

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está 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 o titular de los Derechos Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Obtención de materiales nanocompuestos semiconductor-
semiconductor para producción de hidrógeno por fotocátalisis
heterogénea**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Yilmair Rodríguez Santillán

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por
Yilmair Rodríguez Santillán

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Uriel Caudillo Flores
Co-Director de tesis

Dra. Anna Elzbieta Kubacka
Co-Directora de tesis

Dr. David Alejandro Domínguez Vargas

Dr. Daniel Saucedo Carvajal



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Ciencias en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Yilmair Rodríguez Santillán** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Obtención de materiales nanocompuestos semiconductor-semiconductor para producción de hidrógeno por fotocátalisis heterogénea

Resumen aprobado por:

Dr. Uriel Caudillo Flores

Co-Director de tesis

Dra. Anna Elzbieta Kubacka

Co-Directora de tesis

La producción de hidrógeno mediante fotocátalisis heterogénea a través del fotorreformado de metanol ha surgido como una estrategia para abordar los desafíos energéticos y ambientales actuales. Este proceso combina la conversión de una mezcla metanol/agua, con la eficiencia de la fotocátalisis para generar hidrógeno limpio y renovable. Uno de los factores más importantes en el proceso de la fotocátalisis heterogénea, es la capacidad que presenta un semiconductor para absorber luz con energía dentro del rango del espectro visible. El $g\text{-C}_3\text{N}_4$ es uno de los materiales más estudiados recientemente para la producción de hidrógeno, ya que presenta una banda prohibida de 2.7 eV, aparte de una alta estabilidad química y térmica, así como un bajo costo de producción. Sin embargo, el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tiene limitaciones en su eficiencia debido a la rápida recombinación del par electrón/hueco (e^-/h^+), lo que reduce la tasa de producción de H_2 . Para superar esta limitación se suelen hacer modificaciones por medio de dopantes o formando uniones con otros semiconductores, como las que se hicieron en este trabajo. El nanocompuesto que se utilizó para la producción de H_2 mediante el fotorreformado de metanol es el $\text{Pt/MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ que consiste en una estructura formada por nitruro de carbono gráfico dopado con boro ($\text{B-g-C}_3\text{N}_4$), sulfuro de manganeso-cobalto (MnCo_2S_4) y platino (Pt). El $\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ actúa como el fotocatalizador clave en la reacción de producción de H_2 ya que cuenta con una estructura de banda electrónica adecuada que le permite absorber luz solar y generar pares (e^-/h^+) para activar la reacción. El MnCo_2S_4 se empleó para favorecer la separación y migración de los portadores de carga. El papel del Pt fue el de acelerar la reacción de reducción para la formación de la molécula de H_2 . La serie de fotocatalizadores de $\text{Pt/MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ que fueron sintetizados, demostraron una alta estabilidad y actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno a partir del fotorreformado de metanol/agua, tanto en condiciones con luz UV como en condiciones con luz visible, permitiendo alcanzar una producción de $947.9 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ y $716.4 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ respectivamente.

Palabras clave: hidrógeno, fotocátalisis, fotorreformado, metanol, nanocompuesto

Abstract of the thesis presented by **Yilmair Rodríguez Santillán** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Obtaining semiconductor-semiconductor nanocomposite materials for hydrogen production by heterogeneous photocatalysis

Abstract approved by:

Dr. Uriel Caudillo Flores

Thesis Co-Director

Dra. Anna Elzbieta Kubacka

Thesis Co-Director

Hydrogen production through heterogeneous photocatalysis via methanol photoreforming has emerged as a strategy to address current energy and environmental challenges. This process combines the conversion of a methanol/water mixture with the efficiency of photocatalyst to generate clean and renewable hydrogen. One of the most crucial factors in the heterogeneous photocatalysis process is the semiconductor's ability to absorb light within the visible spectrum energy range. Recently, g-C₃N₄ has been extensively studied for hydrogen production due to its 2.7 eV bandgap, high chemical and thermal stability, and low production cost. However, g-C₃N₄ has limitations in its efficiency due to the rapid recombination of electron/hole pairs (e⁻/h⁺), which reduces the H₂ production rate. To overcome this limitation, modifications are often made through dopants or forming junctions with other semiconductors, as is done in this study. The nanocomposite used for hydrogen production via methanol photoreforming is Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄, which consists of a structure composed of boron-doped graphitic carbon nitride (B-g-C₃N₄), manganese-cobalt sulfide (MnCo₂S₄) and platinum (Pt). B-g-C₃N₄ acts as the critical photocatalyst in the H₂ production reaction. It possesses an appropriate electronic band structure that absorbs solar light and generates electron-hole pairs (e⁻/h⁺) to activate the reaction. MnCo₂S₄ was used to promote the separation and migration of charge carriers. The role of Pt is to accelerate the reduction reaction to form H₂ molecules. The series of synthesized Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ photocatalysts demonstrated high stability and photocatalytic activity in hydrogen production via methanol/water photoreforming, both under UV and visible light conditions, achieving a production rate of 947.9 μmol g⁻¹ h⁻¹ and 716.4 μmol g⁻¹ h⁻¹, respectively.

Keywords: hydrogen, photocatalyst, photoreforming, methanol, nanocomposite

Dedicatoria

A mi madre: **Mireya**

A mis hijos: **Melanie, Axel y Farid**

A mi esposa: **Yesica**

A mis hermanos: **Yair y Yareth**

Por estar siempre para mí.

“Quien apoya el éxito de los demás ya ha asegurado su propio éxito”

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) por permitirme realizar mis estudios de maestría en el programa de posgrado en Nanociencias.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por otorgarme la beca que me permitió realizar mis estudios de maestría.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNyN-UNAM) por permitirme el uso de sus laboratorios e instalaciones. Así como al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM por el apoyo recibido para el desarrollo de esta Tesis a través de los proyectos IN110922, IA104422 e IN112922.

Al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC en Madrid España, por permitirme realizar la estancia de investigación.

A mis directores de tesis, el Dr. Uriel Caudillo Flores y la Dra. Anna Elzbieta Kubacka, por sus enseñanzas y acertados consejos, y en especial al Dr. Uriel, por la paciencia que me tuvo durante la escritura de la tesis y por la confianza que depositó en mí.

A los miembros de mi comité de tesis, el Dr. David Alejandro Domínguez Vargas y el Dr. Daniel Saucedo Carvajal, por las observaciones y consejos durante las presentaciones de avances de tesis.

Al Dr. Marcos Fernández García, a la Mtra. Rocío Sayago Carro y al Mtro. Pablo Piqueras Pérez, por las capacitaciones y enseñanzas durante mi estancia en el ICP.

A mi tío Armando Santillán Arreola y a mis compañeros de maestría Carlos Sierra García y Astrid Luna Ríos, por todas las consideraciones, ayuda y compañía durante la maestría.

Tabla de contenido

| | Página |
|---|---------------|
| Resumen en español..... | ii |
| Resumen en inglés..... | iii |
| Dedicatoria | iv |
| Agradecimientos..... | v |
| Lista de figuras..... | viii |
| Lista de tablas | x |
| | |
| Capítulo 1. Introducción..... | 1 |
| 1.1 Antecedentes | 3 |
| 1.1.1 Fotocatálisis heterogénea | 4 |
| 1.1.2 Producción de H ₂ por fotorreformado | 6 |
| 1.1.3 g-C ₃ N ₄ como fotocatalizador | 8 |
| 1.1.4 MnCo ₂ S ₄ como fotocatalizador | 10 |
| 1.1.5 Cocatalizado con Pt..... | 12 |
| 1.1.6 B-g-C ₃ N ₄ | 13 |
| 1.2 Justificación | 14 |
| 1.3 Hipótesis..... | 14 |
| 1.4 Objetivos | 15 |
| 1.4.1 Objetivo general..... | 15 |
| 1.4.2 Objetivos específicos..... | 15 |
| | |
| Capítulo 2. Metodología..... | 16 |
| 2.1 Materiales y métodos | 16 |
| 2.1.1 Síntesis de B-g-C ₃ N ₄ | 16 |

| | | |
|---------------------------------------|---|-----------|
| 2.1.2 | Síntesis de MnCo_2S_4 | 17 |
| 2.1.3 | Síntesis del nanocompuesto $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ | 18 |
| 2.1.4 | Platinización del nanocompuesto | 18 |
| 2.2 | Técnicas de caracterización..... | 20 |
| 2.2.1 | Difracción de Rayos X (XRD) | 20 |
| 2.2.2 | Espectroscopía UV-Vis..... | 21 |
| 2.2.3 | Fisorción de nitrógeno por método BET | 22 |
| 2.2.4 | Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) | 23 |
| 2.2.5 | Microscopía electrónica de transmisión (TEM)..... | 23 |
| 2.2.6 | Espectroscopía de fotoluminiscencia..... | 24 |
| 2.2.7 | Evaluación de la actividad fotocatalítica mediante fotorreformado de metanol..... | 24 |
| Capítulo 3. Resultados | | 26 |
| 3.1 | Difracción de rayos X (DRX)..... | 26 |
| 3.2 | Espectroscopía UV-Vis..... | 27 |
| 3.3 | Fisorción de nitrógeno por método BET | 28 |
| 3.4 | Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)..... | 29 |
| 3.5 | Microscopía electrónica de transmisión (TEM)..... | 31 |
| 3.6 | Evaluación de la actividad fotocatalítica mediante fotorreformado de metanol..... | 36 |
| 3.7 | Espectroscopía de fotoluminiscencia..... | 38 |
| Capítulo 4. Conclusiones | | 40 |
| Literatura citada | | 41 |

Lista de figuras

| Figura | Página |
|---|--------|
| Figura 1. Representación del suministro mundial total de energía (2019). Figura adaptada del Key World Energy Statistics (IEA, 2021)..... | 1 |
| Figura 2. Mecanismo de disociación fotocatalítica del agua. | 5 |
| Figura 3. a) Estructura de g-C ₃ N ₄ base triazina. b) Base tri-s-triazina/heptazina (C. Li et al., 2022)..... | 8 |
| Figura 4. Ilustración esquemática de los tres tipos diferentes de separación del par (e ⁻ /h ⁺) en fotocatalizadores de heterounión convencionales: a) Tipo I, b) Tipo II, y c) Tipo III (X. Li et al., 2018). | 9 |
| Figura 5. Imagen TEM del fotocatalizador MnCo ₂ S ₄ /g-C ₃ N ₄ . Figura adaptada de (Sun et al., 2023). ... | 12 |
| Figura 6. Síntesis por polimerización térmica de B-g-C ₃ N ₄ | 16 |
| Figura 7. Exfoliación de B-g-C ₃ N ₄ | 16 |
| Figura 8. Síntesis hidrotermal de MnCo ₂ S ₄ | 17 |
| Figura 9. Síntesis de xMnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ por impregnación incipiente. | 18 |
| Figura 10. Depósito químico del Pt sobre los materiales de la serie MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ x. | 19 |
| Figura 11. Representación esquemática de la configuración del fotorreactor (1) lámpara de Hg-Xe, (2) filtro de agua, (3) filtros dicróicos (280 nm-400 nm) y (420-680 nm), (4) suspensión metanol-agua/catalizador, (5) entrada del gas argón, (6) salida de productos y del gas argón (7) filtro neutro. Las flechas punteadas indican la entrada y salida de agua de refrigeración (Caudillo U et al., 2019)..... | 25 |
| Figura 12. Difractogramas de rayos X del material Pt/B-g-C ₃ N ₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ x..... | 26 |
| Figura 13. (a) Espectros de absorbancia del material Pt/B-g-C ₃ N ₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ x. (b) Gráfico de Tauc. | 28 |
| Figura 14. Análisis FTIR del material Pt/B-g-C ₃ N ₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ x. | 30 |
| Figura 15. Imágenes TEM y HRTEM a diferentes magnificaciones de los materiales Pt/B-g-C ₃ N ₄ (a-c), Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ 5% (d-f), Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ 7.5% (g-i), Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ 10% (j-l).32 | 32 |
| Figura 16. Histogramas de distribución del tamaño de partícula del MnCo ₂ S ₄ de los materiales Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ 5% (a), Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ 7.5% (b) y Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ 10% (c). ... | 33 |
| Figura 17. Histogramas de distribución del tamaño de partícula del Pt del material Pt/B-g-C ₃ N ₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ x. | 34 |

| | |
|---|----|
| Figura 18. Mapeo elemental y distribución de los elementos en el material de referencia Pt/B-g-C ₃ N ₄ | 35 |
| Figura 19. Mapeo elemental y distribución de los elementos en el material Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ 10%. | 36 |
| Figura 20. Producción de H ₂ del material Pt/B-g-C ₃ N ₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ x, en condiciones con luz UV y luz visible. | 37 |
| Figura 21. Espectros de fotoluminiscencia del material Pt/B-g-C ₃ N ₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ x..... | 39 |

Lista de tablas

| Tabla | Página |
|--|---------------|
| Tabla 1. Nombre de los fotocatalizadores sintetizados. | 20 |
| Tabla 2. Energías de banda prohibida de los distintos fotocatalizadores..... | 28 |
| Tabla 3. Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro de los distintos fotocatalizadores. | 29 |

Capítulo 1. Introducción

En la actualidad, las principales fuentes de energía que se utilizan a nivel mundial provienen de combustibles fósiles, siendo el carbón, el gas natural, el petróleo y sus derivados los más utilizados. Durante la revolución industrial, estos recursos no renovables tuvieron una gran demanda y como consecuencia se comenzaron a dar avances tecnológicos e investigaciones para hacer posible la extracción y el refinamiento de estos recursos. Sin embargo, este tipo de recursos naturales son limitados y cuando se llegue al consumo máximo de estos, las fuentes energéticas renovables tendrán que ser utilizadas.

De acuerdo con los datos reportados por la IEA (International Energy Agency) en su reporte KWES-2019 (Key World Energy Statistics-2019), el modelo de consumo energético actual se basa (casi en su totalidad, 80.9%) en el uso de combustibles fósiles. De los cual el 30.9% corresponde al petróleo, el 23.2% al gas natural y el 26.8% al carbón, dejando a los biocombustibles, la energía nuclear y las energías renovables con una participación apenas del 19.1% (ver Figura 1) (International Energy Agency, 2021a).

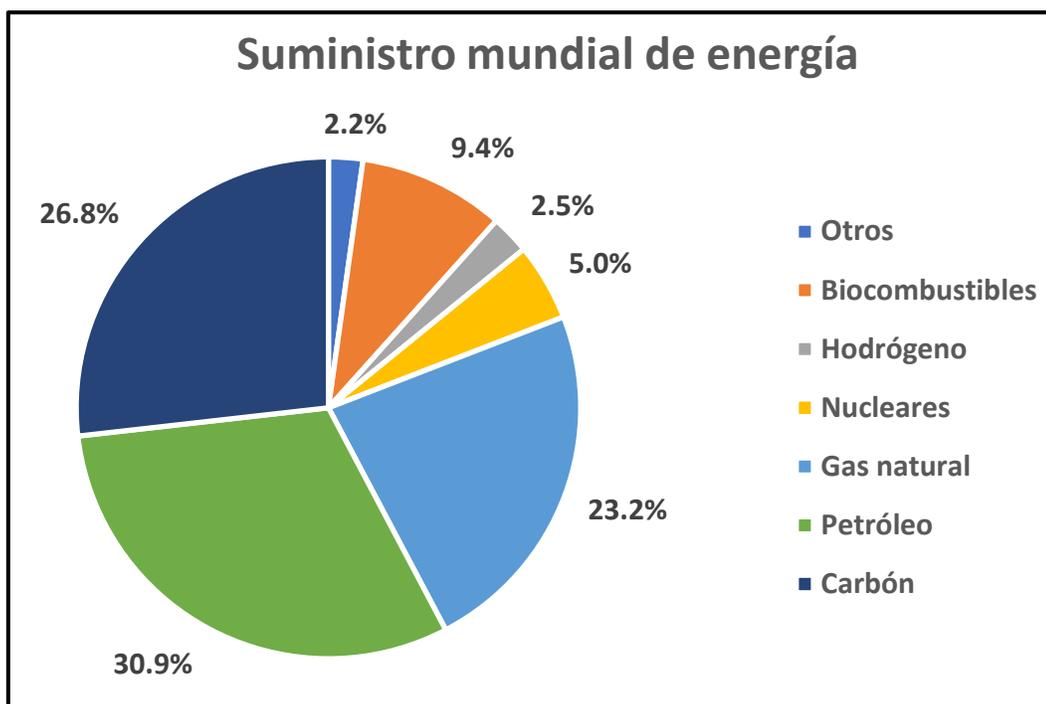


Figura 1. Representación del suministro mundial total de energía (2019). Figura adaptada del Key World Energy Statistics (IEA, 2021).

