y 5 (e) M con un depósito de 10 % de peso de ce-MoS<sub>2</sub>.

Adicionalmente, se realizaron las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las muestras CFxM-3h con 10% en peso de ce-MoS<sub>2</sub> (Fig. 3.69). Se puede observar que los materiales exhiben isotermas de tipo IV y un ciclo de histéresis de tipo H3 en el intervalo P/Po de 0,45 a 0,95, que indica la existencia de poros de botella de tinta, que generalmente, están asociados con la agregación entre partículas. En el intervalo de 0,9 a 1,0 (P/Po), la forma del gráfico implica la existencia de mesoporos estrechos en forma de hendidura, correspondientes a los nanocinturones de TiO<sub>2</sub> o a las nano hojas de MoS<sub>2</sub> distribuidas al azar sobre el material e indica que el material es mesoporoso, como anteriormente observamos en los materiales sin depósito de ce-MoS<sub>2</sub> [292–294,363].



**Fig. 3.69.** Isothermas (A) y distribución del tamaño de poro (B) de los materiales CFxM-3h a los que se les realizó un depósito de 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>.

En resumen, la superficie específica, diámetro medio y el volumen total de poros, se muestran en la Fig.3.70 y Tabla 3.20, donde se muestra que el área superficial específica de los materiales con depósito de ce-MoS<sub>2</sub>, disminuye de manera casi paralela a los materiales sin depósito, excepto el material CF3M-3h, que presentó fluctuaciones en el diámetro de poro, que puede atribuirse a la agregación de las nanohojas de MoS<sub>2</sub> sobre la superficie de los nanocinturones y los cambios en este por el tipo de morfología.

Las distribuciones de tamaño de poro correspondientes, se determinaron de acuerdo con las isothermas de desorción (Fig. 3.69) y todas las muestras, contienen una estructura de microporos (0-100 Å) como consecuencia del apilamiento primario de las nanohojas sobre los nanocinturones de TiO<sub>2</sub>. También, se observan poros adicionales con una variación de tamaño de 150 hasta 300 Å, que probablemente, se originan por la forma en que las nanohojas de MoS<sub>2</sub> se depositan sobre los materiales CFxM-3h(Fig.3.71), en forma superficial que puede exhibir una mayor capacidad de adsorción de contaminantes moleculares y proporcionar sitios más activos para la transferencia de electrones, a fin de lograr un rendimiento fotocatalítico más eficiente [204,220,233,353,355,364,365].

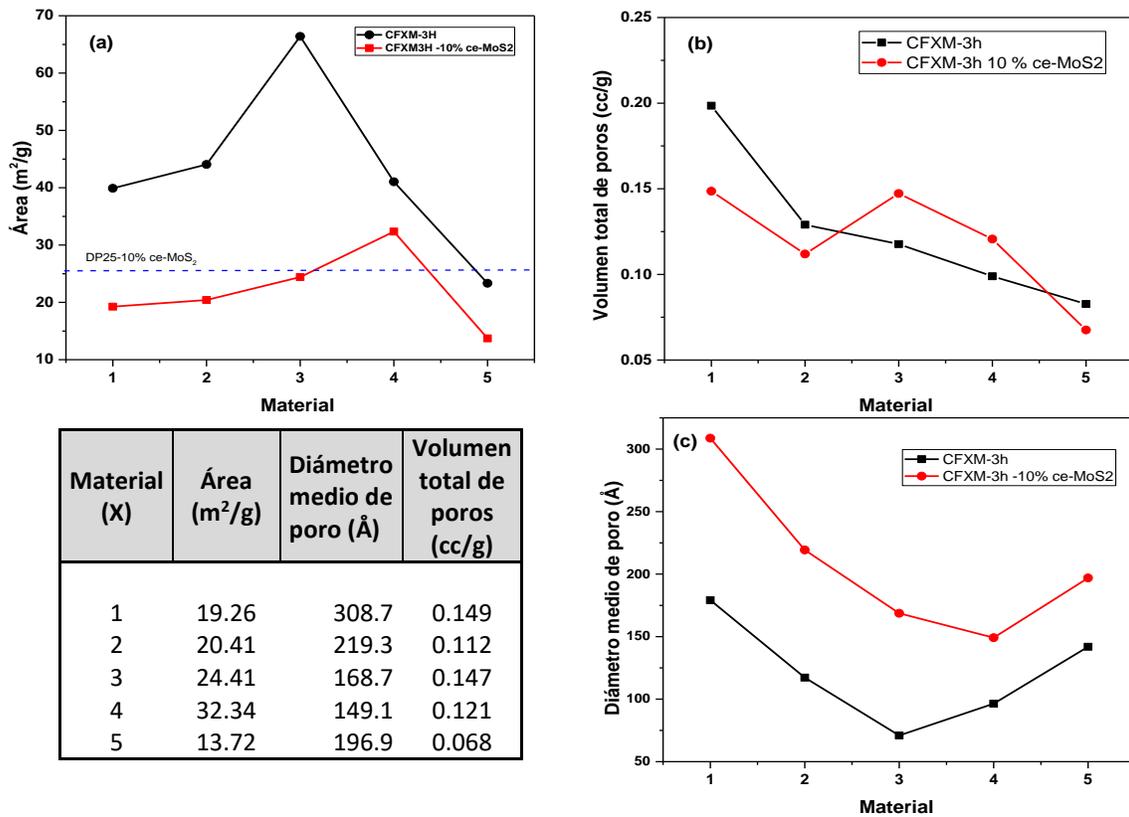


Fig. 3.70. Gráficas comparativas de los valores de área superficial (a) volumen de poro (b) y diámetro medio de poro (c) de los materiales CFXM-3h a los que se les realizó un depósito de 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub> vs los materiales sin depósitos. Tabla 3.20. Resumen de los valores de área superficial, diámetro medio de poro y volumen total de poro. Donde X: 1,2,3,4,5 M de HCl.

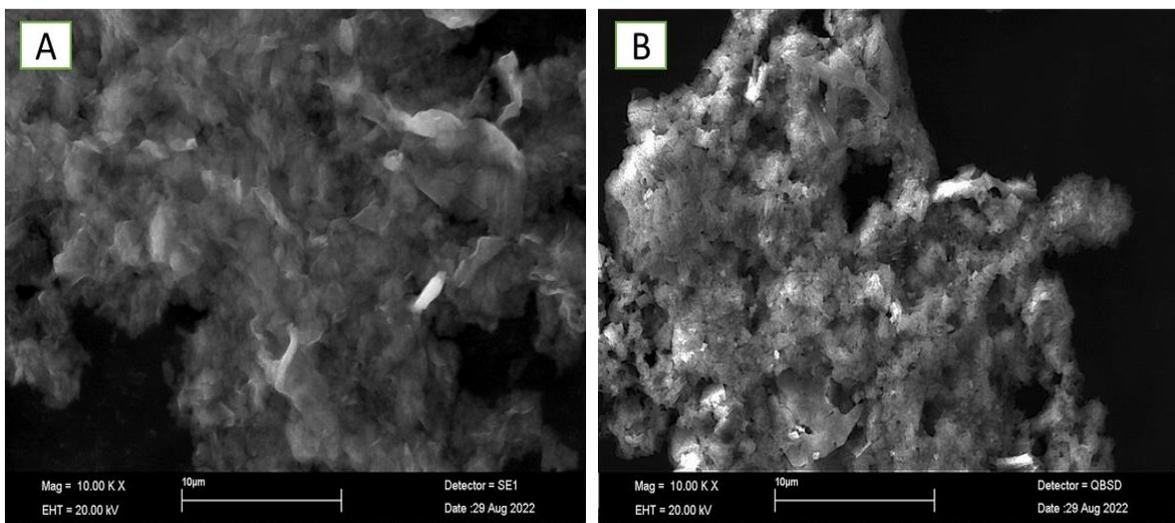
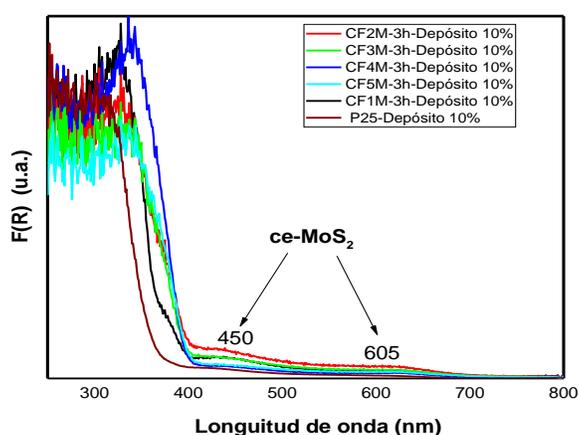


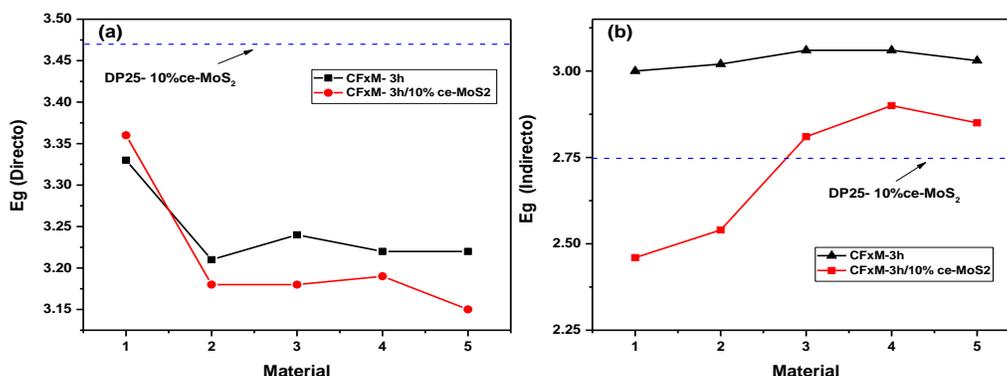
Fig. 3.71. Imágenes SEM de las nano Hojas de MoS<sub>2</sub> (A) y sobre los fragmentos de nanocinturones de CF3M-XH (B).

A estos materiales, se les realizó la caracterización espectroscópica por UV-Vis, para obtener al valor del *Band-gap* de cada material (Fig. 3.72). Se observan dos bandas de absorción en el intervalo de 400 a 800 nm en los materiales con el depósito de ce-MoS<sub>2</sub>, lo que significa una mayor eficiencia de utilización del espectro de luz y una mayor generación de electrones fotoinducidos [353,366,367]. La capacidad de absorción de los materiales CFxM-3h con ce-MoS<sub>2</sub> (ce-MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) se puede mejorar aún más, aumentando el contenido de MoS<sub>2</sub> hasta un 10 % de peso [368]. Las bandas de absorción características alrededor de 450 y 605 nm pertenecen a MoS<sub>2</sub> con algunas capas de grosor que permiten a las nanohojas de MoS<sub>2</sub> actuar como un fotocatalizador efectivo de luz visible [369,370].



**Fig.3.72.** Espectros UV-Vis del valor  $F(R)$  de los materiales CFxM-3h con un depósito de 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>.

El cálculo del valor de band gap (transición directa e indirecta) de los materiales CFxM-3h y 10 % de ce-MoS<sub>2</sub> detallado en el **Anexo F-1** se presenta de manera comparativa en la Fig. 3.73 y Tabla 3.21. Se aprecia que los valores de band gap de las transiciones directas e indirectas de los materiales 10 % de ce-MoS<sub>2</sub>/CFxM-3h disminuyeron en comparación con los que no tienen depósito.



**Fig.3.73.** Valores de band gap de transición directa (a) e indirecta (b) de los materiales CFxM-3h con un depósito de 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>. Donde X: 1,2,3,4,5 M de HCl.

Material (X)	Transición Directa (eV)		Transición Indirecta (eV)	
	CFxM-3h	CFxM- 3h/10% ce-MoS <sub>2</sub>	CFxM-3h	CFxM-3h/10% ce-MoS <sub>2</sub>
1	3.33	3.36	3	2.46
2	3.21	3.18	3.02	2.54
3	3.24	3.18	3.06	2.81
4	3.22	3.19	3.06	2.9
5	3.22	3.15	3.03	2.85
DP25-10% ce-MoS <sub>2</sub>		3.47		2.75

**Tabla 3.21 de los valores de band gap de transiciones directas e indirectas de los materiales CF3M-3h y con depósito de 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>.**

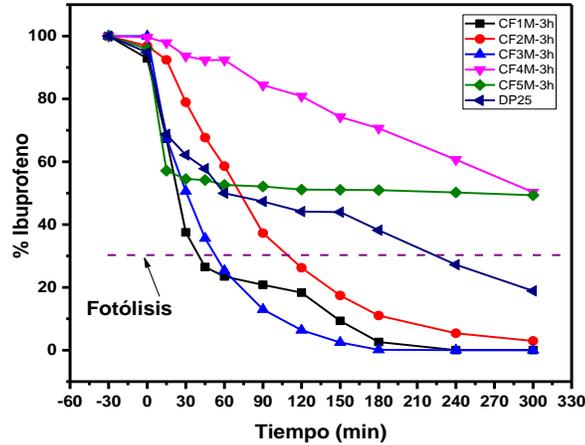
### 3.9. Ensayos fotocatalíticos

#### 3.9.1. Degradación fotocatalítica de ibuprofeno.

Utilizando la metodología descrita en el apartado de metodología experimental, se realizaron las pruebas fotocatalíticas para degradar ibuprofeno, pero utilizando 75 mg de cada material de CFxM-3h y 10 % de ce-MoS<sub>2</sub>, las mediciones de la cuantificación de ibuprofeno, se realizaron por medio de la técnica HPLC, y los datos de la caracterización se muestran en el **Anexo F-2**. En la Fig.3.74, se muestran las cantidades de ibuprofeno (%) a diferentes tiempos de muestreo para cada material, tomando como referencia las concentraciones medidas por HPLC (C/C<sub>0</sub>) que se describió en capítulo de metodología experimental.

A partir de los porcentajes de ibuprofeno degradado en las pruebas fotocatalíticas, se observa que la mejor actividad fotocatalítica, se da en los materiales CF1M a CF3M, con 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>, en comparación con las pruebas realizadas de los mismos materiales sin ce-MoS<sub>2</sub> (Fig.3.35 y 3.43). Mientras que los materiales CF4M y CF5M y DP25, mostraron una disminución en su fotoactividad. En la Tabla 3.22 se muestran los valores del porcentaje de degradación junto con el valor de la constante de la velocidad o efectividad de degradación  $K$  (los cálculos y gráficos, se pueden consultar en el **Anexo F-2**).

El valor  $k$  de cada material, describe muy bien la velocidad de degradación que se observa, resaltando una considerable diferencia en los materiales que presentaron la mejor fotoactividad, durante los primeros 60 minutos, mostrada por una aguda pendiente. Que en el caso de CF5M, se estabiliza pronto y no degrada más.



	% de Ibuprofeno degradado					
Material	CF1M 3H	CF2M 3H	CF3M 3H	CF4M 3H	CF5M 3H	DP25
%	99.96717	97.05882	99.97942	49.73729	50.68018	81.08
<i>k</i>	0.02588	0.01177	0.03074	0.00212	0.00159	0.00457

**Fig.3.74 y tabla 3.22. Porcentaje de ibuprofeno degradado en las pruebas fotocatalíticas de los materiales con depósito de 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>, con su valor *K* calculado. Utilizando 75 mg de material.**

En este trabajo, existe una diferencia significativa respecto a lo reportado en depósitos de ce-MoS<sub>2</sub> con TiO<sub>2</sub>, donde el ce-MoS<sub>2</sub> se encuentra incrustado en el seno del material y no a nivel superficial [363,371–373]. En este sentido, a partir de los resultados de las pruebas de degradación, los materiales que presentaron una menor fotoactividad con el depósito de ce-MoS<sub>2</sub>, son aquellos que presentan morfologías como nanocinturones fragmentados y morfologías parecidas a flores, como lo observado en los materiales CF4M, CF5M, y el Degussa P25 que forma aglomerados más grandes.

Generalmente, una mayor superficie específica, puede proporcionar más sitios activos y aumentar la capacidad de adsorción de los contaminantes en el agua, como lo hemos visto en los materiales sin depósito de ce-MoS<sub>2</sub>, sin embargo, al depositarles ce-MoS<sub>2</sub> aumentó su actividad y no necesariamente aumentó el área superficial determinada por los análisis BET. Lo anterior se debe, no a que el material de TiO<sub>2</sub> perdiera el área superficial, sino que las nanohojas están sobre la superficie del material y también contribuyen con su propia área específica en este valor. Además, el diámetro medio y volumen de los poros aumenta con la introducción de ce-MoS<sub>2</sub>, que se asocia con las capas apiladas en zig-zag de las nanohojas. Por lo tanto, tras el depósito de ce-MoS<sub>2</sub>, los materiales exhiben capacidades distintas de adsorción de contaminantes y proporcionan más sitios de interacción entre ambos materiales en la absorción del ibuprofeno y su degradación por medio

de la transferencia de electrones en la interfaz de las morfologías del material base de TiO<sub>2</sub> [345,348].

### 3.9.2. Producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>).

En la figura 3.75 y tabla 3.23, se muestran los resultados de las pruebas de producción de hidrógeno sobre los tres mejores materiales que presentaron la mejor actividad para producirlo, al depositarles 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>. Como puede observarse, el depósito de ce-MoS<sub>2</sub>, no contribuye en la mejora para la producción de hidrógeno. Presentan una menor eficiencia en la producción de hidrógeno no solo al compararlas con sus (materiales sin depósito) sino incluso, no superaron la fotólisis de la fuente de luz, lo que indica una nula contribución en estos experimentos, el mismo caso sucedió con el Degussa P25. Dado que estos materiales no superan su fotólisis, a las muestras se les realizó un depósito del 0.5% de ce-MoS<sub>2</sub> para determinar si la saturación del material es la que afecta su desempeño, y se pudo constatar que sí. Cuando se depositó el 0.5 % de ce-MoS<sub>2</sub>, y se irradió por 4.5 h en experimento fotocatalítico, presentó una mejora en la producción de H<sub>2</sub> con respecto a los materiales con 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>, pero no tan notable o sobresaliente a la del mismo material sin ce-MoS<sub>2</sub> y por mucho a diferencia de CuO. (Fig.3.76 y tabla 3.23) [213,233,358,366].

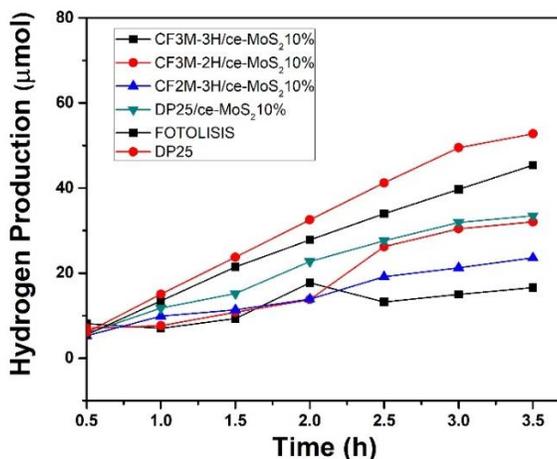
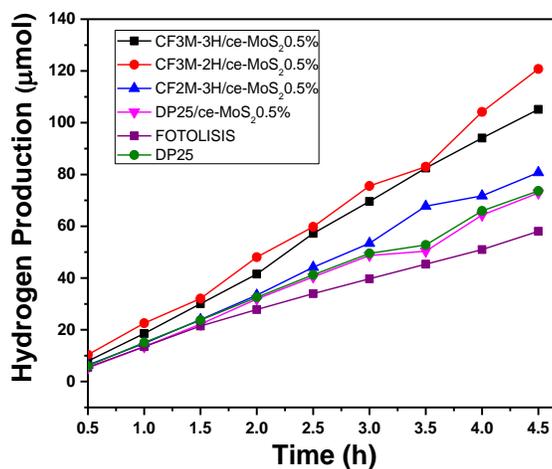


Fig.3.75. Cantidad de  $\mu$ moles de hidrógeno producidos de los materiales con 10 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>.



**Fig.3.76. Cantidad de  $\mu\text{moles}$  de hidrógeno producidos de los materiales con 0.5 % en peso de ce-MoS<sub>2</sub>.**

Estos resultados muestran que el contenido de ce-MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, afecta su rendimiento fotocatalítico en la producción de hidrógeno al no depositarse de manera efectiva sobre el TiO<sub>2</sub> y que al dispersarse en la solución pudieron actuar como captadores de carga, así mismo el diseño del reactor por la misma sobre carga formo la acumulación en la interfaz de la fuente de radiación de trabajo incidente (tubo de cuarzo). Una observación, interesante es que el catalizador después del experimento al quitar la fuente de luz cambio de su color característico blanco a un tono azulado, por lo cual pensamos que todos estos factores entre los constituyentes de la reacción llevaron al TiO<sub>2</sub> a reducirse, al no poder transportar de manera efectiva la carga al medio de reacción, además el crecimiento de las nanohojas MoS<sub>2</sub> sobre el TiO<sub>2</sub>, junto con el mecanismo de crecimiento de las nanohojas en la superficie del material de manera horizontal o vertical, correlacionada con el tipo de morfología y facetas expuestas del TiO<sub>2</sub>, influye en el mecanismo de difusión del par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, y claramente afecta las interacciones de las especies o compuestos sobre la superficie de los catalizadores ensayados para la producción de hidrógeno [233]. A estas diferencias se suman que a los materiales que suelen ocuparse de TiO<sub>2</sub> son de fases anatasa y rutilo o una combinación de ellas, donde el ce-MoS<sub>2</sub> esta incrustado en la morfología por lo cual las condiciones de ensayo que comparamos no funcionan con el tiempo de material sintetizado de TiO<sub>2</sub> y su mejora posterior [193,235,348,353]. Otro factor que también influye en estos materiales, es la fuente de excitación desde luz UV-C hasta luz visible, así como el tipo y cantidad de agente sacrificante captador de huecos utilizado (isopropanol, etanol, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre otros) que puede o no mejorar la actividad, entre otras variantes experimentales. Como mencionamos un punto importante es la vía de reacción redox que está determinada por la potencial oxidación – reducción del material TiO<sub>2</sub>/ce-

MoS<sub>2</sub>, donde la ubicación de las bandas de valencia y conducción de las fases cristalinas del TiO<sub>2</sub> conjugadas junto con las del ce-MoS<sub>2</sub> son importantes en el transporte y transferencia de los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. La ubicación de las bandas y la ruta de migración de los portadores fotogenerados determinara si se alcanza o no el potencial para la división de la molécula de agua o dar lugar a algún otro fenómeno de mecanismo de reacción en el medio acuoso[226,233].

Deposito 10 % ce-MoS <sub>2</sub>				
µmoles de hidrógeno en 4.5 h				
DP25 sin depósito	CF3M-3H	CF3M-2H	CF2M-3H	DP25
52.76802	16.57968	32.04342	23.59416	33.4782
µmoles por gramo de fotocatalizador en 4.5 h				
DP25 sin depósito	CF3M-3H	CF3M-2H	CF2M-3H	DP25
105.900429	no supera la fotólisis			
Depósito 0.5% ce-MoS <sub>2</sub>				
µmoles de hidrógeno en 4.5 h				
DP25 sin depósito	CF3M-3H	CF3M-2H	CF2M-3H	DP25
73.65204	105.13749	120.76065	80.74623	72.85494
µmoles por gramo de fotocatalizador en 4.5 h				
DP25 sin depósito	CF3M-3H	CF3M-2H	CF2M-3H	DP25
223.19	672.98	896.17	324.53	211.80

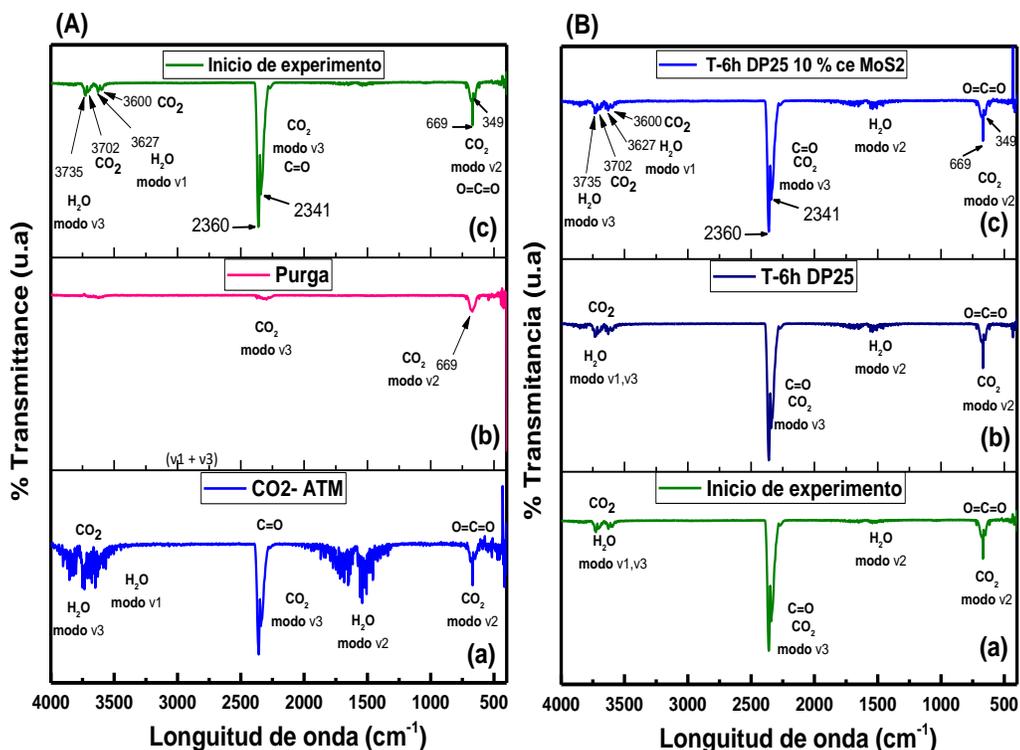
**Tabla 3.23. Cantidad de µmoles de hidrógeno producido y µmoles por gramo de fotocatalizador de los materiales a los cuales se les depositó 0.5% y 10 % de ce-MoS<sub>2</sub>.**

### 3.9.3. Reducción de CO<sub>2</sub>.

Para la reducción in situ de CO<sub>2</sub>, se utilizó el arreglo experimental descrito en la metodología experimental, y se utilizó los materiales de referencia Degussa P25, Degussa P25 con ce-MoS<sub>2</sub> al 10% en peso y la familia CFxM-3h de 1-5 M con depósito de ce-MoS<sub>2</sub>. Para ello se usó utilizando HCl para realizar la producción in situ de CO<sub>2</sub>. El uso de este ácido, es porque las nanoestructuras 1D de TiO<sub>2</sub> (nanotubos, nanohilos, nanoalambres, nanocintas, nanocinturones, entre otros) presentan una mejor estabilidad, que cuando se utilizan otros ácidos, donde los materiales 1D de TiO<sub>2</sub> se transforman rápidamente en nanopartículas de rutilo, alterando totalmente su propiedades estructurales y morfológicas. Por otro lado, en disoluciones neutras y de baja basicidad, los materiales son estables y sufren cambios morfológicos menores [375].

En la Fig. 3.77 A, se muestran los espectros FT-IR de control antes de cada experimento, para determinar la no presencia de otros compuestos, por lo que partir de los espectros FT-IR, es posible observar la presencia de CO<sub>2</sub>, para cada muestra tomada del reactor fotocatalítico. Así, (a) son los componentes ambientales (ATM), (b) espectro después de la purga del sistema con gas N<sub>2</sub> y (c) la producción de CO<sub>2</sub> in situ antes de iniciar el experimento (irradiación de la lámpara). De las bandas

asociadas a los modos normales de vibración de CO<sub>2</sub>, en este trabajo se sigue la evolución de las bandas de estiramiento antisimétrico v<sub>3</sub> (2345-2325 cm<sup>-1</sup>) y el modo de flexión v<sub>2</sub> (665-635 cm<sup>-1</sup>) que son más afines a las características de nuestro estudio. También, se observa la banda de combinación de CO<sub>2</sub> (v<sub>1</sub> + v<sub>3</sub>) y las bandas de combinación/sobretono (2v<sub>2</sub> + v<sub>3</sub>) que aparecen en ~3702 cm<sup>-1</sup> y 3600 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Adicionalmente a las señales del CO<sub>2</sub> también se muestran los modos v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub> y v<sub>3</sub> asignados a las bandas 3627, 1595 y 3735 cm<sup>-1</sup> respectivamente del H<sub>2</sub>O que a lo largo de los experimentos se observan [376–380].

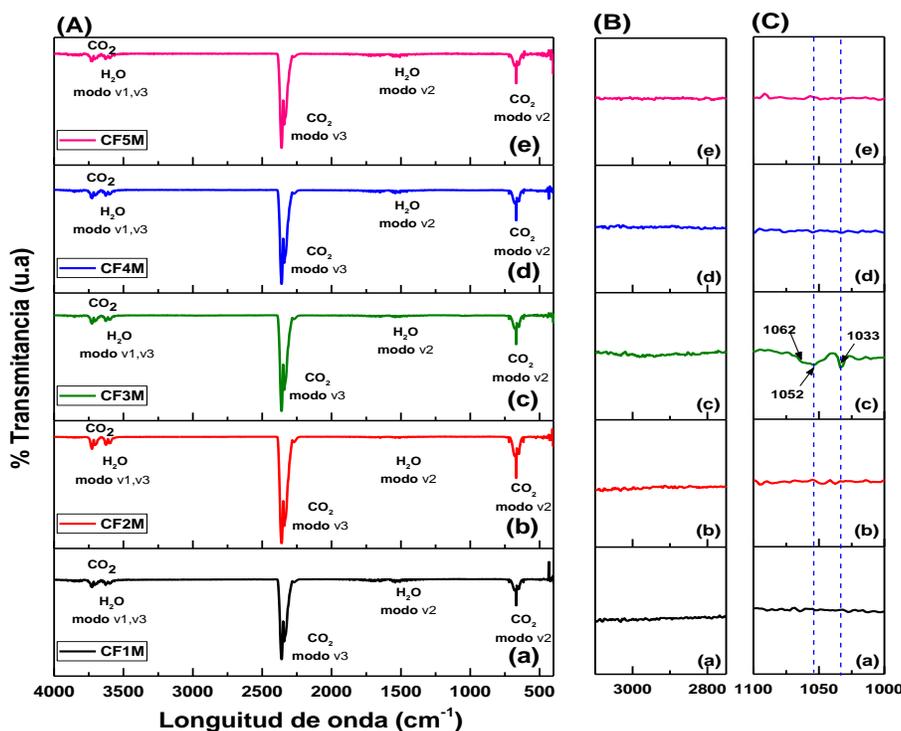


**Fig.3.77. Espectros FT-IR (A) de las señales de control de la presencia de CO<sub>2</sub> y (B) de la actividad fotocatalítica al utilizar Degussa P25 y su depósito con ce-MoS<sub>2</sub>.**

La Fig. 3.77 B, se observan los espectros FT-IR de las señales de CO<sub>2</sub>, utilizando el material de referencia Degussa P25 en el ensayo fotocatalítico, donde una disminución de la señal, se asocia a la transformación de CO<sub>2</sub> a algún otro compuesto, junto con la aparición de otras bandas. Donde el espectro (a) es la señal al inicio del experimento, (b) la señal de CO<sub>2</sub> o de cualquier subproducto derivado de la actividad fotocatalítica del material Degussa P25 después de 6h y (c) la actividad de este material, pero con un depósito de ce-MoS<sub>2</sub> al 10% en peso. En los ensayos realizados con Degussa P25 y con el depósito de ce-MoS<sub>2</sub>, no se observó la contribución de la señal de algún

subproducto adicional al de las bandas del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O, que se pudiera detectar por el equipo, por lo que se sume que los materiales, no tienen una actividad notable en la transformación de CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, en la Fig.3.78, se muestran los espectros de la actividad fotocatalítica de la familia CFXM-3h de 1-5 M de HCl, después de 6 h de irradiación, donde podemos observar que sólo el material CF3M-3h, presenta las bandas 1055 y 1033 cm<sup>-1</sup> que corresponden a las vibraciones C-O del metanol, y que se localizan en el intervalo de ~1150 a 1000 cm<sup>-1</sup> considerado como la región de la huella dactilar para la identificación del metanol y de la mayoría de los compuestos orgánicos y que se debe a un conjunto único de vibraciones superpuestas complejas de los átomos de la molécula de metanol y que son visiblemente diferenciables de las otras bandas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (*NIST National Institute of Standards and Technology, Infrared Absorption Spectra of Monohydric A*)[381,382].

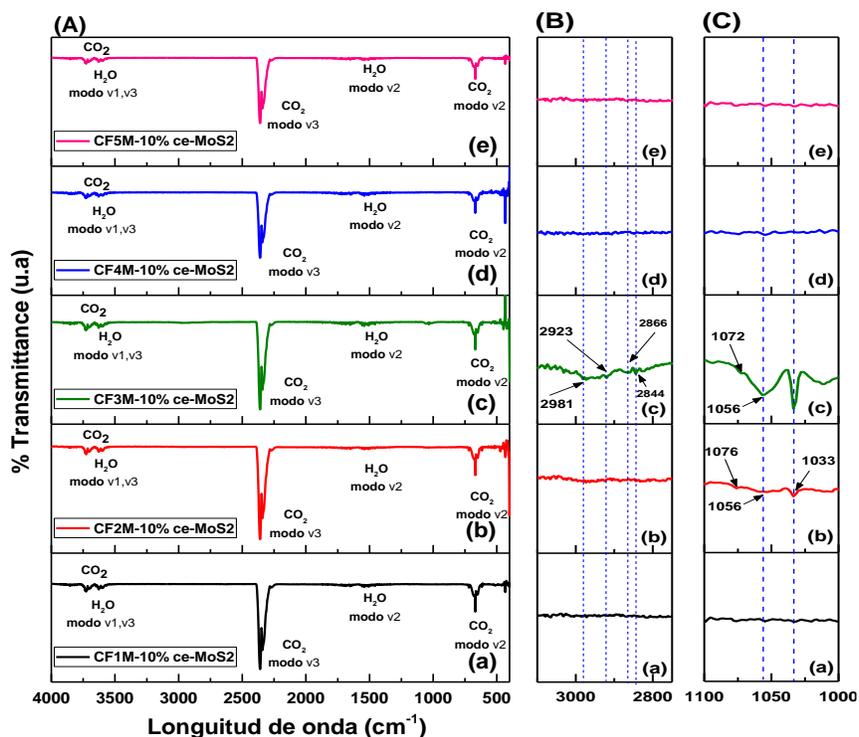


**Fig.3.78. Espectros FT-IR (A) de la presencia de CO<sub>2</sub> y subproductos de cada ensayo fotocatalítico utilizando los materiales CFXM-3h; (B) amplificación de la principal señal relacionada del metanol. Actividad después de 6h de irradiación.**

Al depositar ce-MoS<sub>2</sub> al 10% en los materiales y realizar nuevamente los experimentos, se observan las señales de metanol con una mayor intensidad, pero esta vez, también aparecen las señales de las bandas de metanol en los espectros de la muestra CF2M-3h (Fig.3.79). En el espectro, claramente se observan las bandas 1055 y 1033 cm<sup>-1</sup> que corresponden las vibraciones C-O y además

las bandas de absorción  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  que surgen de las vibraciones de estiramiento del enlace C-H, comunes a la mayoría de las moléculas orgánicas.

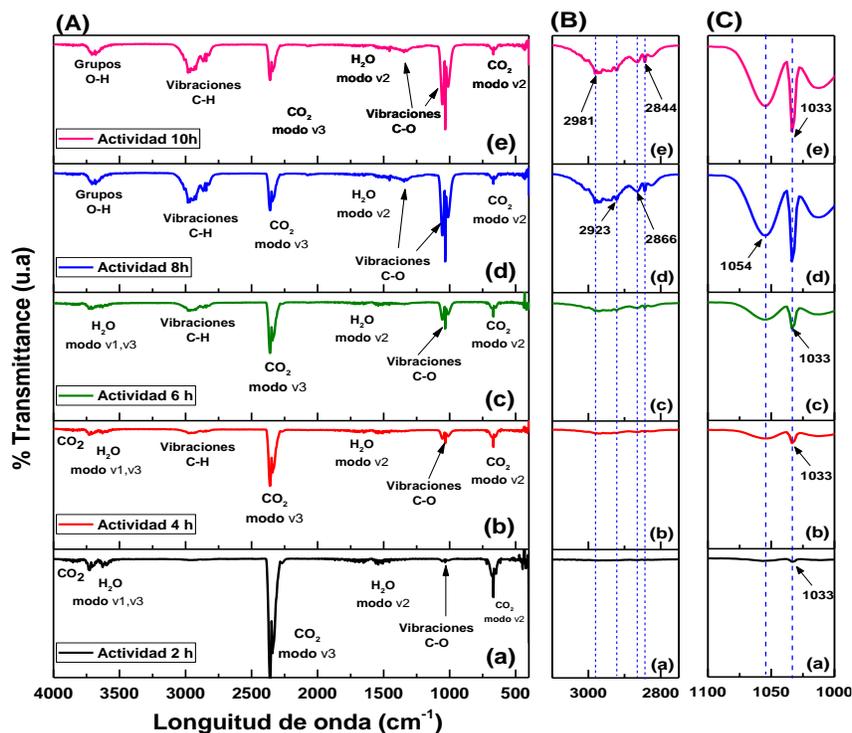
En la Fig.3.80, se muestra la actividad del material CF3M-3h que mostró los mejores resultados, comparando las señales durante varios intervalos de tiempo de muestreo, se observa una mayor contribución de las señales relacionadas al metanol, donde visiblemente las contribuciones de las varias bandas de absorción fuertes en los números de onda  $1072\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1350\text{ a }1260\text{ cm}^{-1}$  y de las vibraciones de estiramiento del enlace C-O así como, una disminución paulatina de las señales de  $\text{CO}_2$ . Al cabo de 8 h de actividad fotocatalítica, el espectro no cambia, lo que se relaciona con el tope de la actividad del material. La banda de absorción muy característica para las vibraciones de estiramiento de O-H en números de onda de  $3800\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ , inicialmente muy bajas debidas a la purga de  $\text{N}_2$  (Fig. 3.77), se amplía por las vibraciones de los grupos hidroxilo de las moléculas de metanol formadas.



**Fig.3.79. Espectros FT-IR (A) de la presencia de  $\text{CO}_2$  y subproductos de cada ensayo fotocatalítico utilizando los materiales con un depósito de 10% en peso de ce- $\text{MoS}_2$ ; (B) amplificación de la principal señal relacionada del metanol. Actividad después de 6h de irradiación.**

Como observamos una carga de 10% de ce- $\text{MoS}_2$  dio como resultado la obtención de un subproducto como el metanol, como mencionamos anteriormente en nuestro trabajo consideremos este contenido en peso de ce- $\text{MoS}_2$ , pero se ha reportado que un porcentaje en peso mayor del material puede producir mejores resultados, donde también se ha detectado metano

como subproducto y una pequeña cantidad de CO [383–391], con un máximo de efectividad oscilante de entre 8 a 10 h de irradiación, siempre dependiendo del material base de TiO<sub>2</sub> y del método con el cual se realiza del depósito de los materiales y resultados que son parecidos a los que hemos obtenido .