No obstante, uno de los principales problemas del uso de energéticos provenientes de restos fósiles, es que su combustión genera CO₂. Este gas es considerado como uno de los principales causantes del efecto

invernadero y del calentamiento global (Gunderson et al., 2020). Por esta razón, en la actualidad los grupos de investigación han sumado esfuerzos para desarrollar tecnologías que permitan explotar los recursos renovables disponibles alrededor del mundo, con la finalidad de producir energéticos amigables con el medio ambiente (Dawood et al., 2020; Karapekmez & Dincer, 2021).

En los últimos años se ha incrementado el uso de energías renovables como la solar, eólica, hidráulica, biocombustibles, entre otras. El hidrógeno también resalta a la hora de hablar de combustibles eficientes, ya que este gas, puede contribuir potencialmente a los sistemas energéticos sostenibles que pretenden ser usados en un futuro corto, debido a que la combustión de esta molécula no presenta emisiones nocivas para el medio ambiente, siendo moléculas de agua, el único subproducto de este proceso (Ozturk & Dincer, 2022). En este sentido, la hoja de ruta del Net Zero de la IEA para el 2050, contempla el uso del hidrógeno como sector primordial de los energéticos globales (International Energy Agency, 2021b). Sin embargo, la naturaleza química del hidrógeno dificulta su obtención, ya que se encuentra fuertemente ligado en los enlaces con hidrocarburos y en las moléculas de agua. Para obtenerlo en su forma molecular (H_2), es necesario emplear una considerable cantidad de energía, por lo que se deben seguir explorando tecnologías para su producción, almacenamiento y distribución (Abdin et al., 2020).

Actualmente, existen diferentes fuentes y procesos para obtener hidrógeno, como el reformado con vapor de agua, la electrólisis, la termólisis y la fotocatalisis heterogénea (FH). Siendo esta última, una de las fuentes en fase de desarrollo de mayor expectativa (Sarabia-Roque, 2018), debido a que únicamente se necesita de agua/agentes de sacrificio (bioalcoholes), un fotocatalizador (semiconductor) y luz solar para producir el H_2 . De los distintos fotocatalizadores que pueden ser utilizados en la FH, uno de los materiales más prometedores para poder escalar esta tecnología es el nitruro de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) ya que, además de ser de bajo costo, fácil de sintetizar y compatible con el medioambiente, este fotocatalizador es activo bajo luz visible (460 nm) (Koutsouroubi et al., 2021; Ismael, 2020). Sin embargo, el desempeño fotocatalítico del $g-C_3N_4$ es bajo, debido a su alta tasa de recombinación del par (e^-/h^+), lo que limita las velocidades de reacción (Inoki et al., 2020; J.-F. Sun et al., 2020).

Para resolver el problema antes mencionado, en los últimos años se le han realizado diversas modificaciones al $g-C_3N_4$, tanto estructurales como superficiales. En el caso de la formación de nanocompuestos, la obtención de materiales híbridos es una de las modificaciones superficiales que permite mejorar la separación de cargas fotoinducidas, además de poder extender en algunos casos, el rango de absorción de luz visible y aumentar la capacidad redox de los fotocatalizadores (Gan et al., 2022; Y. Li, Zhou, et al., 2020; J. Wang et al., 2021). Algunos de los semiconductores que se utilizan para la

formación de materiales híbridos con g-C₃N₄, son el, MnS, el CoS, o sulfuros bimetálicos como el NiMoS o el MnCo₂S₄ (Fang et al., 2022; Jiang et al., 2023; Ragupathi et al., 2019; H. Zhang et al., 2022). Donde el MnCo₂S₄, sobresale por tener una banda prohibida de 2.2 eV (560 nm) y conductividad eléctrica más alta, en comparación con óxidos semiconductores y sulfuros monometálicos (Hua et al., 2019). Otra modificación superficial, que permite retardar la recombinación de cargas e incrementar la fotoactividad, es mediante la modificación superficial del g-C₃N₄ con pequeñas cantidades de Pt. Con lo cual se forma una barrera de Schottky, que actúa como trampa de electrones entre la interfase del semiconductor y el metal, con lo que se evita también la reacción inversa del H₂ y el O₂ (Gao et al., 2023; K. Wang et al., 2022)

En el caso de las modificaciones estructurales, se ha demostrado que el dopaje con elementos metálicos o no metálicos pueden favorecer la separación y migración de las especies fotogeneradas (e⁻/h⁺) (Aboubakr et al., 2021; Cao et al., 2022; Y. Shen et al., 2022). Algunos elementos que se han utilizado para dopar el g-C₃N₄ son el K, P, Li y el B (Jasni et al., 2022; Lin et al., 2020; Zhu et al., 2019). Donde se ha demostrado que el boro mejora las propiedades fotocatalíticas del g-C₃N₄, ya que aumenta significativamente las velocidades de reacción en la producción de hidrógeno (Caudillo-Flores et al., 2021).

Derivado de lo anterior, en este trabajo de investigación se llevó a cabo las síntesis de materiales nanocompuestos a base de nitruro de carbono grafitico dopado con boro (B-g-C₃N₄), los cuales fueron modificados con sulfuro de manganeso-cobalto (MnCo₂S₄) y cocatalizados con platino (Pt) por las técnicas de polimerización térmica, síntesis hidrotérmica e impregnación incipiente. Evaluando sus propiedades fisicoquímicas por distintas técnicas de caracterización, así como sus propiedades fotocatalíticas en producción de H₂ mediante la reacción de fotorreformado de metanol/agua.

1.1 Antecedentes

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, está formado por un núcleo de un solo protón y un electrón, en condiciones normales se combina consigo mismo para formar un gas diatómico (H₂) con un peso molecular de 2.016 g/mol. Desde los inicios del siglo XX, el hidrógeno se convirtió en un área de investigación importante, debido a su potencial como fuente de energía limpia. En la actualidad el hidrógeno se utiliza en diversas aplicaciones, como la producción de fertilizantes, la refinación de petróleo y la propulsión de vehículos de hidrógeno.

De acuerdo con la forma en la que se produce el hidrógeno y por las emisiones de CO₂ que se generan durante su obtención, el hidrógeno se clasifica en los siguientes tipos fundamentales (gris, azul y verde) (International Energy Agency, 2019; Pruvost et al., 2022).

- Hidrógeno gris: se obtiene a partir de la reformación de combustibles fósiles, como el gas natural, el carbón o de hidrocarburos ligeros, durante su producción no se realizan captaciones de emisiones contaminantes y tampoco se utilizan energías renovables.
- Hidrógeno azul: se obtiene a partir de la reformación de combustibles fósiles, de la misma forma que el hidrógeno gris, la diferencia es que en esta producción se capturan y almacenan los contaminantes resultantes de la reformación, casi en su totalidad.
- Hidrógeno verde: es el que se genera a partir de materias primas que no implican emisiones de CO₂, haciendo uso de energías renovables, el proceso de la fotocatalisis del agua es uno de los más utilizados, ya que permite separar las moléculas del agua en sus componentes hidrógeno y oxígeno sin generar residuos contaminantes.

Actualmente se buscan formas de producir hidrógeno de manera más sencilla y a un menor costo de producción. La fotocatalisis heterogénea (FH) es uno de los procesos que se utiliza para producir hidrógeno. Pero antes de abordar este tema se debe entender su concepto, el cual se puede definir como “la aceleración de fotorreacciones con la ayuda de un catalizador” (Y. Li, He, et al., 2020; Shi & Duan, 2022).

1.1.1 Fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la excitación de la superficie de un material sólido, llamado fotocatalizador, para acelerar reacciones químicas mediante la absorción de energía de luz UV o luz visible. Este proceso fotoquímico ocurre en varios pasos, los cuales pueden analizarse mediante el mecanismo de disociación fotocatalítica del agua (ver Figura 2); el primer paso conlleva la absorción de fotones de energía suficiente para superar el ancho de banda prohibida del semiconductor, el segundo paso es la generación del par (e^-/h^+) debido a la promoción de un electrón excitado de la BV a la BC por cada fotón absorbido, el tercer paso tiene que ver con la separación de cargas del par (e^-/h^+), en el cuarto paso ocurre la migración del par (e^-/h^+) a la superficie del semiconductor, el quinto y sexto paso involucran las reacciones redox superficiales, donde los huecos fotogenerados propician las reacciones de oxidación

(formación de grupos OH^- y protones H^+) y los electrones fotoexcitados las reacciones de reducción (formación de moléculas H_2) respectivamente (Gisbertz & Pieber, 2020; Suarez et al., 2019; Thongam & Chaturvedi, 2021).

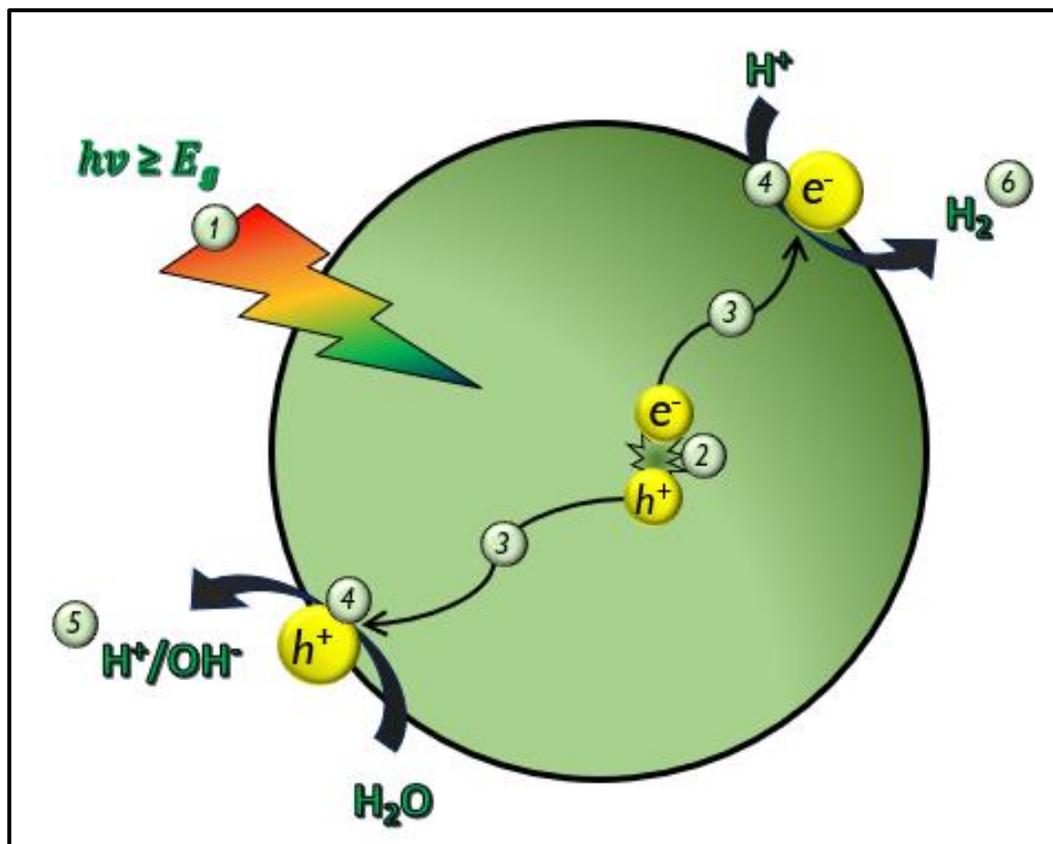


Figura 2. Mecanismo de disociación fotocatalítica del agua.

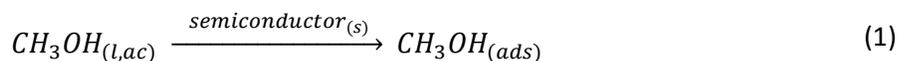
A pesar de que en la actualidad existen varios semiconductores capaces de promover la evolución de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea, no siempre se obtienen buenos rendimientos, algunas de las razones son: la rápida recombinación de los portadores de carga (e^-/h^+), que afecta negativamente la disponibilidad de los electrones en la banda de conducción para que se lleve a cabo la reducción de los iones de hidrogeno (H^+) y se pueda formar la molécula de H_2 ; otra razón es porque la separación directa del agua está limitada termodinámicamente por la energía libre de Gibbs necesaria (237.2 kJ/mol). Por lo que es importante, que el semiconductor que se desee emplear, presente un potencial de banda prohibida mayor al potencial de reducción del protón (0.0 eV contra el electrodo normal de hidrogeno, NHE), aunado a esto, el borde de la banda de valencia debe ser más grande que el potencial de oxidación del H_2O (1.23 eV contra el NHE) (Fajrina & Tahir, 2019; Jafari et al., 2016).

1.1.2 Producción de H₂ por fotorreformado

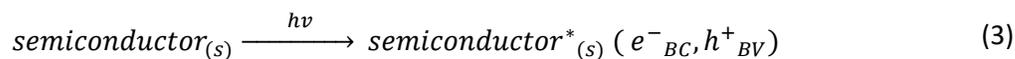
Para lograr una mayor eficiencia en el proceso de reacción de producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea, se ha adoptado la estrategia de incorporar agentes coadyuvantes conocidos como “agentes de sacrificio”, los cuales normalmente suelen ser bioalcoholes (metanol, etanol, propanol butanol, glicerol, etc.) (Mei et al., 2022) . Estos agentes de sacrificio se introducen al sistema de reacción con la finalidad de actuar como donadores de electrones o “captadores de huecos”. En la actualidad se sabe que el fotorreformado de metanol favorece la producción de hidrógeno ya que esta molécula es más fácil de foto-oxidar que el agua, debido a que presenta un potencial de oxidación más bajo (0.02 eV contra el NHE) en comparación con el potencial de oxidación del agua (1.23 eV contra el NHE). Otra de las razones es que, debido a su estructura molecular y a la energía de ionización, el grupo (OH⁻) presente en la molécula del metanol, es más susceptible a reacciones de oxidación y a la pérdida de electrones en comparación con el oxígeno en la molécula del agua (Chen et al., 2020; García et al., 2021; López-Tenllado et al., 2019; Varas-Concha et al., 2018).

Con base en los mecanismos propuestos por otros autores (Puga, 2016; Suárez-Rodríguez, 2021). A continuación, se mostrarán los pasos de reacción que tratan de describir los procesos fotoquímicos en la producción de hidrógeno, a partir de la interacción de una solución (metanol/agua) con un semiconductor.

Adsorción de agua y metanol:

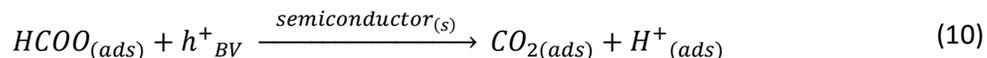
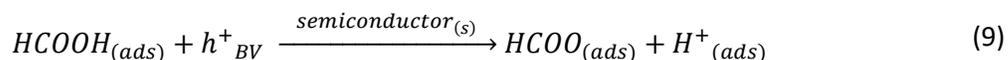
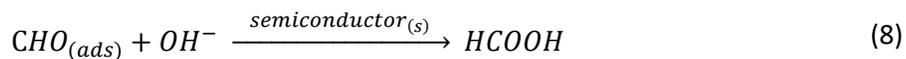
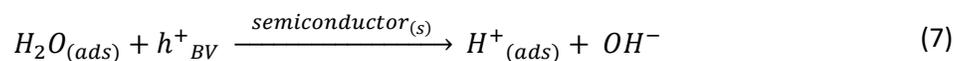
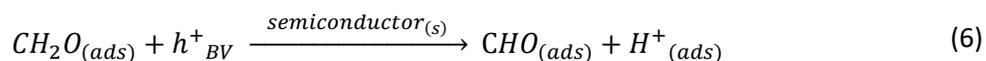
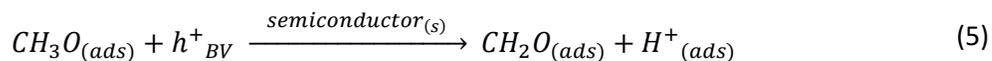
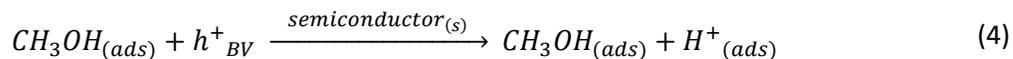


Fotoactivación del semiconductor:



Disociación del agua y metanol: en estas reacciones se llevan a cabo las rupturas de las moléculas de agua y metanol, para dar paso a la formación de los productos intermedios de reacción: formaldehído, ácido

fórmico y dióxido de carbono, junto con un ion (H^+). Por último, los protones generados pueden ser reducidos por los electrones de la BC del semiconductor para llevar a cabo la formación del H_2 .