**Fig.3.80. Espectros FT-IR de los subproductos de la reacción fotocatalítica del material con mejor actividad (CF3M) con muestreos en varios lapsos de tiempo de 2 a 10 h y su amplificación siguiendo los intervalos importantes de la señal del metanol.**

Por otra parte, la atmósfera de CO<sub>2</sub> evidencian que la formación de metanol es posible sin la dosificación de agua durante el tiempo de irradiación. Por lo que el contenido de humedad de la superficie del TiO<sub>2</sub> fue suficiente para permitir la formación de este compuesto. Además, es necesario considerar que la irradiación UV aumenta el carácter hidrofílico del TiO<sub>2</sub> por lo que, el contenido de humedad que puede quedar adsorbido en la superficie del material puede ser favorecido. Esto se debe a que la formación de especies reducidas Ti<sup>3+</sup> causa la aparición de defectos de carga superficiales que, en general, pueden ser compensados con moléculas de agua de la humedad ambiente, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> [392,393].

Consideramos que el rendimiento fotocatalítico mejorado con el depósito de ce-MoS<sub>2</sub> en los materiales puede atribuirse a 1) absorción de luz mejorada, lo que significa que se puede absorber más energía óptica después del depósito 2) una contribución mayor del área superficial de contacto

con las nanohojas, lo que sugiere sitios reactivos más accesibles entre las moléculas de  $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$  y  $\text{CO}_2$ ; 3) mayor capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ , ya que la adsorción de  $\text{CO}_2$  es el primer paso esencial para los siguientes procesos de reducción; 4) separación de carga mejorada debido a la presencia de nanohojas como co-catalizador. Además, desde un punto de vista termodinámico, una molécula de  $\text{CO}_2$  necesita seis electrones para reducirse a  $\text{CH}_3\text{OH}$ , lo que indica que el material presentó un transporte electrónico más eficiente para lograr este subproducto de reacción.

La formación de electrones catalíticamente activos en los materiales de  $\text{TiO}_2$ , eran deficientes, debido probablemente a la rápida recombinación de los portadores de carga fotoinducidos, por aspectos como las estructuras cristalinas presentes y la morfología del material [248]. Por lo tanto, la reducción de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{TiO}_2$  solo generó  $\text{CH}_3\text{OH}$  siguiendo una ruta de reducción de seis electrones. Después de acoplarse con  $\text{ce-MoS}_2$ , los electrones fotoinducidos en  $\text{TiO}_2$  pueden transferirse a  $\text{ce-MoS}_2$ , logrando una separación de carga más eficiente, efecto que también mejoró su efectividad al degradar ibuprofeno. Por lo que, la concentración de electrones catalíticamente activos mejora considerablemente con respecto a los materiales base utilizados.

Finalmente, se hace hincapié en el mecanismo para comprender el proceso de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  el cual debe de tomar en cuenta los niveles de energía de la banda de conducción (CB) y la banda de valencia (VB) del  $\text{TiO}_2$  que en nuestro caso está formado por la contribución de 2 o 3 fases (anatasa, rutilo y brookita). Pero se ha mencionado que el  $\text{MoS}_2$  tiene un nivel de energía de Fermi (EF) más alto que  $\text{TiO}_2$  con contribuciones variables debidas al contenido de sus 2 fases 1T y 2H [394–398]. Lo que podría indicar, la alineación de la banda entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ce-MoS}_2$  al contacto. Bajo la irradiación de luz UV, los electrones VB de  $\text{TiO}_2$  pueden excitarse hacia el CB, y estos electrones presentarían una tendencia a transferirse a las nanohojas de  $\text{MoS}_2$ , beneficiándose al menos en parte de la alineación de bandas entre los dos componentes y un transporte hacia la fase 1T  $\text{ce-MoS}_2$ , mientras que la transferencia de carga entre anatasa, rutilo y brookita. Los electrones fotoinducidos acumulados en la superficie de las nanoláminas de  $\text{MoS}_2$  darían paso a la reacción con las moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorbidas, mediante reducción fotocatalítica para producir  $\text{CH}_3\text{OH}$  [248,399,400].

## CONCLUSIONES

### Síntesis y caracterización de los materiales.

Mediante la combinación de los métodos de síntesis sol-gel e hidrotermal, se obtuvieron polvos de las fases cristalinas de anatasa, rutilo y brookita, a partir de alcóxido de titanio (butóxido de titanio) y Degussa P25 y fueron utilizados para la síntesis de titanatos de hidrógeno.

Utilizando cualquiera de las fases puras sintetizadas o Degussa P25 en un proceso hidrotermal a pH básico con NaOH y su posterior neutralización con HCl, se obtuvieron nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , con pequeñas variaciones en sus longitudes y anchos, y morfologías bien definidas. Los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  que se sintetizaron a partir del Degussa P25, se utilizaron para realizar el cambio de fase cristalina mediante rampas de calentamiento controladas. Los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  que se sintetizaron a partir del Degussa P25, también se utilizaron para realizarles el cambio de fase cristalina mediante tratamiento hidrotermal ácido utilizando HCl.

Los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  sometidos a calcinación por rampa controlada a 700 °C, mostraron la estructura cristalina de anatasa, cambiando su morfología a nanobarras que, con un aumento de la temperatura a 900 °C, cambian a una conformación de aglomerados con fase rutilo y con impurezas asociadas de hexatitanato de sodio, identificadas por DRX.

El tratamiento hidrotermal con distintas concentraciones de HCl, tiempo a una temperatura de 175 °C, produce nanocinturones con combinaciones de fases cristalinas ajustables de  $\text{TiO}_2$ , como anatasa/ $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , brookita/rutilo, anatasa/rutilo/brookita y anatasa/rutilo

Las fases presentes de  $\text{TiO}_2$  en cada material fueron confirmadas mediante los picos de DRX, y modos y bandas de vibración por espectroscopia Raman e infrarroja, cuyas intensidades y posiciones cambian dependiendo de la presencia mayoritaria de cada fase en cada material.

A pH=7, los nanocinturones muestran una transición de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a fase anatasa, que se relaciona con el reordenamiento de las unidades estructurales de los octaedros de  $\text{TiO}_6$  en los nanocinturones, lo que favoreció el no tener cambios en la morfología de origen.

La adición de HCl, favorece la fragmentación gradual de la longitud de los materiales durante las 2 primeras horas de síntesis, sin comprometer la geometría característica de los nanocinturones hasta 4M, concentración a la cual, se producen morfologías jerárquicas, junto con los tiempos de síntesis más prolongados.

Los cambios en las morfologías, se asocian a la disolución–recristalización de los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , donde siempre resulta un cambio de morfología o pérdida de los nanocinturones de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

La formación mayoritaria de brookita, se ve favorecida utilizando concentraciones 1M HCl, seguida de una concentración de 2 M, donde se incrementa la cantidad presente de rutilo.

En el caso de 1M y 2h de síntesis dio como resultado morfologías de nanocinturones como las de origen en fase brookita. Mientras que una concentración 3M de HCl da lugar a la formación de combinaciones de fases como anatasa, rutilo y brookita con morfologías de fragmentos de nanocinturones, aglomerados de nanocinturones y crecimientos jerárquicos.

Con una concentración de HCl 4M, se obtiene una combinación de fases de anatasa y rutilo, que, con el aumento del tiempo de síntesis, favorece la formación mayoritaria de la fase rutilo. Cuando el tiempo de síntesis aumenta a 3.5 y 5 h, se producen aglomeraciones y una posterior formación de morfologías de agregados en formas variadas como nanoflores (1-3 M de HCl) con combinaciones de fase brookita/rutilo y anatasa/brookita/rutilo, mientras que, para concentraciones de 4 M de HCl, se favorece la morfología en forma de flores con fase predominante de rutilo.

### **Degradación ibuprofeno**

Las pruebas fotocatalíticas para degradar ibuprofeno utilizando los materiales sintetizados nanopartículas y nanocinturones por el método de rampas de calentamiento, muestran que los materiales que presentan la fase anatasa tienen un mejor desempeño, seguida de Degussa P25, Brookita, rutilo y los nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$ , desempeño que fue asociado al tamaño de partícula, mayor área superficial y el no presentar aglomeraciones. Mientras que el menor desempeño que mostraron los nanocinturones de  $H_2Ti_3O_7$ , fue asociado a las características estructurales del material como una menor cristalinidad lo que propiciaría que tenga defectos en la red y sumado a su mejor área superficial del material, mientras que al propiciar un cambio estructural por calcinación y obtener la fase anatasa aumento la actividad de estos nanocinturones hasta alcanzar la fase rutilo que es donde se produce considerablemente el decaimiento de la actividad, que relacionamos nuevamente con la pérdida del are superficial, fragmentaciones y aglomeraciones en la superficie del mismo, lo que da como resultado también una mayor proporción de defectos superficiales y posibles recombinaciones.

En los materiales sintetizados por método hidrotérmal variando las relaciones de HCl y tiempos de síntesis, se observó un efecto sinérgico en la degradación de ibuprofeno relacionado por los cambios que sufrieron las morfologías por disolución-recristalización, y posterior recristalización a partir de los fragmentos de nanocintas lo que proporciona una mayor área superficial lo que aumentaría la proporción de grupos OH superficiales y de agua adsorbida, además la proporción de

distintas combinaciones de fases presentes de  $\text{TiO}_2$  dio como resultado una variación en los valores de band gap de los materiales y desplazamientos hacia visibles en los espectros UV de los materiales, y la cristalinidad del material que probablemente redujo posibles centros de recombinación de los portadores de carga.

### **Fotocatálisis- producción de hidrógeno**

Se comprobó la buena actividad en la producción de hidrógeno de las muestras sintetizadas por vía hidrotermal ácida con relaciones molares de 2 y 3 M de HCl, en las que se presentan fases de anatasa, brookita y rutilo en comparación con el que presento el Degussa P25 y del resto de materiales, especialmente en aquellos materiales que presentan una contribución mayoritaria de una sola fase.

Los materiales con actividad en la producción de hidrógeno, presentaron un alto rendimiento fotocatalítico cuando se les depositó al 1% en peso de CuO por el método de impregnación húmeda, mejorando 18 veces en el mejor de los casos la producción de hidrogeno. El excelente rendimiento, se atribuyó a los efectos combinados de los materiales de  $\text{TiO}_2$  con la combinación de fases anatasa/brookita/rutilo y el CuO, que funcionan como co-catalizador efectivo por el buen depósito del material sobre la superficie de los materiales de  $\text{TiO}_2$ , lo que mejora el proceso de separación y transporte de portadores de carga.

### **Materiales con ce-MoS<sub>2</sub>.**

A las muestras sintetizadas por vía hidrotermal ácida. A las que se les depositó disulfuro de molibdeno obtenido por exfoliación química (ce-MoS<sub>2</sub>), por depósito de impregnación, tuvieron un mayor rendimiento fotocatalítico en la degradación del ibuprofeno en comparación con sus contrapartes sin depósito alcanzando la degradación del ibuprofeno casi en su totalidad en 5 horas de reacción con una menor cantidad de material. El efecto positivo entre el ce-MoS<sub>2</sub> y el  $\text{TiO}_2$  puede relacionarse ancho de banda y a un mayor número de sitios de adsorción activos por ambos materiales y debido a sus morfologías con áreas de contacto mucho mayores un buen mecanismo provisto de manera conjunta por ambos materiales al producir especies más reactivas para la degradación del ibuprofeno. Sin embargo, al ser utilizadas en las pruebas fotocatalíticas para la producción hidrógeno, no se tuvo una mejoría, y al contrario se disminuyó su capacitada en la producción de hidrógeno esto fue asociado al efecto de la cantidad de nanohojas que no se depositaron de manera efectiva sobre el  $\text{TiO}_2$  y que al dispersarse en la solución pudieron actuar

como captadores de carga, así mismo el diseño del reactor por la misma sobre carga formo la acumulación en la interfaz de la fuente de radiación de trabajo incidente, o considerar otras condiciones del medio de disolución, ya que de la observación realizada estamos que el material no puede trasportar al medio de reacción de forma efectiva los portadores de carga .

Los materiales de ce-MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> exhibieron una actividad fotocatalítica mejorada hacia la reducción de CO<sub>2</sub> en metanol bajo irradiación de luz UV-C en comparación con sus contrapartes de TiO<sub>2</sub> y Degussa P25. La caracterización por FT-IR del medio de reacción fotocatalítico confirmó que los productos provienen exclusivamente de la conversión fotocatalítica de la fuente de CO<sub>2</sub>. La buena relación de formación de enlaces en la superficie del TiO<sub>2</sub> y el ce-MoS<sub>2</sub> , así como sitios catalíticamente activos, pudieron actuar como canales dispersores efectivos de electrones fotogenerados, mejorando así la propiedades de trasferencia de carga a la superficie, que combinada con las propiedades del TiO<sub>2</sub> debidas a la combinación delas fases cristalinas en la morfología, y a la presencia de la humedad en su superficie del TiO<sub>2</sub> ,debido a que la radiación UV aumenta el carácter hidrofílico del TiO<sub>2</sub>, en la formación de especies reducidas Ti<sup>3+</sup>, causando así la aparición de defectos de carga superficiales que en general, pueden ser compensados con moléculas de agua de la humedad ambiente, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, pudieron así aumentar la probabilidad de dar paso a los procesos de conversión de CO<sub>2</sub> en metanol.

### **Conclusión final**

En resumen, se pueden sintetizar morfologías variadas constituidas con distintas fases de TiO<sub>2</sub> como anatasa, rutilo y brookita a partir de nanocinturones de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, este cambio de fases en la morfología presento cambios en las propiedades del material como área superficial dependiente del tipo de fragmentación o recristalización que sufre el material, valores de band gap variados con desplazamiento hacia el espectro visibles a diferencia de otros materiales como las fases puras o el Degussa P25, las pruebas fotocatalíticas muestran que un efecto sinérgico entre las combinaciones de estos cambios en sus propiedades con respecto a su desempeño fotocatalítico, siendo una combinación de las tres fases antes mencionadas las que mejor desempeño muestran en los ensayos de fotocatalisis de degradación de ibuprofeno, producción de hidrógeno y reducción de CO<sub>2</sub>. Y Se pudo mostrar que estos materiales muestran una mejor actividad al depositarles CuO en pruebas de producción de hidrógeno y al depositarles ce-MoS<sub>2</sub> mostraron también una mejoría notable en la degradación de ibuprofeno y obtención de metanol a partir de CO<sub>2</sub>.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

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

## Synthesis, characterization and study of the structural change of nanobelts of $\text{TiO}_2$ ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) to nanobelts with anatase, brookite and rutile phases



Luis Antonio García-Contreras<sup>a</sup>, José Ocotlán Flores-Flores<sup>a,\*</sup>, Jesús Ángel Arenas-Alatorre<sup>b</sup>, José Álvaro Chávez-Carvayar<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico City, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, CP, 04510 Mexico City, Mexico

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

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 26 April 2022

Received in revised form 24 June 2022

Accepted 6 July 2022

Available online 8 July 2022

#### Keywords:

$\text{TiO}_2$  nanobelts

Hydrothermal method

Hydrogen titanate

Brookite phase

Rutile phase

Anatase phase

### ABSTRACT

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is well known for its wide variety of applications, especially for its physicochemical properties, which are affected by changes in the shape and crystal size, and crystalline structure. In this work, the morphological evolution and phase change of  $\text{TiO}_2$  nanobelts ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) to nanobelts with anatase, brookite and rutile phases are reported.  $\text{TiO}_2$  nanobelts ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) were synthesized from crystalline phases of  $\text{TiO}_2$  (anatase, brookite, rutile and the commercial material Degussa P25) under alkaline hydrothermal conditions using NaOH. From  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanobelts, phase changes to anatase, brookite and rutile were obtained by hydrothermal method using different hydrochloric acid solutions, in which a combination of the HCl concentration, synthesis time and temperature (set at 175 °C) determine the amount and type of each phase as well as its morphological change. The materials were analyzed using the X-ray powder diffraction technique, XRD, scanning electron microscopy, SEM and 2D micro-Raman and infrared FT-IR spectroscopies. The diffractograms and Raman spectra obtained are characteristic of each crystalline phase of  $\text{TiO}_2$  (anatase, brookite, rutile and their combinations); while SEM showed the morphology and average dimensions of the nanobelts obtained. Additionally, the analysis of the infrared spectra of each of the synthesized materials consistently correlates the changes that occur due to the morphology and the phases present.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is a semiconductor material that has been widely studied because of its specific physicochemical properties and promising applications in areas such as degradation of different environmental pollutants using photocatalysis, hydrogen obtention, photovoltaic cells and ion batteries, among others [1–5]. In general, the application of  $\text{TiO}_2$  strongly depends on the crystalline phase present as well as the crystallinity, the morphology, the surface area and the photochemical reactivity in the reaction medium [5,6].  $\text{TiO}_2$  is mainly found in one of its three crystalline phases: anatase, rutile, brookite and mixtures of them. The three crystalline structures are formed by  $\text{TiO}_6$  octahedrons joined differently, sharing corners and edges, which gives them very interesting physicochemical properties [7–9].

Regarding the synthesis of pure  $\text{TiO}_2$  phases, the anatase phase generally shows higher efficiency for its different properties and applications compared to the rutile and brookite phases [4,5,10]. However, rutile has some advantages over anatase such as its higher chemical stability, higher refractive index and lower production cost [11,12], while the brookite phase is the least studied one due to the difficulties in obtaining the pure phase [13–16]. For this reason, the anatase and rutile phases are frequently presented as the most used and studied ones, although it has been reported that the brookite phase also has good physicochemical activity in some applications such as photocatalysis [7,13,17].

Also, it has been observed that a combination of the phases of  $\text{TiO}_2$  (anatase/rutile, brookite/rutile or mixtures of anatase/rutile/brookite) has an effect on improving its activity and properties, like the Degussa P25 material [8,10,14,15,18–27]. To improve the physicochemical properties of  $\text{TiO}_2$ -based materials, changes in morphology and size reduction have been made such as one-dimensional (1D)  $\text{TiO}_2$  materials (nanobelts, nanoribbons, nanorods,

\* Corresponding author.

E-mail address: [ocotlan.flores@cat.unam.mx](mailto:ocotlan.flores@cat.unam.mx) (J.O. Flores-Flores).

## Anexo A

Resumen de principales trabajos con propuesta de uso de fotocatalizadores con vías a la fotosíntesis artificial. Adaptado, modificado y actualizado de Collado B. Laura. “Fotosíntesis Artificial: Influencia de la química superficial y los procesos optoelectrónicos en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>”. Memoria. Universidad Rey Juan Carlos.

Catalizador	Reactivos	Tipo de reactor	Condiciones de reacción	Fuente de luz	Productos principales	Producción (μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )			Referencia
						CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	
SiC TiO <sub>2</sub> GaP CdS WO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de vidrio con ventana de cuarzo		Lámpara Xe/Hg (500 W)	HCHO, CH <sub>3</sub> OH			76,4 4,9 15,7 16,7 0,0	[2B]
Ru/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O (1:12)	Reactor de pyrex	25°C	Simulador solar	CH <sub>4</sub>		1,7		[11B]
TiO <sub>2</sub> + Cu (polvo)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> en KHCO <sub>3</sub> (ac.)	Reactor de pyrex	40°C	Lámpara Xe (500 W)	CO, HCHO, HCOOH, CH <sub>3</sub> OH		0,1	0,6 1,3	[12B]
TiO <sub>2</sub> Degussa P25 Pd-TiO <sub>2</sub> Rh-TiO <sub>2</sub> Pt-TiO <sub>2</sub> Au-TiO <sub>2</sub> Cu-TiO <sub>2</sub> Ru-TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de cuarzo	5°C	Lámpara Hg (500 W)	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CH <sub>3</sub> OH, HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH			0,9 32,9 13,3 6,7 4,4 2,5 0,8	Trazas [3B]
TiO <sub>2</sub> Cu-TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de cuarzo	2 – 50°C, 1 atm	Lámpara Hg (75 W, λ > 280 nm)	CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CO	< 0,1 < 0,1	< 0,1 < 0,1	< 0,1 < 0,1	[13B]
TiO <sub>2</sub> Degussa P25	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de cuarzo	70°C	Lámpara Hg (1000 W, λ < 700 nm)	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>		2		[14B]
TiO <sub>2</sub> (anatasa) TiO <sub>2</sub> Degussa P25	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor en miniatura	25 - 200°C	Lámpara Hg/Xe (200 W, λ < 900 nm)	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CnHm		3,8 4,7		[15B]
ZrO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Reactor batch		Lámpara Hg (500 W)	CO	0,6			[16B]
TiO <sub>2</sub> Degussa P25	CO <sub>2</sub> en isopropanol	Reactor en suspensión	20°C	Lámpara Xe (4500 W, λ > 340 nm)	CH <sub>4</sub> , HCOOH		0,4		[17B]
Rh/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de cuarzo de lecho fijo		Lámpara Hg (500 W, λ = 290 - 450 nm)	CO	5,1	Trazas		[18B]

Catalizador	Reactivos	Tipo de reactor	Condiciones de reacción	Fuente de luz	Productos principales	Producción (μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )			Referencia
						CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	
Nanocables de CuO en islas de ZnO	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de flujo continuo		Lámpara de arco de Xe 400 W (λ = 250 - 810 nm)	CO	1980			[53B]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de acero inoxidable		Lámpara de arco de Xe 300 W (λ > 400 nm)	CO	5,0			[54B]
RuReCl (complejo binuclear Ru(II)-Re(II))	CO <sub>2</sub> en ascorbato de sodio	Cubeta de cuarzo	25°C	Lámpara Hg (λ > 500 nm)	HCOOH				[55B]
Zr/Ti MOF (Metal Organic Framework)	CO <sub>2</sub> en trietanolamina (TEOA)	Reactor en suspensión		Lámpara de arco de Xe 300 W	HCOOH				[56B]

Catalizador	Reactivos	Tipo de reactor	Condiciones de reacción	Fuente de luz	Productos principales	Producción ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )			Referencia
						CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	
TiO <sub>2</sub> Degussa P25 CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> , SBA-15 como soporte	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de acero inoxidable		Lámpara de arco de Xe 300 W	CO, CH <sub>4</sub>	5,6 13,0	0,2 2,0		[46B]
Pt/CuAlGaO <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor dividido con membranas		Lámpara de arco de Xe 300 W	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>3</sub> OH	2,4		7,8	[47B]
MMT/TiO <sub>2</sub> (MMT: montmorillonita)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor en suspensión	100°C	Lámpara Hg 500 W ( $\lambda =$ 365 nm)	CO, CH <sub>4</sub>	103,0	441,5		[48B]
Pt/TiO <sub>2</sub> (Degussa P25)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de aluminio anodizado	80°C 150°C	Lámpara Hg 100 W	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>		1,1 2,9		[49B]
Cu-TiO <sub>2</sub> (monolitos)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de pyrex		Lámpara Hg 200 W Lámpara halógena 500 W	H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O			3,9 0,2	[50B]
Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor en suspensión		Lámpara de arco de Xe 300 W			28,4		
TiO <sub>2</sub> Degussa P25 Pt/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O				CH <sub>4</sub>		3,7 3,2		[51B]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : polímero)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de cuarzo	25°C	Lámpara de arco de Xe 300 W	CO	5,2			[52B]

Catalizador	Reactivos	Tipo de reactor	Condiciones de reacción	Fuente de luz	Productos principales	Producción ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )			Referencia
						CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	
TiO <sub>2</sub> /Pd/SiO <sub>2</sub> Li-TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> en KHCO <sub>3</sub> (ac.)	Reactor tipo batch		Lámpara Hg (250 W)	CH <sub>4</sub> , HCHO, HCOOH, CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0,8 2,5	2,5 0,8	[19B]
TiO <sub>2</sub> Degussa P25 Ti- $\beta$ zeolitas	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O (1:5)	Reactor de cuarzo	50°C	Lámpara Hg (100 W, $\lambda >$ 250 nm)	CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH		0,3 5,8	1,4	[20B]
TiO <sub>2</sub> Degussa P25 TiO <sub>2</sub> Cu/TiO <sub>2</sub> P25 Cu/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en NaOH (ac.)	Reactor iluminación interior	50°C	Lámpara Hg (8 W)	CH <sub>3</sub> OH			6,4 0,8 10,0 19,8	[21B]
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> -MCM-41	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de cuarzo	50°C	Lámpara Hg (100 W)	CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH		7,1 3,0	1,8 1,3	[22B]
TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> en isopropanol	Reactor en suspensión	25°C	Lámpara $\lambda >$ 350 nm	CH <sub>4</sub>		0,9 2,2		[23B]
Cu/TiO <sub>2</sub> Ag/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en NaOH (ac.)	Reactor de cuarzo	50°C	Lámpara Hg (8 W, $\lambda >$ 254 nm)	CH <sub>3</sub> OH			16,7 14,3	[24B]
Cu/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	fotoreactor de fibra óptica	75°C, 1,05 – 1,40 atm	Lámpara Hg ( $\lambda =$ 365 nm)	CH <sub>3</sub> OH			0,4	[25B]
TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub>	Reactor circular	43°C, 1 atm	Lámpara 15 W ( $\lambda = 365,$ 254 nm)	CH <sub>4</sub> , CO, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,1 0,6	4,1		[26B]
CoPc-TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en NaOH (ac.)	Reactor de pyrex		Lámpara halógena 500 W	CO, CH <sub>4</sub> , HCHO, HCOOH		0,6	0,2	[27B]
InTaO <sub>4</sub> NiO/InTaO <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> en KHCO <sub>3</sub> (ac.)	Reactor de flujo continuo		Lámpara halógena 500 W	CH <sub>3</sub> OH			1,1 1,4	[28B]
TiO <sub>2</sub> (anatasa) TiO <sub>2</sub> (anatasarutilo) TiO <sub>2</sub> Degussa P25	CO <sub>2</sub> en NaHCO <sub>3</sub> /isopro pan ol	Reactor anular	20 – 25°C	Lámpara Hg 450 W	CH <sub>4</sub>		33,7 14,0 3,5		[29B]

Catalizador	Reactivos	Tipo de reactor	Condiciones de reacción	Fuente de luz	Productos principales	Producción ( $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ )			Referencia
						CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	
TiO <sub>2</sub> Degussa P25 Cu-Fe/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	fotoreactor de fibra óptica	75°C	Lámpara Hg 150 W ( $\lambda = 320 - 500 \text{ nm}$ )	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		Trazas 0,9		[30B]
Cu/NT (Nanotubos de Ti dopados con N y soportados con Cu)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Cámara de acero inoxidable	44°C	Radiación solar (A.M. 1,5)	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , alcanos, olefinas		3,1		[31B]
TiO <sub>2</sub> Degussa P25 TiO <sub>2</sub> /SBA-15 Cu/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en NaOH (ac.)	Reactor de cuarzo, iluminación interior	42°C	Lámpara de haluro metálico 400 W ( $\lambda = 300 - 600 \text{ nm}$ )	CH <sub>3</sub> OH		430 972 1250 1444		[32B]
Cu/TiO <sub>2</sub> /SBA-15 Pt/TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) Pt/NT (nanotubo de TiO <sub>2</sub> Degussa P25)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O (50:1)	Reactor de cuarzo	50°C	Lámpara Hg 300 W	CH <sub>4</sub>		0,1 0,1		[33B]
Ag-TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor tubular de cuarzo		Lámpara Hg 8 W ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH	<0,1	0,4	<0,1	[34B]
InTaO <sub>4</sub> NiO/InTaO <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> en NaOH (ac.)	Reactor cilíndrico de cuarzo	25 – 75°C	Lámpara fluorescente ( $\lambda = 452, 543, 611 \text{ nm}$ )	CH <sub>3</sub> OH		0,3 2,8		[35B]
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Cu/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Fotoreactor de fibra óptica		Lámpara halógena 100 W Concentrador solar			21,0 11,3		[36B]
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Cu/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de flujo continuo		Lámpara de arco de Xe	CO CO, CH <sub>4</sub>	19,4 45,0	13,2		[36B]
CdSe/Pt/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de acero inoxidable		Lámpara de arco de Xe + filtro a $\lambda > 420 \text{ nm}$ )	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH	Trazas	48,0	3,3	[37B]

Catalizador	Reactivos	Tipo de reactor	Condiciones de reacción	Fuente de luz	Productos principales	Producción ( $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ )			Referencia
						CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	
TiO <sub>2</sub> Degussa P25 Caolinita/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en NaOH (ac.)	Reactor anular tipo batch		Lámpara Hg 8 W ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH	<0,1 <0,1	0,1 0,3	<0,1 0,2	[38B]
Au/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de acero inoxidable	75°C	Lámpara $\lambda = 254 \text{ nm}$ Lámpara $\lambda = 365 \text{ nm}$ Lámpara $\lambda = 532 \text{ nm}$ Lámpara $\lambda = 365 \text{ nm}$	CH <sub>4</sub> , HCOOH, CH <sub>3</sub> OH		16,6 1,3 1,3 0,0		[39B]
Cu-I-TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de cuarzo		Lámpara de arco de Xe 450 W	CO, CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl	<0,1	<0,1		[40B]
TiO <sub>2</sub> (anatasa, rutilo y brookita)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Fotorreactor		Simulador solar 150 W ( $\lambda = 200 - 1000 \text{ nm}$ )	CO, CH <sub>4</sub>	3,2	2,1		[41B]
TiO <sub>2</sub> -RMA (nanorods de anatasa)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de vidrio		Lámpara Hg 300 W ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ )	CH <sub>4</sub>		2,4		[43B]
Pt/TiO <sub>2</sub> (0,2% p/p Pt) Au/TiO <sub>2</sub> Ag/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor tubular de cuarzo	60°C	Lámpara de Xe 350 W (filtro de corte a 420 nm)	CH <sub>4</sub>		2,9		[4B]

Catalizador	Reactivos	Tipo de reactor	Condiciones de reacción	Fuente de luz	Productos principales	Producción ( $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ )			Referencia
						CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	
TiO <sub>2</sub> Degussa P25 CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> , SBA-15 como soporte	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de acero inoxidable		Lámpara de arco de Xe 300 W	CO, CH <sub>4</sub>	5,6 13,0	0,2 2,0		[46B]
Pt/CuAlGaO <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor dividido con membranas		Lámpara de arco de Xe 300 W	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>3</sub> OH	2,4		7,8	[47B]
MMT/TiO <sub>2</sub> (MMT: montmorillonita)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor en suspensión	100°C	Lámpara Hg 500 W ( $\lambda =$ 365 nm)	CO, CH <sub>4</sub>	103,0	441,5		[48B]
Pt/TiO <sub>2</sub> (Degussa P25)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de aluminio anodizado	80°C 150°C	Lámpara Hg 100 W	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>		1,1 2,9		[49B]
Cu-TiO <sub>2</sub> (monolitos)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de pyrex		Lámpara Hg 200 W Lámpara halógena 500 W	H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O			3,9 0,2	[50B]
Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> Degussa P25 Pt/TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor en suspensión		Lámpara de arco de Xe 300 W	CH <sub>4</sub>		28,4 3,7 3,2		[51B]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : polímero)	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	Reactor de cuarzo	25°C	Lámpara de arco de Xe 300 W	CO	5,2			[52B]

Catalizador	Metodo	Tipo de reactor	Morfología	Fuente de luz	Reactivo de sacrificio	Producción ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )		Referencia
						degradación		
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> Rutile	Hydrothermal		Nanosheets/Nano rods	l=300 nm		0.15mgmL	98.2% degradation of Rhodamine B within 30 minutes	[58]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Hydrothermal		Nanosheets/Nano fibers	l=313 nm		0.1 mgmL@1	90% degradation of methylene blue within 100 minutes	[59]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Hydrothermal		Nanosheets/Nano rods	-		0.2 mgmL@1	85.3% degradation of Rhodamine B within 120 minutes	[60]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Anodization and hydrothermal		Nanosheets/Nano particles	l=365 nm		1 mgmL@1	89.86% degradation of methyl orange within 120 minutes	[61]
MoS <sub>2</sub> /Black	Mechanochemistry		Nanosheets/Nano tubes	l=420 nm		1 mgmL@1	91.8% degradation of methyl orange within 120 minutes	[62]
MoS <sub>2</sub> /Black N@TiO <sub>2</sub> @x	Hydrothermal		Nanosheets/Nano particles	l=420 nm		0.1 mgmL@1	91% reduction of CrVI within 120 minutes	[63]
MoSe <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Hydrothermal		Nanoflower like	l>400 nm		0.2 mgmL@1	91.4% degradation of methyl blue within 60 minutes for MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	[71]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> SnS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Hydrothermal		Nanosheets/Nano particles	-		0.1 mgmL@1	92.0% degradation of methyl blue within 60 minutes	[72]
SnS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Hydrothermal		Nanosheets/Nano	l>420 nm		-	90.0% degradation of methyl	[73]
SnS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Hydrothermal		Nanosheets/Nano fibers	-		-	97.9% degradation of Rhodamine B within 150 minutes	[74]
SnS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Layer-by-Layer assembly		Nanosheets/Nano fibers	-		-	Degradation of gas-phase diethylsulfide	[75]
SnS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /	Hydrothermal		Nanosheets/Nano fibers	-		-	Degradation of diethylsulfide and dimethylmethylphosphonate	[76]
RGO	Hydrothermal		Nanosheets/Nano particles	-		-	100% degradation of Rhodamine B within 90 minutes	[77]

Catalizador	Reactivos	Tipo de reactor	morfología	Fuente de luz	Reactivo de sacrificio	Producción ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )			Referencia
						Hidrogeno			
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S and Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Reactor cerrado	Nanosheet/Nanobelts	280 nm, 1,700 nm	Na <sub>2</sub> S and Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1600			[44]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Methanol	Reactor cerrado	Nanosheet/Nanobelts	>420 nm	Methanol	75			[45]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Lactic acid	Reactor cerrado	Nanosheets/Meso	1,356 nm	Lactic acid	550			[47]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Methanol	Reactor cerrado	Nanosheets/Nano	–	Methanol	2145			[48]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	TEOA and	Reactor cerrado	Nanoflower like	–	TEOA and	10046			[49]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Ethanol	Reactor cerrado	Nanosheets/Nano	1+420 nm	Ethanol	4300			[50]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S and Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Reactor cerrado	Nanosheets/Nano fibers	1,400 nm	Na <sub>2</sub> S and Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	300			[51]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	TEOA	Reactor cerrado	Nanosheets/Nano wires	320 nm, 1,780 nm	TEOA	1680 for UV/Vis light			[52]
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /Graphene	Ethanol	Reactor cerrado	Nanosheets/Nanoparticles	>420 nm	Ethanol	490 for visible light			[54]
1T-MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Methanol	Reactor cerrado	Nanosheets/Nano	–	Methanol	16 700			[55]
2H-MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Methanol	Reactor cerrado	Nanosheets/Nano	<400 nm	Methanol	165.3			[56]
1T-WS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Methanol	Reactor cerrado	Nanosheets/Nano	AM 1.5	Methanol	2000 for 1T-MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>			[62]
2H-WS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Methanol	Reactor cerrado	Nanoflower like	1+420 nm	Methanol	250 for 2H-MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>			[63]
MoS <sub>2</sub> /Black TiO <sub>2</sub>	Methanol	Reactor cerrado	Nanoflower like	AM 1.5	Methanol	2570 for 1T-WS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>			[64]
MoS <sub>2</sub> /Black N@TiO <sub>2</sub> -	Methanol	Reactor cerrado	Nanoflower like	AM 1.6	Methanol	225 for 2H-WS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>			[65]
						560	560	560	
						1882	1882	1882	

## Bibliografía. Anexo A. Sección A

- [44] W. Zhou, Z. Yin, Y. Du, X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, H. Liu, J. Wang, H. Zhang, *Small* 2013, 9, 140-147.
- [45] H. Li, Y. Wang, G. Chen, Y. Sang, H. Jiang, J. He, X. Li, H. Liu, *Nanoscale* 2016, 8, 6101-6109.
- [46] M. Niu, D. Cheng, D. Cao, *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 5954-5960.
- [47] P. Zhang, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *Chem. Commun.* 2015, 51, 7187-7190.
- [48] Y.-J. Yuan, Z.-J. Ye, H.-W. Lu, B. Hu, Y.-H. Li, D.-Q. Chen, J. S. Zhong, Z.-T. Yu, Z.-G. Zou, *ACS Catal.* 2016, 6, 532-541.
- [49] B. Ma, P. Y. Guan, Q. Y. Li, M. Zhang, S. Q. Zang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 26794-26800.
- [50] H. He, J. Lin, W. Fu, X. Wang, H. Wang, Q. Zeng, Q. Gu, Y. Li, C. Yan, B. K. Tay, *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1600464.
- [51] C. Liu, L. Wang, Y. Tang, S. Luo, Y. Liu, S. Zhang, Y. Zeng, Y. Xu, *Appl. Catal. B* 2015, 164, 1-9.
- [52] M. Shen, Z. Yan, L. Yang, P. Du, J. Zhang, B. Xiang, *Chem. Commun.* 2014, 50, 15447-15449.
- [53] W. Han, C. Zang, Z. Huang, H. Zhang, L. Ren, X. Qi, J. Zhong, *Int. J. Hydrogen Energy* 2014, 39, 19502-19512.
- [54] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6575-6578.
- [55] S. Bai, L. Wang, X. Chen, J. Du, Y. Xiong, *Nano Res.* 2015, 8, 175-183.
- [56] B. Mahler, V. Hoepfner, K. Liao, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 14121-14127.
- [57] X. Zhang, C. Shao, X. Li, F. Miao, K. Wang, N. Lu, Y. Liu, *J. Alloys Compd.* 2016, 686, 137-144.
- [58] H. Liu, T. Lv, C. Zhu, X. Su, Z. Zhu, *J. Mol. Catal. A* 2015, 396, 136-142.
- [59] J. Zhang, L. Huang, Z. Lu, Z. Jin, X. Wang, G. Xu, E. Zhang, H. Wang, Z. Kong, J. Xi, *J. Alloys Compd.* 2016, 688, 840-848.
- [60] H. Fu, K. Yu, H. Li, J. Li, B. Guo, Y. Tan, C. Song, Z. Zhu, *Dalton Trans.* 2015, 44, 1664-1672.
- [61] L. Zheng, S. Han, H. Liu, P. Yu, X. Fang, *Small* 2016, 12, 1527-1536.
- [62] X. Liu, Z. Xing, H. Zhang, W. Wang, Y. Zhang, Z. Li, X. Wu, X. Yu, W. Zhou, *ChemSusChem* 2016, 9, 1118-1124.
- [63] X. Liu, Z. Xing, Y. Zhang, Z. Li, X. Wu, S. Tan, X. Yu, Q. Zhu, W. Zhou, *Appl. Catal. B* 2017, 201, 119-127.
- [64] L. Cao, R. Wang, D. Wang, X. Li, H. Jia, *Mater. Lett.* 2015, 160, 286-290.
- [65] M. M. Ali, K. N. Y. Sandhya, *New J. Chem.* 2016, 40, 8123-8130.
- [66] W. Zhang, X. Xiao, Y. Li, X. Zeng, L. Zheng, C. Wan, *Appl. Surf. Sci.* 2016, 389, 496-506.
- [67] W.-K. Jo, T. Adinaveen, J. J. Vijaya, N. C. Sagaya Selvam, *RSC Adv.* 2016, 6, 10487-10497.
- [68] J. Tao, J. Chai, L. Guan, J. Pan, S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106, 081602.
- [69] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, S. S. Mao, *Science* 2011, 331, 746-750.
- [70] D. B. Nimbalkar, H.-H. Lo, P. V. R. K. Ramacharyulu, S.-C. Ke, *RSC Adv.* 2016, 6, 31661-31667.
- [71] H. Chu, W. Lei, X. Liu, J. Li, W. Zheng, G. Zhu, C. Li, L. Pan, C. Sun, *Appl. Catal. A* 2016, 521, 19-25.
- [72] W. Zhang, X. Xiao, Y. Li, X. Zeng, L. Zheng, C. Wan, *RSC Adv.* 2016, 6, 33705-33712.
- [73] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, Y. Sun, M. Zhang, J. Mu, P. Zhang, Z. Guo, Y. Liu, *Nanoscale* 2013, 5, 606-618.
- [74] K. C. Christoforidis, A. Sengele, V. Keller, N. Keller, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 19324-19334.
- [75] L. Truong-Phuoc, K. C. Christoforidis, F. Vigneron, V. Papaefthimiou, G. Decher, N. Keller, V. Keller, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 34438 - 34445.
- [76] W. Zhang, X. Xiao, X. Zeng, Y. Li, L. Zheng, C. Wan, *J. Alloys Compd.* 2016, 685, 774-783.