Reacción global:



Una de las piezas claves en la producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea, tiene que ver con la adecuada selección del semiconductor, ya que dependiendo de la brecha de su banda prohibida es que se

dará la generación de los portadores de carga (e^-/h^+), los cuales van a interactuar con las especies adsorbidas sobre el fotocatalizador para llevar a cabo las reacciones necesarias para la formación del H_2 .

1.1.3 g- C_3N_4 como fotocatalizador

El nitruro de carbono gráfico (g- C_3N_4) es un polímero semiconductor con estructura lineal de tri-s-triazina, la cual se interconecta a través de nitrógenos secundarios (L. Wang, Wang, et al., 2020). Existen siete fases cristalinas de C_3N_4 las cuales son: α - C_3N_4 , β - C_3N_4 , C_3N_4 cúbica, C_3N_4 pseudo cúbica, g-h-triazina, g-o-triazina y g-h-heptazina. Se conoce que las unidades básicas de formación del g- C_3N_4 son los anillos de triazina (C_3N_4) y los anillos de tri-s-triazina/heptazina (C_6N_7) (Figura 3). De las siete fases que presenta el g- C_3N_4 la base (C_6N_7) es la más estable a condiciones ambientales (Sharma et al., 2022; M. Shen et al., 2019). La mayoría de los reportes de este material, indican que la policondensación de melamina, cianamida, diciandiamida o urea, forman un polímero con estructura parecida a la de la tri-s-triazina, estructura reconocida como el bloque fundamental para la formación de g- C_3N_4 (C. Wang et al., 2019; L. Wang, Wang, et al., 2020).

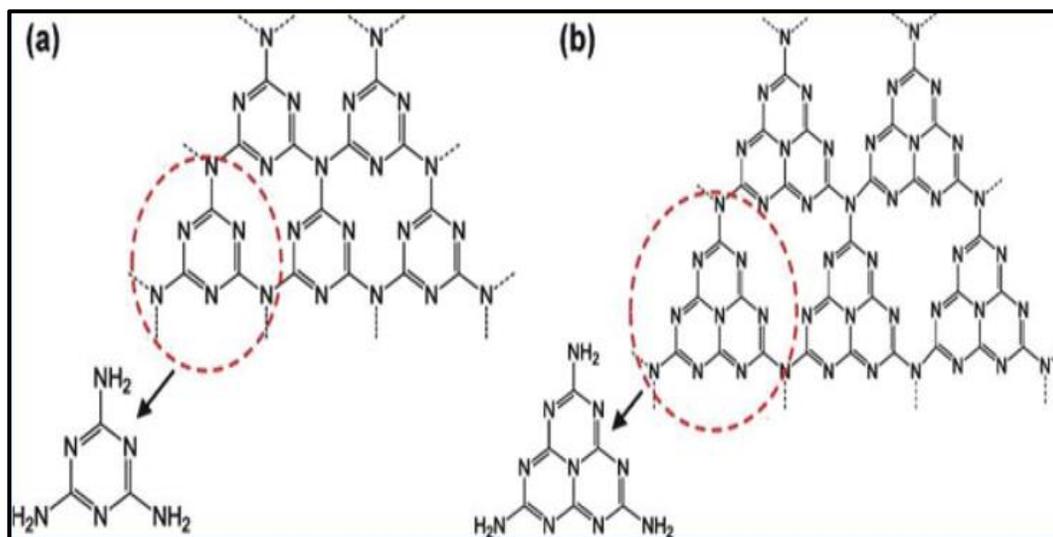


Figura 3. a) Estructura de g- C_3N_4 base triazina. b) Base tri-s-triazina/heptazina (C. Li et al., 2022).

El g- C_3N_4 es un material semiconductor que ha mostrado buenas propiedades químicas y eléctricas, elevada estabilidad térmica, naturaleza no tóxica, así como bajo costo de precursores y una banda

prohibida de 2.7 eV (460 nm). La energía de banda prohibida ha permitido que el g-C₃N₄ se active con luz visible propiciando un canal flexible para que los electrones fotogenerados puedan migrar a la banda de conducción y facilitar las reacciones de división de agua y oxidación de diversos bioalcoholes (Caudillo-Flores et al., 2019; Munusamy et al., 2022). Cabe mencionar que este material ha presentado buenos resultados en el proceso de fotorreformado de metanol para la producción de H₂ (García-López et al., 2023; Saman et al., 2023). Sin embargo, el nitruro de carbono gráfico es químicamente activo solo cuando los pares electrón/hueco fotoinducidos, se consumen antes de que se dé el proceso de recombinación (fracciones de nanosegundos). Para disminuir la recombinación de estas cargas, suelen emplearse distintas estrategias, como la formación de heterouniones híbridas basadas en g-C₃N₄ (Murugesan et al., 2019; Prabavathi et al., 2019; Wu et al., 2023).

En la heterounión del g-C₃N₄ con algún semiconductor, las bandas de valencia y las bandas de conducción tanto del g-C₃N₄ como las del semiconductor, se pueden conectar en la interfaz de la heterounión como resultado de la diferencia de potencial que existe entre los dos materiales. De acuerdo con los valores de banda prohibida y los potenciales de la BV y la BC de ambos semiconductores, la estructura electrónica de una heterounión se puede clasificar en tres principales tipos. De acuerdo con la clasificación y la Figura 4, el g-C₃N₄ representa el semiconductor 1 o 2, dependiendo de la estructura de bandas del otro material (X. Li et al., 2018).

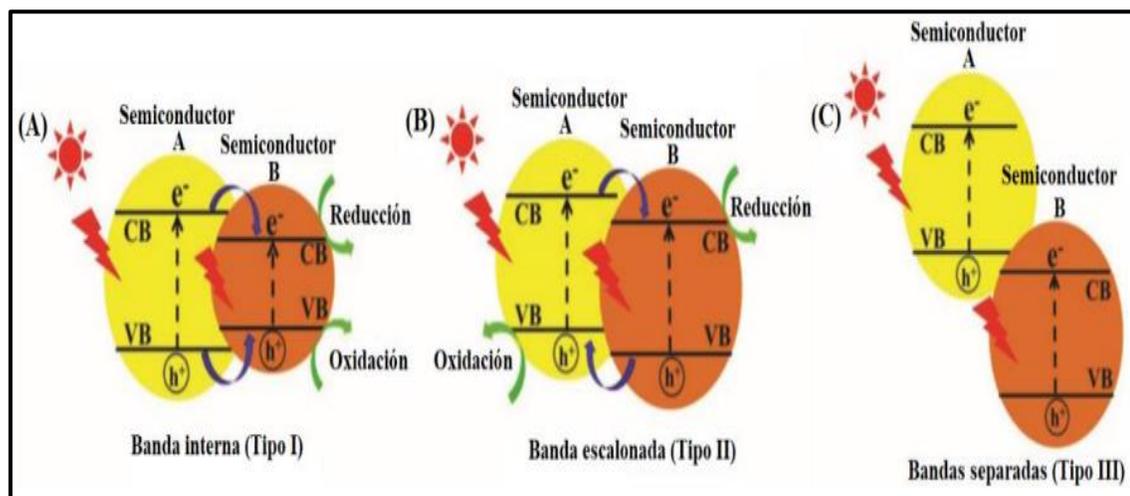


Figura 4. Ilustración esquemática de los tres tipos diferentes de separación del par (e^-/h^+) en fotocatalizadores de heterounión convencionales: a) Tipo I, b) Tipo II, y c) Tipo III (X. Li et al., 2018).

- Tipo I: En este tipo de heterounión (Figura 4a), tanto el potencial de la BV como de la BC del semiconductor con la menor energía de banda prohibida (semiconductor B) están confinados dentro de la

energía de banda prohibida del semiconductor A. Por lo tanto, bajo irradiación de luz con energía igual o mayor a las bandas prohibidas de ambos semiconductores, se llevará a cabo la fotogeneración de pares (e^-/h^+). Esto ocasiona que las cargas se transfieran y se acumulen solo en uno de los compuestos que conforman la estructura híbrida. Debido a que los portadores de carga (e^-/h^+) se acumulan en un solo semiconductor, no se observa una mejora general en el sistema.

- Tipo II: En este tipo de heterounión, (Figura 4b), los potenciales de la BV y de la BC del semiconductor A y del semiconductor B se encuentran traslapados. Como resultado de la interacción de los dos semiconductores, se forma una flexión de bandas ocasionando la migración de los portadores de carga (e^-/h^+) a direcciones opuestas. Esto mejora significativamente la separación de los pares (e^-/h^+) y retarda la recombinación de las cargas, lo cual prolonga el tiempo de vida de los electrones y huecos generados.
- Tipo III: En este tipo de heterounión (Figura 4c), la BV y la BC del semiconductor A se encuentran por encima de la BC del semiconductor B. Debido a que no hay un contacto en las bandas de los dos diferentes materiales, la separación de los portadores de carga (e^-/h^+) se hace individualmente en cada uno de los semiconductores. Esto ocasiona que la recombinación se lleve a cabo muchas veces de manera casi instantánea.

En los últimos años se han desarrollado una gran cantidad de materiales heterounidos (compuestos metálicos y compuestos libres de metales o materiales basados en carbono), los cuales son activos a energías correspondientes al rango del espectro visible y que presenten una menor recombinación del par (e^-/h^+) para incrementar el rendimiento fotocatalítico (Suresh et al., 2023; Xie et al., 2022; Y. Yang et al., 2022). En este sentido la obtención de materiales híbridos sulfuros-carbonitruros ha demostrado cumplir con ambas estrategias.

1.1.4 $MnCo_2S_4$ como fotocatalizador

Existen varios tipos de sulfuros semiconductores como el Co_3S_4 , el MnS , $CuGaS_2$, $MnCo_2S_4$, Cu_2ZnSnS_4 , entre otros. (Radhakrishnan et al., 2022; Raza et al., 2022; Song et al., 2022; Y. Wang et al., 2023). En el caso específico del $MnCo_2S_4$, este semiconductor es una alternativa viable para ser utilizado en FH ya que, además de que su producción es de bajo costo, se han obtenido resultados prometedores en producción de hidrógeno (Gautam et al., 2023).

El MnCo_2S_4 forma parte de los nanomateriales considerados tipo sulfospinela, los cuales toman su nombre, por el parecido que hay con la configuración de las espinelas, donde la fórmula general se representa por (AB_2X_4) donde A y B se refieren a diferentes cationes o vacantes y X se refiere a la ocupación de aniones, donde por ejemplo X puede ser (O^{2-} o S^{2-}). El ejemplo más claro es el MgAl_2O_4 , en este caso el material se conforma por un elemento divalente como el Mg, un elemento trivalente como el Al y un grupo de iones oxígeno (Pluthametwisute et al., 2022). En el caso del MnCo_2S_4 , se presenta una configuración similar a la de la espinela, donde el Mn representa al elemento divalente, el Co al elemento trivalente y el S ocupa el lugar del anión (O^{2-}). La formación de este compuesto se debe a la sustitución parcial de iones de cobalto, por iones de manganeso, en la red cristalina del Co_3S_4 . Esto puede comprobarse también por la semejanza que existe en algunos patrones DRX obtenidos para el mismo material y el Co_3S_4 (Fu et al., 2023; Hua et al., 2019).

Una de las características que también ha llamado la atención del MnCo_2S_4 , es que presenta fotoactividad a energías bajas de 2.2 eV, lo que lo convierte en un material de gran interés para los grupos de investigación. En el año 2023, Sun et al., publicaron un estudio donde se reportó la formación de heterouniones de sulfuro de manganeso-cobalto con nitruro de carbono gráfico, por medio de un proceso de síntesis por las técnicas de polimerización térmica, síntesis hidrotermal e impregnación incipiente.

En la Figura 5 se pueden observar imágenes por TEM del fotocatalizador híbrido $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, en el cual se pueden apreciar nanopartículas con contraste oscuro (MnCo_2S_4) distribuidas homogéneamente sobre el soporte de nanohojas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (contraste brillante), con lo que se comprueba la formación del fotocatalizador híbrido del sulfuro bimetálico y el nitruro de carbono gráfico (T. Sun et al., 2023). Estos materiales se evaluaron en la producción de H_2 por reformado de una mezcla de trietanolamina/agua (2:8 v/v). En este caso el MnCo_2S_4 se depositó en concentraciones del 5%, 10% y 15% sobre el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (relación peso/peso). La evaluación fotocatalítica del nanocompuesto se realizó en un sistema de reacción bajo condiciones con luz UV, donde el material híbrido con el 10% del sulfuro bimetálico resultó ser el mejor fotocatalizador para la producción de H_2 , produciendo $2979 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Como se mencionó previamente, otra modificación superficial que ha demostrado incrementar la actividad fotocatalítica del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ es mediante el depósito de nanopartículas de metales nobles, los cuales actúan como cocatalizadores.

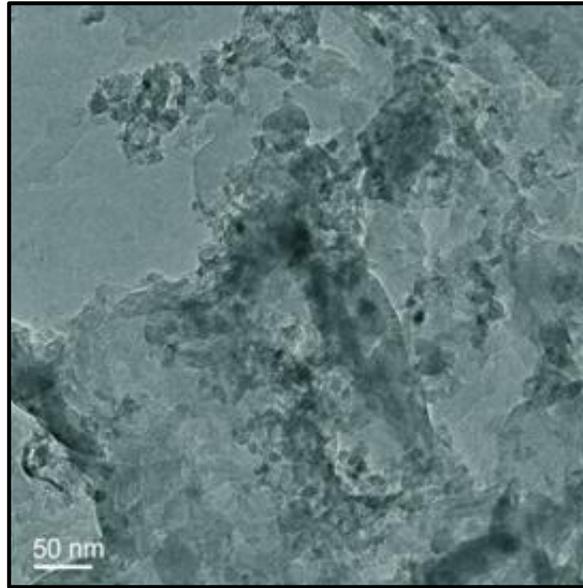


Figura 5. Imagen TEM del fotocatalizador $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Figura adaptada de (Sun et al., 2023).

1.1.5 Cocatalizado con Pt

Dentro de la FH para producción de H_2 , el Pt es el metal noble más utilizado como cocatalizador, ya que este metal presenta el sobrepotencial más bajo para producir hidrógeno. En este sentido, se busca un sobrepotencial bajo para favorecer el proceso de oxidación y así el fotocatalizador pueda aceptar electrones procedentes de la especie oxidable y de esta forma llenar los huecos generados para que el flujo neto de electrones sea nulo y el fotocatalizador permanezca inalterado (Tang et al., 2020; Vasilchenko et al., 2022). Como ya se había mencionado anteriormente, el Pt tiene la capacidad de atraer a los electrones previamente fotoexcitados, dando como resultado una barrera de Schottky, que actúa como una trampa de electrones entre la interfase del semiconductor y el metal, con lo que se aumenta la disponibilidad de los electrones para reducir los iones (H^+) y formar moléculas de (H_2), así como también evitar la reacción inversa del H_2 y el O_2 (Gao et al., 2023; K. Wang et al., 2022).

Existen ya, algunos fotocatalizadores que han sido cocatalizados con Pt para producir H_2 , algunos ejemplos de estos son: Pt/TiO_2 , $\text{Pt}/\text{AgVO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Pt}/\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-WO}_3$, $\text{Pt}/\text{Mo}_6\text{Co}_6\text{C}$ (Jawhari et al., 2023; Qureshi et al., 2023; S. Wang et al., 2021; Zhou et al., 2023). En el año 2023, Zhou et al., publicaron un estudio donde se reportó la síntesis de TiO_2 modificado con Pt, donde se sintetizaron nanopartículas de Pt por un método de fotorreducción, las cuales se dispersaron y mezclaron con TiO_2 y etanol. En este caso el Pt se depositó en concentraciones del 0.4%, 0.8% y 1.6% sobre el TiO_2 (relación peso/peso).

Estos materiales se evaluaron en la producción de H_2 por reformado de una mezcla de metanol/agua (2.5:7.5 v/v) en un sistema de reacción bajo condiciones con luz UV, donde el material con el 0.8% de platino produjo la mayor cantidad de H_2 ($26.73 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Cabe mencionar que el material con el 1.6% de Pt produjo una cantidad menor de H_2 ($21.87 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), demostrando que una adición mayor al 1% de Pt, disminuye la eficiencia de la reacción de producción de H_2 , lo cual probablemente se pueda atribuir a un exceso de este metal sobre el fotocatalizador, lo que propicia la saturación de la superficie y por ende la inhibición de la fotoexcitación del semiconductor, tal y como han sugerido otros autores (Ma et al., 2022; L. Wang, Zhu, et al., 2020).

Además de las modificaciones superficiales antes mencionadas, otra manera que ha permitido incrementar la actividad fotocatalítica del g- C_3N_4 , en producción de H_2 , es mediante su modificación estructural o dopaje con elementos metálicos y no metálicos.

1.1.6 B-g- C_3N_4

De los distintos elementos que han sido utilizados para modificar la estructura polimérica del g- C_3N_4 , se ha demostrado que el dopaje con boro (B) aumenta significativamente las velocidades de reacción ya sea en eliminación de contaminantes o producción fotocatalítica de hidrógeno (Caudillo-Flores, Rodríguez-Padrón, et al., 2020).

El papel catalítico del boro en la mejora de la actividad del g- C_3N_4 depende del método de preparación y esto, a su vez está directamente relacionado con la posición que ocupa el boro y su distribución en la red del nitruro de carbono (Jia & Lu, 2023; X. Zhang et al., 2022).

En 2021, Caudillo et al., reportaron la síntesis de Pt/B-g- C_3N_4 por medio de las técnicas de polimerización térmica y depósito químico, donde se realizaron variaciones en el porcentaje de boro (2%, 3%, 4% y 5%) presente sobre el g- C_3N_4 . Los fotocatalizadores se evaluaron en la producción de H_2 por medio del fotorreformado de una mezcla de metanol/agua (3:7 v/v) en un sistema de reacción en fase gas, bajo condiciones con luz UV y luz visible.

Donde el material que presentó el mejor rendimiento fotocatalítico fue el material que contiene 4% de boro; con una producción de 163 y 60 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, con luz UV y visible respectivamente. (Caudillo-Flores

et al., 2021). Cabe mencionar que estos autores depositaron Pt como cocatalizador en los diferentes materiales, en una relación al 1% sobre el peso del B-g-C₃N₄.

1.2 Justificación

La modificación de un material semiconductor como el g-C₃N₄, mediante el dopaje con B y el decorado con Pt, ya presenta una mejora de las propiedades fotocatalíticas para la producción de H₂ en comparación con los rendimientos obtenidos con el material puro. Sin embargo, existen pocos informes sobre la síntesis de un material híbrido mediante la combinación de un semiconductor tipo sulfospinela (MnCo₂S₄) y un semiconductor de base orgánica como el B-g-C₃N₄, que este cocatalizado con Pt. Por lo que la construcción de un fotocatalizador híbrido como el que se acaba de mencionar, ofrece la oportunidad de explorar nuevas rutas para mejorar el proceso de la fotocatalisis heterogénea en la producción de hidrógeno. Lo cual podría justificarse por las siguientes razones fundamentales:

- La combinación de dos materiales semiconductores con propiedades de absorción de luz diferentes, como el g-C₃N₄ y el MnCo₂S₄, podría permitir la utilización de un espectro más amplio de la radiación solar.
- La unión de los dos semiconductores podría facilitar la transferencia de electrones entre ellos, lo que es esencial para la separación eficiente de las cargas.
- La combinación de los semiconductores podría disminuir la recombinación de los pares (e⁻/h⁺).
- Los diferentes semiconductores y el cocatalizador (Pt) podrían interactuar de manera positiva, creando sitios adicionales para las reacciones fotocatalíticas.

1.3 Hipótesis

La adición de sulfuro de manganeso-cobalto (MnCo₂S₄) en el catalizador nitruro de carbono gráfico dopado con boro (B-g-C₃N₄), mejora la actividad fotocatalítica relacionada con la producción de hidrógeno.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Sintetizar el nanocomposito híbrido $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ decorado con Pt, utilizando los métodos de síntesis de polimerización térmica, síntesis hidrotermal e impregnación incipiente y evaluar su fotoactividad en producción de hidrógeno.

1.4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el $\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ utilizando el método de síntesis por polimerización térmica.
- Sintetizar el MnCo_2S_4 mediante el proceso de síntesis hidrotermal.
- Sintetizar el nanocompuesto $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ por impregnación incipiente, variando la relación de MnCo_2S_4 .
- Realizar el decorado del $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ con Pt al 1% en relación con el peso del soporte.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía UV-Vis, fisisorción de nitrógeno por método BET, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).
- Evaluar la actividad fotocatalítica del $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ decorado con Pt, en la producción de hidrógeno, mediante fotorreformado de metanol/agua bajo radiación UV y Visible.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Materiales y métodos

2.1.1 Síntesis de B-g-C₃N₄

Para este proyecto se propuso la síntesis del B-g-C₃N₄ por polimerización térmica de diciandiamida (C₂H₄N₄) (Sigma-Aldrich 99%) y ácido bórico (H₃BO₃) (Sigma-Aldrich ≥99.55%) siguiendo la metodología de (Caudillo-Flores et al 2021). En primer lugar, se disolvió el C₂H₄N₄ en H₂O DI, posteriormente se agregó la cantidad suficiente de H₃BO₃ a la solución de diciandiamida, para obtener una relación molar del 4% de B, respecto al g-C₃N₄, la mezcla se calentó a 80 °C con agitación magnética, durante 30 min, después se secó en un horno a 100 °C durante 2 h. Pasado el tiempo, la mezcla se molió y se colocó en una mufla para aplicarle un primer tratamiento térmico a 500 °C durante 2.5 h, después se volvió a moler el material y se le aplicó un segundo paso de calcinación similar, pero en este caso durante 2 h (Figura 6).

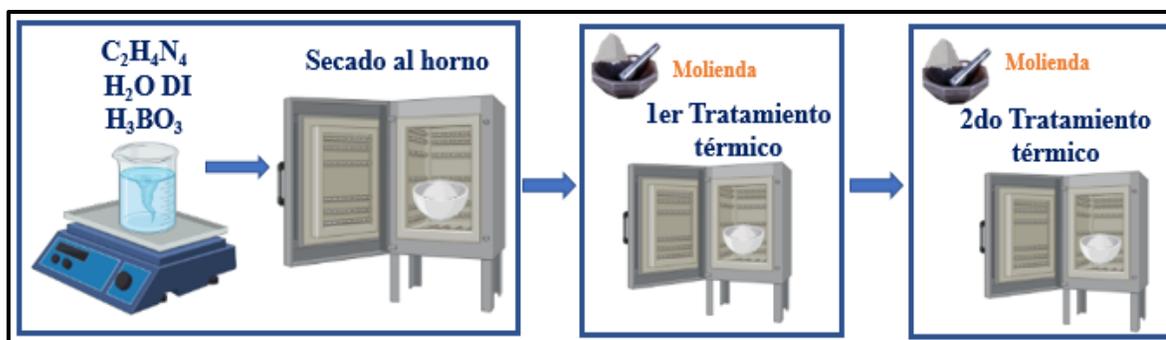


Figura 6. Síntesis por polimerización térmica de B-g-C₃N₄.

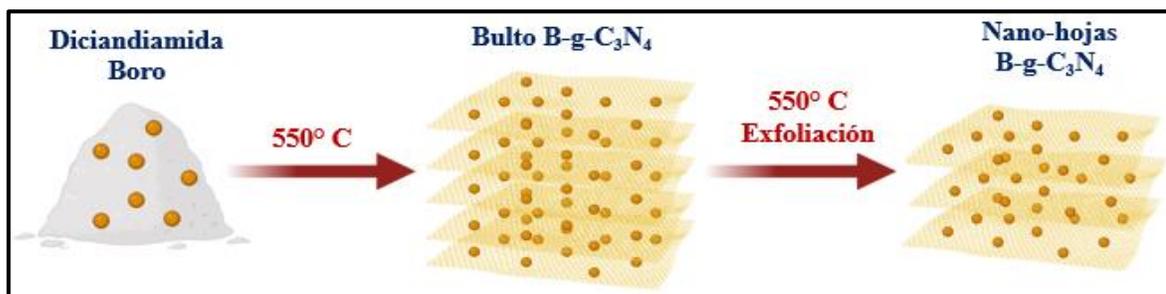


Figura 7. Exfoliación de B-g-C₃N₄.

La Figura 7 muestra el proceso de exfoliación del B-g-C₃N₄, que conlleva la obtención de una mayor área superficial resultante del proceso de decapado que va sufriendo el material, al pasar por los dos tratamientos térmicos a los que es sometida la mezcla de dicianidamida y boro.

2.1.2 Síntesis de MnCo₂S₄

La obtención de MnCo₂S₄ se llevó a cabo por síntesis hidrotermal siguiendo el procedimiento reportado por (T. Sun et al., 2023), tal como se aprecia en la Figura 8, realizando mezclas físicas de agua desionizada (H₂O DI), acetato de manganeso tetrahidratado (Mn(CH₃COO)₂·4H₂O) (Sigma-Aldrich 99%), nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O) (Thermo Scientific 99%), hidróxido de sodio NaOH (Sigma-Aldrich 99%) y Tioacetamida C₂H₅NS (Sigma-Aldrich 99%).



Figura 8. Síntesis hidrotermal de MnCo₂S₄.

En este caso, se preparó una solución 2.0 mmol de Co(NO₃)₂·6H₂O, 1.0 mmol de Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, 6.0 mmol de NaOH y 5.0 mmol de C₂H₅NS en H₂O DI, la cual se dejó en agitación magnética por un periodo de 30 min. Posteriormente, la mezcla se vertió en un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se colocó en un horno a 180 °C durante un periodo de 12 h. Pasado el tratamiento hidrotermal, el autoclave se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y el material obtenido fue sometido a lavados profusos con

etanol y H₂O DI, en la última etapa el material se secó en un horno a 80 °C durante 12 h y se molió para obtener un polvo fino.

2.1.3 Síntesis del nanocompuesto MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄

La obtención del nanocomposito MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄, se llevó a cabo por la técnica de impregnación incipiente, siguiendo también la metodología reportada por (T. Sun et al., 2023). Primeramente, se suspendió cierta cantidad (en función del porcentaje que se quería agregar al material soporte; 5, 7.5, 10 y 15 % en peso) de MnCo₂S₄ en etanol, con asistencia de un tratamiento ultrasónico durante 30 min. Después se realizó la mezcla física de la suspensión de MnCo₂S₄ con 200 mg de B-g-C₃N₄ y como último paso, el material se secó en un horno a 80 °C durante 2 h y se molió para obtener un polvo fino (Figura 9).



Figura 9. Síntesis de xMnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ por impregnación incipiente.

2.1.4 Platinización del nanocompuesto

El Pt se depositó en la superficie del nanocomposito MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄, por un método de depósito químico, usando como precursores, ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆·6H₂O) (Sigma-Aldrich ≥ 8% base Pt), borohidruro de sodio (NaBH₄) (Sigma-Aldrich 99%) y agua desionizada (H₂O DI) siguiendo el procedimiento de platinización reportado por (Caudillo-Flores, Kubacka, et al., 2020). Aquí 200 mg de MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄, se suspendieron en H₂O DI con asistencia de tratamiento ultrasónico por 30 min en una atmosfera de N₂. Pasado el tiempo se agregó a la suspensión la cantidad adecuada del precursor de Pt (1% en peso de Pt sobre el nanocomposito base). Posteriormente, el recipiente que contenía la suspensión se retiró del procesador ultrasónico y se colocó sobre una parrilla para continuar el proceso con agitación magnética, en este paso se llevó a cabo la reducción del platino, utilizando una solución acuosa de NaBH₄ con una

relación molar de ($\text{Pt}/\text{NaBH}_4 = 1:5$), se continuó con la reacción en agitación magnética y con atmósfera de N_2 durante una hora más. Al término del tiempo se realizaron lavados con $\text{H}_2\text{O DI}$ y el material se dejó secando en un horno a 80°C durante 12 h, para finalmente molerlo y poder obtener un polvo fino (Figura 10).

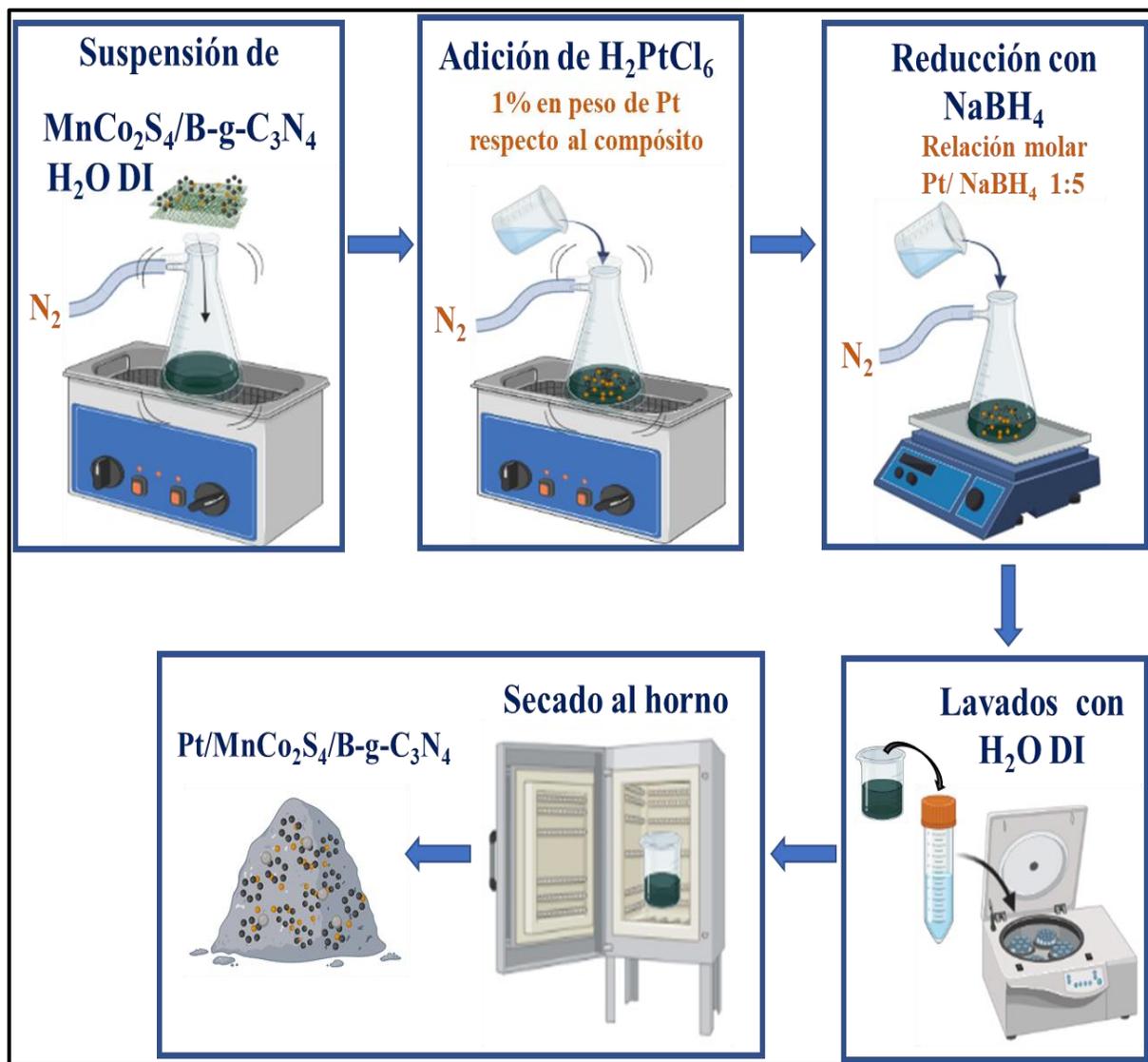


Figura 10. Depósito químico del Pt sobre los materiales de la serie $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ x.