## Bibliografía. Anexo A. Sección B

- [1]. Akira Fujishima, Xintong Zhang Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C. R. Chimie* 9 (2006) 750-760. doi:10.1016/j.crci.2005.02.055
- [2]. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. H. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature* 277, 637-638 (1979).
- [3]. Ishitani, O., Inoue, C., Suzuki, Y. & Ibusuki, T. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane and acetic acid by an aqueous suspension of metal-deposited TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A.* 72, 269-271 (1993).

- [4]. Li, X., Zhuang, Z., Li, W. & Pan, H. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over noble metal-loaded and nitrogen-doped mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General* 429-430, 31-38 (2012).
- [5]. Chieh-Chao Yang, Yi-Hui Yu, Bart van der Linden, Jeffrey C. S. Wu, and Guido Mul, Artificial Photosynthesis over Crystalline TiO<sub>2</sub>-Based Catalysts: Fact or Fiction?; *J. AM. CHEM. SOC.* 2010, 132, 8398-8406
- [6]. Nowotny, J. Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance. *Energy & Environmental Science* 1, 565 (2008).
- [7] Gian Luca Chiarello, Agatino Di Paola, Leonardo Palmisano and Elena Selli . Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen. *Photochemical & Photobiological Sciences*. DOI: 10.1039/c0pp00154f
- [8]. Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O'Shea, K., Entezari, M. H. & Dionysiou, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 331-349 (2012).
- [9]. Ohtani, B. Titania Photocatalysis beyond Recombination: A Critical Review. *Catalysts* 3, 942-953 (2013).
- [10] Agatino Di Paola, Marianna Bellardita and Leonardo Palmisano. Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst; *Catalysts* 2013, 3, 36-73; doi:10.3390/catal3010036
- [11] Thampi, K. R., Kiwi, J. & Grätzel, M. Methanation and photo-methanation of carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure. *Nature* 327, 506-508 (1987).
- [12] Hirano, K., Inoue, K. & Yatsu, T. Photocatalysed reduction of CO<sub>2</sub> in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension mixed with copper powder. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 64, 255-258 (1992).
- [13] Anpo, M., Yamashita, H., Ichihashi, Y. & Ehara, S. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on various titanium oxide catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 396, 21-26 (1995).
- [14] Saladin, F., Forss, L. & Kamber, I. Photosynthesis of CH<sub>4</sub> at a TiO<sub>2</sub> surface from gaseous H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 533-534 (1995).
- [15] Saladin, F. & Alxneit, I. Temperature dependence of the photochemical reduction of CO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub>O at the solid/gas interface of TiO<sub>2</sub>. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 93, 4159-4163 (1997).
- [16] Kohno, Y., Tanaka, T., Funabiki, T. & Yoshida, S. Photoreduction of carbon dioxide with hydrogen over ZrO<sub>2</sub>. *Chemical Communications* 841-842 (1997).
- [17] Kaneco, S., Shimizu, Y., Ohta, K. & Mizuno, T. Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO<sub>2</sub> powders with a positive hole scavenger. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 115, 223-226 (1998).
- [18] Kohno, Y., Hayashi, H., Takenaka, S., Tanaka, T., Funabiki, T. & Yoshida, S. Photo-enhanced reduction of carbon dioxide with hydrogen over Rh/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 126, 117-123 (1999).
- [19] Subrahmanyam, M., Kaneco, S. & Alonso-vante, N. A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental* 23, 169-174 (1999).
- [20] Ikeue, K., Yamashita, H., Anpo, M. & Takewaki, T. Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Ti-B Zeolite Photocatalysts: Effect of the Hydrophobic and Hydrophilic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B* 105, 8350-8355 (2001).
- [21] Tseng, I.-H., Chang, W.-C. & Wu, J. C. S. Photoreduction of CO<sub>2</sub> using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 37- 48 (2002).
- [22] Ikeue, K., Nozaki, S., Ogawa, M. & Anpo, M. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Ti-containing porous silica thin film photocatalysts. *Catalysis Letters* 80, 111-114 (2002).
- [23] Dey, G. R., Belapurkar, A. D. & Kishore, K. Photo-catalytic reduction of carbon dioxide to methane using TiO<sub>2</sub> as suspension in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163, 503-508 (2004).
- [24] Tseng, I. H., Wu, J. C. S. & Chou, H. Y. Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> photoreduction. *Journal of Catalysis* 221, 432-440 (2004).
- [25] Wu, J. C. S., Lin, H.-M. & Lai, C.-L. Photo reduction of CO<sub>2</sub> to methanol using optical-fiber photoreactor. *Applied Catalysis A: General* 296, 194-200 (2005).
- [26] Lo, C.-C., Hung, C.-H., Yuan, C.-S. & Wu, J.-F. Photoreduction of carbon dioxide with H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in a circulated photocatalytic reactor. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, 1765-1774 (2007).
- [27] Liu, S. H., Wang, Z. H. & Z., Z. Z. Photocatalytic reduction of carbon dioxide using sol-gel derived titania-supported CoPc catalysts. *Photochemical & Photobiological Sciences* 6, 695-700 (2007).
- [31] Varghese, O. K., Paulose, M., Latempa, T. J. & Grimes, C. High-rate solar photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and water vapor to hydrocarbon fuels. *Nano Letters* 9, 731-7 (2009).
- [32] Yang, H.-C., Lin, H.-Y., Chien, Y.-S., Wu, J. C.-S. & Wu, H.-H. Mesoporous TiO<sub>2</sub>/SBA-15, and Cu/TiO<sub>2</sub>/SBA-15 Composite Photocatalysts for Photoreduction of CO<sub>2</sub> to Methanol. *Catalysis Letters* 131, 381-387 (2009).
- [33] Zhang, Q.-H., Han, W.-D., Hong, Y.-J. & Yu, J.-G. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Pt-loaded TiO<sub>2</sub> catalyst. *Catalysis Today* 148, 335-340 (2009).
- [34] Kočí, K., Matějů, K., Obalová, L., Krejčíková, S., Lachný, Z., Plachá, D., Čapek, L., Hospodková, a. & Šolcová, O. Effect of silver doping on the TiO<sub>2</sub> for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 96, 239-244 (2010).
- [35] Wang, Z.-Y., Chou, H.-C., Wu, J. C. S., Tsai, D. P. & Mul, G. CO<sub>2</sub> photoreduction using NiO/InTaO<sub>4</sub> in optical-fiber reactor for renewable energy. *Applied Catalysis A: General* 380, 172-177 (2010).
- [36] Li, Y., Wang, W.-N., Zhan, Z., Woo, M.-H., Wu, C.-Y. & Biswas, P. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on mesoporous silica supported Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 100, 386-392 (2010).
- [37] Wang, C., Thompson, R. L., Baltrus, J. & Matraga, C. Visible Light Photoreduction of CO<sub>2</sub> Using CdSe/Pt/TiO<sub>2</sub> Heterostructured Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 48-53 (2010).
- [38] Kočí, K., Matějka, V., Kovář, P., Lachný, Z. & Obalová, L. Comparison of the pure TiO<sub>2</sub> and kaolinite/TiO<sub>2</sub> composite as catalyst for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction. *Catalysis Today* 161, 105-109 (2011).
- [39] Hou, W., Hung, W. H., Pavaskar, P., Goepfert, A., Aykol, M. & Cronin, S. B. Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> to Hydrocarbon Fuels via Plasmon-Enhanced Absorption and Metallic Interband Transitions. *ACS Catalysis* 1, 929-936 (2011).

- [40] Zhang, Q., Gao, T., Andino, J. M. & Li, Y. Copper and iodine co-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles for improved activity of CO<sub>2</sub> photoreduction with water vapor. *Applied Catalysis B: Environmental* 123-124, 257-264 (2012).
- [41] Liu, L., Zhao, H., Andino, J. M. & Li, Y. Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. *ACS Catalysis* 2, 1817-1828 (2012).
- [42] Liu, G., Hoivik, N., Wang, K. & Jakobsen, H. Engineering TiO<sub>2</sub> nanomaterials for CO<sub>2</sub> conversion/solar fuels. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 105, 53-68 (2012).
- [43] Wang, P. Q., Bai, Y., Liu, J. Y., Fan, Z. & Hu, Y. Q. One-pot synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticle modified anatase TiO<sub>2</sub> nanorods toward enhanced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon fuels. *Catalysis Communications* 29, 185-188 (2012).
- [44] Dhakshinamoorthy, A., Navalon, S., Corma, A. & Garcia, H. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by TiO<sub>2</sub> and related titanium containing solids. *Energy & Environmental Science* 5, 9217 (2012).
- [45] Navalón, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. & Garcia, H. Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction using Non-Titanium Metal Oxides and Sulfides. *ChemSusChem* 6, 562-577 (2013).
- [46] Wang, Y., Li, B., Zhang, C., Cui, L., Kang, S., Li, X. & Zhou, L. Ordered mesoporous CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composites: Highly efficient photocatalysts for the reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O under
- [47] Lee, W.-H., Liao, C.-H., Tsai, M.-F., Huang, C.-W. & Wu, J. C. S. A novel twin reactor for CO<sub>2</sub> photoreduction to mimic artificial photosynthesis. *Applied Catalysis B: Environmental* 132-133, 445-451 (2013).
- [48] Tahir, M. & Amin, N. S. Photocatalytic reduction of carbon dioxide with water vapors over montmorillonite modified TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143, 512-522 (2013).
- [49] Bazzo, A. & Urakawa, A. Origin of Photocatalytic Activity in Continuous Gas Phase CO<sub>2</sub> Reduction over Pt/TiO<sub>2</sub>. *ChemSusChem* 6, 2095-2102 (2013).
- [50] Ola, O. & Mercedes Maroto-Valer, M. Copper based TiO<sub>2</sub> honeycomb monoliths for CO<sub>2</sub> photoreduction. *Catalysis Science & Technology* 4, 1631 (2014).
- [51] Xu, H., Ouyang, S., Liu, L., Wang, D., Kako, T. & Ye, J. Porous-structured Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanojunction material toward efficient CO<sub>2</sub> photoreduction. *Nanotechnology* 25, 165402-165410 (2014).
- [52] Li, M., Zhang, L., Fan, X., Zhou, Y., Wu, M. & Shi, J. Highly selective CO<sub>2</sub> photoreduction to CO over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composites under visible light. *Journals of Materials Chemistry A* 3, 5189-5196 (2015).
- [53] Wang, W.-N., Wu, F., Myung, Y., Niedzwiedzki, D. M., Im, H. S., Park, J., Banerjee, P. & Biswas, P. Surface Engineered CuO Nanowires with ZnO Islands for CO<sub>2</sub> Photoreduction. *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, 5685-5692 (2015).
- [54] Wang, J.-C., Zhang, L., Fang, W.-X., Ren, J., Li, Y.-Y., Yao, H.-C., Wang, J. & Li, Z. Enhanced Photoreduction CO<sub>2</sub> Activity over Direct Z-Scheme  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O Heterostructures Under Visible Light Irradiation. *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, 8631-8639 (2015).
- [55] Nakada, A., Koike, K., Nakashima, T., Morimoto, T. & Ishitani, O. Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to Formic Acid Using a Ru(II)-Re(I) Supramolecular Complex in an Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry* 54, 1800-1807 (2015).
- [56] Lee, Y., Kim, S., Kang, J. K. & Cohen, S. M. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by a mixed metal (Zr/Ti), mixed ligand metal-organic framework under visible light irradiation. *Chemical Communications* 51, 5735-5738 (2015).

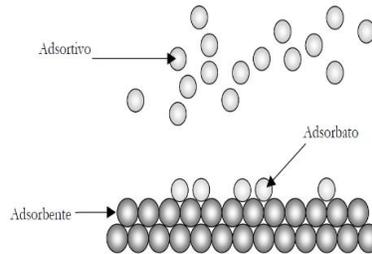
## Anexo B-1

### Adsorción en Sólidos Mesoporosos

El término *adsorción* parece haber sido introducido por Kaiser<sup>1</sup> en 1881 para connotar la condensación de gases sobre superficies libres, a diferencia de la *absorción* gaseosa en donde las moléculas del gas penetran dentro del sólido. La adsorción (estrictamente, adsorción física) ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento (es decir, adsorción positiva o simplemente adsorción) o el vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase. En realidad, en 1909, McBain<sup>2</sup> propuso el término *sorción* para abarcar tres tipos de fenómenos: la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la *condensación capilar* que ocurre en el interior de los poros. Pero, quizás por razones de eufonía, el término nunca fue utilizado ampliamente y la palabra adsorción es frecuentemente utilizada para denotar indistintamente la condensación capilar o la adsorción en superficies.

### La isoterma de adsorción

Cuando un sólido poroso, como por ejemplo un carbón es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una dada presión, el sólido comienza a adsorber al gas. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido (el que puede ser medido suspendiendo la muestra en una balanza) y una disminución de la presión. Esto continúa hasta que luego de un tiempo la presión se estabiliza en un valor  $p$  y el peso del sólido alcanza su valor La isoterma de adsorción máximo. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente y utilizando la ley del gas ideal podemos determinar la cantidad de gas adsorbido. En esta clase de experimentos el material realmente adsorbido por el sólido (el *adsorbente*) es llamado el *adsorbato*, para distinguirlo del *adsortivo* término que se le da al material en la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido (Figura 1b).



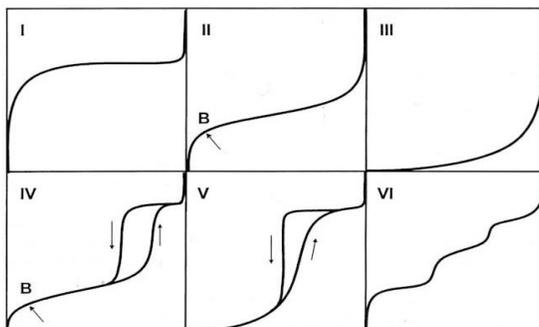
**Figura 1b.** Esquema que ilustra la diferencia entre el adsorbente, el adsorbato y el adsortivo.

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar a la *fisiadsorción* y a la *quimisorción* respectivamente. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de  $-20$  kJ/mol para la fisiadsorción y cerca de  $-200$  kJ/mol para la quimisorción. En este trabajo, salvo aclaración en el sentido contrario nos referiremos a la adsorción física. La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa  $m$  de la muestra, y depende de la temperatura  $T$ , la presión  $p$  del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. Con lo que, si  $n$  es la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo de sólido.

### Tipos de Isotermas de Adsorción (Fisorción de gases).

En la literatura del área podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Fig. b2). Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT3, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y

se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común, pero es interesante desde el punto de vista teórico.



**Figura b2:** Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.

**Tipo I:** La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$ ) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

**Tipo II:** A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (*monocapa*.) y empieza la formación de las capas multimoleculares (*multicapas*). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular. (*capacidad de monocapa*). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

**Tipo III:** es convexa respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

**Tipo IV:** a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

**Tipo V:** del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

**Tipo VI:** o isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema. La anterior clasificación es necesariamente una simplificación de la realidad, en donde uno puede encontrarse con casos límite difíciles de clasificar y/o con isothermas de formas más complejas. Además, es habitual subdividir cada tipo de isothermas en nuevos sub-tipos. El lector interesado puede consultar el libro de Greg y Sing para un estudio en detalle de las propiedades de los distintos tipos de isothermas.

## Anexo C-1

RESULTADOS DRX, RAMAN Y FT-IT, de los materiales sintetizados por método hidrotermal alcalino para obtener nanobelts.

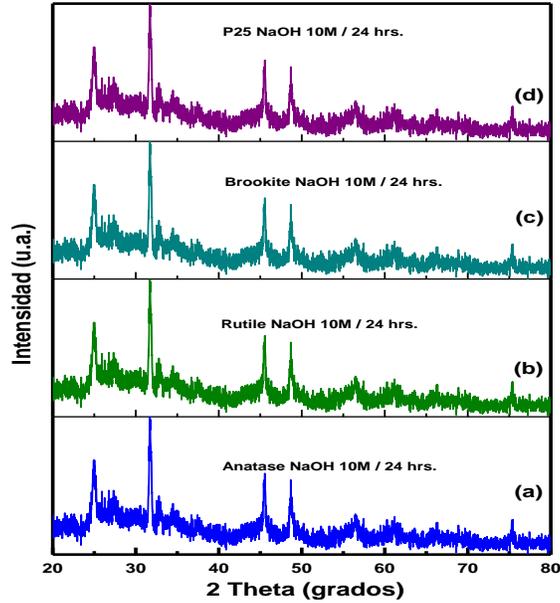


Fig.1c. Patrones DRX de los materiales tratados por síntesis hidrotermal alcalino 10 M con NaOH correspondientes a nanocintas de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a partir de las fases cristalinas (a) anatasa, (b) brookita, (c) rutilo y (d) Degussa P25.

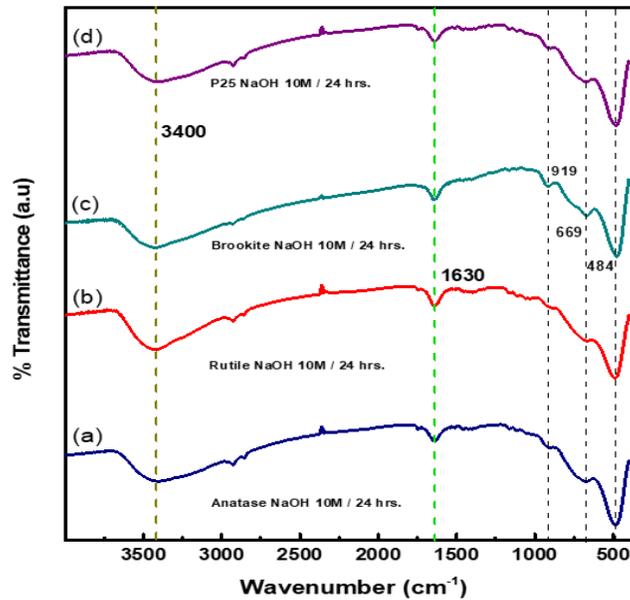


Fig. 2c. Espectros infrarrojo obtenidos de los materiales con morfología de nanocintas de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a partir de los polvos de fases cristalinas (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita y (d) Degussa P25.

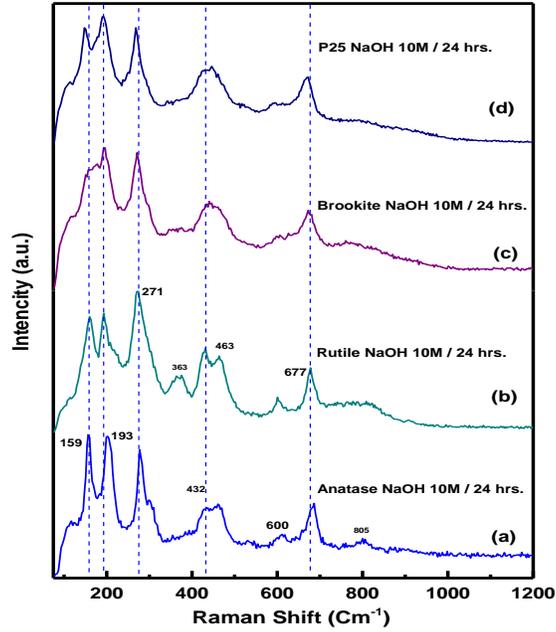


Fig.3c. Espectros Raman obtenidos de los materiales con morfología de nanocintas de  $H_2Ti_3O_7$  a partir de los polvos de fases cristalinas (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita y (d) Degussa P25.

### Anexo C-2

**Determinación del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ).** Considerando la región A de la Figura 4c, denominada borde de absorción óptica, que corresponde a las energías del fotón que generan transferencias electrónicas, es posible determinar el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) a partir de diferentes modelos empíricos. Uno de los primeros modelos para el cálculo del  $E_g$  en materiales amorfos fue el modelo de Tauc, existen otros modelos como el modelo de Kubelka Munk basado en mediciones de reflectancia difusa. Estos modelos tienen como fundamento teórico, el trabajo realizado por Mott y Davis, el cual establece que para semiconductores pueden ocurrir dos tipos de transiciones electrónicas en la banda prohibida, las del tipo directo e indirecto, en ambas transiciones, un fotón es absorbido por un electrón en la banda de valencia atravesando la banda prohibida, para pasar a la banda de conducción. En las transiciones indirectas además de la absorción de un fotón, se produce el intercambio de un fonón de la red cambiando el vector de onda del electrón.

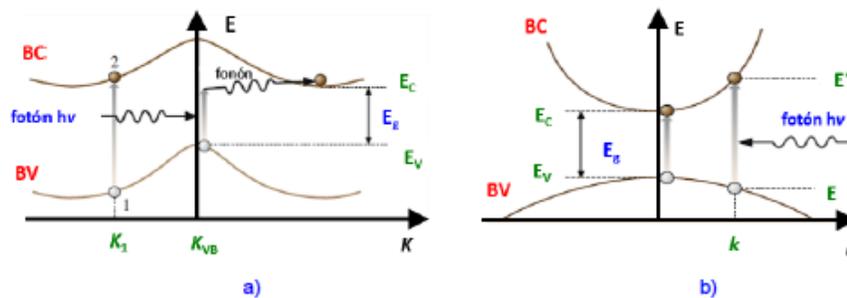


Figura 4c. Tipos de transiciones electrónicas que ocurren en los semiconductores. a) transición indirecta o band gap indirecto, b) transición directa o band gap directo.

Si se desprecia la formación de un excitón (interacción electrón-hueco), la forma del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en función de la energía de los fotones ( $h\nu$ ) es función de la dependencia con la energía de la densidad de estados  $N(E)$  en las bandas que contienen los estados inicial y final. Para bandas parabólicas simples ( $N(E) \propto E^{1/2}$ ) y transiciones indirectas.

$$\alpha n_0 h\nu \propto (h\nu - E_0)^n$$

Donde  $n = 1/2$  ó  $3/2$  dependiendo si la transición es permitida o prohibida.  $E_0$  es el gap óptico,  $n_0$  es el índice de refracción,  $\nu$  es la frecuencia y  $h$  la constante de Planck.

En un semiconductor cristalino pueden ocurrir ambas transiciones, sin embargo, el valor más pequeño para el ancho de banda prohibida corresponde a transiciones del tipo directo. Por lo tanto la determinación del ancho de banda directo de un material proporciona una estimación del valor del  $E_g$  en un semiconductor cristalino, permitiendo emplear los modelos empíricos basados en transiciones directas, realizando las consideraciones de cada uno de los modelos empíricos.

**Método de Reflectancia difusa (Kubelka Munk).** La teoría de Kubelka Munk, utiliza espectros de reflectancia difusa. En principio este método predice el comportamiento de la radiación al interaccionar con una muestra dispersora de luz en la cual el tamaño de partícula es comparable o menor que la longitud de onda de la radiación incidente. Si se considera que la muestra es suficientemente delgada, además de que el porta-muestra no debe tener influencia sobre el valor de la reflectancia, las ecuaciones de Kubelka Munk se transforman en la siguiente ecuación:

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

Si la dispersión se considera homogénea, se puede hacer la siguiente aproximación  $K = 2\alpha$  tomando a  $S$  como una constante, por lo tanto, se obtiene la ecuación:

$$(F(R_\infty)h\nu)^2 = C_1(h\nu - E_g)$$

Para obtener el valor del ancho de banda prohibida, se grafica  $(R_\infty)$  como una función de la energía del fotón ( $h\nu$ ), realizando una regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida para cada método y extrapolando la recta asumiendo que  $(R_\infty) = 0$  se encuentra la intersección con el eje de las abscisas ( $h\nu$ ), que corresponde al valor del ancho de banda prohibida  $E_g$  como se muestra en la Figura siguiente.

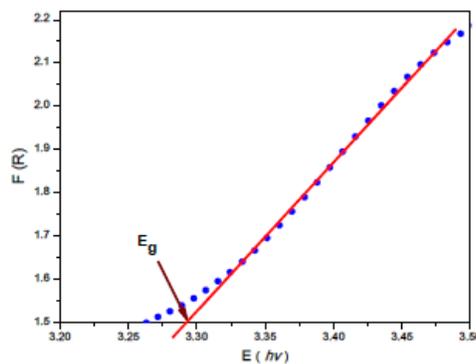


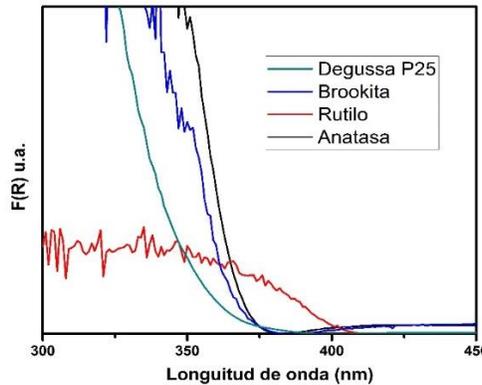
Figura 5c. Gráfico de Kubelka Munk para la obtención de la brecha de banda prohibida

## Anexo C-3

### Cálculos de los valores de Band gap de los materiales sintetizados

Aunque la posición de la banda de absorción para estos semiconductores nanoestructurados puede estar bien definida, la determinación precisa del valor de la energía  $E_g$  es difícil. Sin embargo, por lo que, usando el formalismo de Kubelka-Munk [ ] en los espectros de reflectancia difusa obtenidos de las muestras, es posible conocer el valor de  $E_g$ . Cuando un semiconductor como el  $TiO_2$  absorbe fotones con una energía mayor que su  $E_g$ , los electrones son transferidos de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y es donde se produce aumento repentino de la capacidad de absorción del material, correspondiente al valor de band-gap.

A continuación, se presenta el cálculo que se realizó para la obtención de los valores de  $E_g$  usando en método de Tauc, tomando las NP de las fases puras de anatasa, rutilo, brookita y el material de referencia Degussa P25. En la Fig. 6C, se observa el espectro de absorción UV-Vis de los materiales, en el cual se evidencia la absorción de los materiales en la región ultravioleta en el intervalo de 300-450 nm.



**Fig.6C. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de cada uno de los polvos de  $TiO_2$ .**

Por otro lado, el método de Tauc considera que las transiciones ópticas son constantes en el intervalo de energías de interés y que las bandas tienen forma parabólica; en la estructura parabólica de bandas, la banda prohibida  $E_g$  y el coeficiente de absorción  $\alpha$  de la banda prohibida de un semiconductor, están relacionados mediante la ecuación:

$$\alpha(h\nu)^{1/2} = C_1(h\nu - E_g)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente lineal de absorción del material,  $h\nu$  es la energía del fotón ( $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de vibración) y  $C_1$  es una constante de proporcionalidad. La relación del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de la energía del fotón, depende del tipo de transición electrónica. Cuando en la transición, el momento del electrón ( $\eta$ ) se conserva, la transición es directa, pero si el momento no se conserva, esta transición es asistida por un fonón y la transición es indirecta [155]. El valor  $\eta$  denota la naturaleza de la transición.

- Para una transición directa permitida  $\eta=1/2$
- Para una transición directa prohibida  $\eta=3/2$
- Para una transición indirecta permitida  $\eta=2$
- Para una transición indirecta prohibida  $\eta=3$

De la ecuación anterior se conoce que el coeficiente de absorción lineal  $\alpha$  tiene relación con  $E_g$ , de acuerdo a la teoría de las propiedades ópticas de semiconductores,. Cuando la dispersión de un material se considera homogénea, se puede establecer la siguiente aproximación, en el coeficiente de absorción de Kubelka-Munk,  $K=2\alpha$  y considerando que  $S$  es constante, por lo tanto, se obtiene:

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/\eta} = C_2(h\nu - E_g)$$

A partir de los datos del espectro de la Fig. 3.25, se determina la energía de banda prohibida de los semiconductores analizados graficando  $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/\eta}$  en el eje vertical y los valores de la energía del fotón ( $h\nu$ ) en el eje horizontal, con  $n=1/2$  para el caso de una transición directa y para una transición indirecta  $n=2$ . La región lineal de cada una de las curvas se ajusta utilizando un análisis de regresión lineal. A partir de la extrapolación de las regiones lineales de las gráficas, se obtiene el valor de  $E_g$  como la intersección al eje horizontal donde  $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/\eta}=0$ .

En la Fig. 6C, se presentan los espectros de absorción UV-Vis de los materiales de las fases puras de anatasa, rutilo, brookita y el material de referencia Degussa P25, con los cuales se calculó los valores de  $E_g$  usando en método de Tauc, en el cual se evidencia la absorción de los materiales en la región ultravioleta en el intervalo de 300-450 nm. Obteniendo los datos del espectro de la Fig. 3.25, se determina la energía de banda prohibida de los semiconductores analizados, graficando  $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/\eta}$  en el eje vertical y los valores de la energía del fotón ( $h\nu$ ) en el eje horizontal, con  $n=1/2$  para el caso de una transición directa y para una transición indirecta  $n=2$ . La región lineal de cada una de las curvas se ajusta utilizando un análisis de regresión lineal. A partir de la extrapolación de las regiones lineales de las gráficas, se obtiene el valor de  $E_g$  como la intersección al eje horizontal donde  $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/\eta}=0$  (Fig.7c).

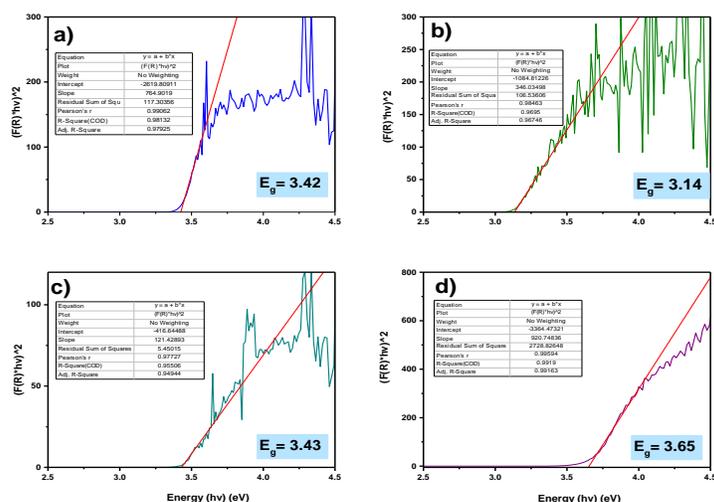


Fig. 7c. Gráficas de  $(F(R_{\infty}) * h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  (eV) para el cálculo del valor de  $E_g$  directo de las muestras: a) anatasa, b) rutilo, c) brookita, d) Degussa P25.

### Anexo C-4

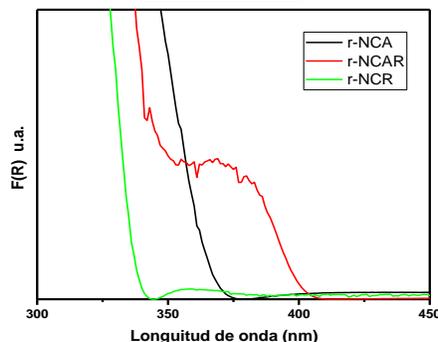


Figura 8c. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de cada uno de los materiales tratados por rapas de calentamiento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a partir de las nanocintas de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  durante 30 min a (a)  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y (c)  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas

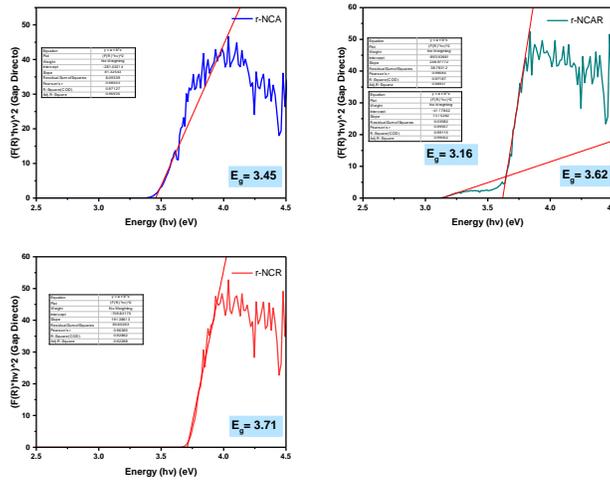


Figura 9c. Graficas de  $(F(R)hv)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  (eV) para el cálculo del band gap directo de los materiales tratados por rapas de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  a partir de las nanocintas de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  durante 30 min a (a)  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , y (c)  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas

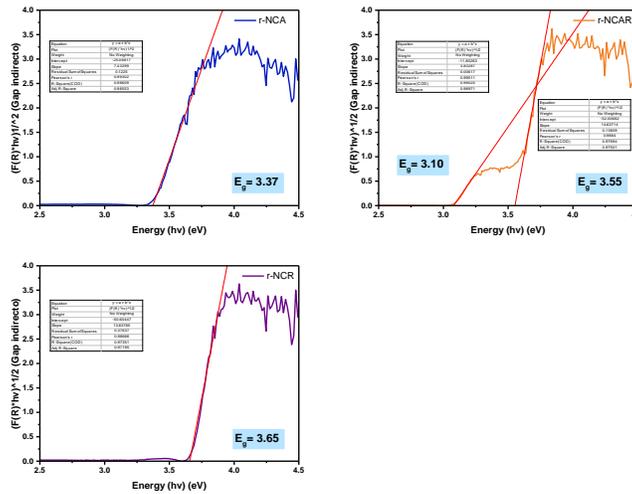


Figura 10c. Graficas de  $(F(R)hv)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  (eV) para el cálculo del band gap indirecto de los materiales tratados por rapas de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  a partir de las nanocintas de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  durante 30 min a (a)  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , y (c)  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas

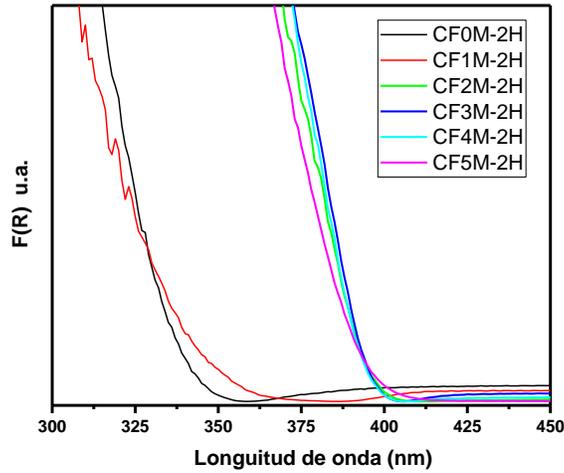


Figura 11c. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de cada uno de los materiales sometidos a un tratamiento hidrotérmal durante 2 horas.

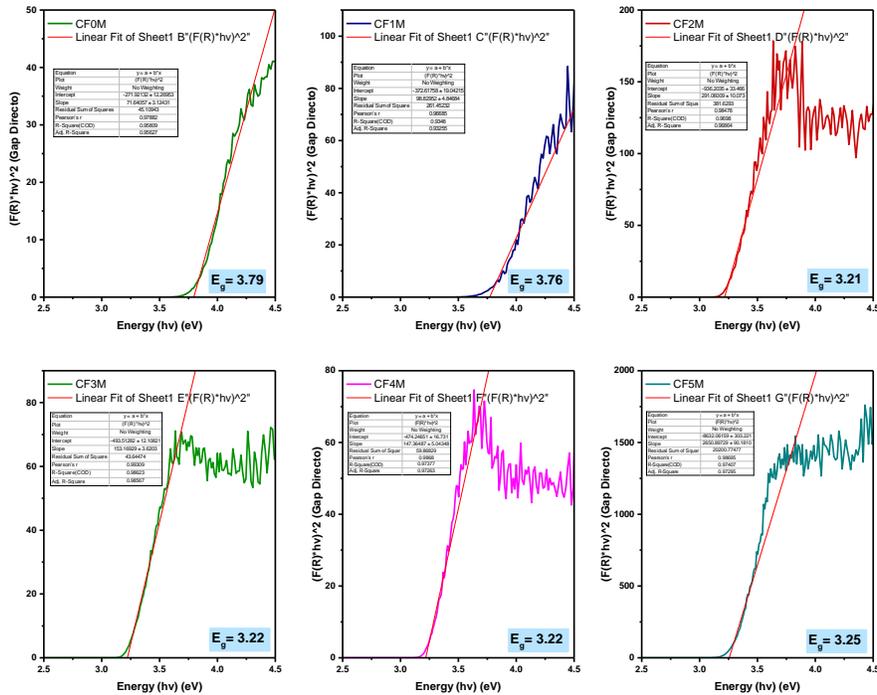


Figura 12c. Graficas de  $(F(R) \cdot hv)^2$  vs.  $hv$  (eV) para el cálculo del band gap directo de cada uno de los materiales sometidos a un tratamiento hidrotérmal durante 2 horas.

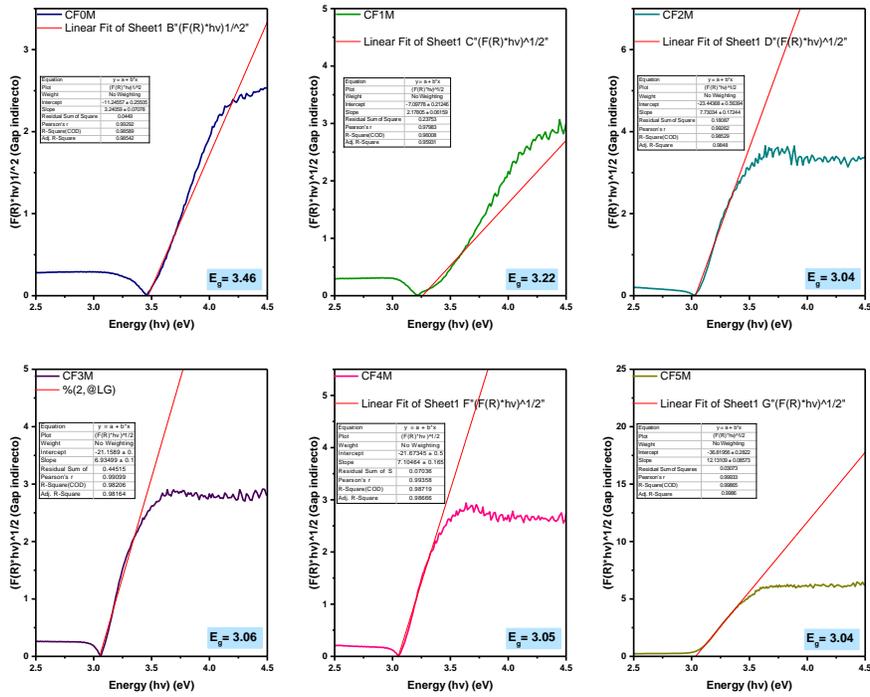


Figura13c. Graficas de  $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^{1/2}$  vs.  $hv$  (eV) para el cálculo del band gap indirecto de cada uno de los materiales sometidos a un tratamiento hidrotérmico durante 2 horas.

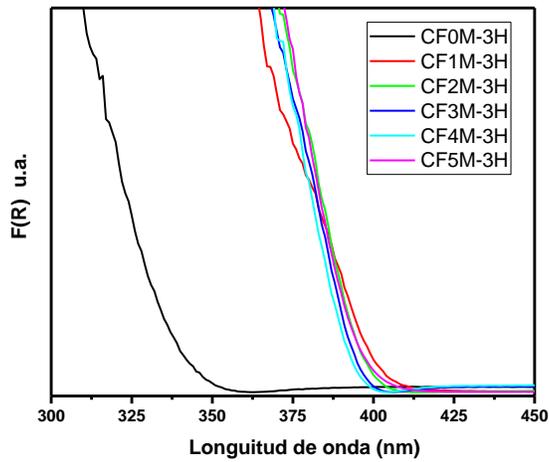


Figura 14c. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de cada uno de los materiales sometidos a un tratamiento hidrotérmico durante 3 horas.

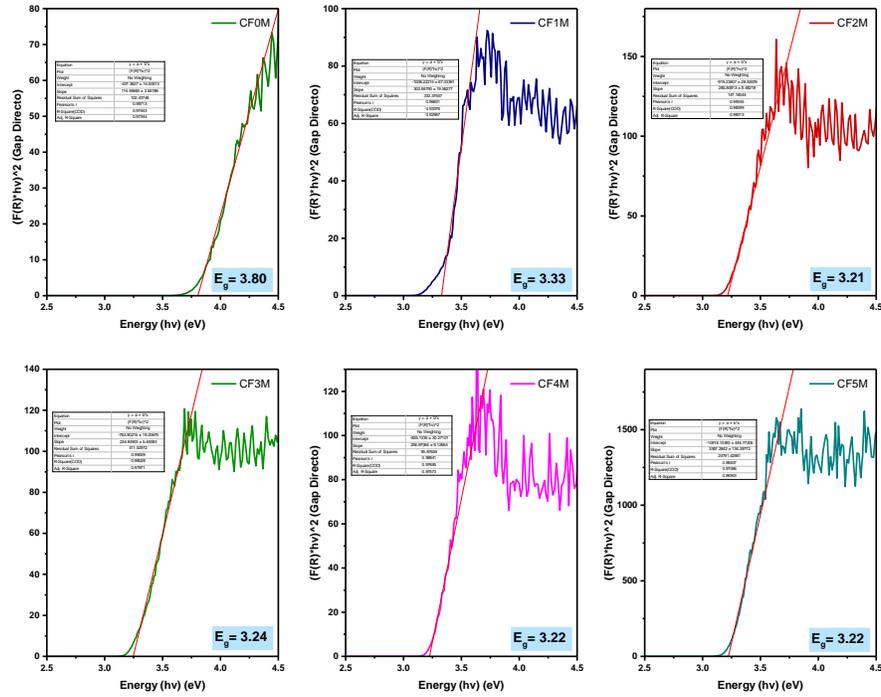


Figura 15c. Graficas de  $(F(R_{\infty}) * hv)^2$  vs.  $hv$  (eV) para el cálculo del band gap directo de cada uno de los materiales sometidos a un tratamiento hidrotérmal durante 3 horas.

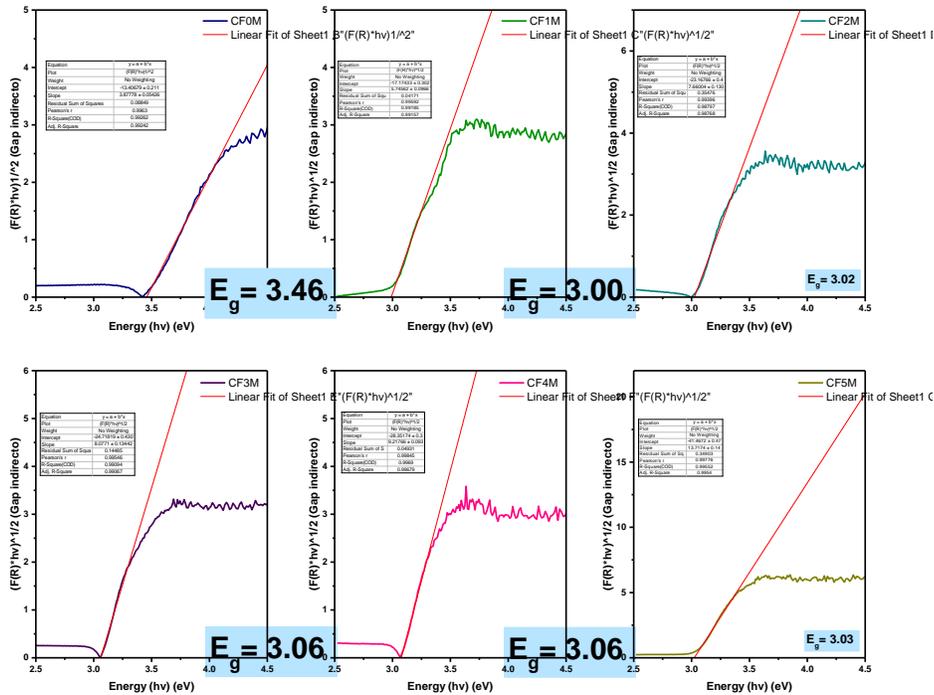


Figura 16c. Graficas de  $(F(R_{\infty}) * hv)^{1/2}$  vs.  $hv$  (eV) para el cálculo del band gap indirecto de cada uno de los materiales sometidos a un tratamiento hidrotérmal durante 3 horas.

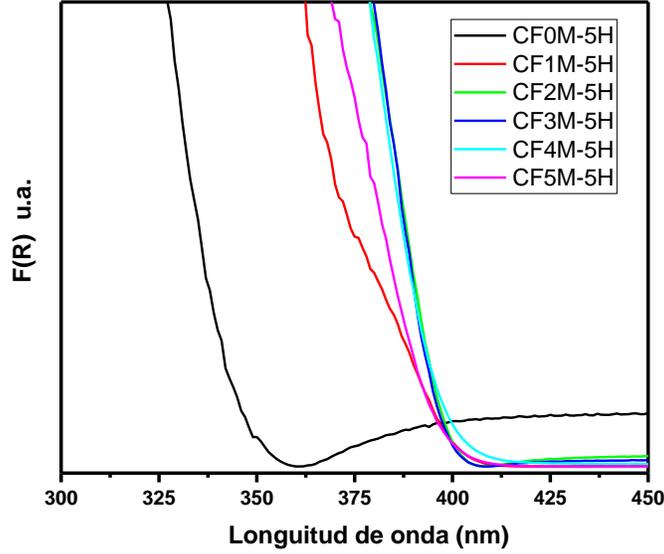


Figura 17c. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de cada uno de los materiales sometidos a un tratamiento hidrotérmico durante 5 horas.

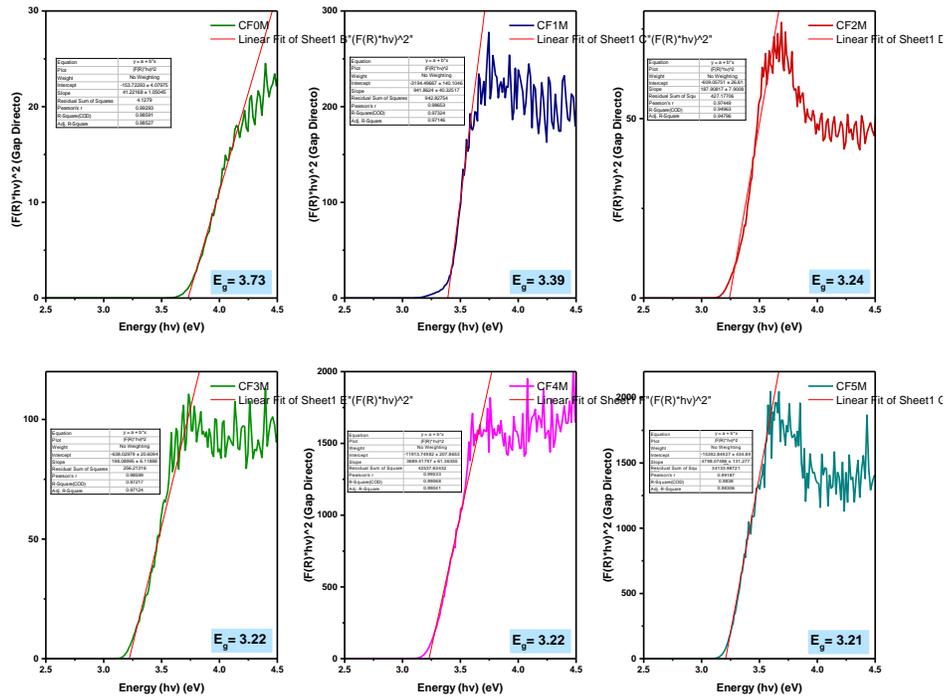


Figura 18c. Gráficas de  $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^2$  vs.  $hv$  (eV) para el cálculo del band gap directo de cada uno de los materiales sometidos a un tratamiento hidrotérmico durante 5 horas.

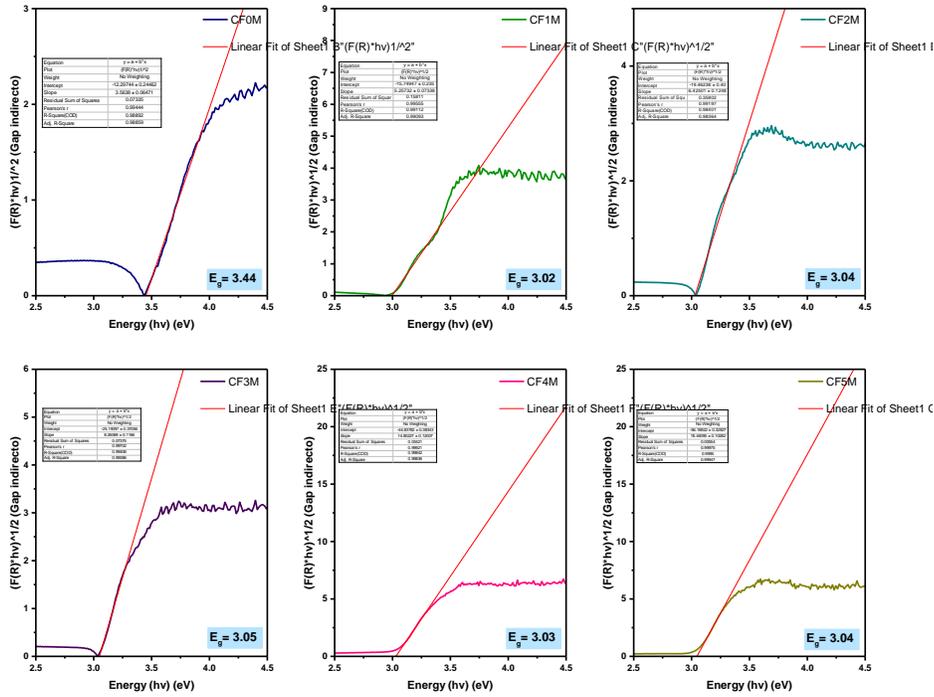


Figura 19c. Graficas de  $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  (eV) para el cálculo del band gap indirecto de cada uno de los materiales sometidos a un tratamiento hidrotérmal durante 5 horas.

## Anexo C-5

### Construcción de la curva de calibración de ibuprofeno

Se construyó una curva de calibración a partir de soluciones de ibuprofeno en agua tridestilada en concentraciones que se muestran en la siguiente tabla mg/L. Disolución madre: 100 ppm (10  $\mu$ g de ibuprofeno aforado en 100 mL de agua tridestilada).

Ibuprofeno (ppm)	Solución 100 ppm (mL)	Agua tridestilada (mL)
1	0.5	49.50
2.5	1.25	48.75
5	2.5	47.50
10	5	45
15	7.5	42.5
30	15	35
40	20	30
50	25	25

Las disoluciones preparadas a partir de la disolución madre, para realizar la curva de calibración, se presentan a continuación

### Pruebas de degradación de ibuprofeno

Se realizó la construcción de la curva de calibración [n] de ibuprofeno con los datos del Anexo y graficados en función de la longitud de onda en nm para conocer el pico máximo de absorción. En la Figura m, se observa que este pico posee un valor de 222 nm. Este valor se utiliza para preparar la curva de calibración correspondiente.

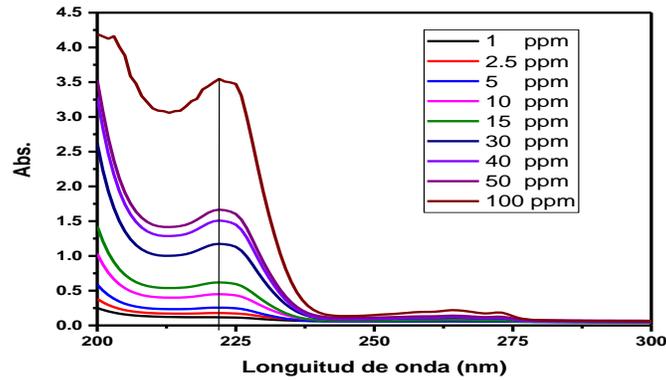


Figura m. Bandas de absorción de las distintas concentraciones de ibuprofeno (ppm).

Concentración (mg/L)	Absorbancia A (nm)
1	0.11748
2.5	0.17793
5	0.25651
10	0.44996
15	0.61932
30	1.17413
40	1.5087
50	1.66522

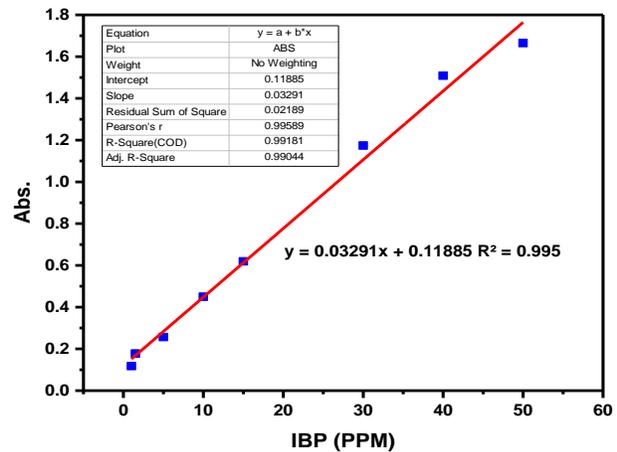


Tabla m y Figura m1. Absorbancia de los patrones de ibuprofeno en la posición 222 nm y cálculo del valor de la recta por la curva de calibración.

En la Tabla m. se tabulan los valores de cada una de los valores de absorbancia (A) en función de cada una de las concentraciones de ibuprofeno, correspondientes al pico máximo de absorción (222nm).

Para poder calcular la curva de calibración del ibuprofeno, los datos de la Tabla 7 se graficaron en la Figura m1; a la cual se le realizó una regresión lineal para calcular la ecuación a la cual obedece.

Esta gráfica de la absorbancia (Abs) denotada como A presenta un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación R<sup>2</sup> de 0,995 y obedece a la ecuación:

$$A = 0.03291 C - 0.11885 \quad \text{Ec. (1)}$$

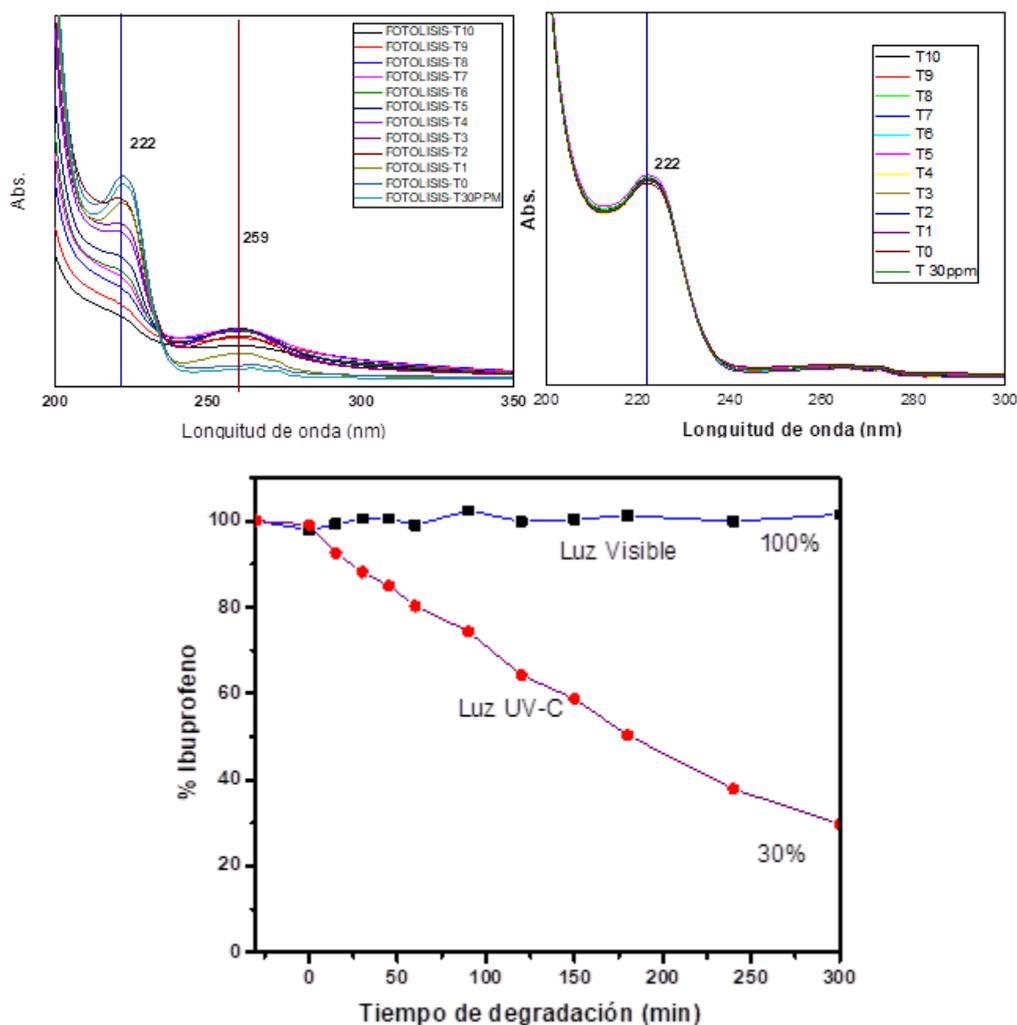
Donde **A** corresponde a la absorbancia y **C** a la concentración de ibuprofeno en mg/L. La Ec. (1) es utilizada para determinar la concentración de ibuprofeno en cualquier tiempo:

$$C = \frac{A+0.11885}{0.03291} \quad \text{Ec. (2)}$$

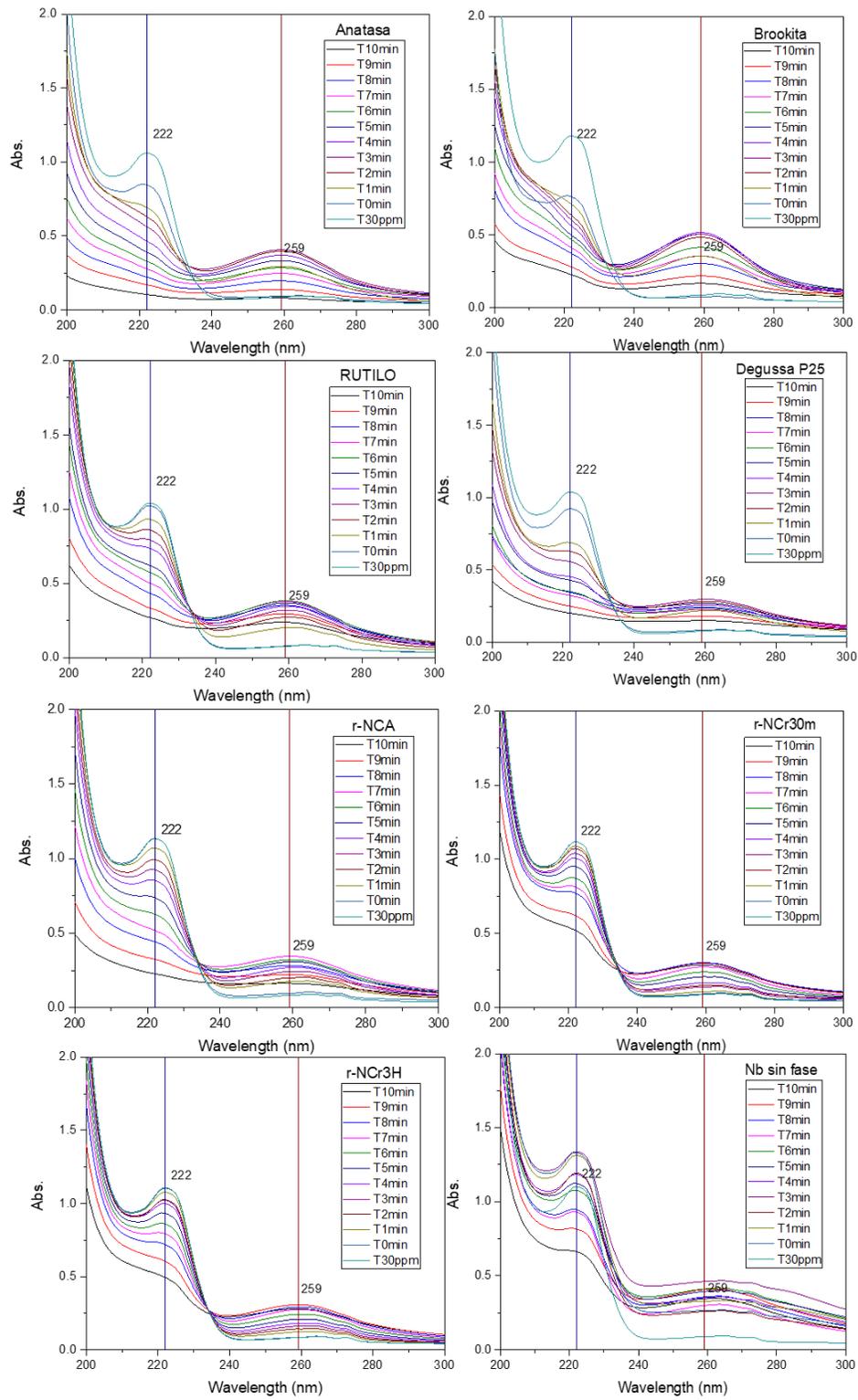
El valor de **A** es tomado de la lectura del espectrofotómetro a 222 nm para cada una de las pruebas a distintos tiempos de reacción (degradación de ibuprofeno), y con estos valores se pueden calcular las concentraciones de cada una de las pruebas realizadas.

### Anexo C-6

#### Fotólisis Ibuprofeno luz UV-C y luz visible (ausencia del fotocatalizador)



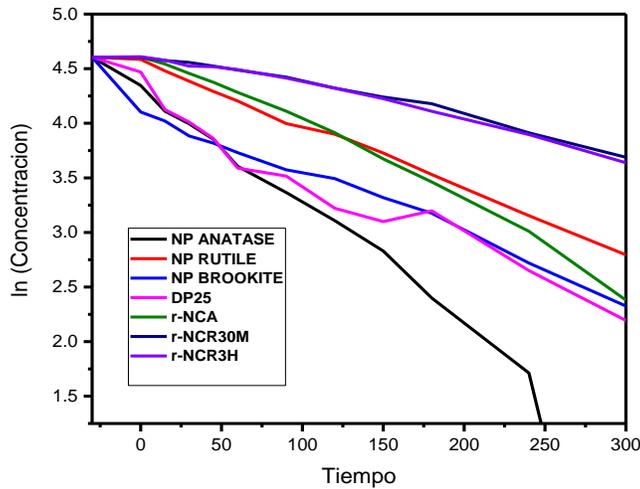
### Anexo D-1



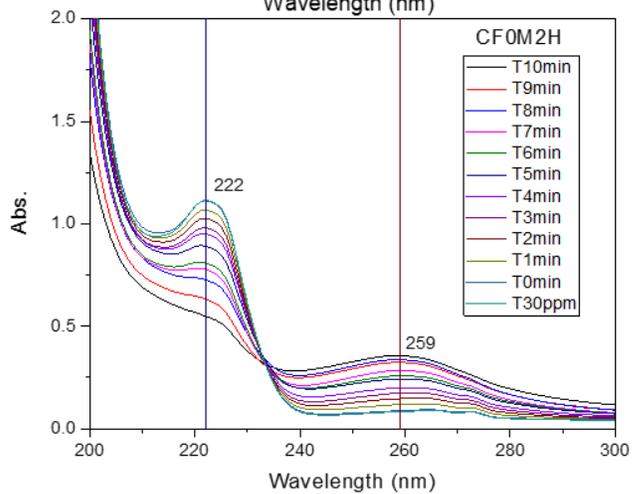
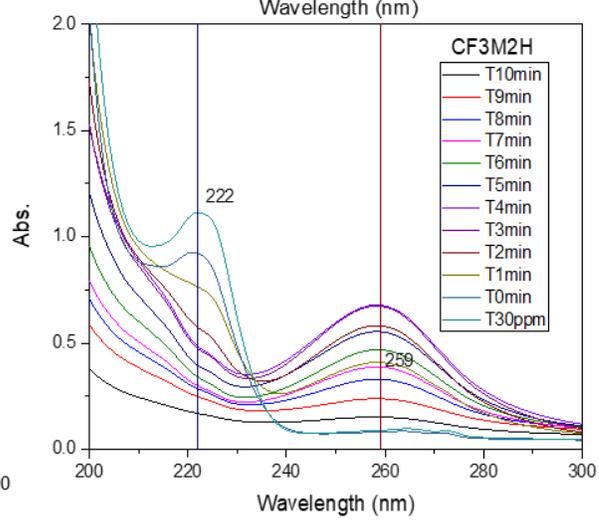
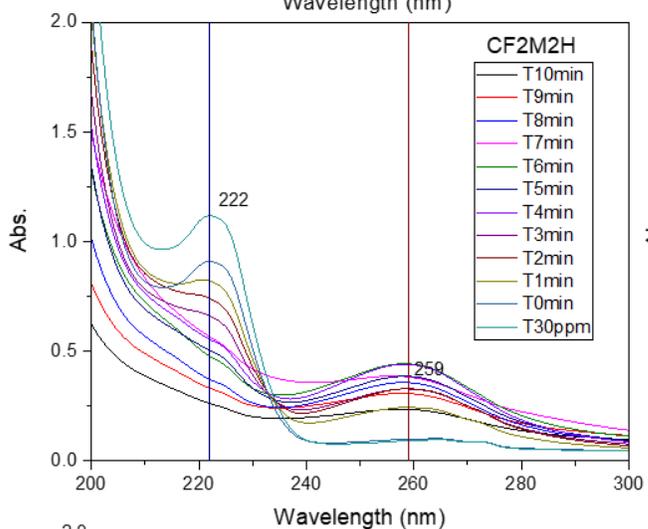
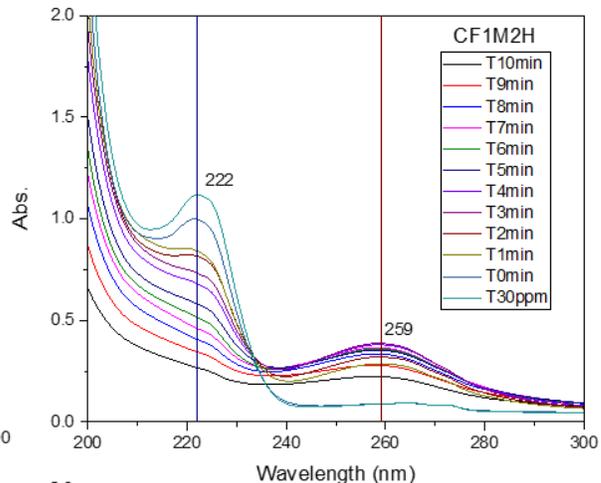
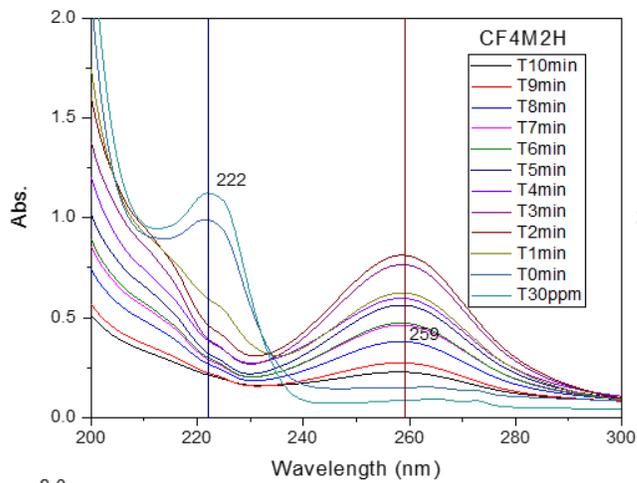
IBP mg/L								
TIEMPO	NP ANATASE	NP RUTILE	NP BROOKITE	DP25	r-NCA	r-NCR30M	r-NCR3H	NB SIN FASE
300	0.04073	4.58345	3.30756	2.51177	3.33505	12.13339	11.39612	16.53634
240	1.58933	6.55738	4.8994	3.96887	6.25897	15.17988	14.74357	21.21109
180	3.15572	9.56497	7.73775	6.86238	9.83798	19.81708	18.26185	24.65822
150	4.85732	11.64664	8.92954	6.21275	12.15455	21.06381	20.49395	25.16339
120	6.41171	13.83849	10.61895	7.02425	15.4541	22.86205	22.54033	27.15468
90	8.2975	15.25333	11.51362	9.4261	18.82243	25.30356	24.7582	27.94708
60	10.54413	18.75455	13.47364	10.14513	22.35068	26.9921	26.74428	28.88224
45	13.51237	20.45529	14.69316	13.29472	24.50752	27.97204	27.47924	28.41013
30	15.56688	22.49099	15.6927	15.46639	26.58526	28.95351	27.61872	29.14004
15	17.47029	24.70223	17.99657	17.33773	28.96973	29.45305	29.14075	29.21604
0	22.11123	27.46281	19.5584	24.45142	30.87896	30.35582	30.07756	29.37672
-30	28.65509	28.00801	32.29591	28.00801	30.85176	30.3546	29.96306	29.89742

Cálculos realizados a partir de la fórmula de la recta  $C = \frac{A+0.11885}{0.03291}$  para la determinación de las Concentraciones.

% IBUPROFENO								
TIEMPO	NP ANATASE	NP RUTILE	NP BROOKITE	DP25	r-NCA	r-NCR30M	r-NCR3H	NB SIN FASE
300	0.14213	16.36478	10.24141	8.96805	10.8099	39.97218	38.03388	55.31025
240	5.54642	23.41253	15.17035	14.17048	20.28724	50.00851	49.20583	70.94607
180	11.01276	34.15084	23.95891	24.50147	31.8879	65.28525	60.94788	82.47607
150	16.95099	41.58326	27.64912	22.18204	39.39662	69.39248	68.3974	84.16564
120	22.37547	49.40903	32.88016	25.07944	50.09148	75.31658	75.22708	90.82618
90	28.95645	54.46059	35.6504	33.65503	61.00927	83.35987	82.62909	93.47657
60	36.79671	66.96139	41.71934	36.22224	72.4454	88.9226	89.25752	96.60445
45	47.15523	73.03372	45.49541	47.46757	79.43637	92.15093	91.71038	95.02534
30	54.32501	80.302	48.59037	55.22131	86.17098	95.38426	92.17589	97.46672
15	60.96749	88.19701	55.72398	61.90274	93.89976	97.02995	97.25559	97.72095
0	77.16335	98.05343	60.56	87.30151	100.08817	100.00402	100.38214	98.25839
-30	99.99999	100	100.00001	100	100.00001	100.00001	99.99999	100.00001

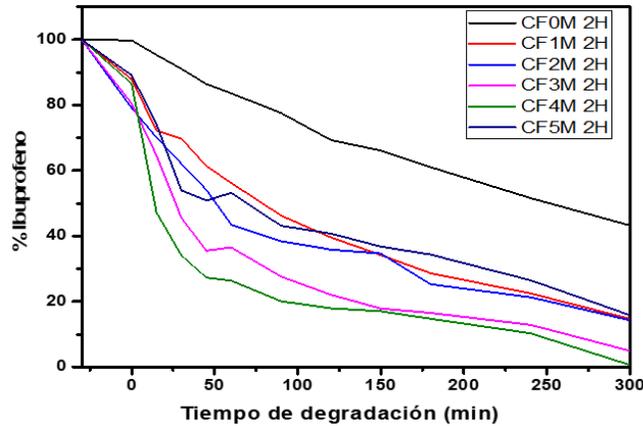


Material	Anatasa	Brookita	Rutilo	NCA	DP25	Fotólisis Luz VSI		
Pendiente (k)	0.0168	0.0057	0.0061	0.007	0.0022	0.0072	0.0029	0.003
b	4.6023	4.541	4.1692	4.2402	3.576	4.7007	4.6287	4.6276
R <sup>2</sup>	0.9176	0.9944	0.9732	0.9575	0.8409	0.989	0.9665	0.9688

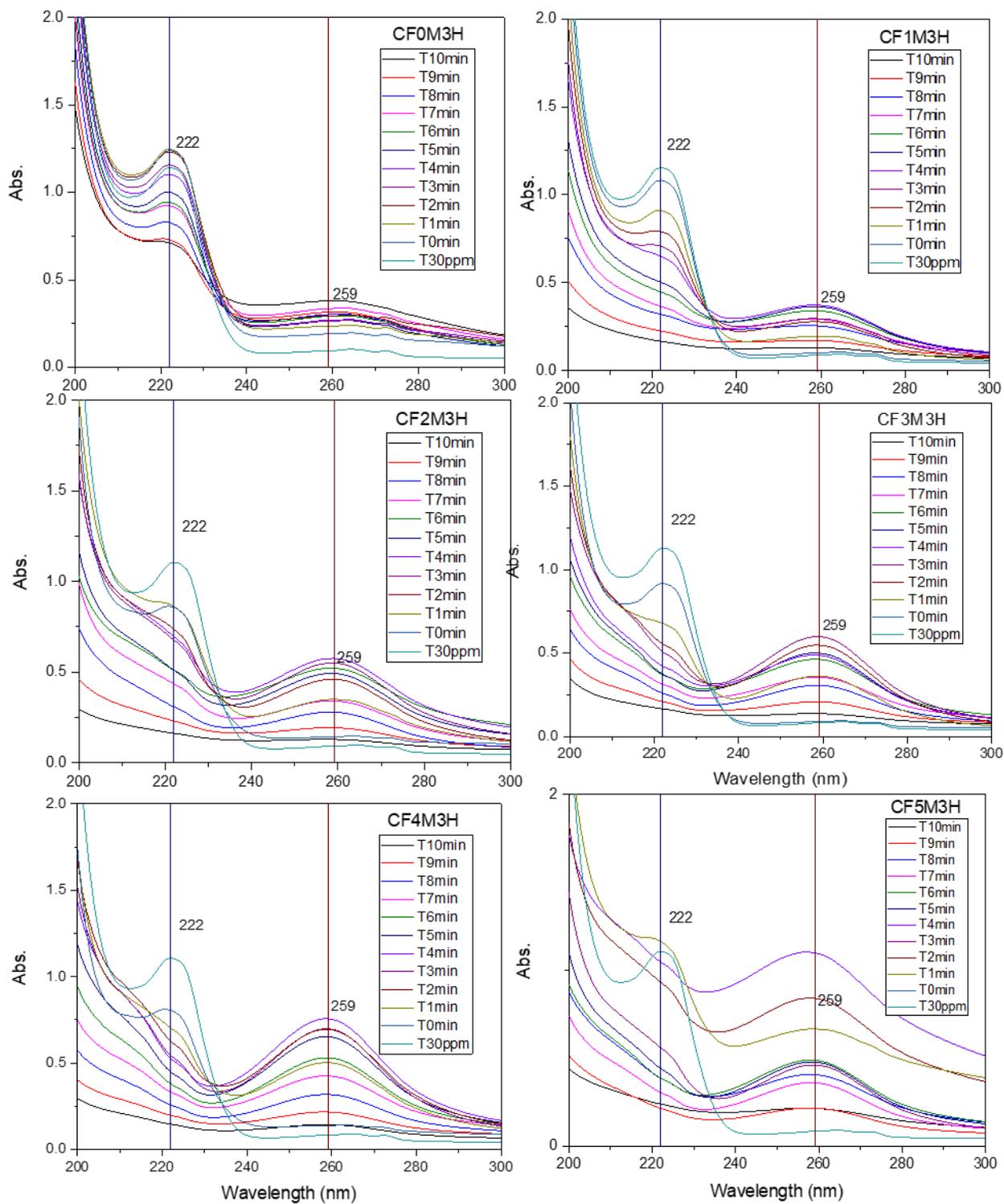


TIEMPO	IBP mg/L					
	CF0M 2H	CF1M 2H	CF2M 2H	CF3M 2H	CF4M 2H	CF5M 2H
300	13.09921	4.47002	4.35643	1.49957	0.19555	4.8427
240	15.63531	6.83976	6.48769	3.90959	3.1625	8.11497
180	18.4876	8.71305	7.70617	5.01912	4.52151	10.50705
150	20.02976	10.39274	10.56518	5.42119	5.20942	11.24558
120	20.998	12.03036	10.91796	6.68847	5.4903	12.46789
90	23.49879	14.05696	11.69948	8.38292	6.14674	13.20053
60	25.32329	17.08518	13.24856	11.06825	8.07882	16.26826
45	26.18655	18.65854	16.48192	10.7671	8.36469	15.56003
30	27.5931	21.1939	18.91583	13.81394	10.4325	16.49146
15	28.86589	21.95189	21.36493	19.60032	14.4518	22.68093
0	30.22011	26.72253	24.08265	24.39307	26.46665	29.31383
-30	30.28022	30.37507	30.43938	30.28824	30.56949	30.56949