La serie de materiales sintetizados en este trabajo fueron nombrados como: $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ x, donde la "x" muestra el porcentaje de adición del MnCo_2S_4 (5%, 7.5% 10% y 15%) sobre el $\text{B-g-C}_3\text{N}_4$. A continuación en la Tabla 1 se muestra la lista de los nombres de los diferentes fotocatalizadores.

Tabla 1. Nombre de los fotocatalizadores sintetizados.

| Nombre del fotocatalizador | Porcentaje de adición de MnCo ₂ S ₄ (%) |
|---|---|
| Pt/B-g-C ₃ N ₄ | 0 |
| Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ 5% | 5 |
| Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ 7.5% | 7.5 |
| Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ 10% | 10 |
| Pt/MnCo ₂ S ₄ /B-g-C ₃ N ₄ 15% | 15 |

2.2 Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales es un conjunto de análisis que se lleva a cabo para un material en específico, a partir del estudio de sus propiedades texturales, estructurales, químicas, etc. Existen diferentes técnicas de caracterización, la elección de cada una de ellas depende de las propiedades que se desean estudiar, una vez que se han identificado las características del material, se puede establecer la naturaleza química y física del mismo y con esto darnos una idea de las posibles aplicaciones del material en cuestión.

2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés X-Ray Diffraction) es una técnica de caracterización que se utiliza para determinar la información estructural cristalográfica de diferentes materiales, a partir del análisis de su patrón de difracción. La emisión de rayos X se genera en un tubo de rayos catódicos, los cuales pasan por una serie de procesos, que en resumen se encargan de filtrar la energía de estos, para obtener un haz monocromático dirigido hacia la muestra.

Cuando este haz de rayos X incide sobre el material, reemite parte de la radiación con la que incidió y esta se refuerza en determinadas direcciones por interferencia constructiva entre la misma radiación y los diferentes planos cristalinos del material. Con estas dispersiones se construye una señal en forma de picos de cierta intensidad, los cuales están determinadas por la Ley de Bragg, que se describe en la Ec. (12) (Saini & Kaur, 2021).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

Donde:

n = un número entero denominado orden de difracción.

λ = longitud de onda de los rayos X incidentes sobre la muestra.

d = espacio interplanar de los átomos.

θ = ángulo de incidencia del haz de rayos X con respecto a la normal del plano.

En específico, la caracterización por difracción de rayos X de polvos, se utiliza debido a que muchas veces resulta difícil obtener materiales monocristalinos. En el caso de los semiconductores de tipo óxido o sulfurados (por mencionar algunos), se encuentran diferentes fases cristalinas y debido a la acumulación de diferentes orientaciones de los cristales, el haz se difracta en todos los planos de las estructuras al mismo tiempo, por lo que esta técnica facilita el estudio de materiales en forma de polvos, ya que la radiación difractada por los mismos ya no se organiza en picos, sino en anillos alrededor de la muestra a los ángulos 2θ correspondientes a cada material, (Ortiz Ortega et al., 2022).

La caracterización estructural de las muestras sintetizadas se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos, para la cual se utilizó un difractómetro PANalytical AERIS con radiación de $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda_{\text{RX}} = 1.5418 \text{ \AA}$), filtrada con Ni (0.154 nm), llevando a cabo el análisis en un rango de 5-90 nm. Los datos obtenidos se procesaron con ayuda del programa X`Pert High Score Plus y OriginPro.

2.2.2 Espectroscopía UV-Vis

Esta técnica permite determinar el espectro de absorción de diferentes materiales, mediante el cociente entre la intensidad recibida y la emitida por la fuente de luz con la que cuenta el equipo. Los barridos suelen realizarse en el rango de longitudes de onda entre los 200 y 800 nm. En el caso de muestras sólidas, resulta de utilidad llevar a cabo el análisis por reflectancia difusa, donde la intensidad de las señales depende de la absorción de cada material a una determinada longitud de onda. Posteriormente se lleva a cabo una corrección por el método de Kubelka-Munk, esta corrección permite calcular la energía de banda prohibida de los materiales (Vogt et al., 2023).

Para calcular la energía de banda prohibida de cada material semiconductor híbrido sintetizado, se empleó un espectrofotómetro Cary 5000 UV-VIS-NIR equipado con una esfera de integración, realizando las mediciones en un rango de 200 a 800 nm. Con el que se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa y con éstos se pudo determinar la longitud de onda con la mayor absorbancia de cada muestra, para poder

trazar una pendiente en el punto en el que aparece la máxima absorbancia, extrapolándola hasta el eje de las abscisas para obtener el valor de λ_g que se usó en la siguiente ecuación:

$$E_g = hv_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (13)$$

Donde:

h = Constante de Planck= 6.6260×10^{-34} J•s

c = Velocidad de la luz= $299\,792\,458$ m/s

λ_g = longitud de onda de máxima absorción obtenida de los espectros de reflectancia difusa.

2.2.3 Fisisorción de nitrógeno por método BET

Para determinar el área superficial de un material por el método BET, se necesitan generar isothermas de adsorción-desorción de N_2 los cuales consisten en la adsorción de nitrógeno en fase gas sobre la superficie del sólido a una temperatura de -196°C , el cual debe desgasificarse previamente. Una vez que el gas se pone en contacto con la superficie del material sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que dependen de la presión del gas y de la temperatura, después la relación que se da entre las moléculas adsorbidas y la presión se recoge en el isoterma de adsorción según la siguiente ecuación (Shaji & Zachariah, 2017).

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1 + (c - 1) \frac{P}{P_o}}{V(V_m c)} \quad (14)$$

Donde:

P = Presión en equilibrio.

P_o = Presión de saturación de vapor.

V = Volumen de gas adsorbido a una presión relativa P/P_o .

V_m = Volumen adsorbido por la monocapa.

c = Constante relacionada con el calor de adsorción.

Una vez que se calcula V_m , se puede calcular el área superficial haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m A_m N}{V_{mol}} \quad (15)$$

Donde:

SBET= Área superficial.

Vmol= Volumen molar del gas en condiciones normales= 22.4 L/mol.

Am = Sección ocupada por la molécula adsorbida= 0.162 nm² para el N₂ a -196°C.

N= número de Avogadro= 6.022x10²³ mol.

Para conocer las propiedades texturales de los diferentes nanocompuestos sintetizados, se llevó a cabo la caracterización mediante fisisorción de nitrógeno por método BET, en un equipo Micromeritics TriStar II. Utilizando 0.025 g de material previamente desgasificados a 300 °C con una rampa de temperatura de 4 °C por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 120 °C, manteniéndose en esta temperatura por 20 minutos. Después, se aplicó una segunda rampa de 6 °C por minuto hasta alcanzar los 300 °C manteniéndose en esta temperatura por 3 horas. La desgasificación se llevó a cabo en condiciones de vacío a 0.05 mbar. Este procedimiento se realizó para todas las muestras sintetizadas.

2.2.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier, es una técnica que se utiliza para identificar ciertos compuestos químicos en una muestra, apoyándose del espectro característico que presenta cada compuesto al absorber radiación infrarroja de determinada longitud de onda. Las señales que se generan son conocidas como bandas de absorción infrarroja y estas son diferentes para cada tipo de molécula que existe en un material. Cuando se obtienen los picos de absorción, se puede llevar a cabo la identificación del material comparando estas señales con los espectros estándar de resonancias ya identificadas y almacenadas en bases de datos (Tranter, 2017). Las caracterizaciones por esta técnica se tomaron en un espectrómetro Bruker Vertex 80 FTIR usando un detector MCT, operado con el software OPUS/IR. Los datos obtenidos se procesaron con el programa OriginPro.

2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica importante en la caracterización de materiales, con la que es posible obtener imágenes de muestras de varias capas de átomos y poder examinar los detalles estructurales de los materiales. Para llevar a cabo un análisis más completo, se pueden realizar conjuntamente un mapeo elemental de un volumen de muestra específico, con la intención de poder

determinar los distintos elementos que conforman los materiales. (Alberti et al., 2023). Las mediciones por esta técnica se llevaron a cabo en un equipo JEOL JEM-2100F (STEM), operado a 200 KV, con cañón de electrones tipo emisión de campo-Schottky, modo barrido, con adquisición digital de imágenes y análisis químico por medio de espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Las micrografías obtenidas se analizaron con ayuda del software Digital Micrograph.

2.2.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés Photo Luminescence) es una técnica que permite conocer las propiedades electrónicas de los materiales a partir del análisis de sus estados excitados, con esto es posible identificar las transiciones electrónicas que se producen en el material. La cantidad y el tipo de fotoluminiscencia dependen del material a estudiar y de la energía del láser que se utiliza. Esta técnica también permite obtener información sobre la relación que existe entre la naturaleza de los sitios activos y la eficiencia de captura, movilidad y transferencia de cargas. Este estudio es importante ya que permite observar el espectro de emisión de PL de cada una de las muestras sintetizadas, para poder determinar la relación que existe entre el espectro de PL y la recombinación de los portadores de cargas (e^-/h^+). El análisis se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer LS50B, bajo excitación de luz UV (365 nm) y los datos recabados fueron procesados en el programa OriginPro.

2.2.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica mediante fotorreformado de metanol

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos sintetizados, se llevó a cabo en la reacción de producción de H_2 mediante el fotorreformado de CH_3OH/H_2O dentro de un sistema de reacción de flujo semicontinuo, irradiado con una fuente de fotones utilizando una lámpara de Hg-Xe (500 W) y filtros dicróicos (Lot Quantum Design) que permiten el paso de fotones en el rango de luz UV (280 nm-400 nm) o visible (420 nm-680 nm), con un sistema de enfriamiento/calentamiento para el control de temperatura (25 ± 1 °C) como se muestra en la Figura 11.

La suspensión del catalizador se realizó agregando 25 mg de muestra en 50 ml de una mezcla CH_3OH/H_2O en una relación (3:7 v/v) dentro del sistema de reacción, el cual se desgasificó con Ar durante 30 min. Posteriormente se redujo el flujo de Ar a $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y se estabilizó durante 10 min, después la solución dentro del reactor se irradió con la fuente de fotones. Las velocidades de reacción para la producción de

H₂ se evaluaron en condiciones de estado estacionario el cual fue alcanzado después de 2.5 h desde el inicio de la irradiación. La cantidad de hidrógeno que se produjo en el reactor se cuantificó en un espectrómetro de masas ThermoStar de Pfeiffer. Con ayuda de la Ec. (16) se determinaron las ppm de H₂ utilizando como referencia la cantidad conocida de Ar que se detectó en el equipo.

$$\frac{H_{2f}}{Ar_f} - \frac{H_{2i}}{Ar_i} = ppm \text{ de } H_2 \quad (16)$$

Donde:

H_{2f}: cantidad final de H₂ detectada por el equipo

H_{2i}: cantidad inicial de H₂ detectada por el equipo

Ar_f: cantidad final de Ar detectada por el equipo

Ar_i: cantidad inicial de Ar detectada por el equipo

ppm: ppm detectadas de H₂ por el equipo

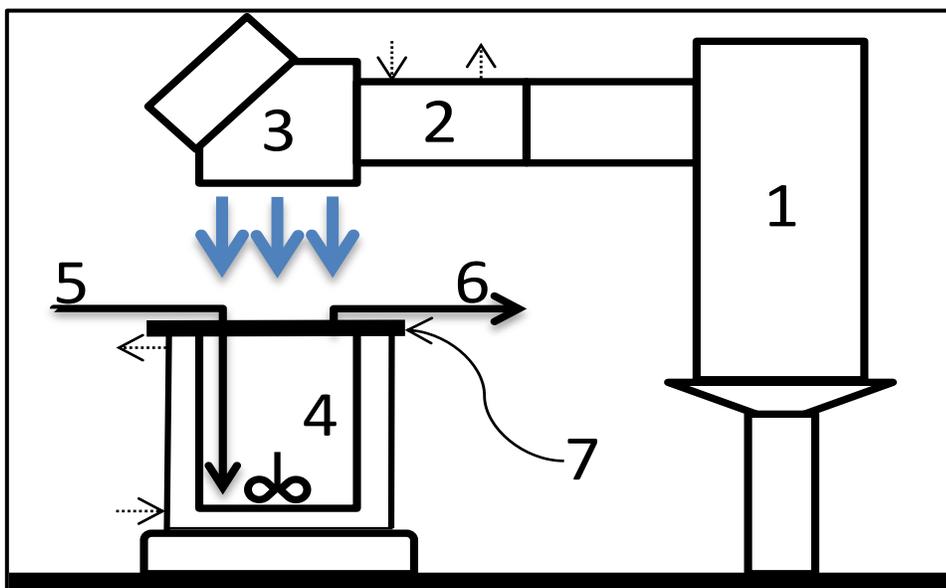


Figura 11. Representación esquemática de la configuración del fotorreactor (1) lámpara de Hg-Xe, (2) filtro de agua, (3) filtros dicróicos (280 nm-400 nm) y (420-680 nm), (4) suspensión metanol-agua/catalizador, (5) entrada del gas argón, (6) salida de productos y del gas argón (7) filtro neutro. Las flechas punteadas indican la entrada y salida de agua de refrigeración (Caudillo U et al., 2019).

Capítulo 3. Resultados

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 12 muestra los patrones DRX correspondientes al material de referencia Pt/B-g-C₃N₄, así como los de los materiales de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x. De manera general se puede apreciar en cada uno de los difractogramas, el perfilamiento de picos en las posiciones 13.1° y 27.5° que corresponden a los planos (001) y (002) característicos del g-C₃N₄ (Saman et al., 2023). Estos planos son atribuidos al empaquetamiento estructural de las unidades de Heptazina y a la acumulación periódica de las hojas del g-C₃N₄ respectivamente.