TIEMPO	% IBUPROFENO					
	CF0M 2H	CF1M 2H	CF2M 2H	CF3M 2H	CF4M 2H	CF5M 2H
300	43.25996	14.71608	14.31181	4.95098	0.63971	15.84161
240	51.63538	22.51767	21.31349	12.90794	10.34562	26.54598
180	61.05504	28.68488	25.31644	16.57119	14.79142	34.37102
150	66.14802	34.2147	34.70891	17.89867	17.04181	36.78693
120	69.34559	39.60604	35.86787	22.08272	17.96064	40.78539
90	77.60441	46.27794	38.43535	27.67714	20.10808	43.18205
60	83.6298	56.24739	43.5244	36.54306	26.42858	53.21731
45	86.4807	61.42717	54.1467	35.54877	27.36376	50.90052
30	91.12582	69.774	62.14263	45.60826	34.12829	53.94744
15	95.32919	72.26944	70.18847	64.71263	47.2768	74.19468
0	99.8015	87.97521	79.11675	80.53644	86.58149	89.16367
-30	100	99.99999	100	99.99999	100.00328	100.00001

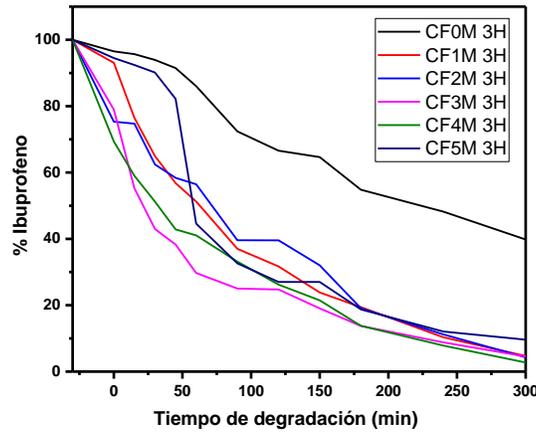


Equation	$y = a + b \cdot x$ $\ln C = -kt + \ln C_0$					
Plot	CF0M 2H	CF1M 2H	CF2M 2H	CF3M 2H	CF4M 2H	CF5M 2H
Intercept	4.57972 ± 0.00932	4.39904 ± 0.01916	4.2924 ± 0.04386	4.18861 ± 0.07653	4.19147 ± 0.23136	4.48417 ± 0.03328
Slope	-0.00266 ± 6.69232E-5	-0.00569 ± 1.37575E-4	-0.00555 ± 3.15018E-4	-0.0082 ± 5.49652E-4	-0.01163 ± 0.00166	-0.00693 ± 2.39022E-4
Residual Sum of Squares	0.00505	0.02132	0.11179	0.34033	3.11006	0.06436
Pearson's r	-0.99684	-0.99709	-0.98427	-0.97828	-0.91127	-0.99411
R-Square(COD)	0.99369	0.99419	0.96878	0.95704	0.83042	0.98825
Adj. R-Square	0.99306	0.99361	0.96566	0.95275	0.81346	0.98707
<b>PENDIENTE</b>	<b>0.0026</b>	<b>0.00569</b>	<b>0.00555</b>	<b>0.0082</b>	<b>0.01163</b>	<b>0.00693</b>

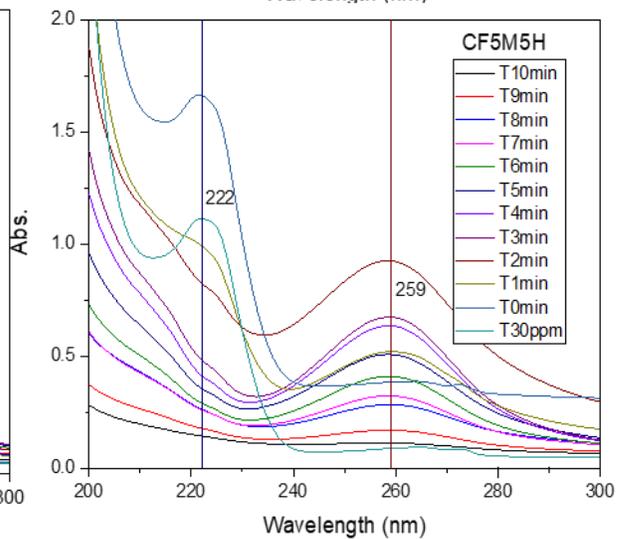
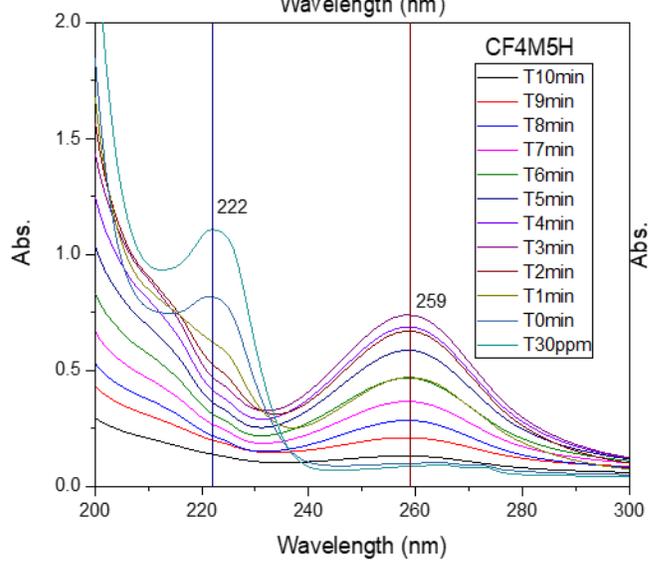
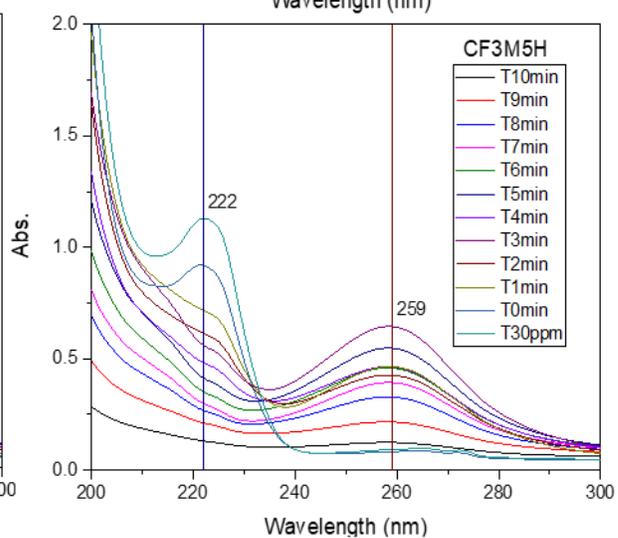
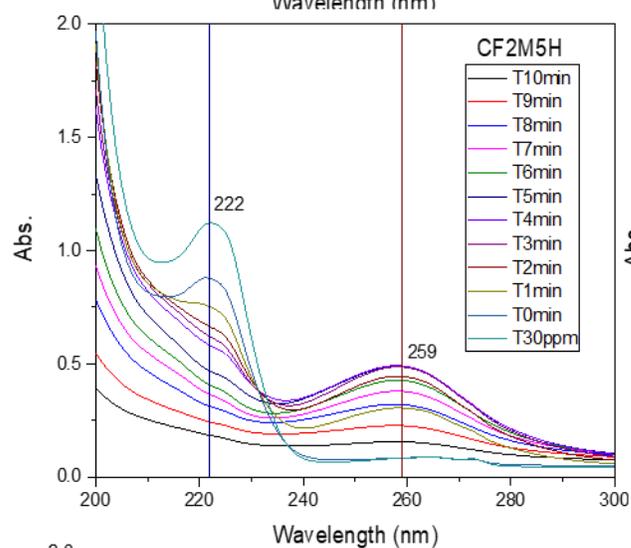
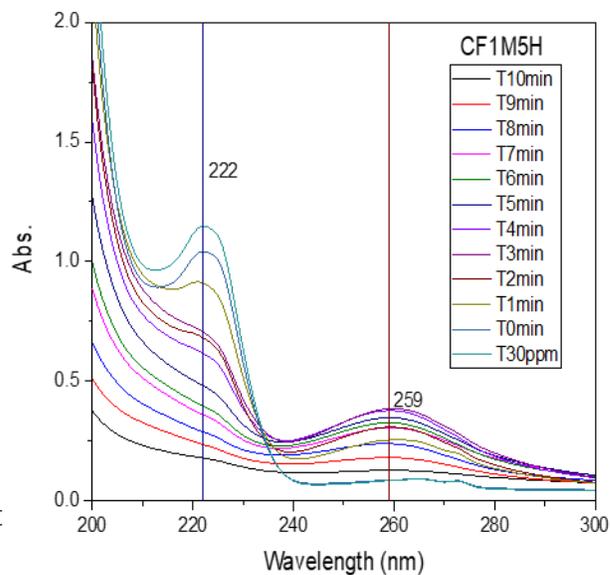
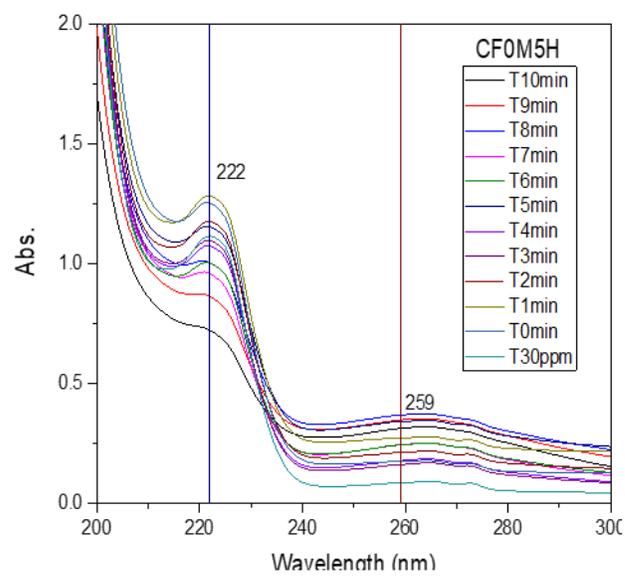


TIEMPO	CF0M 3H	CF1M 3H	CF2M 3H	CF3M 3H	CF4M 3H	CF5M 3H
300	12.12295	4.70175	4.30801	4.54934	2.73186	9.63344
240	16.11125	10.34817	11.19257	8.80183	7.85567	12.08278
180	25.84066	19.43337	19.07996	13.74992	13.78726	18.72759
150	28.58984	23.84922	32.01638	19.05139	21.49214	27.02474
120	33.82101	31.67389	39.55131	24.74402	26.20693	27.03027
90	36.59089	37.01599	39.59859	25.01055	33.14507	32.62852
60	41.71951	51.27817	56.47207	29.73886	41.04862	44.60523
45	45.49517	56.81796	58.38717	38.2774	42.86139	82.21121
30	49.53145	64.95054	62.44201	42.97053	51.24265	90.12934
15	56.66503	76.47539	74.73216	55.23816	59.02424	92.42449
0	66.45748	93.05749	75.33502	78.95362	69.36082	94.48731
-30	100	99.99999	100	100.00001	100.00001	100.00001

TIEMPO	CF0M 3H	CF1M 3H	CF2M 3H	CF3M 3H	CF4M 3H	CF5M 3H
300	3.91522	1.48031	1.29222	1.39783	0.82095	2.89495
240	5.20328	3.25804	3.35729	2.70445	2.36071	3.631
180	8.34549	6.11844	5.72317	4.2248	4.14322	5.62783
150	9.23336	7.50874	9.60355	5.85374	6.45861	8.12122
120	10.92282	9.97227	11.8637	7.60285	7.87545	8.12288
90	11.81738	11.65419	11.87789	7.68475	9.96044	9.80521
60	13.47372	16.14452	16.93921	9.13757	12.33554	13.40433
45	14.6931	17.88868	17.51366	11.76112	12.88029	24.70532
30	15.99666	20.44916	18.72994	13.20314	15.39895	27.0848
15	18.30052	24.07766	22.41646	16.97249	17.7374	27.77452
0	21.46308	29.2984	22.59729	24.25931	20.84365	28.39442
-30	32.29596	31.4842	29.99573	30.72603	30.05104	30.05104

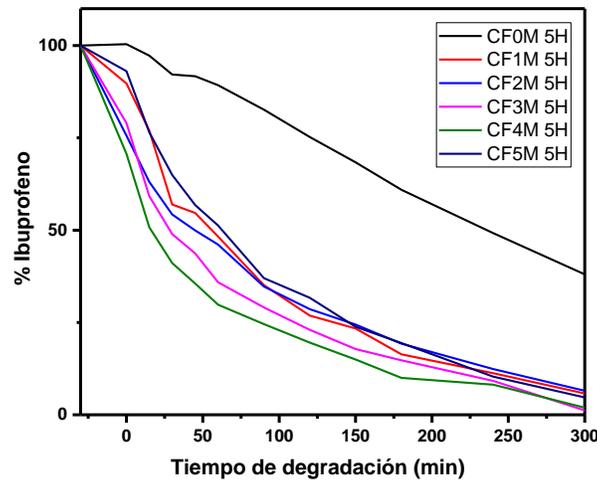


Equation	y = mx+b y = a + b*x $\ln C = -kt + \ln C_0$					
Plot	CF0M 3H	CF1M 3H	CF2M 3H	CF3M 3H	CF4M 3H	CF5M 3H
Intercept	4.67645 ± 0.02618	4.47119 ± 0.04019	4.47701 ± 0.08051	4.15858 ± 0.06252	4.31284 ± 0.06599	4.73891 ± 0.09804
Slope	-0.00751 ± 1.88003E-4	-0.00911 ± 2.88644E-4	-0.00883 ± 5.78194E-4	-0.00869 ± 4.48991E-4	-0.00991 ± 4.73968E-4	-0.00988 ± 7.04105E-4
Residual Sum of Squares	0.03982	0.09385	0.3766	0.22709	0.25306	0.55848
Pearson's r	-0.96567	-0.99502	-0.97925	-0.98693	-0.98877	-0.97554
R-Square(COD)	0.93252	0.99007	0.95892	0.97403	0.97766	0.95169
Adj. R-Square	0.92578	0.98908	0.95482	0.97143	0.97542	0.94685
<b>PENDIENTE</b>	<b>0.00571</b>	<b>0.00911</b>	<b>0.00883</b>	<b>0.00869</b>	<b>0.00991</b>	<b>0.00831</b>



TIEMPO	IBP mg/L					
	CF0M 5H	CF1M 5H	CF2M 5H	CF3M 5H	CF4M 5H	CF5M 5H
300	2.51177	1.80196	1.98757	0.36584	0.58325	1.48031
240	3.96887	3.52911	3.78056	2.82015	2.45328	3.25804
180	6.86238	5.12076	5.88172	4.53318	3.00455	6.11844
150	6.21275	7.3152	7.45609	5.47266	4.50124	7.50874
120	7.02425	8.40713	8.73223	7.07502	5.87169	9.97227
90	9.4261	10.98211	10.60592	8.93455	7.37704	11.65419
60	13.18372	15.10196	14.07253	11.03833	8.95805	16.14452
45	16.33331	17.10091	15.24499	13.43518	10.67834	17.88868
30	18.50498	17.81791	16.5656	15.04371	12.35038	20.44916
15	20.37632	24.06383	19.25054	18.19957	15.26107	24.07766
0	24.45142	28.06799	23.08762	24.29397	21.23894	29.2984
-30	28.00801	31.27981	30.5317	30.74707	30.05218	31.4842

TIEMPO	% IBUPROFENO					
	CF0M 5H	CF1M 5H	CF2M 5H	CF3M 5H	CF4M 5H	CF5M 5H
00	8.96805	5.76078	6.50987	1.18982	1.94078	4.70175
240	14.17048	11.28239	12.38242	9.1721	8.16339	10.34817
180	24.50147	16.37082	19.26432	14.74347	9.99777	19.43337
150	22.18204	23.38635	24.42083	17.79895	14.97807	23.84922
120	25.07944	26.87719	28.60052	23.0104	19.53831	31.67389
90	33.65503	35.10925	34.73742	29.05821	24.54743	37.01599
60	47.07124	48.28021	46.09155	35.90042	29.80833	51.27817
45	58.31658	54.67076	49.93169	43.69582	35.53266	56.81796
30	66.07031	56.96296	54.25704	48.92728	41.09647	64.95054
15	72.75175	76.93086	63.05099	59.19124	50.7819	76.47539
0	87.30151	89.73198	75.61851	79.01231	70.67356	93.05749
-30	100	100.00001	100.00002	100.00002	100	99.99999



Equation	y = mx+b					
	y = a + b*x    ln C = -kt + ln C <sub>0</sub>					
Plot	CF0M 5H	CF1M 5H	CF2M 5H	CF3M 5H	CF4M 5H	CF5M 5H
Intercept	4.70002 ± 0.03186	4.39278 ± 0.03316	4.29917 ± 0.02623	4.36038 ± 0.14416	4.16294 ± 0.08629	4.11776 ± 0.05241
Slope	-0.00738 ± 2.28814E-4	-0.00865 ± 2.38124E-4	-0.00778 ± 1.88381E-4	-0.0113 ± 0.00104	-0.01045 ± 6.1974E-4	-0.00966 ± 3.76376E-4
Residual Sum of Squares	0.05898	0.06388	0.03998	1.20754	0.43266	0.15958
Pearson's r	-0.91905	-0.99623	-0.99708	-0.96047	-0.98286	-0.9925
R-Square(COD)	0.84466	0.99247	0.99417	0.92251	0.96602	0.98505
Adj. R-Square	0.82913	0.99172	0.99359	0.91476	0.96262	0.98356
PENDIENTE	0.00738	0.00865	0.00778	0.0113	0.01045	0.01161

## Anexo D-2

**Actividad fotocatalítica utilizado UV-c y luz blanca (visible) con 75 mg de fotocatalizador.**

**Radiación con UV.C y luz visible en los materiales de fase pura y Degussa P25.**

### Cálculos con fuente UV

TIEMPO	In %C IBUPROFENO					
	Anatasa	Brookita	Rutilo	NCA	DP25	Fotólisis uvc
300	17.60741	12.2389	36.23289	32.38963	0.71184	29.71826
240	23.68685	21.06788	38.71739	41.97546	3.6488	37.85269
180	34.55485	31.60829	52.82015	51.52027	16.90507	50.39397
150	39.63027	43.32151	58.01948	56.40548	19.73222	58.7489
120	43.13357	49.15672	67.04006	59.11272	26.72254	64.20076
90	56.27866	58.596	75.56353	63.90653	37.07461	74.39597
60	62.81746	68.52611	85.50053	69.52171	46.16867	80.29824
45	70.12685	70.32416	86.15316	75.30216	54.92848	84.96007
30	71.11681	75.02936	97.93187	80.00736	63.198	88.12648
15	76.61784	79.7047	99.03897	84.68269	74.18197	92.58453
0	91.43349	85.36767	99.57967	85.36767	96.84536	99.1
-30	100.00001	99.99999	99.99999	99.99999	100.00001	100

Material	Anatasa	Brookita	Rutilo	NCA	DP25	Fotólisis uvc
<b>Pendiente (k)</b>	0.0168	0.0057	0.0061	0.007	0.0022	0.0072
<b>b</b>	4.6023	4.541	4.1692	4.2402	3.576	4.7007
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9176	0.9944	0.9732	0.9575	0.8409	0.989

### Cálculos con luz visible

TIEMPO	In %C IBUPROFENO					
	Anatasa	Brookita	Rutilo	NCA	DP25	Fotólisis Luz VISI
300	18.09502	25.41865	78.24775	84.2842	22.96929	100.3352
240	26.67084	35.09346	84.56159	86.47821	26.40635	99.91022
180	39.48237	44.0131	88.93339	91.60292	41.10326	101.22158
150	43.9098	45.49888	89.04798	92.32955	44.12811	100.36353
120	50.74692	53.41554	91.22506	94.43588	55.20611	99.80903
90	61.71345	54.40573	93.01139	97.06828	64.97374	102.39533
60	70.64043	59.46095	95.49011	96.60569	68.35826	98.97729
45	69.30414	65.53094	94.62339	96.9292	75.35463	100.5062
30	75.6316	68.55856	94.16408	97.60343	84.07963	100.50923
15	78.38866	75.88621	94.33742	99.09398	89.81008	99.19787
0	88.9433	86.11365	97.66132	99.54044	99.50699	97.87235
-30	99.99999	100	100	100	100.00002	100.00027

Material	Anatasa	Brookita	Rutilo	NCA	DP25	Fotólisis Luz VISI
<b>Pendiente (k)</b>	0.0168	0.0057	0.0061	0.007	0.0022	0.0072
<b>b</b>	4.6023	4.541	4.1692	4.2402	3.576	4.7007
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9176	0.9944	0.9732	0.9575	0.8409	0.989

**materiales de la familia CFx-3h luz UV-C**

TIEMPO	Fotólisis Luz					
	CF1M 3h	CF2M 3h	CF3M 3h	CF4M 3h	DP25	
300	-1.60444	17.79018	8.76617	1.43604	0.71184	29.71826
240	2.77879	24.42099	16.97414	6.10217	3.6488	37.85269
180	11.60526	35.65583	25.45462	12.86303	16.90507	50.39397
150	14.73483	42.3679	27.87385	19.88536	19.73222	58.7489
120	24.46722	48.53724	34.45886	21.57683	26.72254	64.20076
90	31.31101	58.50667	40.66498	29.55752	37.07461	74.39597
60	47.84651	66.84016	49.45243	37.61162	46.16867	80.29824
45	53.96433	76.00565	55.85813	38.67055	54.92848	84.96007
30	61.32057	78.23462	59.81724	53.01187	63.198	88.12648
15	74.69701	87.10118	70.43228	59.3745	74.18197	92.58453
0	97.52014	94.57365	89.19045	95.03218	96.84536	99.1
-30	100	100	100	100	100.00001	100

TIEMPO	ln %C IBUPROFENO				
	CF1M 3h	CF2M 3h	CF3M 3h	CF4M 3h	DP25
300	--	2.87865	2.1709	0.36189	-0.3399
240	1.02202	3.19544	2.83169	1.80864	1.2944
180	2.45146	3.57391	3.2369	2.55436	2.82761
150	2.69021	3.74639	3.32769	2.98998	2.98225
120	3.19733	3.88233	3.53977	3.07162	3.28551
90	3.44397	4.06914	3.70537	3.38634	3.61293
60	3.868	4.2023	3.90101	3.62731	3.8323
45	3.98832	4.33081	4.02282	3.65508	4.00603
30	4.11612	4.35971	4.09129	3.97052	4.14627
15	4.31344	4.46707	4.25465	4.08386	4.30652
0	4.58006	4.54938	4.49077	4.55422	4.57312
-30	4.60517	4.60517	4.60517	4.60517	4.60517

**materiales de la familia CFx-3h luz Visible**

TIEMPO	Fotólisis Luz					
	CF1M 3h	CF2M 3h	CF3M 3h	CF4M 3h	DP25	
300	29.24547	64.21856	21.68946	50.54622	22.93837	29.71826
240	37.04651	70.20946	25.46987	59.50141	27.39604	37.85269
180	45.48477	78.61762	29.55521	65.17103	41.10326	50.39397
150	51.58895	85.28623	34.62182	68.5894	44.12811	58.7489
120	60.42713	86.85685	38.67197	70.08228	55.20611	64.20076
90	64.76491	89.86838	44.17937	75.60043	64.97374	74.39597
60	74.68421	92.56917	51.30722	81.5014	68.35826	80.29824
45	78.89209	93.45005	59.91478	83.47668	75.35463	84.96007
30	84.03482	95.51036	66.85107	89.70029	84.07963	88.12648
15	91.08204	99.30367	76.00595	93.73905	89.81008	92.58453
0	96.10716	99.78483	94.53562	98.02991	99.50699	99.1
-30	100.00001	100.00001	100.00001	100.00001	100.00002	100

TIEMPO	ln %C IBUPROFENO				
	CF1M 3h	CF2M 3h	CF3M 3h	CF4M 3h	DP25
300	3.37572	4.16229	3.07683	3.92289	3.13281
240	3.61217	4.25148	3.2375	4.086	3.3104
180	3.81738	4.3646	3.38626	4.17702	3.71609
150	3.94331	4.44601	3.54448	4.22814	3.7871
120	4.10144	4.46426	3.65512	4.24967	4.01107
90	4.17076	4.49835	3.78826	4.32546	4.17398
60	4.31327	4.52796	3.93783	4.40062	4.22476
45	4.36808	4.53743	4.09292	4.42457	4.32221
30	4.43123	4.55923	4.20247	4.49647	4.43176
15	4.51176	4.59818	4.33081	4.54051	4.4977
0	4.56546	4.60302	4.54898	4.58527	4.60023
-30	4.60517	4.60517	4.60517	4.60517	4.60517

**Valores calculados de cinética de degradación y pendiente de los experimentos en los materiales de la familia CFxM-3h con radiación UV-C y Luz visible**

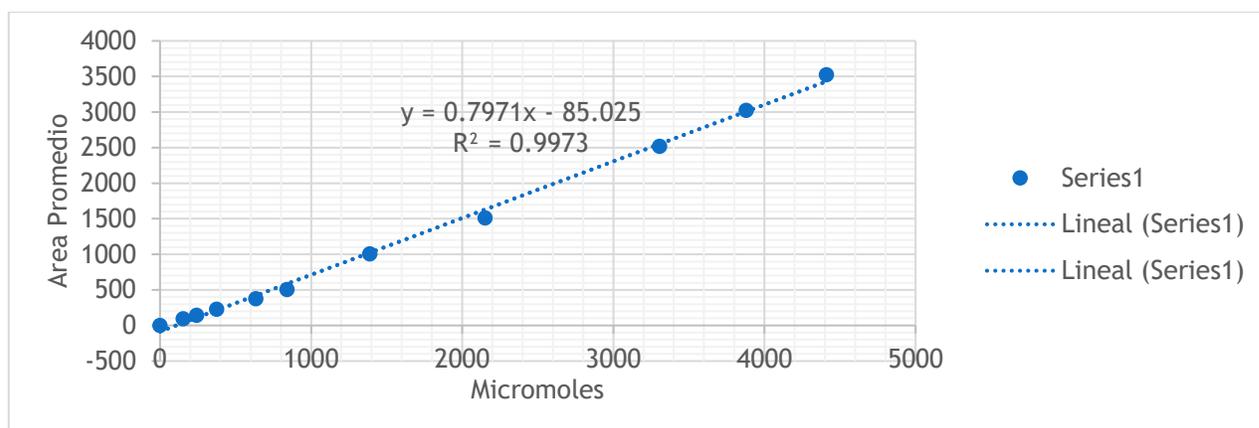
Material	CF1M 3h	CF2M 3h	CF3M 3h	CF4M 3h	DP25
<b>% degradado</b>	~100	82.20982	91.23383	98.56396	99.17816
<b>k</b>	0.0128	0.0054	0.007	0.0117	0.0139
Material	CF1M 3h	CF2M 3h	CF3M 3h	CF4M 3h	DP25
<b>% degradado</b>	70.75453	35.78144	78.31054	49.45378	73.6163
<b>k</b>	0.0039	0.0014	0.0049	0.0021	0.0048

### Anexo D-3

## CÁLCULOS REALIZADOS PARA DETERMINAR VOLUMEN MUERTO DE REACTOR Y COLUMNA BASE DE CUANTIFICACIÓN DE HIDRÓGENO POR CROMATOGRAFÍA DE GASES

Valor de la presión 1 psi= 0.068045957

Presión (Psi)	Presión (Atm)	Area Promedio	PV=nRT
			n (micromoles)
0	0	0	0
0.227079038	0.01545181	153.2	91.4520572
0.358258877	0.024378068	242.6	144.282412
0.559358534	0.038062087	375.1	225.271734
0.934616266	0.063596858	633.6	376.4001335
1.25	0.085057446	841.5	503.4153417
2.5	0.170114893	1388	1006.830683
3.75	0.255172339	2150.6	1510.246025
6.25	0.425287232	3306.1	2517.076708
7.5	0.510344678	3879.5	3020.49205
8.75	0.595402124	4410.3	3523.907392



	h (cm)	r (cm)	vol cm <sup>3</sup>	vol L
Reactor			86	0.086
Trampa			46	0.046
Manguera delgada	72	0.1	2.261952	0.002261952
Manguera blanca	30	0.2	3.76992	0.00376992
Tubing café delgadp	35	0.1	1.09956	0.00109956
Tubing café grueso	45	0.2	5.65488	0.00565488
<b>pendiente de la curva de calibración</b>				
			<b>0.7971</b>	
<b>Total volumen muerto</b>			<b>144.786312</b>	<b>0.144786312</b>

Cálculos realizados para los materiales caracterizados

CFXM-2H

valores de referencia calculados equipo									
pendiente de la curva de calibración		0.7971							
		Area							
MUESTREO	TIEMPO	FOTÓLISIS	DP25	A0	A1	A2	A3	A4	A5
		FOTÓLISIS	DP25	CF0M	CF1M	CF2M	CF3M	CF4M	CF5M
1	0	0	0	946	946	1006	1005	1087.6	1024.2
2	0.5	6.9	7.6	5.3	7.3	7.5	11	7.2	8.9
3	1	16.9	18.9	11.8	14.8	18.2	26.3	17.6	9.6
4	1.5	26.9	29.8	13.1	19.1	30.6	42.2	27.6	13.6
5	2	34.9	40.8	18.5	28.5	40.6	63.3	38.5	17.3
6	2.5	42.6	51.7	24.6	34.6	56.7	81	53.4	32.9
7	3	49.8	62.1	29	40	67.3	99.8	63.9	38.2
8	3.5	56.9	66.2	35	43.5	85.1	108.1	75.1	46
9	4	64	82.7	43	49.7	89.4	135.7	85	47
10	4.5	72.8	92.4	49	53.9	101.3	153.5	95.8	53
11	5	81.5	102.1						

micromoles de H									
TIEMPO	FOTÓLISIS	DP25	A0	A1	A2	A3	A4	A5	
	FOTÓLISIS	DP25	CF0M	CF1M	CF2M	CF3M	CF4M	CF5M	
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	5.50	6.06	4.22	5.82	5.98	8.77	5.74	7.09	
1	13.47	15.07	9.41	11.80	14.51	20.96	14.03	7.65	
1.5	21.44	23.75	10.44	15.22	24.39	33.64	22.00	10.84	
2	27.82	32.52	14.75	22.72	32.36	50.46	30.69	13.79	
2.5	33.96	41.21	19.61	27.58	45.20	64.57	42.57	26.22	
3	39.70	49.50	23.12	31.88	53.64	79.55	50.93	30.45	
3.5	45.35	52.77	27.90	34.67	67.83	86.17	59.86	36.67	
4	51.01	65.92	34.28	39.62	71.26	108.17	67.75	37.46	
4.5	58.03	73.65	39.06	42.96	80.75	122.35	76.36	42.25	

micromoles /gramo de fotocatalizador								
TIEMPO	DP25	A0	A1	A2	A3	A4	A5	
	DP25	CF0M	CF1M	CF2M	CF3M	CF4M	CF5M	
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	27.90	-63.77	15.94	23.91	163.41	11.96	51.81	
1	79.71	-203.26	-83.70	51.81	374.64	27.90	-370.65	
1.5	115.58	-550.00	-310.87	147.46	609.78	27.90	-645.65	
2	235.14	-653.62	-255.07	227.17	1131.88	143.48	-936.59	
2.5	362.68	-717.39	-318.84	561.96	1530.43	430.43	-749.27	
3	490.22	-828.98	-390.58	697.46	1992.75	561.96	-952.53	
3.5	370.65	-872.82	-534.06	1123.91	2040.58	725.36	-805.07	
4	745.29	-836.96	-569.93	1012.32	2857.60	836.96	-1422.82	
4.5	781.16	-948.55	-753.26	1135.87	3216.30	916.67	-1570.29	
<b>k (μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) en 4.5h</b>	<b>173.59</b>	<b>-210.79</b>	<b>-167.39</b>	<b>252.42</b>	<b>714.73</b>	<b>203.70</b>	<b>-348.95</b>	

**CFXM-3H**

valores de referencia calculados equipo									
pendiente de la curva de calibración		0.7971							
Area									
MUESTREO	TIEMPO	FOTÓLISIS	DP25	B0	B1	B2	B3	B4	B5
		FOTÓLISIS	DP25	CF0M	CF1M	CF2M	CF3M	CF4M	CF5M
1	0	0	0	946	955	1006	1486.3	1024.2	1024.2
2	0.5	6.9	7.6	5.5	6.6	8	9.9	8.9	9.2
3	1	16.9	18.9	11.4	12.4	19.1	23.3	9.6	9.6
4	1.5	26.9	29.8	13.5	14.3	30.3	37.7	13.6	13.9
5	2	34.9	40.8	18.6	17.4	41.6	52.1	17.3	18.3
6	2.5	42.6	51.7	24.8	24	57.4	71.8	32.9	33
7	3	49.8	62.1	29.3	26.7	69	87.3	38.2	37
8	3.5	56.9	66.2	34.9	38	86	103.5	56	49
9	4	64	82.7	45	45	91.8	118	67	53
10	4.5	72.8	92.4	50.3	63	102.8	131.9	72	62
11	5	81.5	102.1		88	114			

micromoles de H									
TIEMPO	FOTÓLISIS	DP25	B0	B1	B2	B3	B4	B5	
	FOTÓLISIS	DP25	CF0M	CF1M	CF2M	CF3M	CF4M	CF5M	
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
0.5	5.50	6.06	4.38	5.26	6.38	7.89	7.09	7.33	
1	13.47	15.07	9.09	9.88	15.22	18.57	7.65	7.65	
1.5	21.44	23.75	10.76	11.40	24.15	30.05	10.84	11.08	
2	27.82	32.52	14.83	13.87	33.16	41.53	13.79	14.59	
2.5	33.96	41.21	19.77	19.13	45.75	57.23	26.22	26.30	
3	39.70	49.50	23.36	21.28	55.00	69.59	30.45	29.49	
3.5	45.35	52.77	27.82	30.29	68.55	82.50	44.64	39.06	
4	51.01	65.92	35.87	35.87	73.17	94.06	53.41	42.25	
4.5	58.03	73.65	40.09	50.22	81.94	105.14	57.39	49.42	

micromoles /gramo de fotocatalizador							
TIEMPO	DP25	B0	B1	B2	B3	B4	B5
	DP25	CF0M	CF1M	CF2M	CF3M	CF4M	CF5M
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	27.90	-55.80	-11.96	43.84	119.57	79.71	63.77
1	79.71	-219.20	-179.35	87.68	255.07	-290.94	-370.65
1.5	115.58	-534.06	-502.17	135.51	430.43	-530.07	-633.69
2	235.14	-649.64	-697.46	267.03	685.51	-701.45	-896.74
2.5	362.68	-709.42	-741.30	589.85	1163.77	-386.59	-745.29
3	490.22	-817.03	-920.65	765.22	1494.56	-462.32	-1000.36
3.5	370.65	-876.81	-753.26	1159.78	1857.24	-35.87	-685.51
4	745.29	-757.25	-757.25	1107.97	2152.17	119.57	-1183.69
4.5	781.16	-896.74	-390.58	1195.65	2355.43	-31.88	-1211.59
<b>k (<math>\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}</math>) en 4.5h</b>	<b>173.59</b>	<b>-199.28</b>	<b>-86.80</b>	<b>265.70</b>	<b>523.43</b>	<b>-7.09</b>	<b>-269.24</b>

## CFXM-5H

valores de referencia calculados equipo									
pendiente de la curva de calibración		0.7971							
Area									
MUESTREO	TIEMPO	FOTÓLISIS	DP25	D0	D1	D2	D3	D4	D5
		FOTÓLISIS	DP25	CF0M	CF1M	CF2M	CF3M	CF4M	CF5M
1	0	0	0	946	955	1011.5	1087.6	1024.2	1024.2
2	0.5	6.9	7.6	6.8	5.6	7.4	9.5	8.9	9.2
3	1	16.9	18.9	12.5	11.4	17.8	23.3	9.6	9.6
4	1.5	26.9	29.8	13.5	13.3	27.8	38.3	13.6	14.9
5	2	34.9	40.8	19	16.9	38.8	53.5	17.3	19.3
6	2.5	42.6	51.7	27	23.4	53.7	74.2	32.9	32
7	3	49.8	62.1	29.3	25	64.1	90.6	38.2	39
8	3.5	56.9	66.2	36	28.9	75.3	105.7	46	59
9	4	64	82.7	47.33	31	85.3	120.7	47	58
10	4.5	72.8	92.4	52.8	40	96.1	134.2	53	72
11	5	81.5	102.	1	45.9	101			

## micromoles de H

TIEMPO	FOTÓLISIS	DP25	D0	D1	D2	D3	D4	D5
	FOTÓLISIS	DP25	CF0M	CF1M	CF2M	CF3M	CF4M	CF5M
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	5.50	6.06	5.42	4.46	5.90	7.57	7.09	7.33
1	13.47	15.07	9.96	9.09	14.19	18.57	7.65	7.65
1.5	21.44	23.75	10.76	10.60	22.16	30.53	10.84	11.88
2	27.82	32.52	15.14	13.47	30.93	42.64	13.79	15.38
2.5	33.96	41.21	21.52	18.65	42.80	59.14	26.22	25.51
3	39.70	49.50	23.36	19.93	51.09	72.22	30.45	31.09
3.5	45.35	52.77	28.70	23.04	60.02	84.25	36.67	47.03
4	51.01	65.92	37.73	24.71	67.99	96.21	37.46	46.23
4.5	58.03	73.65	42.09	31.88	76.60	106.97	42.25	57.39

## micromoles /gramo de fotocatalizador

TIEMPO	DP25	D0	D1	D2	D3	D4	D5
	DP25	CF0M	CF1M	CF2M	CF3M	CF4M	CF5M
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	27.90	-3.99	-51.81	19.93	103.62	79.71	63.77
1	79.71	-175.36	-219.20	35.87	255.07	-290.94	-370.65
1.5	115.58	-534.06	-542.03	35.87	454.35	-530.07	-593.84
2	235.14	-633.69	-717.39	155.43	741.30	-701.45	-856.88
2.5	362.68	-621.74	-765.22	442.39	1259.42	-386.59	-785.14
3	490.22	-817.03	-988.40	569.93	1626.08	-462.32	-920.65
3.5	370.65	-832.97	-1115.94	733.33	1944.92	-434.42	-286.96
4	745.29	-664.38	-1315.22	848.91	2259.78	-677.54	-984.42
4.5	781.16	-797.10	-1307.24	928.62	2447.10	-789.13	-813.04
<b>k (<math>\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}</math>) en 4.5h</b>	<b>173.59</b>	<b>-177.13</b>	<b>-290.50</b>	<b>206.36</b>	<b>543.80</b>	<b>-175.36</b>	<b>-180.68</b>

### Anexo D-4

gráficos del valor de  $E_g$  de cada material con 1% en peso de  $\text{CuO}$ . Las gráficas del cálculo para el valor directo e indirecto de band-Gap.

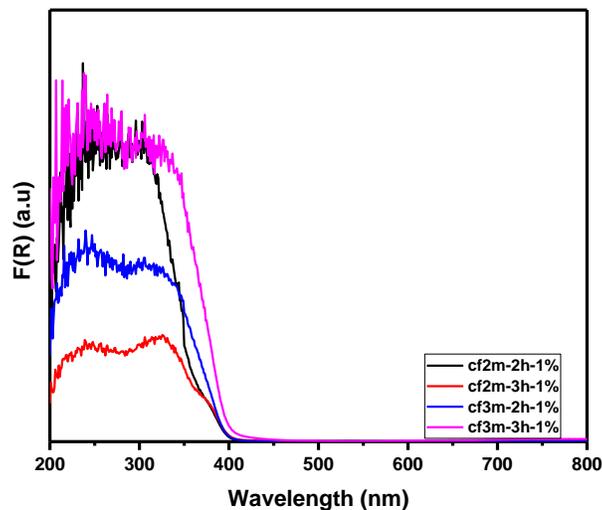


Figura 1D. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de cada uno de los materiales sometidas a un tratamiento hidrotérmal durante 2 horas.

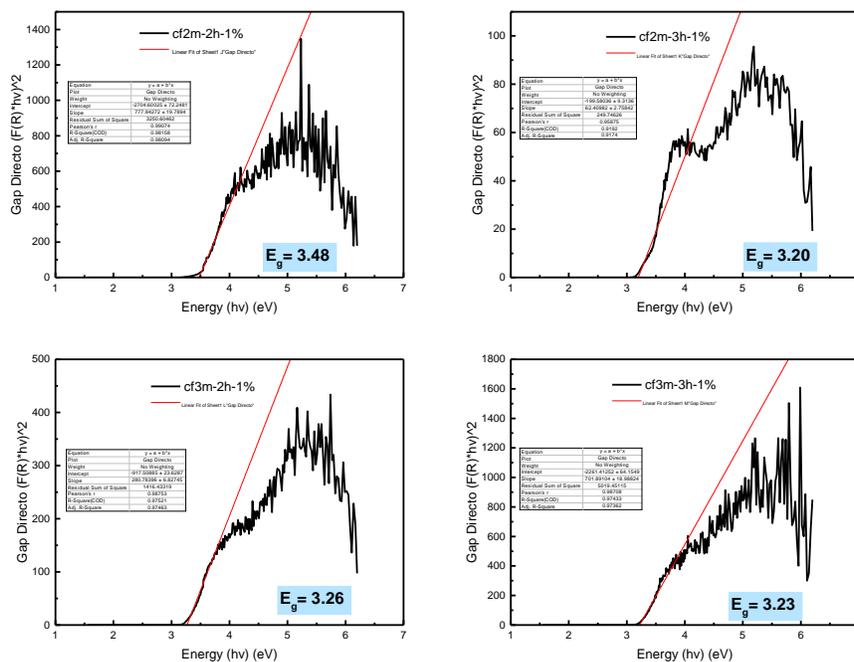


Figura 2D. Gráficas de  $(F(R_{\infty}) * hv)^2$  vs.  $hv$  (eV) para el cálculo del band gap directo de cada uno de los materiales con depósito de 1% en peso de  $\text{Cu}$ .

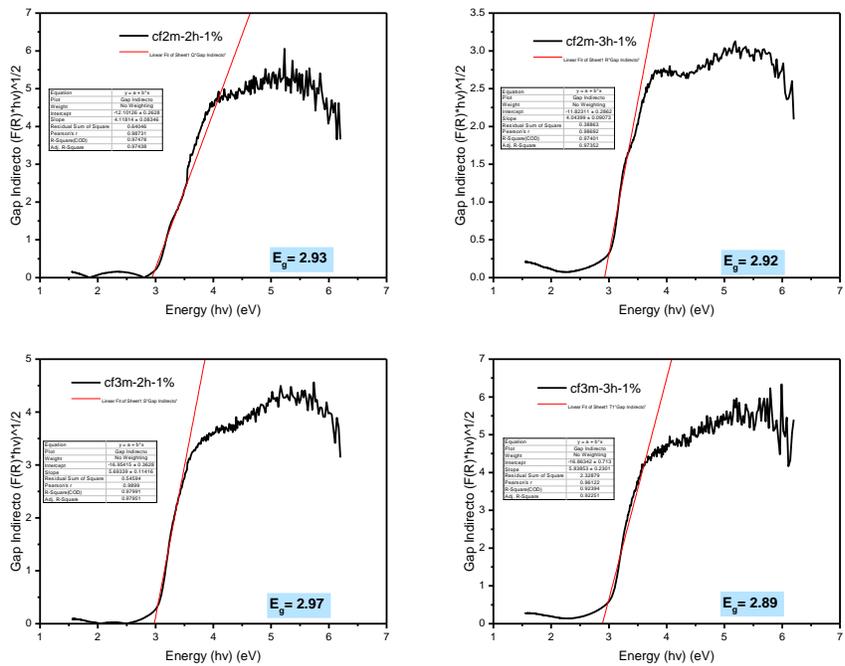


Figura 3D. Graficas de  $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$  vs.  $hv$  (eV) para el cálculo del band gap indirecto de cada uno de los materiales con depósito de 1% en peso de Cu.

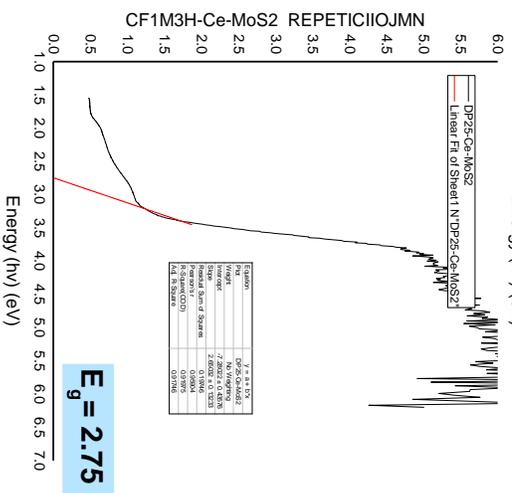
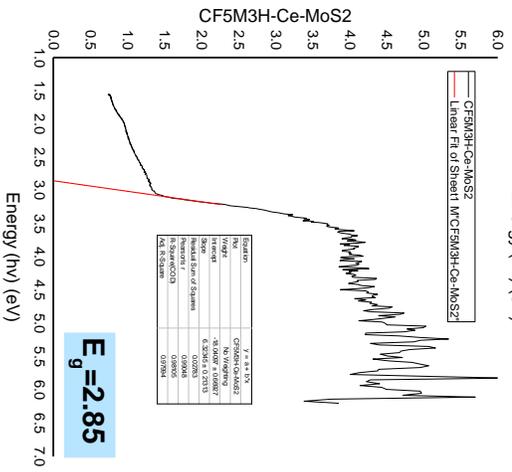
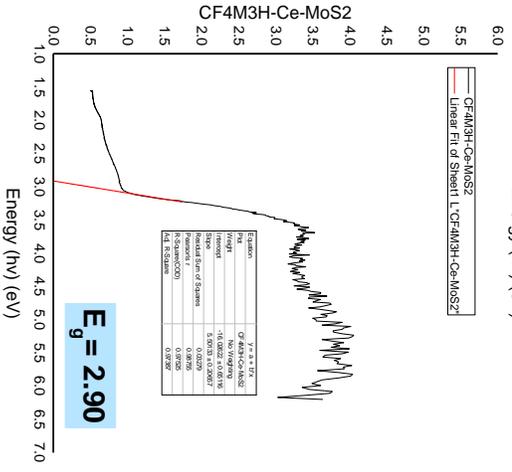
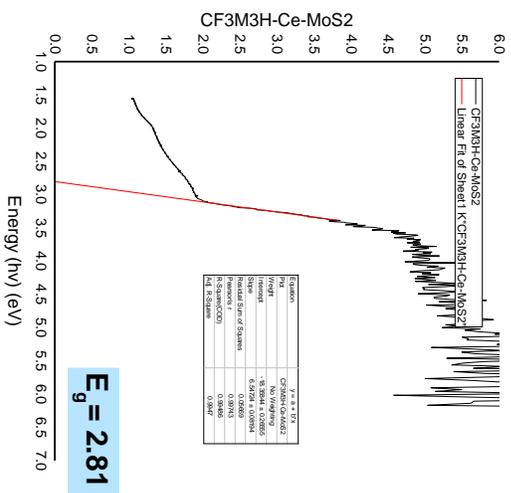
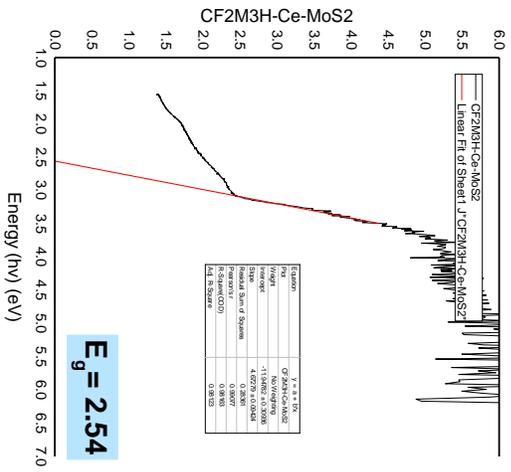
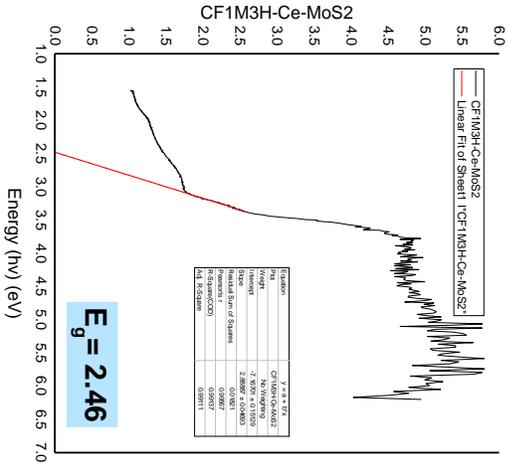
**ANEXO D-5**

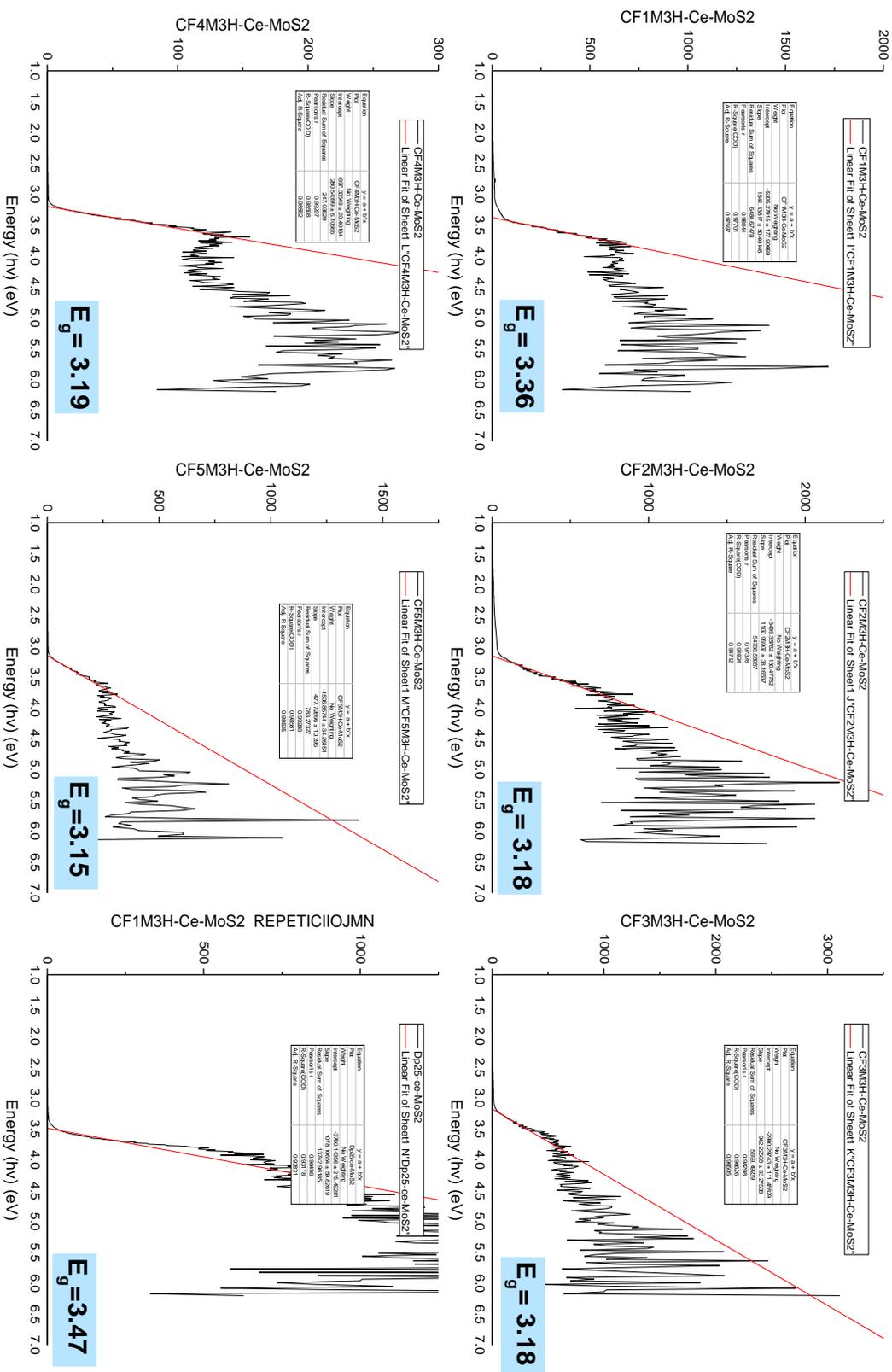
Valores obtenidos de cantidades de hidrógeno producidos de los materiales con depósito de 1% de Cu

μmoles de hidrógeno			
CF3M-3H	CF3M-2H	CF2M-3H	CF2M-2H
478.02087	450.99918	490.29621	453.642618
μmoles de hidrógeno por gramo de fotocatalizador			
CF3M-3H	CF3M-2H	CF2M-3H	CF2M-2H
20999.5995	19648.515	21613.3665	19780.6869
μmoles de hidrógeno por gramo de fotocatalizador por hora			
CF3M-3H	CF3M-2H	CF2M-3H	CF2M-2H
4666.57767	4366.33667	4802.97033	4395.7082

**Anexo E-1**

El cálculo del valor de  $E_g$  (directo e indirecto) de los materiales CFxM-3h con 10 % de ce-MoS<sub>2</sub>.





## Anexo E-2

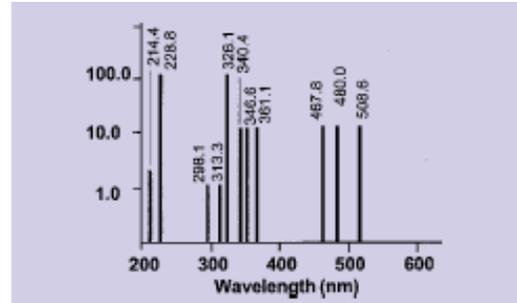
Cálculo de cinética de degradación de ibuprofeno de las muestras con 10% en peso de ce-MoS<sub>2</sub>, a partir de los datos obtenidos por HPLC de la cantidad de ibuprofeno.

TIEMPO	% de ibuprofeno						
	CF0M-3h	CF1M-3h	CF2M-3h	CF3M-3h	CF4M-3h	CF5M-3h	DP25
-30	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
0	99.576	92.843	96.863	100.000	99.576	95.938	94.788
15	98.331	67.269	92.402	67.490	97.881	57.135	68.702
30	98.881	37.492	78.922	50.617	93.644	54.468	62.114
45	97.644	26.461	67.647	35.597	92.331	54.168	57.776
60	95.373	23.441	58.578	25.309	92.373	52.601	49.968
90	88.381	20.814	37.255	12.963	84.381	52.110	47.333
120	83.543	18.319	26.225	6.379	80.839	51.121	44.120
150	79.237	9.324	17.402	2.469	74.237	51.042	43.959
180	73.636	2.594	11.029	0.103	70.636	50.935	38.175
240	67.678	0.033	5.392	0.021	60.678	50.189	27.217
300	59.263	0.033	2.941	0.021	50.263	49.320	18.862
	Valor In						
	CF0M-3h	CF1M-3h	CF2M-3h	CF3M-3h	CF4M-3h	CF5M-3h	DP25
	4.605	4.605	4.605	4.605	4.605	4.605	4.605
	4.601	4.531	4.573	4.605	4.601	4.564	4.552
	4.588	4.209	4.526	4.212	4.584	4.045	4.230
	4.594	3.624	4.368	3.924	4.540	3.998	4.129
	4.581	3.276	4.214	3.572	4.525	3.992	4.057
	4.558	3.154	4.070	3.231	4.526	3.963	3.911
	4.482	3.036	3.618	2.562	4.435	3.953	3.857
	4.425	2.908	3.267	1.853	4.392	3.934	3.787
	4.372	2.233	2.857	0.904	4.307	3.933	3.783
	4.299	0.953	2.401	-2.274	4.258	3.931	3.642
	4.215	-3.416	1.685	-3.884	4.106	3.916	3.304
	4.082	-3.416	1.079	-3.884	3.917	3.898	2.937
Equation	y = a + b*x						
Plot	CF0M-3h	CF1M-3h	CF2M-3h	CF3M-3h	CF4M-3h	CF5M-3h	DP25
Intercept	4.62061 ± 0.01295	4.72933 ± 0.40855	4.61519 ± 0.06203	4.6934 ± 0.34653	4.61128 ± 0.01479	4.2196 ± 0.08221	4.35604 ± 0.04856
Slope	-0.0017 ± 9.29891E-5	-0.02588 ± 0.00293	-0.01177 ± 4.45459E-4	-0.03074 ± 0.00249	-0.00212 ± 1.06244E-4	-0.00159 ± 5.90425E-4	-0.00457 ± 3.4872E-4
Residual Sum of Squares	0.00974	9.69831	0.22354	6.97754	0.01272	0.3927	0.13699
Pearson's r	-0.98543	-0.94133	-0.99291	-0.96876	-0.98763	-0.6475	-0.97204
R-Square(COD)	0.97107	0.88611	0.98587	0.9385	0.97541	0.41925	0.94487
Adj. R-Square	0.96818	0.87472	0.98446	0.93235	0.97295	0.36118	0.93936

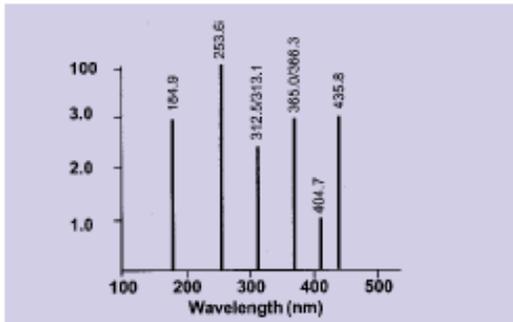
## Anexo F

Espectro de emisión de varias fuentes de luz, suministrada por el proveedor (cabe mencionar que esta ficha técnica es la proporcionada por UVP usa, mas es proveedor proporciona esta ficha técnica). Se utilizó una lámpara de Hg, Phillips con longitud de onda primaria  $\lambda = 254 \text{ nm}$  (3W potencia, 10V).

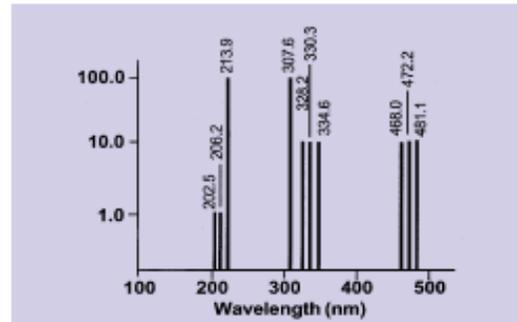
Las siguientes gráficas ilustran las intensidades de emisión relativas de los distintos tipos de lámparas Pen-Ray a través de material de cuarzo no tratado. Se puede obtener una representación más solicitándolo al proveedor UVP-USA.



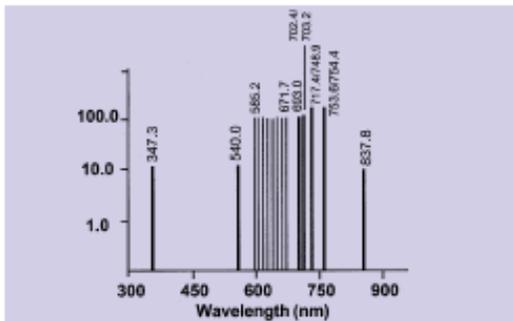
**CADMIUM SPECTRUM**



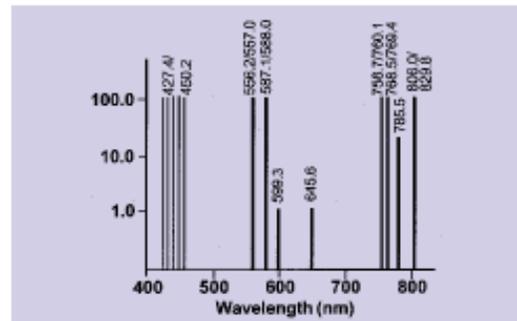
**MERCURY SPECTRUM**



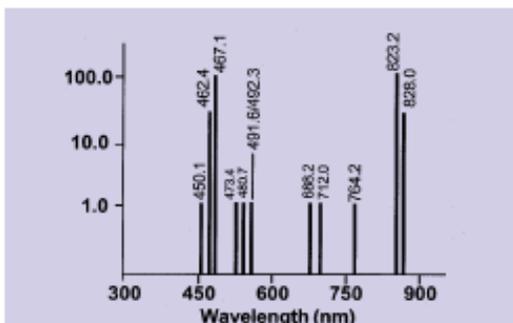
**ZINC SPECTRUM**



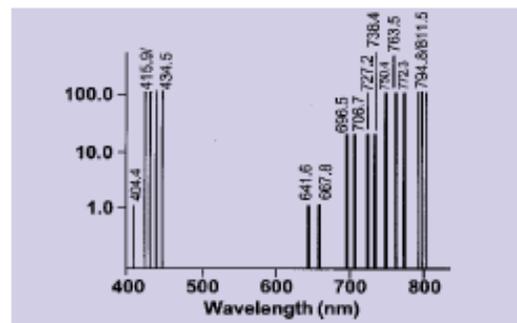
**NEON SPECTRUM**



**KRYPTON SPECTRUM**



**XENON SPECTRUM**



**ARGON SPECTRUM**

## Características de la lámpara luz blanca o visible en los experimentos

lámpara Phillips Master color de haluro metálico con bloqueo de espectro UV, 25 W, intervalo de emisión 400 a 700 nm.

**PHILIPS**  
MasterColor® Integrated  
Metal Halide PAR Lamp

WITH  
**INTEGRATED  
BALLAST**

**UV BLOCK**

Current Lamp	Current Life	Energy Used	Energy Cost	Additional Life (Hours)	Additional Candle Power (Cd)
Halogen Standard 80W PAR38	3000 Hours	Costs \$20	Results in \$68 <sup>1)</sup>	Receives 7500	Enjoys 1150
Halogen Standard 80W PAR38	3000 Hours	Costs \$20	Results in \$36 <sup>1)</sup>	Receives 7500	Enjoys 1550
Halogen Infrared 80W PAR38	4200 Hours	Saves 35W	Results in \$36 <sup>1)</sup>	Receives 6300	Enjoys 1050

<sup>1)</sup>Savings based on \$0.10 kWh and calculated over the lifetime of the MasterColor Integrated (10,500 hours)

**WARNING:** These lamps can cause serious skin burn and eye inflammation from short wave ultraviolet radiation if outer envelope of the lamp is broken or punctured. Do not use where people will be for more than a few minutes unless adequate shielding or other safety precautions are used. C lamps that will automatically extinguish when the outer envelope is broken or punctured are commercially available. This lamp complies with FDA radiation performance standard 21 CFR subchapter J, (USA-21 1040.30 Canada-SOR/DORS/80-381)

If the outer bulb is broken or punctured, turn off at once and replace the lamp to avoid possible skin burn hazardous short wave ultraviolet radiation. Do not scratch the outer bulb or subject it to pressure which could cause the outer bulb to crack or shatter. A partial vacuum in the outer bulb may cause glass envelope to shatter. Not for use in totally enclosed recessed fixtures.

This lamp contains an arc tube with a filling gas containing less than 41 nCi of Kr-85 and is distributed by Philips Lighting Company, a division of Philips Electronics North America Corporation, Somerset, New Jersey

REMEMBER: Turn off the power before changing light bulbs.

**Hg** LAMP CONTAINS MERCURY, Manage in Accord with Disposal Laws. See: [www.lamprecycle.org](http://www.lamprecycle.org) or call 1-800-555-0050

814791

Ordering Code: 814791

WITH INTEGRATED BALLAST

Light Output **1220** LUMENS    Energy Used **25** WATTS    Life **10,500** HOURS

MEDIUM BASE PAR38

## Referencia bibliográfica.

- [1] N.S. Lewis, D.G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (2006) 15729-15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>.
- [2] C. Hepburn, E. Adlen, J. Beddington, E.A. Carter, S. Fuss, N. Mac Dowell, J.C. Minx, P. Smith, C.K. Williams, The technological and economic prospects for CO<sub>2</sub> utilization and removal, *Nature*. 575 (2019) 87-97. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1681-6>.
- [3] R.E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, John Wiley & Sons, 2021.
- [4] D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, Solar Fuels via Artificial Photosynthesis, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1890-1898. <https://doi.org/10.1021/ar900209b>.
- [5] Concentración de CO<sub>2</sub> en la atmosfera 1959-2021, Statista. (n.d.). <https://es.statista.com/estadisticas/1269928/concentracion-atmosferica-global-de-dioxido-de-carbono/> (accessed October 17, 2022).
- [6] J.H. Montoya, L.C. Seitz, P. Chakthranont, A. Vojvodic, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, Materials for solar fuels and chemicals, *Nat. Mater.* 16 (2017) 70-81. <https://doi.org/10.1038/nmat4778>.
- [7] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331-349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- [8] The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO<sub>2</sub>-based nanostructures - PMC, (n.d.). <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3781710/> (accessed October 17, 2022).
- [9] G. Luciani, C. Imperato, G. Vitiello, Photosensitive Hybrid Nanostructured Materials: The Big Challenges for Sunlight Capture, *Catalysts*. 10 (2020) 103. <https://doi.org/10.3390/catal10010103>.
- [10] A. J. Frank, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, Electrons in nanostructured TiO<sub>2</sub> solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1165-1179. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.015>.
- [11] Poblacion Mundial. Estadística y medición. IPCC.
- [12] Consumo de energía eléctrica (kWh per cápita) | Data. <https://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.ELEC.KH.PC> (accessed October 23, 2022).
- [13] Actualización de Perspectivas de la Economía Mundial - Julio de 2022, IMF. <https://www.imf.org/es/Publications/WEO/Issues/2022/07/26/world-economic-outlook-update-july-2022> (accessed October 23, 2022).
- [14] Statistical Review of World Energy | Energy economics | Home, (n.d.). <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (accessed October 23, 2022).
- [15] Fuentes de energías renovables y mitigación del cambio climático, (n.d.). IPCC.
- [16] CAMBIO CLIMÁTICO 2021. Informe de síntesis. IPCC (n.d.).
- [17] AR5 Synthesis Report available in all UN official languages. IPCC PRESS RELEASE (n.d.).
- [18] Estación Experimental de Aula Dei. <http://www.eead.csic.es/web/guest/home/about> (n.d.).
- [19] Revista conversus. Energías sustentables. Revista del IPN.
- [20] United Nations Environment Programme - 2017 - The Emissions Gap Report 2017 A UN Environment Sy.pdf, (n.d.).
- [21] Las energías renovables la energía solar y sus aplicaciones. Revista Digital Universitaria. 01 de agosto 2010 • Volumen 11 Número 8 • ISSN: 1067-6079
- [22] bp Energy Outlook 2022, No. 57.
- [23] IPCC, (n.d.). [https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg2/WGIIAR5-PartA\\_FINAL.pdf](https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg2/WGIIAR5-PartA_FINAL.pdf) (accessed August 16, 2022).
- [24] V.A. de la Peña O'Shea, D.P. Serrano, J.M. Coronado, Current Challenges of CO<sub>2</sub> Photocatalytic Reduction Over Semiconductors Using Sunlight, in: E.A. Rozhkova, K. Ariga (Eds.), *Mol. Mater. Pathw. Artif. Photosynth.*, Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 171-191. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-13800-8\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-13800-8_7).
- [25] V.A. De La Peña O'Shea, J.M. Coronado Carneiro, D.M. Serrano Granados, valorización de co<sub>2</sub>. ¿residuo o materia prima?, *DYNA Ing. E Ind.* 87 (2012) 145-148. <https://doi.org/10.6036/4701>.
- [26] B. Hu, C. Guild, S.L. Suib, Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO<sub>2</sub> to fuels and value-added products, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 1 (2013) 18-27. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.03.004>.
- [27] G. Centi, S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, *Catal. Today*. 148 (2009) 191-205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>.
- [28] La captación y almacenamiento de Dioxido de carbono. Resumen para responsables de políticas y Resumen técnico. IPCC.
- [29] Z. Jiang, T. Xiao, V.L. Kuznetsov, P.P. Edwards, Turning carbon dioxide into fuel, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 368 (2010) 3343-3364. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0119>.
- [30] M. Tahir, N.S. Amin, Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 25 (2013) 560-579. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.027>.

- [31] S.C. Roy, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons, *ACS Nano*. 4 (2010) 1259-1278. <https://doi.org/10.1021/nn9015423>.
- [32] R.L. Berg, C.E. Vanderzee, Thermodynamics of carbon dioxide and carbonic acid: (a) the standard enthalpies of solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s), NaHCO<sub>3</sub>(s), and CO<sub>2</sub>(g) in water at 298.15 K; (b) the standard enthalpies of formation, standard Gibbs energies of formation, and standard entropies of CO<sub>2</sub>(aq), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq), NaHCO<sub>3</sub>(s), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(s), and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O(s), *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 1113-1136. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(78\)90029-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(78)90029-0).
- [33] H.L. Tuller, Solar to fuels conversion technologies: a perspective, *Mater. Renew. Sustain. Energy*. 6 (2017) 3. <https://doi.org/10.1007/s40243-017-0088-2>.
- [34] M. Tahir, N.S. Amin, Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels, *Energy Convers. Manag.* 76 (2013) 194-214. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.046>.
- [35] H. Wang, D. Chu, E.L. Miller, Solar Fuel Production for a Sustainable Energy Future: Highlights of a Symposium on Renewable Fuels from Sunlight and Electricity, *Interface Mag.* 22 (2013) 69-71. <https://doi.org/10.1149/2.F09132if>.
- [36] E.P.-U. Carril, *Fotosíntesis: Aspectos Básicos*, 47.
- [37] [25A]fotosíntesis Aspectos físicos.pdf, (n.d.).
- [38] [24A] Fotosíntesis desarrollo y aspectos relacionados al proceso.pdf, (n.d.).
- [39] S. Ye, C. Ding, R. Chen, F. Fan, P. Fu, H. Yin, X. Wang, Z. Wang, P. Du, C. Li, Mimicking the Key Functions of Photosystem II in Artificial Photosynthesis for Photoelectrocatalytic Water Splitting, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 3250-3256. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10662>.
- [40] Chatter 8. Photosynthesis The Process That Feeds the Biosphere Ed. Grill E.
- [41] ALLOTT, Andrew & MINDORFF, David photosynthesis\_chapter 10. BIOLOGY FOR THE IB DIPLOMA - Coursebook.
- [42] T.J. Meyer, Chemical approaches to artificial photosynthesis, (n.d.) 8.
- [43] G.L. Parrilha, S.S. Ferreira, C. Fernandes, G.C. Silva, N.M.F. Carvalho, O.A.C. Antunes, V. Drago, A.J. Bortoluzzi, A.H. Jr, Properties of (m-Oxo)di-iron Complexes and Catalytic Activity Toward Cyclohexane Oxidation, *J Braz Chem Soc.* 21 (2010) 11.
- [44] G. Ciamician, The Photochemistry of the Future, *Science*. 36 (1912) 385-394. <https://doi.org/10.1126/science.36.926.385>.
- [45] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 487-498. <https://doi.org/10.1021/jo801260f>.
- [46] S. Nahar, M. Zain, A. Kadhum, H. Hasan, Md. Hasan, Advances in Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with Water: A Review, *Materials*. 10 (2017) 629. <https://doi.org/10.3390/ma10060629>.
- [47] G. Calzaferri, Artificial Photosynthesis, *Top. Catal.* 53 (2010) 130-140. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9424-9>.
- [48] A.M. Oliveira, R.R. Beswick, Y. Yan, A green hydrogen economy for a renewable energy society, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 33 (2021) 100701. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100701>.
- [49] S. Atilhan, S. Park, M.M. El-Halwagi, M. Atilhan, M. Moore, R.B. Nielsen, Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 31 (2021) 100668. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.100668>.
- [50] J.H. Alstrum-Acevedo, M.K. Brennaman, T.J. Meyer, Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. 2, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6802-6827. <https://doi.org/10.1021/ic050904r>.
- [51] Otras fuentes de energía, la fotosíntesis. M<sup>a</sup> Inmaculada Yruela Guerrero. Estación Experimental de Aula Dei (EEAD-CSIC)
- [52] J. Highfield, Advances and Recent Trends in Heterogeneous Photo(Electro)-Catalysis for Solar Fuels and Chemicals, *Molecules*. 20 (2015) 6739-6793. <https://doi.org/10.3390/molecules20046739>.
- [53] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*. 53 (1999) 115-129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- [54] Y. Sakata, H. Imahori, K.-I. Sugiura, Molecule-Based Artificial Photosynthesis, (n.d.) 6.
- [55] J. Wu, X.-D. Zhou, Catalytic conversion of CO<sub>2</sub> to value added fuels: Current status, challenges, and future directions, *Chin. J. Catal.* 37 (2016) 999-1015. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62455-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62455-5).
- [56] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987-10043. <https://doi.org/10.1021/cr500008u>.
- [57] E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, Status and perspectives of CO<sub>2</sub> conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3112. <https://doi.org/10.1039/c3ee41272e>.
- [58] M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 185-297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>.
- [59] M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y.-S. Liu, A. Hagfeldt, J. Guo, Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Renewable Energy Applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9662-9707. <https://doi.org/10.1021/cr5000893>.

- [60] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [61] L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, (n.d.) 24.
- [62] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53-229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- [63] L. Collado Brunete, Fotosíntesis Artificial: Influencia de la química superficial y los procesos optoelectrónicos en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, (2015). <https://ciencia.urjc.es/handle/10115/13577> (accessed October 26, 2022).
- [64] N. Serpone, A.V. Emeline, Semiconductor Photocatalysis – Past, Present, and Future Outlook, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 673-677. <https://doi.org/10.1021/jz300071j>.
- [65] F. Zhang, X. Wang, H. Liu, C. Liu, Y. Wan, Y. Long, Z. Cai, Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology, *Appl. Sci.* 9 (2019) 2489. <https://doi.org/10.3390/app9122489>.
- [66] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *ACS Publ.* (2002). <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [67] K.A. Connelly, H. Idriss, The photoreaction of TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> single crystal and powder surfaces with organic adsorbates. Emphasis on hydrogen production from renewables, *Green Chem.* 14 (2012) 260-280. <https://doi.org/10.1039/C1GC15992E>.
- [68] R.J. Candal, SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA, (n.d.) 23.
- [69] A.J. Haider, Z.N. Jameel, I.H.M. Al-Hussaini, Review on: Titanium Dioxide Applications, *Energy Procedia.* 157 (2019) 17-29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>.
- [70] M.R. Al-Mamun, S. Kader, M.S. Islam, M.Z.H. Khan, Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>.
- [71] Nan Zhang, Rosaria Ciriminna, Mario Pagliaro, Yi-Jun Xu, Nanochemistry-derived Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanostructures: towards production of sustainable chemicals and fuels induced by visible light, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5276-5287. <https://doi.org/10.1039/c4cs00056k>.
- [72] J. Barber, P.D. Tran, From natural to artificial photosynthesis, *J. R. Soc. Interface.* 10 (2013) 20120984. <https://doi.org/10.1098/rsif.2012.0984>.
- [73] Y. Xu, A. Li, T. Yao, C. Ma, X. Zhang, J.H. Shah, H. Han, Strategies for Efficient Charge Separation and Transfer in Artificial Photosynthesis of Solar Fuels, *ChemSusChem.* 10 (2017) 4277-4305. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701598>.
- [74] A. Fujishima, X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chim.* 9 (2006) 750-760. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>.
- [75] S.G. Kumar, L.G. Devi, Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 13211-13241. <https://doi.org/10.1021/jp204364a>.
- [76] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *Nature.* 277 (1979) 637-638. <https://doi.org/10.1038/277637a0>.
- [77] M. Ivanda, S. Musić, S. Popović, M. Gotić, XRD, Raman and FT-IR spectroscopic observations of nanosized TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol-gel method based on an esterification reaction, *J. Mol. Struct.* 480-481 (1999) 645-649. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(98\)00783-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00783-2).
- [78] A.K. Tripathi, M.C. Mathpal, P. Kumar, M.K. Singh, S.K. Mishra, R.K. Srivastava, J.S. Chung, G. Verma, M.M. Ahmad, A. Agarwal, Synthesis based structural and optical behavior of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 23 (2014) 136-143. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.02.041>.
- [79] F. Scarpelli, T.F. Mastropietro, T.P. and N. Godbert, F. Scarpelli, T.F. Mastropietro, T.P. and N. Godbert, Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films: State of the Art, *IntechOpen*, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74244>.
- [80] M.C. Mathpal, A.K. Tripathi, P. Kumar, B. R., M.K. Singh, J.S. Chung, S.H. Hur, A. Agarwal, Polymorphic transformations and optical properties of graphene-based Ag-doped titania nanostructures, *Phys Chem Chem Phys.* 16 (2014) 23874-23883. <https://doi.org/10.1039/C4CP02982H>.
- [81] M. Zhang, T. Chen, Y. Wang, Insights into TiO<sub>2</sub> polymorphs: highly selective synthesis, phase transition, and their polymorph-dependent properties, *RSC Adv.* 7 (2017) 52755-52761. <https://doi.org/10.1039/C7RA11515F>.
- [82] D. Li, F. Soberanis, J. Fu, W. Hou, J. Wu, D. Kisailus, Growth Mechanism of Highly Branched Titanium Dioxide Nanowires via Oriented Attachment, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 422-428. <https://doi.org/10.1021/cg301388e>.
- [83] J. Zhao, J. Yao, Y. Zhang, M. Guli, L. Xiao, Effect of thermal treatment on TiO<sub>2</sub> nanorod electrodes prepared by the solvothermal method for dye-sensitized solar cells: Surface reconfiguration and improved electron transport, *J. Power Sources.* 255 (2014) 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.127>.
- [84] B. Ohtani, Titania Photocatalysis beyond Recombination: A Critical Review, *Catalysts.* 3 (2013) 942-953. <https://doi.org/10.3390/catal3040942>.