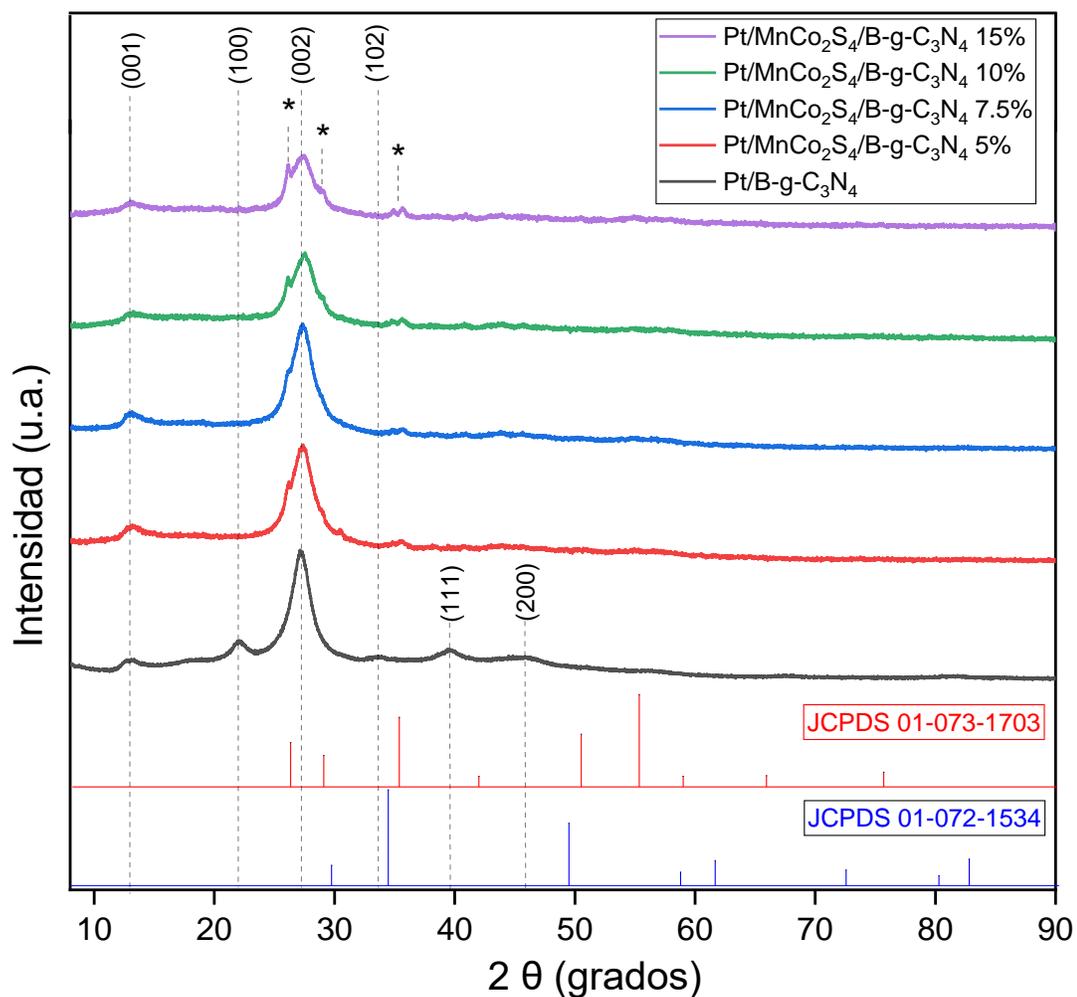


Figura 12. Difractogramas de rayos X del material Pt/B-g-C₃N₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x.

En el caso de los difractogramas obtenidos de los materiales a los que se les adicionó MnCo_2S_4 , se puede apreciar la presencia de picos con menor intensidad a 26.7° , 28.9° y 35.7° en escala 2θ , que de acuerdo con la carta cristalográfica (JCPDS-01-073-1703) corresponden a los planos (220), (311) y (400) característicos del Co_3S_4 (marcadas con un asterisco). De igual forma, se observa que conforme incrementa la cantidad del sulfuro bimetálico, aumenta la intensidad de estos picos asociados al sulfuro de cobalto, mientras que la intensidad del plano (002), asociado al $\text{g-C}_3\text{N}_4$, disminuye. Es importante destacar la ausencia de picos asociados al MnS (JCPDS 01-072-1534), lo cual podría deberse a la baja cantidad del manganeso en el sulfuro bimetálico (6.3% en peso).

Por otro lado, en el patrón de difracción obtenido del material de referencia $\text{Pt/B-g-C}_3\text{N}_4$ se observan otros picos de difracción en las posiciones 39.5° y 45.9° correspondientes a los planos (111) y (200) respectivamente, característicos de la fase metálica del Pt (fcc) (Caudillo-Flores et al., 2021). No obstante, las señales de estos picos se encuentran ausentes en los difractogramas obtenidos de los materiales de la serie $\text{Pt/MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ x. Lo cual podría estar asociado a una disminución en el tamaño de partícula del Pt o a una mayor dispersión de este, provocada por la presencia del sulfuro bimetálico.

3.2 Espectroscopía UV-Vis

Los espectros UV-Visible obtenidos del material $\text{Pt/B-g-C}_3\text{N}_4$ y de los materiales de la serie $\text{Pt/MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ x se presentan en la Figura 13a. Los resultados nos muestran que cada uno de los materiales presentan un espectro similar entre sí, dominados en su mayoría por el nitruro de carbono gráfico dopado con boro. De igual forma, los resultados muestran un inicio en la caída del borde de absorción similar entre todas las muestras (360 nm), con diferencias significativas en donde finaliza dicho borde de absorción, lo cual está en función de la cantidad de sulfuro bimetálico depositado en el material de soporte, ya que, a mayor cantidad de sulfuro bimetálico depositado, mayor desplazamiento del borde de absorción (hacia al rojo) presenta el material. Dichas diferencias pueden ser apreciadas en los valores obtenidos de ancho de banda prohibida de cada uno de los materiales sintetizados.

Los valores de banda prohibida del material de referencia $\text{Pt/B-g-C}_3\text{N}_4$ y de los materiales de la serie $\text{Pt/MnCo}_2\text{S}_4/\text{B-g-C}_3\text{N}_4$ x, se determinaron mediante el método de Tauc (ver Figura 13b), el cual se realizó a partir de la corrección por el método de Kubelka-Munk. Los valores de energía de banda prohibida se encuentran enlistados en la Tabla 2. Donde se puede apreciar una disminución del ancho de banda prohibida conforme aumenta la cantidad del MnCo_2S_4 depositado, obteniendo valores que van desde 2.73

eV, para el material de referencia, hasta 2.59 eV para el material con mayor cantidad (15%) de MnCo_2S_4 . Estos resultados comprueban que la incorporación del sulfuro bimetálico provoca un desplazamiento en el borde de absorción respecto al material de referencia. Lo cual podría ser benéfico para las propiedades fotocatalíticas de los materiales.

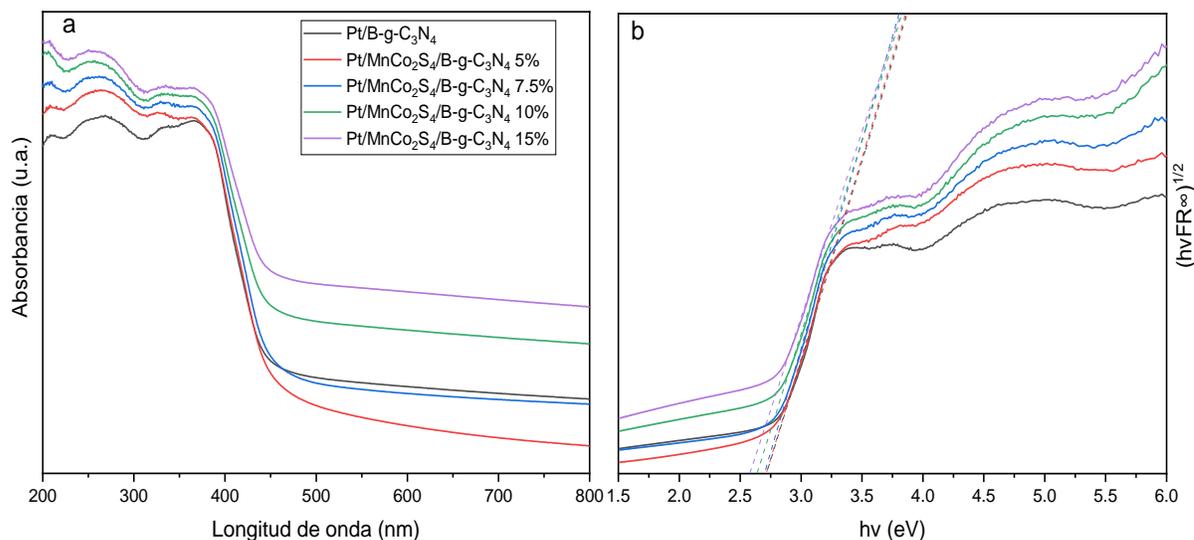


Figura 13. (a) Espectros de absorción del material Pt/B-g-C₃N₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x. (b) Gráfico de Tauc.

Tabla 2. Energías de banda prohibida de los distintos fotocatalizadores.

| Fotocatalizador | Energía de banda prohibida (eV) |
|---|---------------------------------|
| Pt/B-g-C₃N₄ | 2.73 |
| Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5% | 2.72 |
| Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% | 2.70 |
| Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% | 2.64 |
| Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 15% | 2.59 |

3.3 Fisorción de nitrógeno por método BET

En la Tabla 3 se muestran resultados obtenidos por fisorción de N₂ (área superficial, volumen de poro y tamaño promedio de poro) del material Pt/B-g-C₃N₄, y de los materiales de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x. Donde se aprecia que el material de referencia presenta un área superficial específica de 27.9 m² g⁻¹,

mientras que los valores de área superficial obtenidos para los materiales Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5%, Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% y Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% son de 13.5, 15.7, 19.8 y 18.0 m² g⁻¹. En el caso del volumen de poro, los valores obtenidos son de 0.11 cm³ g⁻¹ para el Pt/B-g-C₃N₄ y 0.10, 0.09, 0.08, 0.07 cm³ g⁻¹ para los materiales que contienen 5, 7.5, 10 y 15 % de MnCo₂S₄ respectivamente. Por último, los valores obtenidos del tamaño promedio de poro son 11.4 (Pt/B-g-C₃N₄), 13.8 (Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5%), 11.8 (Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5%), 15.7 (Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10%) y 14.4 (Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 15%) nm.

A pesar de que la composición química de los materiales se encuentra dominada por el Pt/B-g-C₃N₄, el porcentaje en que se adiciona el MnCo₂S₄ condiciona ligeramente las propiedades texturales de los materiales finales, ocasionando una disminución del área superficial de todas las muestras de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x, en comparación con el material de referencia (27.9 m² g⁻¹). Sin embargo, entre los valores del área superficial de las muestras de la serie, se aprecia una tendencia de crecimiento conforme aumenta el porcentaje de sulfuro bimetalico en el material de soporte (Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5% (13.5 m² g⁻¹) < Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% (15.7 m² g⁻¹) < Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% (19.8 m² g⁻¹)). Mientras que los resultados del volumen de poro muestran un comportamiento de disminución conforme incrementa la cantidad de MnCo₂S₄ adicionada. Lo cual podría atribuirse a una posible oclusión de este por el depósito de las nanopartículas del sulfuro bimetalico tal como ha sido previamente reportado por (B. Wang et al., 2020; S. Zhang et al., 2017).

Tabla 3. Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro de los distintos fotocatalizadores.

| Fotocatalizador | Área superficial (m ² g ⁻¹) | Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹) | Tamaño de poro (nm) |
|---|---|---|------------------------|
| Pt/B-g-C₃N₄ | 27.9 | 0.11 | 11.4 |
| Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5% | 13.5 | 0.10 | 13.8 |
| Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% | 15.7 | 0.09 | 11.8 |
| Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% | 19.8 | 0.08 | 15.7 |
| Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 15% | 18.0 | 0.07 | 14.4 |

3.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 14 se muestran los resultados obtenidos del análisis FTIR que se realizó para el material Pt/B-g-C₃N₄ y los materiales de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x. De manera general, se aprecia que los espectros obtenidos de cada uno de los materiales son similares, mostrando distintos modos vibracionales en

diferentes posiciones los cuales son característicos del g-C₃N₄ (Narkbuakaew & Sujaridworakun, 2020). La banda que se observa a los 810 cm⁻¹ se asocia al modo vibracional de los anillos de triazina (Zhao et al., 2020), las bandas de los espectros a los 1280 cm⁻¹, 1344 cm⁻¹ y 1502 cm⁻¹, son atribuidas a las vibraciones de los enlaces de C-N. Mientras que las señales a 1585 cm⁻¹ y 1717 cm⁻¹, corresponden a vibraciones de tipo C=N. En el caso de las bandas a 3194 cm⁻¹ y 3299 cm⁻¹, son señales causadas por el estiramiento N-H, provenientes de los grupos amino del material de soporte. Por último, la banda a 2349 cm⁻¹ indica la presencia de CO₂, que probablemente podría estar adsorbido en las muestras (Bansod et al., 2019; Ye et al., 2020).

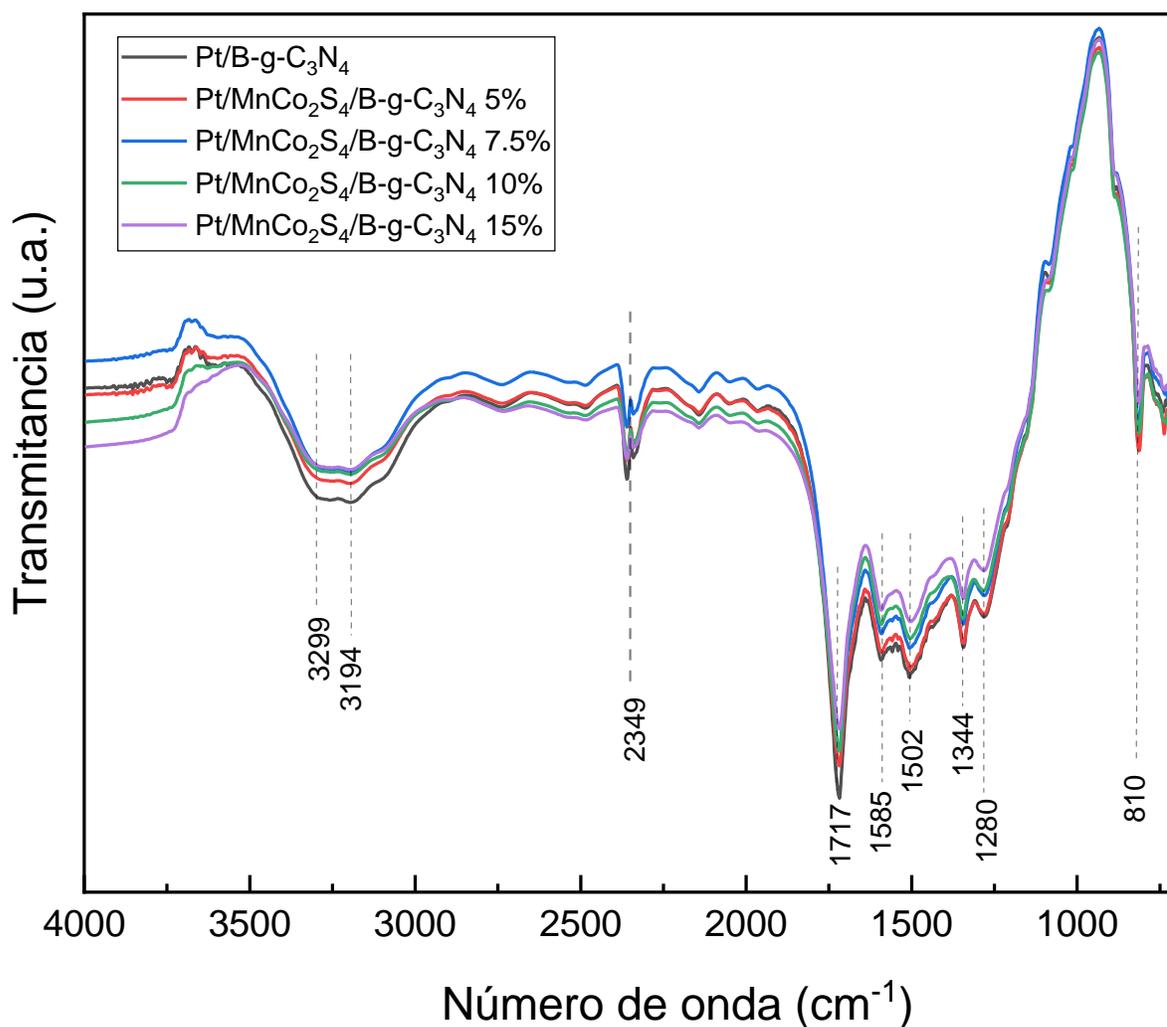


Figura 14. Análisis FTIR del material Pt/B-g-C₃N₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x.