- [85] M. Choi, J. Lim, M. Baek, W. Choi, W. Kim, K. Yong, Investigating the Unrevealed Photocatalytic Activity and Stability of Nanostructured Brookite TiO<sub>2</sub> Film as an Environmental Photocatalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 16252-16260. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03481>.
- [86] J. Nowotny, Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 565. <https://doi.org/10.1039/b809111k>.
- [87] Z. Li, Z. Li, C. Zuo, X. Fang, Application of Nanostructured TiO<sub>2</sub> in UV Photodetectors: A Review, *Adv. Mater.* 34 (2022) 2109083. <https://doi.org/10.1002/adma.202109083>.
- [88] G. Liu, N. Hoivik, K. Wang, H. Jakobsen, Engineering TiO<sub>2</sub> nanomaterials for CO<sub>2</sub> conversion/solar fuels, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 105 (2012) 53-68. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.05.037>.
- [89] K. Li, C. Teng, S. Wang, Q. Min, Recent Advances in TiO<sub>2</sub>-Based Heterojunctions for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction With Water Oxidation: A Review, *Front. Chem.* 9 (2021). <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2021.637501> (accessed August 16, 2022).
- [90] A. Kumar, M. Khan, J. He, I.M.C. Lo, Recent developments and challenges in practical application of visible-light-driven TiO<sub>2</sub>-based heterojunctions for PPCP degradation: A critical review, *Water Res.* 170 (2020) 115356. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115356>.
- [91] S. Lettieri, M. Pavone, A. Fioravanti, L. Santamaria Amato, P. Maddalena, Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Based Heterojunction Photocatalysts: A Review, *Materials*. 14 (2021) 1645. <https://doi.org/10.3390/ma14071645>.
- [92] R. Kavitha, S.G. Kumar, Review on bimetallic-deposited TiO<sub>2</sub>: preparation methods, charge carrier transfer pathways and photocatalytic applications, *Chem. Pap.* 74 (2020) 717-756. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00995-4>.
- [93] J.W. Yoon, J.-H. Kim, Y.-M. Jo, J.-H. Lee, Heterojunction between bimetallic metal-organic framework and TiO<sub>2</sub>: Band-structure engineering for effective photoelectrochemical water splitting, *Nano Res.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4451-y>.
- [94] K. Wang, S. Shu, M. Chen, J. Li, K. Zhou, J. Pan, X. Wang, X. Li, J. Sheng, F. Dong, G. Jiang, Pd-TiO<sub>2</sub> Schottky heterojunction catalyst boost the electrocatalytic hydrodechlorination reaction, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122673. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122673>.
- [95] L. Gomathi Devi, R. Kavitha, A review on plasmonic metal-TiO<sub>2</sub> composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 601-622. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.016>.
- [96] Y. Lee, S. Kim, J.K. Kang, S.M. Cohen, Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by a mixed metal (Zr/Ti), mixed ligand metal-organic framework under visible light irradiation, *Chem. Commun.* 51 (2015) 5735-5738. <https://doi.org/10.1039/C5CC00686D>.
- [97] V. Jeyalakshmi, R. Mahalakshmy, K.R. Krishnamurthy, B. Viswanathan, Titania based catalysts for photoreduction of carbon dioxide: Role of modifiers, *INDIAN J CHEM.* (2012) 21.
- [98] [104B] Los materiales nanoestructurados Sus propiedades y aplicaciones en la revoluciOn cientifica y tecnologica del siglo XXI.pdf, (n.d.).
- [99] H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Mater.* 48 (2000) 1-29. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2).
- [100] S.P. Gubin, Y.A. Koksharov, G.B. Khomutov, G.Y. Yurkov, Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties, *Russ. Chem. Rev.* 74 (2005) 489-520. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>.
- [101] A. Kumar, Different Methods Used for the Synthesis of TiO<sub>2</sub> Based Nanomaterials: A Review, *Am. J. Nano Res. Appl.* 6 (2018) 1. <https://doi.org/10.11648/j.nano.20180601.11>.
- [102] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Mater. Sci. Eng. C*. 27 (2007) 990-993. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>.
- [103] W. Zhou, H. Liu, R.I. Boughton, G. Du, J. Lin, J. Wang, D. Liu, One-dimensional single-crystalline Ti-O based nanostructures: properties, synthesis, modifications and applications, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5993. <https://doi.org/10.1039/b927224k>.
- [104] M.H. Razali, A.-F. Mohd Noor, A.R. Mohamed, S. Sreekantan, Morphological and Structural Studies of Titanate and Titania Nanostructured Materials Obtained after Heat Treatments of Hydrothermally Produced Layered Titanate, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1-10. <https://doi.org/10.1155/2012/962073>.
- [105] K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi, M. Shiro, M. Yoshimura, M. Kakihana, A Water-Soluble Titanium Complex for the Selective Synthesis of Nanocrystalline Brookite, Rutile, and Anatase by a Hydrothermal Method, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2378-2381. <https://doi.org/10.1002/anie.200503565>.
- [106] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855-874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [107] D.P. Macwan, P.N. Dave, S. Chaturvedi, A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 3669-3686. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5378-y>.

- [108] A.H. Mamaghani, F. Haghghat, C.-S. Lee, Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance, *Chemosphere*. 219 (2019) 804-825. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.029>.
- [109] H.-H. Cheng, S.-S. Chen, S.-Y. Yang, H.-M. Liu, K.-S. Lin, Sol-Gel Hydrothermal Synthesis and Visible Light Photocatalytic Degradation Performance of Fe/N Codoped TiO<sub>2</sub> Catalysts, *Materials*. 11 (2018) 939. <https://doi.org/10.3390/ma11060939>.
- [110] L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M.Á. Lillo-Ródenas, M. del C. Román-Martínez, Effect of the Preparation Method (Sol-Gel or Hydrothermal) and Conditions on the TiO<sub>2</sub> Properties and Activity for Propene Oxidation, *Materials*. 11 (2018) 2227. <https://doi.org/10.3390/ma11112227>.
- [111] M. Rejek, J. Grzechulska-Damszel, B. Schmidt, Synthesis, Characterization, and Evaluation of Degussa P25/Chitosan Composites for the Photocatalytic Removal of Sertraline and Acid Red 18 from Water, *J. Polym. Environ.* 29 (2021) 3660-3667. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02138-x>.
- [112] M. Monai, T. Montini, P. Fornasiero, Brookite: Nothing New under the Sun?, *Catalysts*. 7 (2017) 304. <https://doi.org/10.3390/catal7100304>.
- [113] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, *Catalysts*. 3 (2013) 36-73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>.
- [114] B. Luo, Z. Li, Y. Xu, The positive effect of anatase and rutile on the brookite-photocatalyzed degradation of phenol, *RSC Adv.* 5 (2015) 105999-106004. <https://doi.org/10.1039/C5RA24312B>.
- [115] X. Shen, B. Tian, J. Zhang, Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkaline hydrothermal route, *Catal. Today*. 201 (2013) 151-158. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.038>.
- [116] L.A. García-Contreras, J.O. Flores-Flores, J.Á. Arenas-Alatorre, J.Á. Chávez-Carvayar, Synthesis, characterization and study of the structural change of nanobelts of TiO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) to nanobelts with anatase, brookite and rutile phases, *J. Alloys Compd.* (2022) 166236. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166236>.
- [117] W. Xu, S. Zhu, Y. Liang, Z. Cui, X. Yang, A. Inoue, D. Pan, Synthesis of rutile-brookite TiO<sub>2</sub> by dealloying Ti-Cu amorphous alloy, *Mater. Res. Bull.* 73 (2016) 290-295. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.09.022>.
- [118] Y. Wang, L. Li, X. Huang, Q. Li, G. Li, New insights into fluorinated TiO<sub>2</sub> (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts, *RSC Adv.* 5 (2015) 34302-34313. <https://doi.org/10.1039/C4RA17076H>.
- [119] A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato, L. Palmisano, Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in aqueous chloride solutions, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 317 (2008) 366-376. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.005>.
- [120] D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, Tailored Preparation Methods of TiO<sub>2</sub> Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1173-1179. <https://doi.org/10.1021/cm902613h>.
- [121] H.T.T. Tran, H. Kosslick, M.F. Ibad, C. Fischer, U. Bentrup, T.H. Vuong, L.Q. Nguyen, A. Schulz, Photocatalytic Performance of Highly Active Brookite in the Degradation of Hazardous Organic Compounds Compared to Anatase and Rutile, *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 647-658. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.017>.
- [122] Y. Jiao, B. Zhao, F. Chen, J. Zhang, Insight into the crystal lattice formation of brookite in aqueous ammonia media: the electrolyte effect, *CrystEngComm*. 13 (2011) 4167. <https://doi.org/10.1039/c0ce00932f>.
- [123] J. Wang, R. Li, Z. Zhang, W. Sun, X. Wang, R. Xu, Z. Xing, X. Zhang, Degradation of Hazardous Dyes in Wastewater using Nanometer Mixed Crystal TiO<sub>2</sub> Powders under Visible Light Irradiation, *Water. Air. Soil Pollut.* 189 (2008) 225-237. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9570-2>.
- [124] D.M. da Silva, B.R.C. de Menezes, V.D.N. Bezzon, T.L. do A. Montanheiro, E.F. de Macedo, D.B. Tada, G. Petraconi, G.P. Thim, Phase transition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles into titanate nanorods via hydrothermal reactions, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 945. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1004-4>.
- [125] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 4545-4549. <https://doi.org/10.1021/jp0273934>.
- [126] H.D. Jang, S.-K. Kim, S.-J. Kim, Effect of Particle Size and Phase Composition of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Photocatalytic Properties, *J. Nanoparticle Res.* 3 (2001) 141-147. <https://doi.org/10.1023/A:1017948330363>.
- [127] A. Kusior, J. Banas, A. Trenczek-Zajac, P. Zubrzycka, A. Micek-Ilnicka, M. Radecka, Structural properties of TiO<sub>2</sub> nanomaterials, *J. Mol. Struct.* 1157 (2018) 327-336. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.064>.
- [128] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 10871-10878. <https://doi.org/10.1021/jp982948+>.
- [129] P. Hu, G. Du, W. Zhou, J. Cui, J. Lin, H. Liu, D. Liu, J. Wang, S. Chen, Enhancement of Ethanol Vapor Sensing of TiO<sub>2</sub> Nanobelts by Surface Engineering, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 3263-3269. <https://doi.org/10.1021/am100707h>.

- [130] G. Chen, S. Ji, H. Li, X. Kang, S. Chang, Y. Wang, G. Yu, J. Lu, J. Claverie, Y. Sang, H. Liu, High-Energy Faceted SnO<sub>2</sub>-Coated TiO<sub>2</sub> Nanobelt Heterostructure for Near-Ambient Temperature-Responsive Ethanol Sensor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 24950-24956. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08630>.
- [131] M. Ge, C. Cao, J. Huang, S. Li, Z. Chen, K.-Q. Zhang, S.S. Al-Deyab, Y. Lai, A review of one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructured materials for environmental and energy applications, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 6772-6801. <https://doi.org/10.1039/C5TA09323F>.
- [132] X. Wang, Z. Li, J. Shi, Y. Yu, One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9346-9384. <https://doi.org/10.1021/cr400633s>.
- [133] Li, Cao, Zheng, Alsehri, Alghamidi, Alzahrani, Kim, Hou, Lai, Yamauchi, Ide, Bando, Kim, Malgras, Lin, Synthesis of Mesoporous TiO<sub>2</sub>-B Nanobelts with Highly Crystallized Walls toward Efficient H<sub>2</sub> Evolution, *Nanomaterials*. 9 (2019) 919. <https://doi.org/10.3390/nano9070919>.
- [134] L.-T. Tseng, X. Luo, T.T. Tan, S. Li, J. Yi, Doping concentration dependence of microstructure and magnetic behaviours in Co-doped TiO<sub>2</sub> nanorods, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 673. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-673>.
- [135] M. Choi, K. Yong, A facile strategy to fabricate high-quality single crystalline brookite TiO<sub>2</sub> nanoarrays and their photoelectrochemical properties, *Nanoscale*. 6 (2014) 13900-13909. <https://doi.org/10.1039/C4NR04735D>.
- [136] T. Ji, L. Dong, Y. Liu, L. Li, B. Sun, Facile Preparation of Ag-Coated TiO<sub>2</sub> Nanobelts and Their Photocatalytic Activities, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 3861-3866. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4120>.
- [137] Z. Zhao, J. Tian, Y. Sang, A. Cabot, H. Liu, Structure, Synthesis, and Applications of TiO<sub>2</sub> Nanobelts, *Adv. Mater.* 27 (2015) 2557-2582. <https://doi.org/10.1002/adma.201405589>.
- [138] L.K. Gaur, P. Kumar, D. Kushavah, K.R. Khiangte, M.C. Mathpal, V. Agrahari, S.P. Gairola, M.A.G. Soler, H.C. Swart, A. Agarwal, Laser induced phase transformation influenced by Co doping in TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 780 (2019) 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.344>.
- [139] I. Mironyuk, N. Danyliuk, T. Tatarchuk, I. Mykytyn, V. Kotsyubynsky, Photocatalytic degradation of Congo red dye using Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts, *Phys. Chem. Solid State*. 22 (2021) 697-710. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.697-710>.
- [140] Y.-C. Chang, J.-C. Lin, C.-M. Chou, H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanowires as a high-performance photocatalytic and surface-enhanced Raman scattering substrate, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 400 (2020) 112666. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112666>.
- [141] V. Gombac, L. Sordelli, T. Montini, J.J. Delgado, A. Adamski, G. Adami, M. Cargnello, S. Bernal, P. Fornasiero, CuOx-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for H<sub>2</sub> Production from Ethanol and Glycerol Solutions, *J. Phys. Chem. A*. 114 (2010) 3916-3925. <https://doi.org/10.1021/jp907242q>.
- [142] D. Guerrero-Araque, P. Acevedo-Peña, D. Ramírez-Ortega, H.A. Calderon, R. Gómez, Charge transfer processes involved in photocatalytic hydrogen production over CuO/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> materials, *Int. J. Hydrog. Energy*. 42 (2017) 9744-9753. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.050>.
- [143] In Situ Fenton Reagent Generated from TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O Composite Film: a New Way to Utilize TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation | *Environmental Science & Technology*, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es070345i> (accessed October 24, 2022).
- [144] D. Guerrero-Araque, P. Acevedo-Peña, D. Ramírez-Ortega, L. Lartundo-Rojas, R. Gómez, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> structures and the effect of CuO, CoO metal oxide on photocatalytic hydrogen production: SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> structures and the effect of CuO, CoO metal oxide, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92 (2017) 1531-1539. <https://doi.org/10.1002/jctb.5273>.
- [145] Z. Xi, C. Li, L. Zhang, M. Xing, J. Zhang, Synergistic effect of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterostructure nanoparticle and its high H<sub>2</sub> evolution activity, *Int. J. Hydrog. Energy*. 39 (2014) 6345-6353. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.209>.
- [146] W.-T. Chen, V. Jovic, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, The role of CuO in promoting photocatalytic hydrogen production over TiO<sub>2</sub>, *Int. J. Hydrog. Energy*. 38 (2013) 15036-15048. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.101>.
- [147] H. Xu, S. Ouyang, L. Liu, D. Wang, T. Kako, J. Ye, Porous-structured Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanojunction material toward efficient CO<sub>2</sub> photoreduction, *Nanotechnology*. 25 (2014) 165402. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/16/165402>.
- [148] Enhancing the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for H<sub>2</sub> production by using non-noble metal cobalt as co-catalyst - *ScienceDirect*, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X15309253> (accessed October 24, 2022).
- [149] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891-2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- [150] [12C]Carrier Photogeneration in Metal-Semiconductor Structures Using Thin Films of Rutile-Phase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles.pdf, (n.d.).
- [151] H. Lu, J. Zhao, L. Li, J. Zheng, L. Zhang, L. Gong, Z. Wang, Z. Zhu, A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process, *Chem. Phys. Lett.* 508 (2011) 258-264. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.04.044>.
- [152] N. Ren, R. Li, L. Chen, G. Wang, D. Liu, Y. Wang, L. Zheng, X. Yu, H. Jiang, H. Liu, N. Wu, In-Situ Construction of Titanate/Silver Nanoparticle/Titanate Sandwich Nanostructure on Metallic Titanium Surface for Bacteriostatic and Biocompatible Implants, (2012) 14.

- [153] G. Zhang, H. Huang, Y. Zhang, H.L.W. Chan, L. Zhou, Highly ordered nanoporous TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic properties, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2854-2858. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.10.014>.
- [154] B.K. Vijayan, N.M. Dimitrijevic, J. Wu, K.A. Gray, The Effects of Pt Doping on the Structure and Visible Light Photoactivity of Titania Nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 21262-21269. <https://doi.org/10.1021/jp108659a>.
- [155] A. Haring, A. Morris, M. Hu, Controlling Morphological Parameters of Anodized Titania Nanotubes for Optimized Solar Energy Applications, *Materials.* 5 (2012) 1890-1909. <https://doi.org/10.3390/ma5101890>.
- [156] M. Ye, M. Lv, C. Chen, J. Iocozzia, C. Lin, Z. Lin, Design, Fabrication, and Modification of Cost-Effective Nanostructured TiO<sub>2</sub> for Solar Energy Applications, in: Z. Lin, J. Wang (Eds.), *Low-Cost Nanomater. Greener More Effic. Energy Appl.*, Springer, London, 2014: pp. 9-54. [https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6473-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6473-9_2).
- [157] H. Wang, W. Shao, F. Gu, L. Zhang, M. Lu, C. Li, Synthesis of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoshuttles by Self-Sacrificing of Titanate Nanowires, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 9732-9736. <https://doi.org/10.1021/ic901235n>.
- [158] N. Jiang, Y. Du, M. Du, Y. Feng, Y. Liu, Control synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanobelts via alkali-hydrothermal method for the optimal conditions, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 6954-6962. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01012-w>.
- [159] R.A. Zárate, S. Fuentes, J.P. Wiff, V.M. Fuenzalida, A.L. Cabrera, Chemical composition and phase identification of sodium titanate nanostructures grown from titania by hydrothermal processing, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 628-637. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.02.011>.
- [160] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, G.K. Mor, T.A. Latempa, A. Fitzgerald, C.A. Grimes, Anodic Growth of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays to 134 μm in Length, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 16179-16184. <https://doi.org/10.1021/jp064020k>.
- [161] K. Chalastara, F. Guo, S. Elouatik, G.P. Demopoulos, Tunable Composition Aqueous-Synthesized Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals for Photo-Assisted Water Decontamination: Comparison of Anatase, Brookite and Rutile Photocatalysts, *Catalysts.* 10 (2020) 407. <https://doi.org/10.3390/catal10040407>.
- [162] Y. Wang, G. Du, H. Liu, D. Liu, S. Qin, N. Wang, C. Hu, X. Tao, J. Jiao, J. Wang, Z.L. Wang, Nanostructured Sheets of TiO<sub>2</sub> Nanobelts for Gas Sensing and Antibacterial Applications, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1131-1137. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701120>.
- [163] Y. Zhang, Z. Jiang, J. Huang, L.Y. Lim, W. Li, J. Deng, D. Gong, Y. Tang, Y. Lai, Z. Chen, Titanate and Titania Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications: A Review, *RSC Adv.* (2015) 32.
- [164] P. Gao, D. Bao, Y. Wang, Y. Chen, L. Wang, S. Yang, G. Chen, G. Li, Y. Sun, W. Qin, Epitaxial Growth Route to Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanobelts with Optimizable Electrochemical Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 368-373. <https://doi.org/10.1021/am302366h>.
- [165] D. Wu, J. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen, N. Ming, Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires, and Nanobelts, *Chem. Mater.* 18 (2006) 547-553. <https://doi.org/10.1021/cm0519075>.
- [166] R. Yoshida, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Syntheses of TiO<sub>2</sub>(B) nanowires and TiO<sub>2</sub> anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2179-2185. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.04.025>.
- [167] W. Zhou, L. Gai, P. Hu, J. Cui, X. Liu, D. Wang, G. Li, H. Jiang, D. Liu, H. Liu, J. Wang, Phase transformation of TiO<sub>2</sub> nanobelts and TiO<sub>2</sub>(B)/anatase interface heterostructure nanobelts with enhanced photocatalytic activity, *CrystEngComm.* 13 (2011) 6643. <https://doi.org/10.1039/c1ce05638g>.
- [168] K. Pan, Y. Dong, C. Tian, W. Zhou, G. Tian, B. Zhao, H. Fu, TiO<sub>2</sub>-B narrow nanobelt/TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite photoelectrode for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 7350-7356. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.065>.
- [169] W. Zhou, X. Liu, J. Cui, D. Liu, J. Li, H. Jiang, J. Wang, H. Liu, Control synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> microspheres, nanoflowers, nanotrees and nanobelts via acid-hydrothermal method and their optical properties, *CrystEngComm.* 13 (2011) 4557. <https://doi.org/10.1039/c1ce05186e>.
- [170] W. Li, R. Liang, A. Hu, Z. Huang, Y.N. Zhou, Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *RSC Adv.* 4 (2014) 36959-36966. <https://doi.org/10.1039/C4RA04768K>.
- [171] Q. Deng, M. Wei, X. Ding, L. Jiang, B. Ye, K. Wei, Brookite-type TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Chem. Commun.* (2008) 3657. <https://doi.org/10.1039/b802896f>.
- [172] M. Chen, C. Wang, X. Zhao, Y. Wang, W. Zhang, Z. Chen, X. Meng, J. Luo, J. Crittenden, Development of a highly efficient electrochemical flow-through anode based on inner in-site enhanced TiO<sub>2</sub>-nanotubes array, *Environ. Int.* 140 (2020) 105813. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105813>.
- [173] Y. Jiang, Z. Hu, M. Zhou, L. Zhou, B. Xi, Efficient degradation of p-nitrophenol by electro-oxidation on Fe doped Ti/TiO<sub>2</sub> nanotube/PbO<sub>2</sub> anode, *Sep. Purif. Technol.* 128 (2014) 67-71. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.03.015>.
- [174] A. Bumajdad, M. Madkour, Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 7146-7158. <https://doi.org/10.1039/C3CP54411G>.

- [175] P.K. Jain, M.A. El-Sayed, Plasmonic coupling in noble metal nanostructures, *Chem. Phys. Lett.* 487 (2010) 153-164. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.062>.
- [176] X. Zhang, Y.L. Chen, R.-S. Liu, D.P. Tsai, Plasmonic photocatalysis, *Rep. Prog. Phys.* 76 (2013) 046401. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401>.
- [177] S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'Shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2543-2554. <https://doi.org/10.1021/jz501030x>.
- [178] M.J. Kale, T. Avanesian, P. Christopher, Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures, *ACS Catal.* 4 (2014) 116-128. <https://doi.org/10.1021/cs400993w>.
- [179] Y. Li, Y.-L. Li, B. Sa, R. Ahuja, Review of two-dimensional materials for photocatalytic water splitting from a theoretical perspective, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 545-559. <https://doi.org/10.1039/C6CY02178F>.
- [180] G. Fiori, F. Bonaccorso, G. Iannaccone, T. Palacios, D. Neumaier, A. Seabaugh, S.K. Banerjee, L. Colombo, Electronics based on two-dimensional materials, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 768-779. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.207>.
- [181] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, A. Ramasubramaniam, Two-dimensional material nanophotonics, *Nat. Photonics.* 8 (2014) 899-907. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.271>.
- [182] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, Graphene-Like Two-Dimensional Materials, *Chem. Rev.* 113 (2013) 3766-3798. <https://doi.org/10.1021/cr300263a>.
- [183] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Xie, Graphene in Photocatalysis: A Review, *Small.* 12 (2016) 6640-6696. <https://doi.org/10.1002/sml.201600382>.
- [184] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie, Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review, *RSC Adv.* 10 (2020) 15328-15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>.
- [185] S. Yang, Y. Chen, C. Jiang, Strain engineering of two-dimensional materials: Methods, properties, and applications, *InfoMat.* 3 (2021) 397-420. <https://doi.org/10.1002/inf2.12177>.
- [186] A. Zavabeti, A. Jannat, L. Zhong, A.A. Haidry, Z. Yao, J.Z. Ou, Two-Dimensional Materials in Large-Areas: Synthesis, Properties and Applications, *Nano-Micro Lett.* 12 (2020) 66. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0402-x>.
- [187] J.H. Kim, J.H. Jeong, N. Kim, R. Joshi, G.-H. Lee, Mechanical properties of two-dimensional materials and their applications, *J. Phys. Appl. Phys.* 52 (2018) 083001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaf465>.
- [188] Y. Li, C. Gao, R. Long, Y. Xiong, Photocatalyst design based on two-dimensional materials, *Mater. Today Chem.* 11 (2019) 197-216. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.11.002>.
- [189] S.J. Phang, L.-L. Tan, Recent advances in carbon quantum dot (CQD)-based two dimensional materials for photocatalytic applications, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 5882-5905. <https://doi.org/10.1039/C9CY01452G>.
- [190] J. Di, J. Xia, H. Li, Z. Liu, Freestanding atomically-thin two-dimensional materials beyond graphene meeting photocatalysis: Opportunities and challenges, *Nano Energy.* 35 (2017) 79-91. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.03.030>.
- [191] Y. Ren, Y. Dong, Y. Feng, J. Xu, Compositing Two-Dimensional Materials with TiO<sub>2</sub> for Photocatalysis, *Catalysts.* 8 (2018) 590. <https://doi.org/10.3390/catal8120590>.
- [192] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature.* 499 (2013) 419-425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>.
- [193] A.Y.S. Eng, A. Ambrosi, Z. Sofer, P. Šimek, M. Pumera, Electrochemistry of Transition Metal Dichalcogenides: Strong Dependence on the Metal-to-Chalcogen Composition and Exfoliation Method, *ACS Nano.* 8 (2014) 12185-12198. <https://doi.org/10.1021/nn503832j>.
- [194] S. Huang, Z. You, Y. Jiang, F. Zhang, K. Liu, Y. Liu, X. Chen, Y. Lv, Fabrication of Ultrathin MoS<sub>2</sub> Nanosheets and Application on Adsorption of Organic Pollutants and Heavy Metals, *Processes.* 8 (2020) 504. <https://doi.org/10.3390/pr8050504>.
- [195] C.-K. Cheng, C.-H. Lin, H.-C. Wu, C.-C.M. Ma, T.-K. Yeh, H.-Y. Chou, C.-H. Tsai, C.-K. Hsieh, The Two-Dimensional Nanocomposite of Molybdenum Disulfide and Nitrogen-Doped Graphene Oxide for Efficient Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cells, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 117. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1277-0>.
- [196] J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S.D. Bergin, P.J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R.J. Smith, I.V. Shvets, S.K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G.T. Kim, G.S. Duesberg, T. Hallam, J.J. Boland, J.J. Wang, J.F. Donegan, J.C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R.J. Nicholls, J.M. Perkins, E.M. Grievson, K. Theuvsissen, D.W. McComb, P.D. Nellist, V. Nicolosi, Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science.* 331 (2011) 568-571. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>.
- [197] Y. Li, C. Cai, B. Sun, J. Chen, Novel electronic properties of 2D MoS<sub>2</sub> /TiO<sub>2</sub> van der Waals heterostructure, *Semicond. Sci. Technol.* 32 (2017) 105011. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa8796>.
- [198] C. Liu, L. Wang, Y. Tang, S. Luo, Y. Liu, S. Zhang, Y. Zeng, Y. Xu, Vertical single or few-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets rooting into TiO<sub>2</sub> nanofibers for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Appl. Catal. B Environ.* 164 (2015) 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.046>.

- [199] K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto, 2D materials and van der Waals heterostructures, *Science*. 353 (2016) aac9439. <https://doi.org/10.1126/science.aac9439>.
- [200] X. Zhang, C. Shao, X. Li, F. Miao, K. Wang, N. Lu, Y. Liu, 3D MoS<sub>2</sub> nanosheet/TiO<sub>2</sub> nanofiber heterostructures with enhanced photocatalytic activity under UV irradiation, *J. Alloys Compd.* 686 (2016) 137-144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.336>.
- [201] X. Tong, E. Ashalley, F. Lin, H. Li, Z.M. Wang, Advances in MoS<sub>2</sub>-Based Field Effect Transistors (FETs), *Nano-Micro Lett.* 7 (2015) 203-218. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0034-8>.
- [202] N.D. Bharathi, K. Sivasankaran, Research progress and challenges of two dimensional MoS<sub>2</sub> field effect transistors, *J. Semicond.* 39 (2018) 104002. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/39/10/104002>.
- [203] L. Li, D. Zhang, Y. Gao, J. Deng, Y. Gou, J. Fang, Electric field driven exfoliation of MoS<sub>2</sub>, *J. Alloys Compd.* 862 (2021) 158551. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158551>.
- [204] H. Li, Y. Wang, G. Chen, Y. Sang, H. Jiang, J. He, X. Li, H. Liu, Few-layered MoS<sub>2</sub> nanosheets wrapped ultrafine TiO<sub>2</sub> nanobelts with enhanced photocatalytic property, *Nanoscale*. 8 (2016) 6101-6109. <https://doi.org/10.1039/C5NR08796A>.
- [205] J.-Q. Hu, X.-H. Shi, S.-Q. Wu, K.-M. Ho, Z.-Z. Zhu, Dependence of Electronic and Optical Properties of MoS<sub>2</sub> Multilayers on the Interlayer Coupling and Van Hove Singularity, *Nanoscale Res. Lett.* 14 (2019) 288. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3105-9>.
- [206] M. Javaid, S.P. Russo, K. Kalantar-Zadeh, A.D. Greentree, D.W. Drumm, Band structure and giant Stark effect in two-dimensional transition-metal dichalcogenides, *Electron. Struct.* 1 (2018) 015005. <https://doi.org/10.1088/2516-1075/aadf44>.
- [207] Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides | *Nature Nanotechnology*, (n.d.). <https://www.nature.com/articles/nnano.2012.193> (accessed August 16, 2022).
- [208] I.N. Yakovkin, INTERLAYER INTERACTION AND SCREENING IN MoS<sub>2</sub>, *Surf. Rev. Lett.* 21 (2014) 1450039. <https://doi.org/10.1142/S0218625X14500395>.
- [209] X. Li, H. Zhu, Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications, *J. Materiomics*. 1 (2015) 33-44. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.03.003>.
- [210] A. Young, T. Daniels-Race, A Brief Review of the Chemical Structure and Raman Spectrum of Mono- and Multilayer Molybdenum- and Tungsten-Based Transition Metal Dichalcogenides, *J. Electron. Mater.* 51 (2022) 4808-4815. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09665-w>.
- [211] F. Chen, L. Wang, X. Ji, Q. Zhang, Temperature-Dependent Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures: Controlled Synthesis and Their Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 30821-30831. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08313>.
- [212] K.F. Mak, J. Shan, Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides, *Nat. Photonics*. 10 (2016) 216-226. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.282>.
- [213] M. Wu, L. Li, N. Liu, D. Wang, Y. Xue, L. Tang, Molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) as a co-catalyst for photocatalytic degradation of organic contaminants: A review, *Process Saf. Environ. Prot.* 118 (2018) 40-58. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.025>.
- [214] A. O'Neill, U. Khan, J.N. Coleman, Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS<sub>2</sub> with Increased Flake Size, *Chem. Mater.* 24 (2012) 2414-2421. <https://doi.org/10.1021/cm301515z>.
- [215] P. Joensen, R.F. Frindt, S.R. Morrison, Single-layer MoS<sub>2</sub>, *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 457-461. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90011-5).
- [216] S. Bai, L. Wang, X. Chen, J. Du, Y. Xiong, Chemically exfoliated metallic MoS<sub>2</sub> nanosheets: A promising supporting co-catalyst for enhancing the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Nano Res.* 8 (2015) 175-183. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0606-9>.
- [217] L. Yuwen, F. Xu, B. Xue, Z. Luo, Q. Zhang, B. Bao, S. Su, L. Weng, W. Huang, L. Wang, General synthesis of noble metal (Au, Ag, Pd, Pt) nanocrystal modified MoS<sub>2</sub> nanosheets and the enhanced catalytic activity of Pd-MoS<sub>2</sub> for methanol oxidation, *Nanoscale*. 6 (2014) 5762-5769. <https://doi.org/10.1039/C3NR06084E>.
- [218] Y. Pi, Z. Li, D. Xu, J. Liu, Y. Li, F. Zhang, G. Zhang, W. Peng, X. Fan, 1T-Phase MoS<sub>2</sub> Nanosheets on TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays: 3D Photoanode with Extraordinary Catalytic Performance, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 5175-5182. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00518>.
- [219] X. Fan, P. Xu, D. Zhou, Y. Sun, Y.C. Li, M.A.T. Nguyen, M. Terrones, T.E. Mallouk, Fast and Efficient Preparation of Exfoliated 2H MoS<sub>2</sub> Nanosheets by Sonication-Assisted Lithium Intercalation and Infrared Laser-Induced 1T to 2H Phase Reversion, *Nano Lett.* 15 (2015) 5956-5960. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02091>.
- [220] J.I. Paredes, J.M. Munuera, S. Villar-Rodil, L. Guardia, M. Ayán-Varela, A. Pagán, S.D. Aznar-Cervantes, J.L. Cenis, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Impact of Covalent Functionalization on the Aqueous Processability, Catalytic Activity, and Biocompatibility of Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub> Nanosheets, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 27974-27986. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08444>.

- [221] Y. Li, Z. Yin, G. Ji, Z. Liang, Y. Xue, Y. Guo, J. Tian, X. Wang, H. Cui, 2D/2D/2D heterojunction of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/MoS<sub>2</sub> nanosheets/TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets toward enhanced photocatalytic hydrogen production activity, *Appl. Catal. B Environ.* 246 (2019) 12-20. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.051>.
- [222] J.W. Frondel, F.E. Wickman, Molybdenite polytypes in theory and occurrence. II. Some naturally-occurring polytypes of molybdenite, *Am. Mineral.* 55 (1970) 1857-1875.
- [223] S. Sarma, S.C. Ray, Trigonal (1T) and hexagonal (2H) mixed phases MoS<sub>2</sub> thin films, *Appl. Surf. Sci.* 474 (2019) 227-231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.218>.
- [224] P. Roy, S.K. Srivastava, Chemical bath deposition of MoS<sub>2</sub> thin film using ammonium tetrathiomolybdate as a single source for molybdenum and sulphur, *Thin Solid Films.* 496 (2006) 293-298. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.368>.
- [225] MoS<sub>2</sub> as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water - Han - 2016 - Energy Science & Engineering - Wiley Online Library, (n.d.). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ese3.128> (accessed August 16, 2022).
- [226] W. Zhou, Z. Yin, Y. Du, X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, H. Liu, J. Wang, H. Zhang, Synthesis of Few-Layer MoS<sub>2</sub> Nanosheet-Coated TiO<sub>2</sub> Nanobelt Heterostructures for Enhanced Photocatalytic Activities, *Small.* 9 (2013) 140-147. <https://doi.org/10.1002/sml.201201161>.
- [227] H. Sopha, A.T. Tesfaye, R. Zazpe, J. Michalicka, F. Dvorak, L. Hromadko, M. Krbal, J. Prikryl, T. Djenizian, J.M. Macak, ALD growth of MoS<sub>2</sub> nanosheets on TiO<sub>2</sub> nanotube supports, *FlatChem.* 17 (2019) 100130. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2019.100130>.
- [228] X. Hu, H. Zhao, J. Tian, J. Gao, Y. Li, H. Cui, Synthesis of few-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets-coated TiO<sub>2</sub> nanosheets on graphite fibers for enhanced photocatalytic properties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 172 (2017) 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.07.027>.
- [229] L. Zheng, S. Han, H. Liu, P. Yu, X. Fang, Hierarchical MoS<sub>2</sub> Nanosheet@TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Composites with Enhanced Photocatalytic and Photocurrent Performances, *Small.* 12 (2016) 1527-1536. <https://doi.org/10.1002/sml.201503441>.
- [230] J. Zhou, M. Guo, L. Wang, Y. Ding, Z. Zhang, Y. Tang, C. Liu, S. Luo, 1T-MoS<sub>2</sub> nanosheets confined among TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for high performance supercapacitor, *Chem. Eng. J.* 366 (2019) 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.079>.
- [231] Impact of Covalent Functionalization on the Aqueous Processability, Catalytic Activity, and Biocompatibility of Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub> Nanosheets | ACS Applied Materials & Interfaces, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.6b08444> (accessed August 16, 2022).
- [232] Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS<sub>2</sub> Nanosheets | Journal of the American Chemical Society, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja404523s> (accessed August 16, 2022).
- [233] E. Rahmadian, R. Malekfar, M. Pumera, Nanohybrids of Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides and Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications, *Chem. - Eur. J.* 24 (2018) 18-31. <https://doi.org/10.1002/chem.201703434>.
- [234] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology.* 19 (2008) 145605. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>.
- [235] F. Xu, B. Zhu, B. Cheng, J. Yu, J. Xu, 1D/2D TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> Hybrid Nanostructures for Enhanced Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction, *Adv. Opt. Mater.* 6 (2018) 1800911. <https://doi.org/10.1002/adom.201800911>.
- [236] A.K. Tripathi, M.K. Singh, M.C. Mathpal, S.K. Mishra, A. Agarwal, Study of structural transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its optical properties, *J. Alloys Compd.* 549 (2013) 114-120. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.012>.
- [237] H. Xu, L. Zhang, Controllable One-Pot Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals with Tunable Brookite/Rutile Ratios, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1785-1790. <https://doi.org/10.1021/jp8089903>.
- [238] X. Jiang, M. Manawan, T. Feng, R. Qian, T. Zhao, G. Zhou, F. Kong, Q. Wang, S. Dai, J.H. Pan, Anatase and rutile in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles?, *Catal. Today.* 300 (2018) 12-17. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.010>.
- [239] J. Ovenstone, K. Yanagisawa, Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2770-2774. <https://doi.org/10.1021/cm990172z>.
- [240] C.-C. Wang, J.Y. Ying, Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3113-3120. <https://doi.org/10.1021/cm990180f>.
- [241] R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, Structural Features of Titanate Nanotubes/Nanobelts Revealed by Raman, X-ray Absorption Fine Structure and Electron Diffraction Characterizations, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 6210-6214. <https://doi.org/10.1021/jp044282r>.
- [242] S.M. El-Sheikh, G. Zhang, H.M. El-Hosainy, A.A. Ismail, K.E. O'Shea, P. Falaras, A.G. Kontos, D.D. Dionysiou, High performance sulfur, nitrogen and carbon doped mesoporous anatase-brookite TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the removal of microcystin-LR under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 280 (2014) 723-733. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.038>.
- [243] Y.-H. Zhang, C.K. Chan, J.F. Porter, W. Guo, Micro-Raman Spectroscopic Characterization of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders Prepared by Vapor Hydrolysis, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 2602-2609. <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0363>.

- [244] Y. Ohno, K. Tomita, Y. Komatsubara, T. Taniguchi, K. Katsumata, N. Matsushita, T. Kogure, K. Okada, Pseudo-Cube Shaped Brookite (TiO<sub>2</sub>) Nanocrystals Synthesized by an Oleate-Modified Hydrothermal Growth Method, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 4831-4836. <https://doi.org/10.1021/cg2006265>.
- [245] G.A. Tompsett, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.B. Metson, K.A. Rodgers, J.M. Seakins, The Raman spectrum of brookite, TiO<sub>2</sub> (Pbca, Z = 8), *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 57-62. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250260110>.
- [246] M.N. Iliev, V.G. Hadjiev, A.P. Litvinchuk, Raman and infrared spectra of brookite (TiO<sub>2</sub>): Experiment and theory, *Vib. Spectrosc.* 64 (2013) 148-152. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.08.003>.
- [247] M.C. Ceballos-Chuc, C.M. Ramos-Castillo, J.J. Alvarado-Gil, G. Oskam, G. Rodríguez-Gattorno, Influence of Brookite Impurities on the Raman Spectrum of TiO<sub>2</sub> Anatase Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 19921-19930. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04987>.
- [248] N.S. Kozhevnikova, E.S. Ul'yanova, E.V. Shalaeva, D.A. Zamyatin, A.O. Bokunyaeva, A.A. Yushkov, V.Yu. Kolosov, L.Yu. Buldakova, M.Yu. Yanchenko, T.I. Gorbunova, M.G. Pervova, A.N. Enyashin, A.S. Vorokh, Low-Temperature Sol-Gel Synthesis and Photoactivity of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with the Anatase/Brookite Structure and an Amorphous Component, *Kinet. Catal.* 60 (2019) 325-336. <https://doi.org/10.1134/S002315841903008X>.
- [249] M. Andrade-Guel, L. Díaz-Jiménez, D. Cortés-Hernández, C. Cabello-Alvarado, C. Ávila-Orta, P. Bartolo-Pérez, P. Gamero-Melo, Microwave assisted sol-gel synthesis of titanium dioxide using hydrochloric and acetic acid as catalysts, *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.* 58 (2019) 171-177. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.10.005>.
- [250] A. Baszczuk, M. Jasiorski, B. Borak, J. Wódka, Insights into the multistep transformation of titanate nanotubes into nanowires and nanoribbons, *Mater. Sci.-Pol.* 34 (2016) 691-702. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0094>.
- [251] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak, IR-analysis of H-bonded H<sub>2</sub>O on the pure TiO<sub>2</sub> surface, *J. Mol. Struct.* 700 (2004) 175-181. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.12.057>.
- [252] K. Indira, S. Shanmugam, A. Hari, S. Vasantharaj, S. Sathiyavimal, K. Brindhadevi, A. El Askary, A. Elfasakhany, A. Pugazhendhi, Photocatalytic degradation of congo red dye using nickel-titanium dioxide nanoflakes synthesized by Mukia madrasapatna leaf extract, *Environ. Res.* 202 (2021) 111647. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111647>.
- [253] A. Larbot, I. Laaziz, J. Marignan, J.F. Quinson, Porous texture of a titanium oxide gel: evolution as a function of medium used, *J. Non-Cryst. Solids.* 147-148 (1992) 157-161. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80610-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80610-6).
- [254] U. Balachandran, N.G. Eror, Raman spectra of titanium dioxide, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 276-282. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8).
- [255] W. Hu, L. Li, G. Li, C. Tang, L. Sun, High-Quality Brookite TiO<sub>2</sub> Flowers: Synthesis, Characterization, and Dielectric Performance, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 3676-3682. <https://doi.org/10.1021/cg9004032>.
- [256] Z. Yanqing, S. Erwei, C. Suxian, L. Wenjun, H. Xingfang, Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO<sub>2</sub> nanocrystallites, (n.d.) 4.
- [257] Y.V. Kolen'ko, K.A. Kovnir, A.I. Gavrillov, A.V. Garshev, J. Frantti, O.I. Lebedev, B.R. Churagulov, G. Van Tendeloo, M. Yoshimura, Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 4030-4038. <https://doi.org/10.1021/jp055687u>.
- [258] X. Meng, D. Wang, J. Liu, S. Zhang, Preparation and characterization of sodium titanate nanowires from brookite nanocrystallites, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 2163-2170. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.08.011>.
- [259] M. Zhang, W. Wang, C. Wu, P. Wang, H. Ru, Rapid fabrication of TiO<sub>2</sub> nanobelts with controllable crystalline structure by microwave-assisted hydrothermal method and their photocatalytic activity, *Ceram. Int.* 45 (2019) 22558-22563. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.284>.
- [260] N. Ren, R. Li, L. Chen, G. Wang, D. Liu, Y. Wang, L. Zheng, W. Tang, X. Yu, H. Jiang, H. Liu, N. Wu, In situ construction of a titanate-silver nanoparticle-titanate sandwich nanostructure on a metallic titanium surface for bacteriostatic and biocompatible implants, *J Mater Chem.* 22 (2012) 19151-19160. <https://doi.org/10.1039/C2JM32434B>.
- [261] L.-L. Lai, J.-M. Wu, A facile synthesis of hierarchical TiO<sub>2</sub> for dye adsorption and photocatalysis, *RSC Adv.* 4 (2014) 36212-36217. <https://doi.org/10.1039/C4RA04790G>.
- [262] H. Li, H. Zhao, Y. Sheng, J. Huang, Y. Song, K. Zheng, Q. Huo, H. Zou, Preparation, characterization and photoluminescence properties of TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanorods and nanobelts, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012) 947. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0947-9>.
- [263] H. Li, K. Zheng, X. Xu, H. Zhao, Y. Song, Y. Sheng, Q. Huo, H. Zou, Facile synthesis of TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> spindle shaped nanoparticles from titanate nanobelt precursors, *Powder Technol.* 228 (2012) 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.032>.
- [264] F. Pan, K. Wu, H. Li, G. Xu, W. Chen, Synthesis of {100} Facet Dominant Anatase TiO<sub>2</sub> Nanobelts and the Origin of Facet-Dependent Photoreactivity, *Chem. - Eur. J.* 20 (2014) 15095-15101. <https://doi.org/10.1002/chem.201403866>.
- [265] R. Liang, A. Hu, W. Li, Y.N. Zhou, Enhanced degradation of persistent pharmaceuticals found in wastewater treatment effluents using TiO<sub>2</sub> nanobelt photocatalysts, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013) 1990. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1990-x>.

- [266] R.A. Zárate, S. Fuentes, A.L. Cabrera, V.M. Fuenzalida, Structural characterization of single crystals of sodium titanate nanowires prepared by hydrothermal process, *J. Cryst. Growth.* 310 (2008) 3630-3637. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.05.020>.
- [267] R. Yoshida, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Effects of synthetic conditions and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 409-416. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.12.010>.
- [268] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2904-2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- [269] P.I. Gouma, M.J. Mills, Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 619-622. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00709.x>.
- [270] G.H. Lee, J.-M. Zuo, Growth and Phase Transformation of Nanometer-Sized Titanium Oxide Powders Produced by the Precipitation Method, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 473-479. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00473.x>.
- [271] N.F. Jaafar, A.A. Jalil, S. Triwahyono, N. Shamsuddin, New insights into self-modification of mesoporous titania nanoparticles for enhanced photoactivity: effect of microwave power density on formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> defects, *RSC Adv.* 5 (2015) 90991-91000. <https://doi.org/10.1039/C5RA15120A>.
- [272] J.-G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, T. Ishigaki, Monodispersed Spherical Particles of Brookite-Type TiO<sub>2</sub>: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Property, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1358-1361. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07735.x>.
- [273] X. Rocquefelte, F. Goubin, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, S. Jobic, Investigation of the Origin of the Empirical Relationship between Refractive Index and Density on the Basis of First Principles Calculations for the Refractive Indices of Various TiO<sub>2</sub> Phases, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2246-2251. <https://doi.org/10.1021/ic035383r>.
- [274] J.E.S. Haggerty, L.T. Schelhas, D.A. Kitchaev, J.S. Mangum, L.M. Garten, W. Sun, K.H. Stone, J.D. Perkins, M.F. Toney, G. Ceder, D.S. Ginley, B.P. Gorman, J. Tate, High-fraction brookite films from amorphous precursors, *Sci. Rep.* 7 (2017) 15232. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15364-y>.
- [275] W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *J. Phys. Appl. Phys.* 33 (2000) 912-916. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/8/305>.
- [276] M. Gotic, M. Ivanda, S. Popović, S. Musić, A. Sekulić, A. Turković, K. Furić, Raman investigation of nanosized TiO<sub>2</sub>, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 555-558. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199707\)28:7<555::AID-JRS118>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199707)28:7<555::AID-JRS118>3.0.CO;2-S).
- [277] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Protonated Titanates and TiO<sub>2</sub> Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2807-2824. <https://doi.org/10.1002/adma.200502696>.
- [278] G. Busca, G. Ramis, J.M.G. Amores, V.S. Escribano, P. Piaggio, FT Raman and FTIR studies of titanias and metatitanate powders, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 3181. <https://doi.org/10.1039/ft9949003181>.
- [279] M. Sluban, P. Umek, Role of Water in the Transformation of Protonated Titanate Nanoribbons to Anatase Nanoribbons, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 23747-23757. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08225>.
- [280] S.G. Kumar, K.S.R.K. Rao, Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process, *Nanoscale.* 6 (2014) 11574-11632. <https://doi.org/10.1039/C4NR01657B>.
- [281] J. Li, H. Yang, Q. Li, D. Xu, Enlarging the application of potassium titanate nanowires as titanium source for preparation of TiO<sub>2</sub> nanostructures with tunable phases, *CrystEngComm.* 14 (2012) 3019. <https://doi.org/10.1039/c2ce06672f>.
- [282] V. Jordan, U. Javornik, J. Plavec, A. Podgornik, A. Rečnik, Self-assembly of multilevel branched rutile-type TiO<sub>2</sub> structures via oriented lateral and twin attachment, *Sci. Rep.* 6 (2016) 24216. <https://doi.org/10.1038/srep24216>.
- [283] Y. Du, X. Niu, Y. Bai, H. Qi, Y. Guo, Y. Chen, P. Wang, X. Yang, Q. Feng, Synthesis of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals with Defined Morphologies from Exfoliated Nanoribbons: Photocatalytic Performance and Application in Dye-sensitized Solar Cell, *ChemistrySelect.* 4 (2019) 4443-4457. <https://doi.org/10.1002/slct.201900257>.
- [284] H. Wang, Y. Liu, Z. Liu, H. Xu, Y. Deng, H. Shen, Hierarchical rutile TiO<sub>2</sub> mesocrystals assembled by nanocrystals-oriented attachment mechanism, *CrystEngComm.* 14 (2012) 2278. <https://doi.org/10.1039/c2ce06314j>.
- [285] M. Li, Y. Jiang, R. Ding, D. Song, H. Yu, Z. Chen, Hydrothermal Synthesis of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoflowers on a Nanobelt Framework for Photocatalytic Applications, *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 1290-1296. <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2593-0>.
- [286] J. Soria, J. Sanz, M.J. Torralvo, I. Sobrados, C. Garlisi, G. Palmisano, S. Çetinkaya, S. Yurdakal, V. Augugliaro, The effect of the surface disordered layer on the photoreactivity of titania nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.* 210 (2017) 306-319. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.045>.
- [287] H. Cölfen, M. Antonietti, Mesocrystals: Inorganic Superstructures Made by Highly Parallel Crystallization and Controlled Alignment, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 5576-5591. <https://doi.org/10.1002/anie.200500496>.
- [288] M. Niederberger, H. Cölfen, Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly, *Phys Chem Chem Phys.* 8 (2006) 3271-3287. <https://doi.org/10.1039/B604589H>.

- [289] J. Lin, Y.-U. Heo, A. Nattestad, Z. Sun, L. Wang, J.H. Kim, S.X. Dou, 3D Hierarchical Rutile TiO<sub>2</sub> and Metal-free Organic Sensitizer Producing Dye-sensitized Solar Cells 8.6% Conversion Efficiency, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5769. <https://doi.org/10.1038/srep05769>.
- [290] D. Sarkar, Chandan.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, Morphology control of rutile TiO<sub>2</sub> hierarchical architectures and their excellent field emission properties, *CrystEngComm*. 14 (2012) 2683. <https://doi.org/10.1039/c2ce06392a>.
- [291] L.J. Michot, F. Villieras, Chapter 12.9 Surface Area and Porosity, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), *Dev. Clay Sci.*, Elsevier, 2006: pp. 965-978. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01035-4](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01035-4).
- [292] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.W. Salzberg, Adsorption Surface Area and Porosity, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 279Ca. <https://doi.org/10.1149/1.2426447>.
- [293] M. Włodarczyk-Stasiak, J. Jamroz, Specific surface area and porosity of starch extrudates determined from nitrogen adsorption data, *J. Food Eng.* 93 (2009) 379-385. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.01.041>.
- [294] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [295] T. Zhu, S.-P. Gao, The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO<sub>2</sub> Polymorphs, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 11385-11396. <https://doi.org/10.1021/jp412462m>.
- [296] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Condens. Matter*. 24 (2012) 195503. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>.
- [297] S. Pitchaimuthu, K. Honda, S. Suzuki, A. Naito, N. Suzuki, K. Katsumata, K. Nakata, N. Ishida, N. Kitamura, Y. Idemoto, T. Kondo, M. Yuasa, O. Takai, T. Ueno, N. Saito, A. Fujishima, C. Terashima, Solution Plasma Process-Derived Defect-Induced Heterophase Anatase/Brookite TiO<sub>2</sub> Nanocrystals for Enhanced Gaseous Photocatalytic Performance, *ACS Omega*. 3 (2018) 898-905. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01698>.
- [298] B. AlOtaibi, S. Fan, D. Wang, J. Ye, Z. Mi, Wafer-Level Artificial Photosynthesis for CO<sub>2</sub> Reduction into CH<sub>4</sub> and CO Using GaN Nanowires, *ACS Catal.* 5 (2015) 5342-5348. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00776>.
- [299] P. Kubelka, New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I, *JOSA*. 38 (1948) 448-457. <https://doi.org/10.1364/JOSA.38.000448>.
- [300] P. Kubelka, New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part II: Nonhomogeneous Layers\*, *JOSA*. 44 (1954) 330-335. <https://doi.org/10.1364/JOSA.44.000330>.
- [301] V. Loryuenyong, A. Buasri, J. Pochana, S. Hosawangwong, S. Thaisaung, P. Sooksaen, Synthesis of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Template Sol-Gel Method and Its Application in Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants, *Adv. Sci. Lett.* 19 (2013) 2919-2922. <https://doi.org/10.1166/asl.2013.5051>.
- [302] A. Alshammari, A. Bagabas, M. Assulami, Photodegradation of rhodamine B over semiconductor supported gold nanoparticles: The effect of semiconductor support identity, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 1406-1412. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.013>.
- [303] A study of the band gap of sensitized titanium dioxide nanoparticles and their photovoltaic applications, (n.d.). [https://ibn.idsi.md/vizualizare\\_articol/29765](https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/29765) (accessed August 17, 2022).
- [304] S. Valencia, J.M. Marín, G. Restrepo, Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment, *Open Mater. Sci. J.* 4 (2009). <https://benthamopen.com/ABSTRACT/TOMSJ-4-9> (accessed August 17, 2022).
- [305] P. K.p, S. Joseph, A. Sunny, T. Varghese, Effect of high energy electron beam irradiation on the optical properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *Наносистемы Физика Химия Математика*. 4 (2013) 218-224.
- [306] N. Rahimi, R.A. Pax, E. MacA. Gray, Review of functional titanium oxides. I: TiO<sub>2</sub> and its modifications, *Prog. Solid State Chem.* 44 (2016) 86-105. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002>.
- [307] A. Zaleska, Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review, *Recent Pat. Eng.* 2 (2008) 157-164. <https://doi.org/10.2174/187221208786306289>.
- [308] Y.-C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, Doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications, *ChemPhysChem*. 11 (2010) 2698-2713. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000276>.
- [309] R. Katal, S. Masudy-Panah, M. Tanhaei, M.H.D.A. Farahani, H. Jiangyong, A review on the synthesis of the various types of anatase TiO<sub>2</sub> facets and their applications for photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 384 (2020) 123384. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123384>.
- [310] W. Nachit, H. Ait Ahsaine, Z. Ramzi, S. Touhtouh, I. Goncharova, K. Benkhoucha, Photocatalytic activity of anatase-brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol gel method at low temperature, *Opt. Mater.* 129 (2022) 112256. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112256>.
- [311] K.H. Yoon, J.S. Noh, C.H. Kwon, M. Muhammed, Photocatalytic behavior of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel process, *Mater. Chem. Phys.* 95 (2006) 79-83. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.06.001>.

- [312] Constructing Anatase-Brookite TiO<sub>2</sub> Phase Junction by Thermal Topotactic Transition to Promote Charge Separation for Superior Photocatalytic H<sub>2</sub> Generation | The Journal of Physical Chemistry Letters, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.2c00964> (accessed August 17, 2022).
- [313] Ti<sup>3+</sup>-self doped brookite TiO<sub>2</sub> single-crystalline nanosheets with high solar absorption and excellent photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction.pdf, (n.d.).
- [314] A.J. Bohórquez, H.P. Quiroz, A. Dussan, Propiedades Estructurales y Ópticas de Nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> Depositadas por el Método de Deposición en Baño Químico para Aplicaciones en Sensores UV, *Inf. Tecnológica*. 27 (2016) 185-192. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642016000600019>.
- [315] J. Xu, S. Wu, J. Jin, T. Peng, Preparation of brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles with small sizes and the improved photovoltaic performance of brookite-based dye-sensitized solar cells, *Nanoscale*. 8 (2016) 18771-18781. <https://doi.org/10.1039/C6NR07185F>.
- [316] R. Verma, J. Gangwar, A. K. Srivastava, Multiphase TiO<sub>2</sub> nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health, *RSC Adv*. 7 (2017) 44199-44224. <https://doi.org/10.1039/C7RA06925A>.
- [317] L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, J. Baran, Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> powders, *J. Lumin*. 146 (2014) 199-204. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.068>.
- [318] C. Guo, L. Xu, J. He, L. Hu, B. Wang, L. Da, Enhanced Photocatalytic Activity by Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles Integrated H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Nanotubes for Removal of Mercaptan, *Nano*. 12 (2017) 1750075. <https://doi.org/10.1142/S1793292017500758>.
- [319] S. Stülp, J.C. Cardoso, J.F. de Brito, J.B.S. Flor, R.C.G. Frem, F.A. Sayão, M.V.B. Zanoni, An Artificial Photosynthesis System Based on Ti/TiO<sub>2</sub> Coated with Cu(II) Aspirinate Complex for CO<sub>2</sub> Reduction to Methanol, *Electrocatalysis*. 8 (2017) 279-287. <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0367-9>.
- [320] T. Zhao, Z. Xing, Z. Xiu, Z. Li, P. Chen, Q. Zhu, W. Zhou, Synergistic effect of surface plasmon resonance, Ti<sup>3+</sup> and oxygen vacancy defects on Ag/MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-x ternary heterojunctions with enhancing photothermal catalysis for low-temperature wastewater degradation, *J. Hazard. Mater*. 364 (2019) 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.097>.
- [321] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films, *Sci. Rep*. 4 (2015) 4043. <https://doi.org/10.1038/srep04043>.
- [322] Q. Chen, H. Liu, Y. Xin, X. Cheng, TiO<sub>2</sub> nanobelts - Effect of calcination temperature on optical, photoelectrochemical and photocatalytic properties, *Electrochimica Acta*. 111 (2013) 284-291. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.049>.
- [323] H. Hou, M. Shang, L. Wang, W. Li, B. Tang, W. Yang, Efficient Photocatalytic Activities of TiO<sub>2</sub> Hollow Fibers with Mixed Phases and Mesoporous Walls, *Sci. Rep*. 5 (2015) 15228. <https://doi.org/10.1038/srep15228>.
- [324] S. Cong, Y. Xu, Explaining the High Photocatalytic Activity of a Mixed Phase TiO<sub>2</sub>: A Combined Effect of O<sub>2</sub> and Crystallinity, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 21161-21168. <https://doi.org/10.1021/jp2055206>.
- [325] L. Shi, D. Weng, Highly active mixed-phase TiO<sub>2</sub> photocatalysts fabricated at low temperature and the correlation between phase composition and photocatalytic activity, *J. Environ. Sci*. 20 (2008) 1263-1267. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62219-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62219-6).
- [326] B. Réti, Z. Major, D. Szarka, T. Boldizsár, E. Horváth, A. Magrez, L. Forró, A. Dombi, K. Hernádi, Influence of TiO<sub>2</sub> phase composition on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/MWCNT composites prepared by combined sol-gel/hydrothermal method, *J. Mol. Catal. Chem*. 414 (2016) 140-147. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.016>.
- [327] R. Scotti, I.R. Bellobono, C. Canevali, C. Cannas, M. Catti, M. D'Arienzo, A. Musinu, S. Polizzi, M. Sommariva, A. Testino, F. Morazzoni, Sol-Gel Pure and Mixed-Phase Titanium Dioxide for Photocatalytic Purposes: Relations between Phase Composition, Catalytic Activity, and Charge-Trapped Sites, *Chem. Mater*. 20 (2008) 4051-4061. <https://doi.org/10.1021/cm800465n>.
- [328] Y.-H. Tseng, C.-S. Kuo, C.-H. Huang, Y.-Y. Li, P.-W. Chou, C.-L. Cheng, M.-S. Wong, Visible-light-responsive nano-TiO<sub>2</sub> with mixed crystal lattice and its photocatalytic activity, *Nanotechnology*. 17 (2006) 2490-2497. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/10/009>.
- [329] F. Méndez-Arriaga, R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes, *Water Res*. 43 (2009) 3984-3991. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.059>.
- [330] M. Papamija, V. Sarria, Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio, *Rev. Ing.* (2020). <https://doi.org/10.16924/revinge.31.5>.
- [331] M. Oliveira Miranda, W.E.C. Cavalcanti, F. Fernandes Barbosa, J.A. de Sousa, F.I. da Silva, S.B. C. Pergher, T. Pinheiro Braga, Photocatalytic degradation of ibuprofen using titanium oxide: insights into the mechanism and preferential attack of radicals, *RSC Adv*. 11 (2021) 27720-27733. <https://doi.org/10.1039/D1RA04340D>.
- [332] F. Méndez-Arriaga, M.I. Maldonado, J. Gimenez, S. Esplugas, S. Malato, Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up, *Catal. Today*. 144 (2009) 112-116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.028>.

- [333] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez, Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO<sub>2</sub> and simulated solar irradiation, *Water Res.* 42 (2008) 585-594. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.002>.
- [334] X. Zhang, A. Jia, F. Li, X. Zhao, Y. Wang, Controllable fabrication of highly visible-light responsive oxygen-rich Ti-based microspheres with the hierarchical surface through a facile and dopant-free hydrothermal route, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 611 (2021) 125776. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125776>.
- [335] V. Etacheri, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3744-3752. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100301>.
- [336] H. Zhuang, S. Zhang, M. Lin, L. Lin, Z. Cai, W. Xu, Controlling interface properties for enhanced photocatalytic performance: a case-study of CuO/TiO<sub>2</sub> nanobelts, *Mater. Adv.* 1 (2020) 767-773. <https://doi.org/10.1039/D0MA00172D>.
- [337] Y.-H. Yu, Y.-P. Chen, Z. Cheng, Microwave-assisted synthesis of rod-like CuO/TiO<sub>2</sub> for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution, *Int. J. Hydrog. Energy.* 40 (2015) 15994-16000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.115>.
- [338] N. Wei, H. Cui, Q. Song, L. Zhang, X. Song, K. Wang, Y. Zhang, J. Li, J. Wen, J. Tian, Ag<sub>2</sub>O nanoparticle/TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructures with remarkable photo-response and photocatalytic properties under UV, visible and near-infrared irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 198 (2016) 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.040>.
- [339] S.R. Islas, R. Zanella, J.M. Saniger, Thermal activation process of Au/TiO<sub>2</sub> system: a molecular spectroscopy study, *RSC Adv.* 6 (2016) 42554-42560. <https://doi.org/10.1039/C6RA08136C>.
- [340] M.-C. Rosu, R.-C. Suci, M. Mihet, I. Bratu, Physical-chemical characterization of titanium dioxide layers sensitized with the natural dyes carmine and morin, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1551-1557. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.05.020>.
- [341] T. Sakata, K. Hashimoto, M. Hiramoto, New aspects of electron transfer on semiconductor surface: dye-sensitization system, *ACS Publ.* (2002). <https://doi.org/10.1021/j100370a056>.
- [342] High Efficient Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol on a Unique Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> p-n Heterojunction Network Catalyst | *Environmental Science & Technology*, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es101711k> (accessed October 24, 2022).
- [343] S. Xu, D.D. Sun, Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO<sub>2</sub> with deposited CuO, *Int. J. Hydrog. Energy.* 34 (2009) 6096-6104. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.119>.
- [344] P. Khemthong, P. Photai, N. Grisdanurak, Structural properties of CuO/TiO<sub>2</sub> nanorod in relation to their catalytic activity for simultaneous hydrogen production under solar light, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 15992-16001. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.065>.
- [345] L. Guardia, J.I. Paredes, J.M. Munuera, S. Villar-Rodil, M. Ayán-Varela, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub> Nanosheets as an Efficient Catalyst for Reduction Reactions in the Aqueous Phase, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 21702-21710. <https://doi.org/10.1021/am506922q>.
- [346] V. Forsberg, R. Zhang, J. Bäckström, C. Dahlström, B. Andres, M. Norgren, M. Andersson, M. Hummelgård, H. Olin, Exfoliated MoS<sub>2</sub> in Water without Additives, *PLOS ONE.* 11 (2016) e0154522. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0154522>.
- [347] D.M. Sim, H.J. Han, S. Yim, M.-J. Choi, J. Jeon, Y.S. Jung, Long-Term Stable 2H-MoS<sub>2</sub> Dispersion: Critical Role of Solvent for Simultaneous Phase Restoration and Surface Functionalization of Liquid-Exfoliated MoS<sub>2</sub>, *ACS Omega.* 2 (2017) 4678-4687. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00841>.
- [348] M.A. Lukowski, A.S. Daniel, F. Meng, A. Forticaux, L. Li, S. Jin, Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS<sub>2</sub> Nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10274-10277. <https://doi.org/10.1021/ja404523s>.
- [349] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub>, *Nano Lett.* 11 (2011) 5111-5116. <https://doi.org/10.1021/nl201874w>.
- [350] V. Kaushik, S. Wu, H. Jang, J. Kang, K. Kim, J.W. Suk, Scalable Exfoliation of Bulk MoS<sub>2</sub> to Single- and Few-Layers Using Toroidal Taylor Vortices, *Nanomaterials.* 8 (2018) 587. <https://doi.org/10.3390/nano8080587>.
- [351] B. Xu, Y. Su, L. Li, R. Liu, Y. Lv, Thiol-functionalized single-layered MoS<sub>2</sub> nanosheet as a photoluminescence sensing platform via charge transfer for dopamine detection, *Sens. Actuators B Chem.* 246 (2017) 380-388. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.110>.
- [352] Synthesis of metal-phase-assisted 1T@2H-MoS<sub>2</sub> nanosheet-coated black TiO<sub>2</sub> spheres with visible light photocatalytic activities | *SpringerLink*, (n.d.). <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-018-2266-8> (accessed August 18, 2022).
- [353] J.P.M. Alido, F.N.I. Sari, J.-M. Ting, Synthesis of Ag/hybridized 1T-2H MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure for enhanced visible-light photocatalytic activity, *Ceram. Int.* 45 (2019) 23651-23657. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.077>.
- [354] W. Zhao, X. Liu, X. Yang, C. Liu, X. Qian, T. Sun, W. Chang, J. Zhang, Z. Chen, Synthesis of Novel 1T/2H-MoS<sub>2</sub> from MoO<sub>3</sub> Nanowires with Enhanced Photocatalytic Performance, *Nanomaterials.* 10 (2020) 1124. <https://doi.org/10.3390/nano10061124>.
- [355] H. Zhao, S. Cui, G. Li, N. Li, X. Li, 1T- and 2H-mixed phase MoS<sub>2</sub> nanosheets coated on hollow mesoporous TiO<sub>2</sub> nanospheres with enhanced photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 567 (2020) 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.100>.
- [356] Fabrication of MoS<sub>2</sub>-deposited.pdf, (n.d.).

- [357] W. Zhang, X. Xiao, L. Zheng, C. Wan, Fabrication of TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> Composite Photocatalyst and Its Photocatalytic Mechanism for Degradation of Methyl Orange under Visible Light, *Can. J. Chem. Eng.* 93 (2015) 1594-1602. <https://doi.org/10.1002/cjce.22245>.
- [358] Q. Zhang, Y. Wang, X. Zhu, X. Liu, H. Li, 1T and 2H mixed phase MoS<sub>2</sub> nanobelts coupled with Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO<sub>2</sub> nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of RhB under visible light, *Appl. Surf. Sci.* 556 (2021) 149768. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149768>.
- [359] L. Karimi, Combination of mesoporous titanium dioxide with MoS<sub>2</sub> nanosheets for high photocatalytic activity, *Pol. J. Chem. Technol.* 19 (2017) 56-60. <https://doi.org/10.1515/pjct-2017-0028>.
- [360] Z. Wang, L. Ma, W. Chen, G. Huang, D. Chen, L. Wang, J.Y. Lee, Facile synthesis of MoS<sub>2</sub>/graphene composites: effects of different cationic surfactants on microstructures and electrochemical properties of reversible lithium storage, *RSC Adv.* 3 (2013) 21675. <https://doi.org/10.1039/c3ra43699c>.
- [361] M. Wu, J. Zhan, K. Wu, Z. Li, L. Wang, B. Geng, L. Wang, D. Pan, Metallic 1T MoS<sub>2</sub> nanosheet arrays vertically grown on activated carbon fiber cloth for enhanced Li-ion storage performance, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 14061-14069. <https://doi.org/10.1039/C7TA03497K>.
- [362] Advanced Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction Based on Core-Shell MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanostructures in Acidic and Alkaline Media | *ACS Applied Energy Materials*, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsaem.8b02119> (accessed August 18, 2022).
- [363] C. Zhong, W. Weng, X. Liang, D. Gu, W. Xiao, One-step molten-salt synthesis of anatase/rutile bi-phase TiO<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> hierarchical photocatalysts for enhanced solar-driven hydrogen generation, *Appl. Surf. Sci.* 507 (2020) 145072. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145072>.
- [364] K.H. Hu, X.G. Hu, Y.F. Xu, J.D. Sun, Synthesis of nano-MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite and its catalytic degradation effect on methyl orange, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 2640-2648. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4242-9>.
- [365] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Atomically Thin  $\text{MoS}_2$ : A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 136805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [366] K. Chang, X. Hai, H. Pang, H. Zhang, L. Shi, G. Liu, H. Liu, G. Zhao, M. Li, J. Ye, Targeted Synthesis of 2H- and 1T-Phase MoS<sub>2</sub> Monolayers for Catalytic Hydrogen Evolution, *Adv. Mater.* 28 (2016) 10033-10041. <https://doi.org/10.1002/adma.201603765>.
- [367] H. Liu, T. Lv, C. Zhu, X. Su, Z. Zhu, Efficient synthesis of MoS<sub>2</sub> nanoparticles modified TiO<sub>2</sub> nanobelts with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity, *J. Mol. Catal. Chem.* 396 (2015) 136-142. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.10.002>.
- [368] U. Alam, M. Fleisch, I. Kretschmer, D. Bahnemann, M. Muneer, One-step hydrothermal synthesis of Bi-TiO<sub>2</sub> nanotube/graphene composites: An efficient photocatalyst for spectacular degradation of organic pollutants under visible light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 218 (2017) 758-769. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.016>.
- [369] X. Zong, H. Yan, G. Wu, G. Ma, F. Wen, L. Wang, C. Li, Enhancement of Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution on CdS by Loading MoS<sub>2</sub> as Cocatalyst under Visible Light Irradiation, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7176-7177. <https://doi.org/10.1021/ja8007825>.
- [370] J.P. Wilcoxon, Catalytic Photooxidation of Pentachlorophenol Using Semiconductor Nanoclusters, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 7334-7343. <https://doi.org/10.1021/jp0012653>.
- [371] M. He, TiO<sub>2</sub> edge-on heterostructure for efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Adv. Energy Mater.* (n.d.) 1600464.
- [372] F.-J. Zhang, C. Kong, X. Li, X.-Y. Sun, W.-J. Xie, W.-C. Oh, Synthesis and Characterization of MoS<sub>2</sub>/Graphene-TiO<sub>2</sub> Ternary Photocatalysts for High-Efficiency Hydrogen Production under Visible Light, *J. Korean Ceram. Soc.* 56 (2019) 284-290. <https://doi.org/10.4191/kcers.2019.56.3.06>.
- [373] Highly efficient visible-light photocatalytic activity of MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixtures hybrid photocatalyst and functional properties - RSC Advances (RSC Publishing) DOI:10.1039/C7RA03633G, (n.d.). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ra/c7ra03633g> (accessed August 18, 2022).
- [374] X. Hu, S. Lu, J. Tian, N. Wei, X. Song, X. Wang, H. Cui, The selective deposition of MoS<sub>2</sub> nanosheets onto (101) facets of TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets and their enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production, *Appl. Catal. B Environ.* 241 (2019) 329-337. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.051>.
- [375] D.V. Bavykin, A.A. Lapkin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Acid transformation of TiO<sub>2</sub> nanotubes to nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 109 (2005) 5.
- [376] K.L. Kauffman, J.T. Culp, A. Goodman, C. Matranga, FT-IR Study of CO<sub>2</sub> Adsorption in a Dynamic Copper(II) Benzoate-Pyrazine Host with CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> Interactions in the Adsorbed State, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 1857-1866. <https://doi.org/10.1021/jp102273w>.
- [377] S. Stefani, G. Piccioni, M. Snels, D. Grassi, A. Adriani, Experimental CO<sub>2</sub> absorption coefficients at high pressure and high temperature, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 117 (2013) 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.11.019>.
- [378] E.G. Krukowski, A. Goodman, G. Rother, E.S. Ilton, G. Guthrie, R.J. Bodnar, FT-IR study of CO<sub>2</sub> interaction with Na<sup>+</sup> exchanged montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 61-68. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.005>.
- [379] Highly resolved infrared spectra of pure CO<sub>2</sub> ice (15-75 K) | *Astronomy & Astrophysics (A&A)*, (n.d.). <https://www.aanda.org/articles/aa/abs/2013/07/aa21517-13/aa21517-13.html> (accessed August 18, 2022).

- [380] E.P. Barannik, A.A. Shiryayev, T. Hainschwang, Shift of CO<sub>2</sub>-I absorption bands in diamond: A pressure or compositional effect? A FTIR mapping study, *Diam. Relat. Mater.* 113 (2021) 108280. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108280>.
- [381] Methyl Alcohol, (n.d.). <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=67-56-1&Type=IR-SPEC&Index=QUANT-IR,9> (accessed July 27, 2022).
- [382] CH<sub>3</sub>OH espectro infrarrojo de metanol números de onda prominentes cm<sup>-1</sup> detección de grupos funcionales hidroxilo huella digital presente para la identificación de metanol alcohol metílico diagrama de imagen notas de revisión de química orgánica avanzada de doc brown, (n.d.). <https://docbrown.info/page06/spectra/methanol-ir.htm> (accessed July 27, 2022).
- [383] Adjustment and Matching of Energy Band of TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts by Metal Ions (Pd, Cu, Mn) for Photoreduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> | *The Journal of Physical Chemistry C*, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b07180> (accessed August 18, 2022).
- [384] A. Razaq, A. Sinhamahapatra, T.-H. Kang, C.A. Grimes, J.-S. Yu, S.-I. In, Efficient solar light photoreduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbon fuels via magnesiothermally reduced TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 215 (2017) 28-35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.028>.
- [385] Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes | *Chemical Reviews*, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.5b00370> (accessed August 18, 2022).
- [386] B. Yu, Y. Zhou, P. Li, W. Tu, P. Li, L. Tang, J. Ye, Z. Zou, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared with a simple and rapid silver mirror method, *Nanoscale*. 8 (2016) 11870-11874. <https://doi.org/10.1039/C6NR02547A>.
- [387] M. Yamamoto, T. Yoshida, N. Yamamoto, T. Nomoto, Y. Yamamoto, S. Yagi, H. Yoshida, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with water promoted by Ag clusters in Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalysts, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 16810-16816. <https://doi.org/10.1039/C5TA04815J>.
- [388] Z. Xiong, Z. Lei, C.-C. Kuang, X. Chen, B. Gong, Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng, J.C.S. Wu, Selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> over Pt-Cu<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> nanocrystals: The interaction between Pt and Cu<sub>2</sub>O cocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 695-703. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.001>.
- [389] Y. Cao, Q. Li, C. Li, J. Li, J. Yang, Surface heterojunction between (001) and (101) facets of ultrafine anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals for highly efficient photoreduction CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 198 (2016) 378-388. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.071>.
- [390] S. Qamar, F. Lei, L. Liang, S. Gao, K. Liu, Y. Sun, W. Ni, Y. Xie, Ultrathin TiO<sub>2</sub> flakes optimizing solar light driven CO<sub>2</sub> reduction, *Nano Energy*. 26 (2016) 692-698. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.029>.
- [391] G. Yang, D. Chen, H. Ding, J. Feng, J.Z. Zhang, Y. Zhu, S. Hamid, D.W. Bahnemann, Well-designed 3D ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheets/TiO<sub>2</sub> nanobelts as direct Z-scheme photocatalysts for CO<sub>2</sub> photoreduction into renewable hydrocarbon fuel with high efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 219 (2017) 611-618. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.016>.
- [392] N. Ohtsu, N. Masahashi, Y. Mizukoshi, K. Wagatsuma, Hydrocarbon Decomposition on a Hydrophilic TiO<sub>2</sub> Surface by UV Irradiation: Spectral and Quantitative Analysis Using in-Situ XPS Technique, *Langmuir*. 25 (2009) 11586-11591. <https://doi.org/10.1021/la901505m>.
- [393] C. Wang, H. Groenzin, M.J. Shultz, Molecular Species on Nanoparticulate Anatase TiO<sub>2</sub> Film Detected by Sum Frequency Generation: Trace Hydrocarbons and Hydroxyl Groups, *Langmuir*. 19 (2003) 7330-7334. <https://doi.org/10.1021/la034554z>.
- [394] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543-556. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>.
- [395] H. Kusama, H. Orita, H. Sugihara, TiO<sub>2</sub> Band Shift by Nitrogen-Containing Heterocycles in Dye-Sensitized Solar Cells: a Periodic Density Functional Theory Study, *Langmuir*. 24 (2008) 4411-4419. <https://doi.org/10.1021/la703696f>.
- [396] H.-J. Jin, W.Y. Yoon, W. Jo, Control of work function of MoS<sub>2</sub> with ferroelectric polarization in honeycomb-like heterostructure, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 191601. <https://doi.org/10.1063/1.4983204>.
- [397] H.-J. Jin, J. Kim, Y. Kim, S. Yoon, Y. Lee, K. Kim, W. Jo, Photo-response in 2D metal chalcogenide-ferroelectric oxide heterostructure controlled by spontaneous polarization, *J. Mater. Chem. C*. 8 (2020) 3724-3729. <https://doi.org/10.1039/C9TC05621A>.
- [398] H.-J. Jin, W.Y. Yoon, W. Jo, Virtual Out-of-Plane Piezoelectric Response in MoS<sub>2</sub> Layers Controlled by Ferroelectric Polarization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 1334-1339. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14001>.
- [399] F. Xu, W. Xiao, B. Cheng, J. Yu, Direct Z-scheme anatase/rutile bi-phase nanocomposite TiO<sub>2</sub> nanofiber photocatalyst with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity, *Int. J. Hydrog. Energy*. 39 (2014) 15394-15402. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.166>.
- [400] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>, *Nat. Mater.* 12 (2013) 798-801. <https://doi.org/10.1038/nmat3697>.