3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 15 se muestran las imágenes TEM y HRTEM obtenidas por microscopía electrónica de transmisión del material de referencia Pt/B-g-C₃N₄ (a-c), así como de los materiales Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5% (d-f), Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% (g-i) y Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% (j-l) a distintas magnificaciones. En el caso de las imágenes a menores magnificaciones (a, d, g y j), se puede observar el depósito de nanopartículas de diferentes tamaños sobre el material de soporte, el cual presenta una morfología de nanohojas apiladas, que de acuerdo con trabajos previamente reportados, dicha morfología es característica del g-C₃N₄ (Caudillo-Flores et al., 2019, 2021; T. Sun et al., 2023). En el caso de la Figura 15a (material de referencia) se pueden apreciar nanopartículas semiesféricas (aprox. 4.5 nm), así como la aglomeración de estas para formar cúmulos de nanopartículas de mayor tamaño (sin forma definida). La Figura 15c muestra una imagen en alta resolución de este mismo material, donde se lograron determinar dos distancias interplanares (0.225 y 0.195 nm) que, de acuerdo con la carta cristalográfica (JCPDS-652-868), corresponden a los planos (111) y (200) respectivamente del Pt (fcc).

En las imágenes e, h, y k de la Figura 15, se pueden apreciar nanopartículas de tamaños contrastantes, por un lado, se observan nanoesferas de tamaños similares o menores a las del material Pt/B-g-C₃N₄. Asimismo, se logran observar nanopartículas esféricas con un tamaño en el orden de los 15 nm, las cuales podrían ser atribuidas a nanopartículas de MnCo₂S₄. En las imágenes en alta resolución de los materiales Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5% (Figura 15f) y Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% (Figura 15l) se consiguió determinar las distancias interplanares, asociadas a las nanopartículas de mayor tamaño, de 0.238 nm y 0.236 nm respectivamente, que corresponden al plano cristalográfico (400) del MnCo₂S₄ (Z. Yang et al., 2017). La Figura 15i muestra una imagen en alta resolución del fotocatalizador Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5%, donde se lograron determinar distancias interplanares, asociadas a las nanopartículas de menor tamaño, que corresponden a los planos cristalográficos del Pt (fcc; JCPDS-652-868). Confirmando la presencia tanto del Pt en estado metálico, así como la presencia del MnCo₂S₄ sobre la superficie del B-g-C₃N₄.

En la Figura 16 se pueden observar los histogramas obtenidos de la distribución del tamaño de partícula de sulfuro bimetálico en los materiales Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5%, Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% y Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10%. Donde se puede apreciar que en los tres materiales se presenta una distribución homogénea y similar, que va de los 10 a los 25 nm. Obteniendo un tamaño de partícula promedio en el mismo orden de magnitud, es decir, 17.6, 17.3 y 17.5 nm para los materiales Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5%, Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% y Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10%, respectivamente.

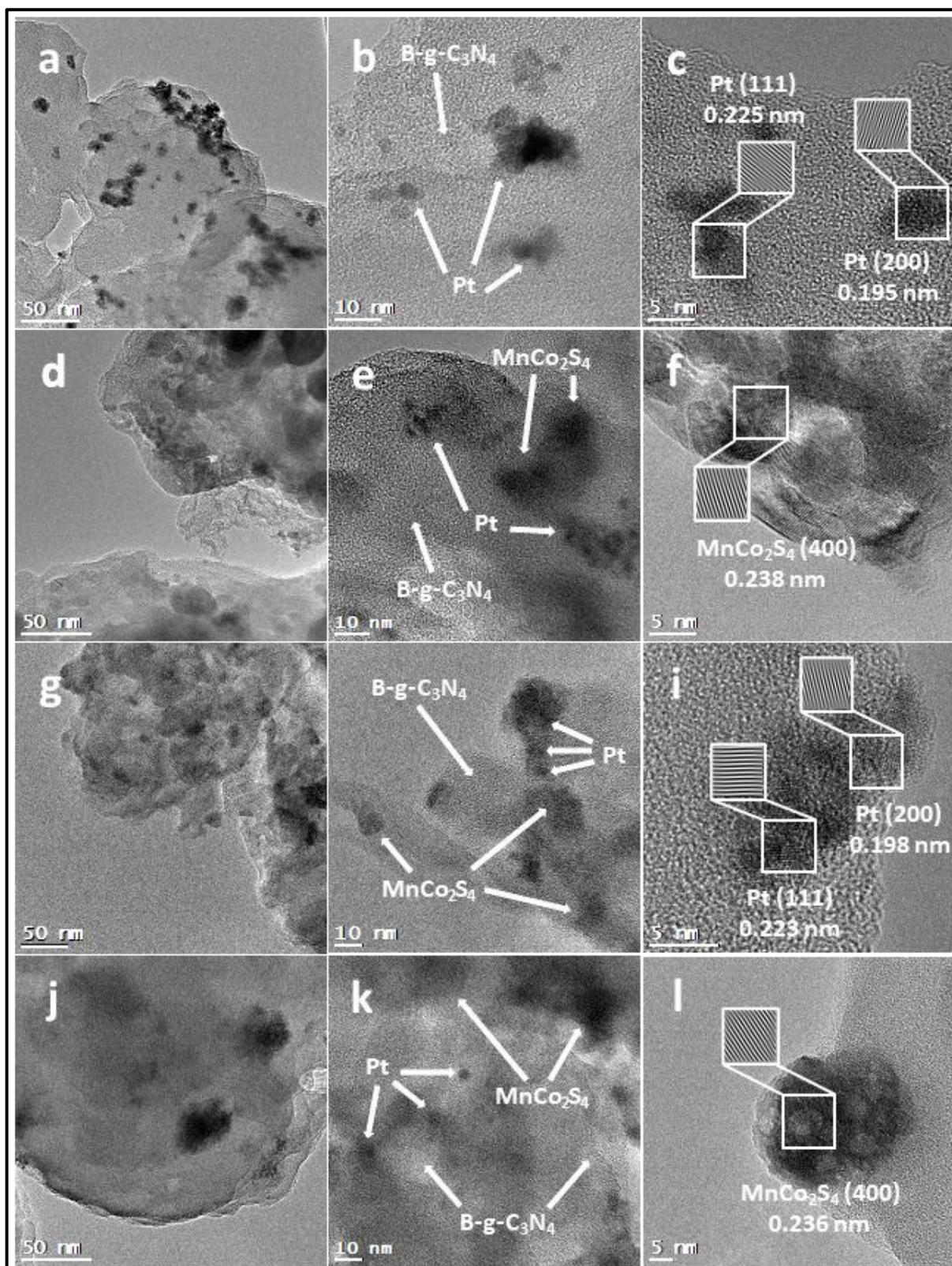


Figura 15. Imágenes TEM y HRTEM a diferentes magnificaciones de los materiales Pt/B-g-C₃N₄ (a-c), Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5% (d-f), Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% (g-i), Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% (j-l).

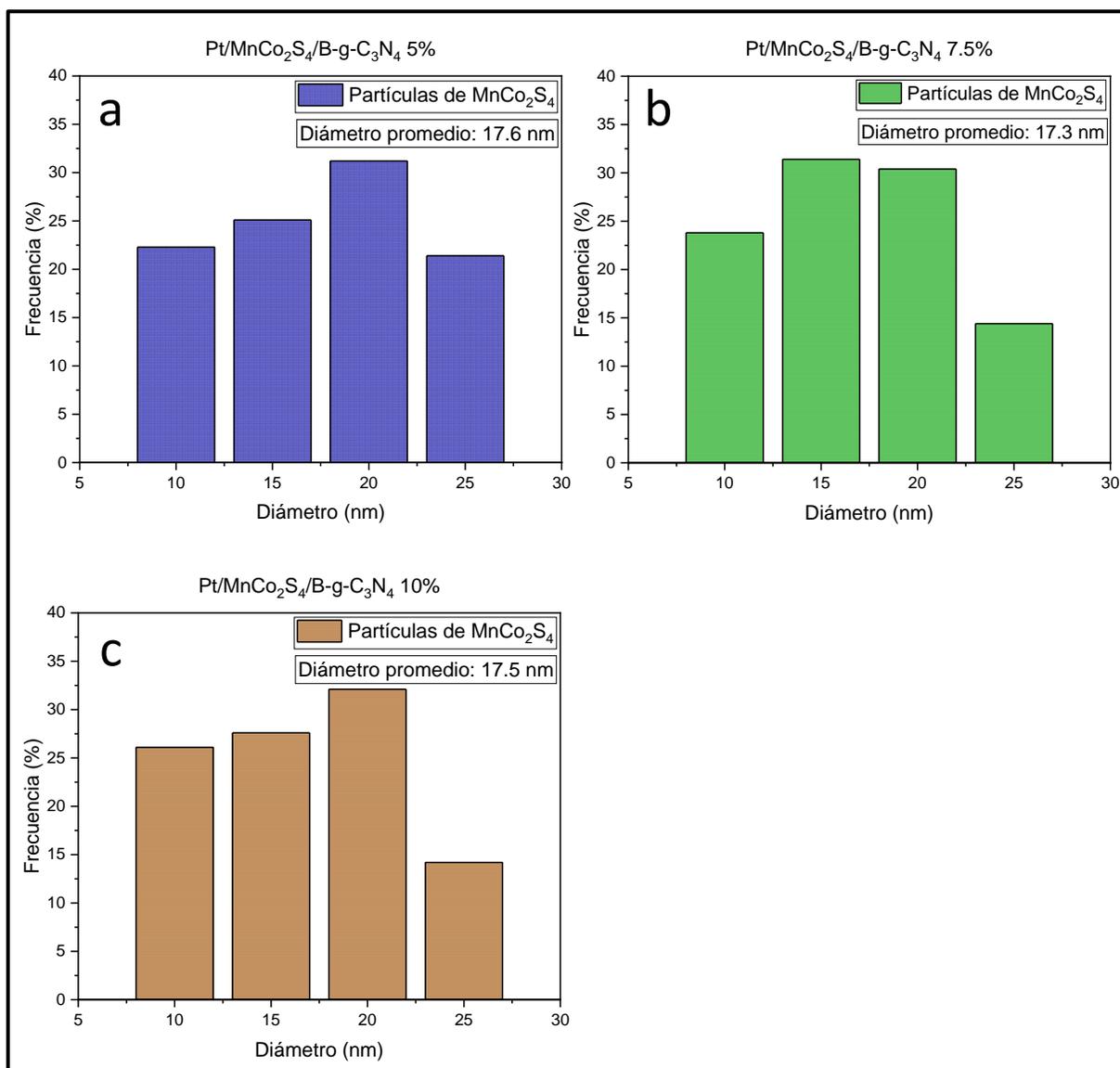


Figura 16. Histogramas de distribución del tamaño de partícula del MnCo₂S₄ de los materiales Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5% (a), Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% (b) y Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% (c).

En la Figura 17 se observan los histogramas que se obtuvieron del conteo (de al menos 500 partículas) de las nanopartículas de Pt depositadas sobre los materiales que contienen MnCo₂S₄ y el B-g-C₃N₄. Donde se puede apreciar que a diferencia del material de referencia (distribución amplia de tamaño de partícula; ver Figura 17a), los demás catalizadores presentan una distribución más homogénea, con la mayor acumulación (73%) entre 3.5 y 4.0 nm, en el material Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5% (Figura 17b); 90% de acumulación entre 3.0 y 3.5 nm, para el material Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% (Figura 17c); y 80% de acumulación a los 2.5 y 3.0 nm, para el material Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% (Figura 17d). Mientras que el tamaño de partícula promedio obtenido es de 4.5, 3.7, 3.3 y 2.9 nm para el material de referencia y los

materiales que contienen 5, 7.5 y 10% de MnCo_2S_4 , respectivamente. Tal como puede apreciarse, existe una tendencia de disminución del tamaño promedio de partícula conforme aumenta la cantidad de MnCo_2S_4 depositado. Lo cual indicaría que la presencia del sulfuro bimetálico podría estar provocando una disminución en el tamaño de partícula y una mayor dispersión del Pt sobre la superficie del material de soporte.

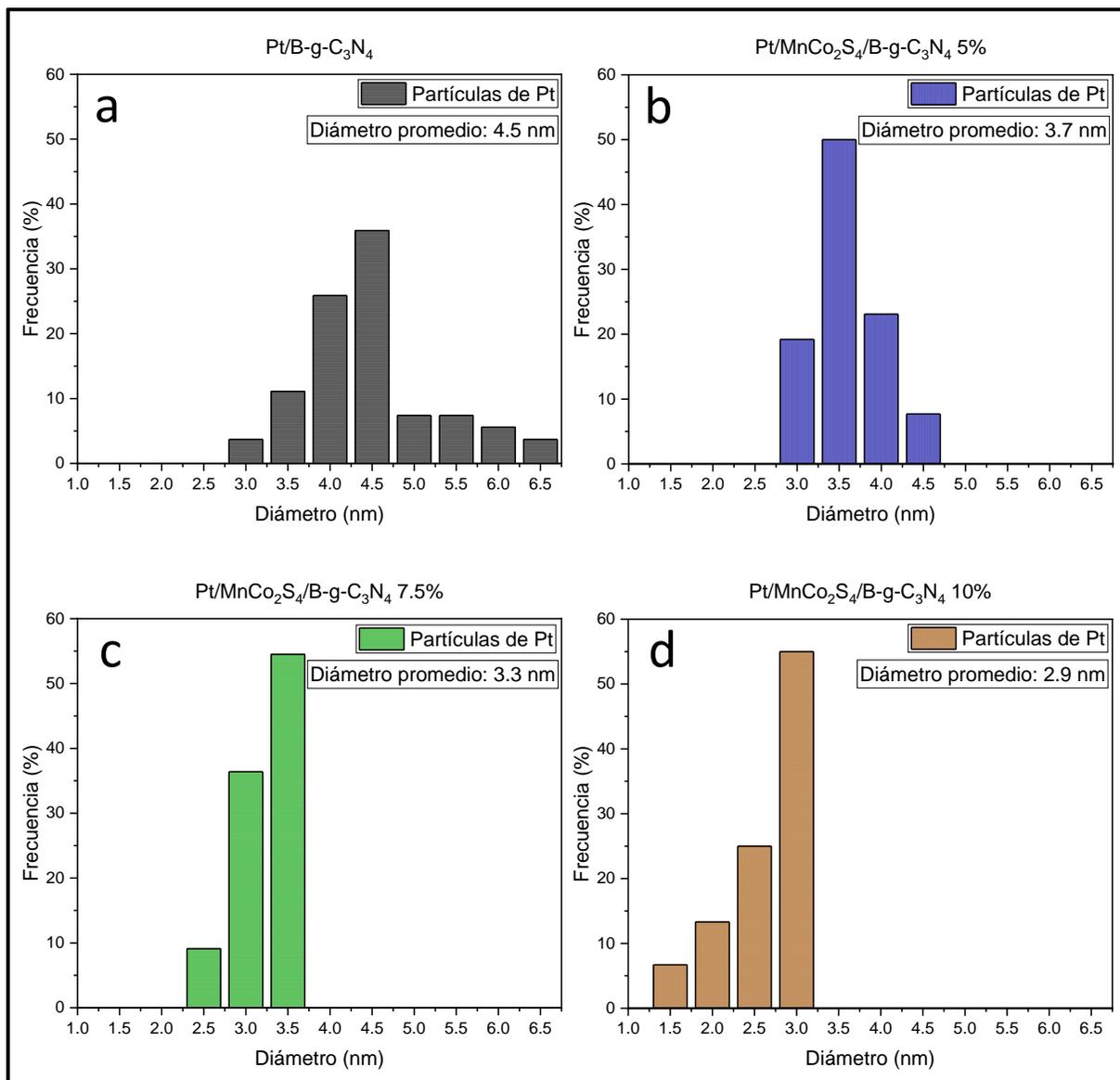


Figura 17. Histogramas de distribución del tamaño de partícula del Pt del material Pt/B-g-C₃N₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x.

Las imágenes de la Figura 18 corresponden a los resultados obtenidos, del mapeo elemental EDS, del fotocatalizador Pt/B-g-C₃N₄. De manera general se puede apreciar y confirmar la presencia de los

elementos C, N, B y Pt en el fotocatalizador. En el caso del B, se observa que se encuentra distribuido de manera homogénea entre el C y N del material de soporte. Mientras que, en el caso del Pt, se aprecia la aglomeración de este elemento en pequeños cúmulos, que a su vez forman nanopartículas de mayor tamaño, distribuidos sobre el material de referencia (B-g-C₃N₄).

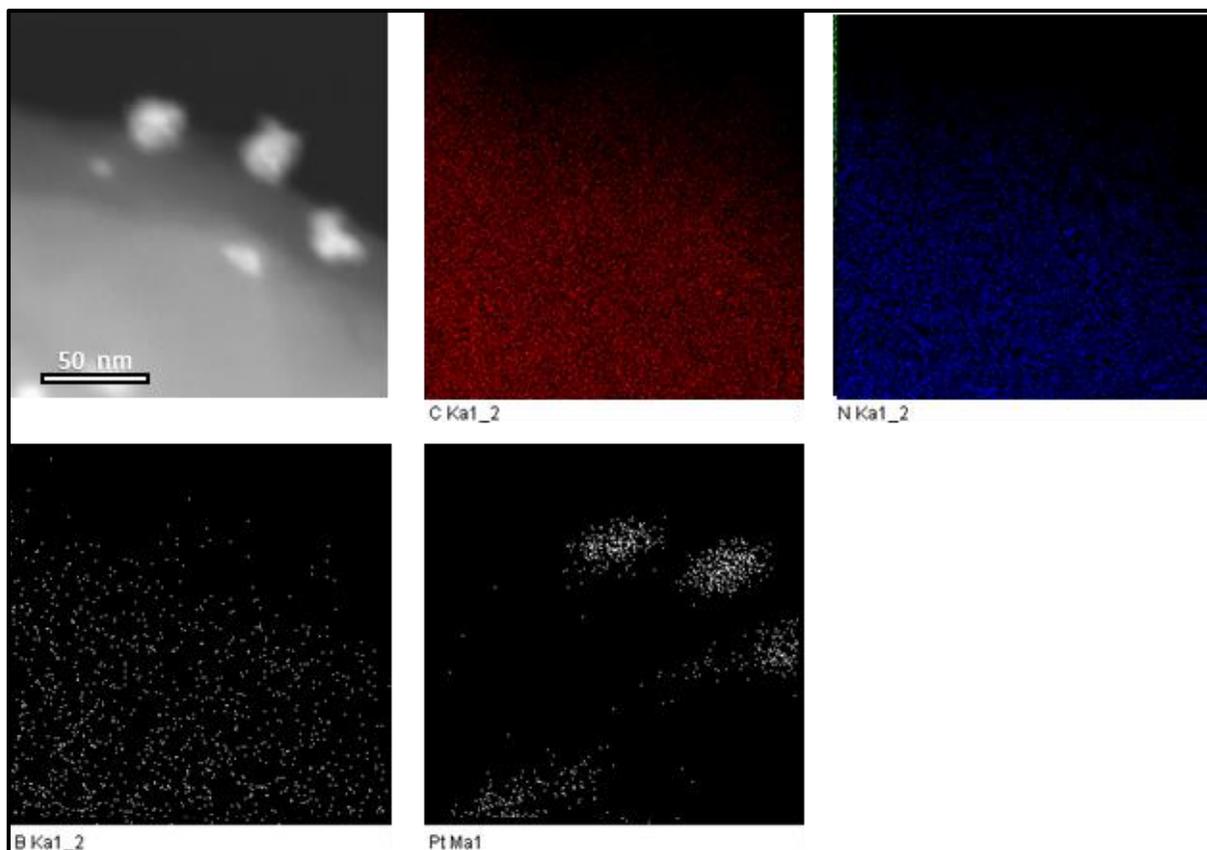


Figura 18. Mapeo elemental y distribución de los elementos en el material de referencia Pt/B-g-C₃N₄.

En la Figura 19 se observan las imágenes del mapeo elemental por EDS que se realizó para el fotocatalizador Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10%. En este caso, además de observar la presencia de los elementos C, N, B, y Pt, se pueden observar los elementos (Co, Mn y S) que conforman las nanopartículas del MnCo₂S₄. Con lo cual podemos confirmar la formación del material híbrido Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ por medio de la síntesis propuesta en este proyecto de investigación.

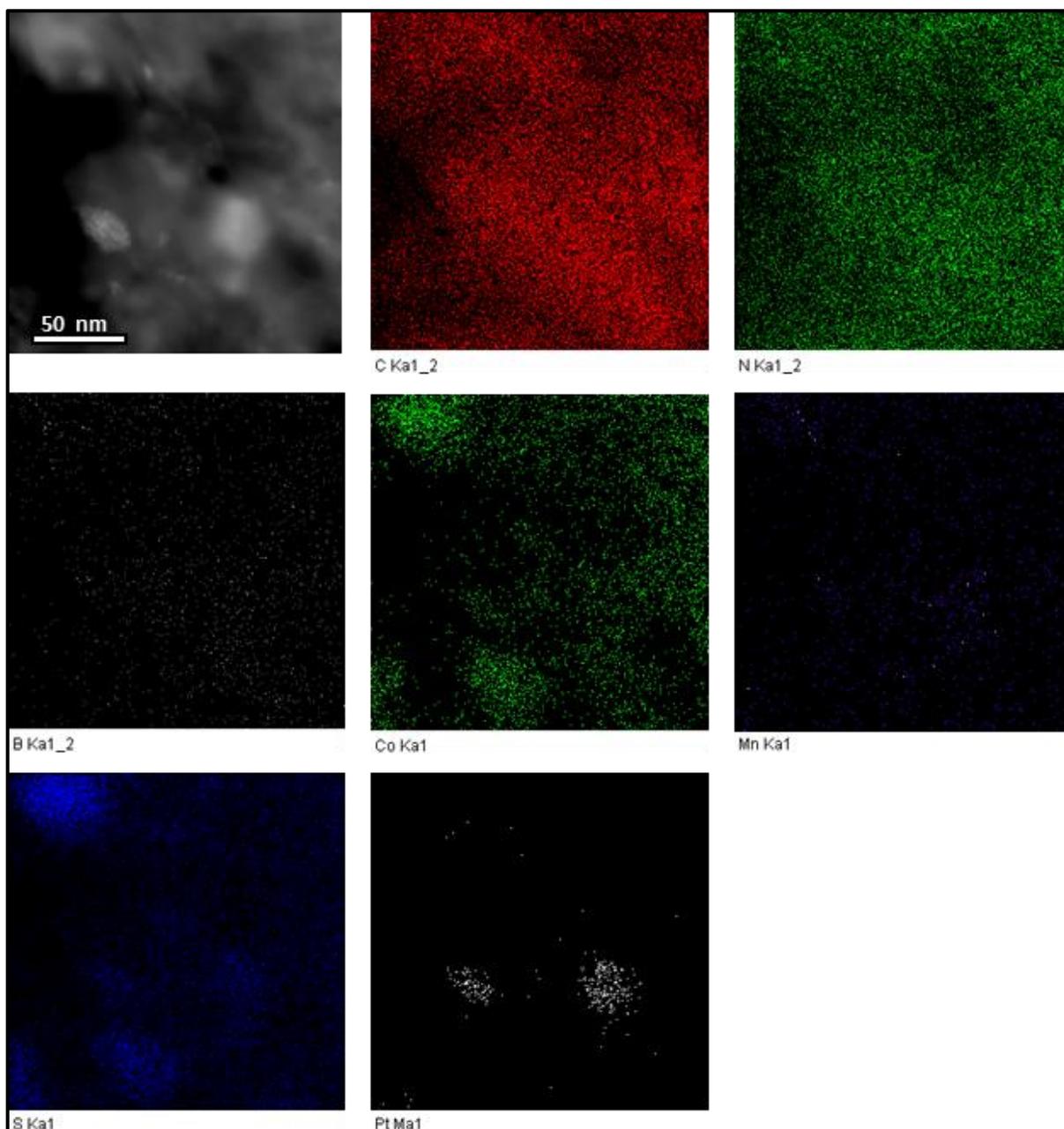


Figura 19. Mapeo elemental y distribución de los elementos en el material Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10%.

3.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica mediante fotorreformado de metanol

A continuación, se muestran los resultados de producción de H₂ (Figura 20) obtenidos con cada uno de los nanocompuestos que se sintetizaron en este proyecto de investigación (Pt/B-g-C₃N₄, Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5%, Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5%, Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% y Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 15%), mediante la

reacción de fotorreformado de metanol/agua, bajo condiciones con luz UV y luz visible, tal y como se describió en el capítulo 2.2.7.

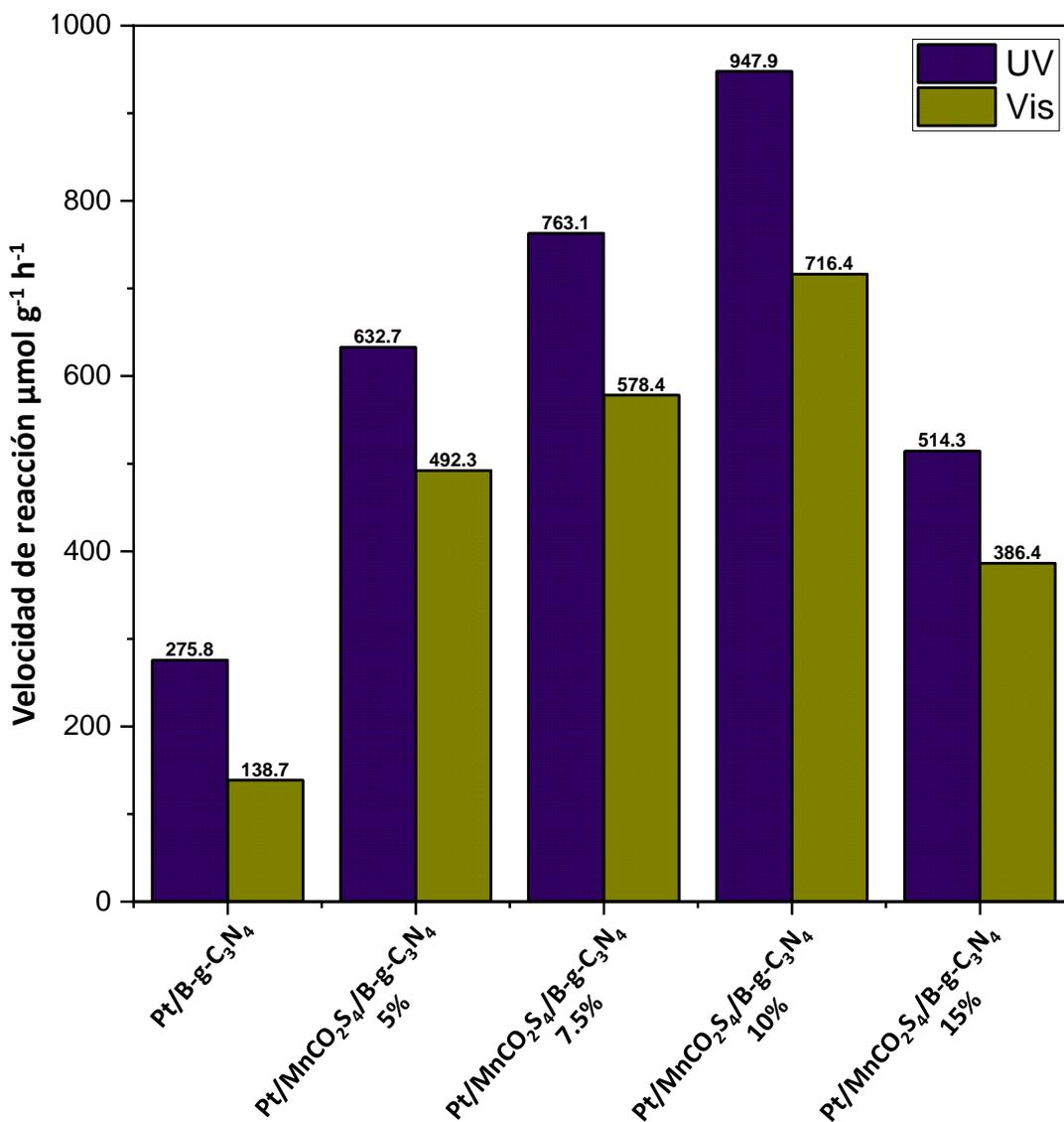


Figura 20. Producción de H₂ del material Pt/B-g-C₃N₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCO₂S₄/B-g-C₃N₄ x, en condiciones con luz UV y luz visible.

En el caso de los resultados obtenidos bajo iluminación con luz UV, se observa que el material de referencia presentó menor producción de H₂ (275.8 μmol g⁻¹ h⁻¹) comparado con cualquiera de los catalizadores a los cuales se les adicionó MnCO₂S₄. Al comparar la fotoactividad que presentaron los materiales de la serie Pt/MnCO₂S₄/B-g-C₃N₄ x, se puede observar que el valor más bajo de producción de H₂ es el que presentó el Pt/MnCO₂S₄/B-g-C₃N₄ 15% (514.3 μmol g⁻¹ h⁻¹), seguido del Pt/MnCO₂S₄/B-g-C₃N₄ 5% (632.7 μmol g⁻¹ h⁻¹), después el Pt/MnCO₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% que presentó una producción de (763.1 μmol g⁻¹ h⁻¹), mientras que el mejor rendimiento de la serie se obtuvo con el Pt/MnCO₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% (947.9 μmol g⁻¹ h⁻¹).

Asimismo, los resultados obtenidos bajo irradiación con luz visible mostraron una tendencia similar a la obtenida con luz UV, ya que todos los materiales a los que se les adicionó sulfuro bimetálico exhibieron mayor fotoactividad que el material de referencia Pt/B-g-C₃N₄ (138.7 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$). Nuevamente, al igual que con luz UV, los fotocatalizadores de la serie presentaron la misma tendencia de producción de H₂, quedando de la siguiente forma: Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 15% (386.4 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$), Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 5% (492.3 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$), Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 7.5% (578.4 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) y Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10% (716.4 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$). Obteniéndose, con ambas fuentes de iluminación, el máximo de producción de H₂ con el fotocatalizador que contiene 10% en peso de MnCo₂S₄ (3.4/5.2 veces más producción de H₂ que el material Pt/B-g-C₃N₄ con UV/Visible).

Por otro lado, es importante destacar el comportamiento fotocatalítico bajo luz visible que mostraron los fotocatalizadores de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x, respecto a la fotoactividad que se obtuvo con el material de referencia, ya que además de presentar un mejor rendimiento en la producción de H₂ bajo estas condiciones, todos los materiales exhibieron mayor fotoactividad que el Pt/B-g-C₃N₄ bajo irradiación con luz UV. Lo que indica, que la adición de las distintas concentraciones en peso de MnCo₂S₄ en el fotocatalizador Pt/B-g-C₃N₄ provoca un incremento en la fotoproducción de H₂ de hasta 2.6 veces más, con el mejor fotocatalizador (Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10%).

3.7 Espectroscopía de fotoluminiscencia

Con la intención de elucidar el efecto de mejora de fotoactividad de los materiales de la serie Pt-MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x respecto al Pt/B-g-C₃N₄, así como las diferencias en actividad entre los materiales de dicha serie, se llevó a cabo un estudio de espectroscopía de fotoluminiscencia para intentar correlacionar dicha mejora con el efecto de inhibición de la recombinación de los portadores de carga (e^-/h^+), y los resultados (utilizando luz de excitación de 365 nm) se muestran en la Figura 21. De manera general, se puede observar que cada uno de los espectros presentan una forma similar (característica del g-C₃N₄ (Caudillo-Flores, Rodríguez-Padrón, et al., 2020) con pequeñas diferencias en cuanto a la posición del máximo de emisión (material de referencia = 450 nm; serie con MnCo₂S₄ = 460 nm). Sin embargo, existen diferencias significativas en cuanto a la intensidad de los espectros. Como se sabe, la intensidad de los espectros de fotoluminiscencia es directamente proporcional a la recombinación de los pares (e^-/h^+) después de ser fotoexcitados, es decir, a mayor intensidad mayor recombinación de los portadores de carga (Caudillo-Flores et al., 2021; Gao et al., 2023). Considerando esto último, los resultados nos muestran que la intensidad de las bandas disminuye a medida que se incrementa el porcentaje de adición

del MnCo_2S_4 sobre el soporte principal. Lo cual indica una disminución en el proceso de recombinación de los pares electrón-hueco, aumentando su tiempo de vida media, con lo que se incrementa la actividad fotocatalítica, tal como lo indican los resultados de producción de H_2 mediante el fotorreformado de metanol/agua.

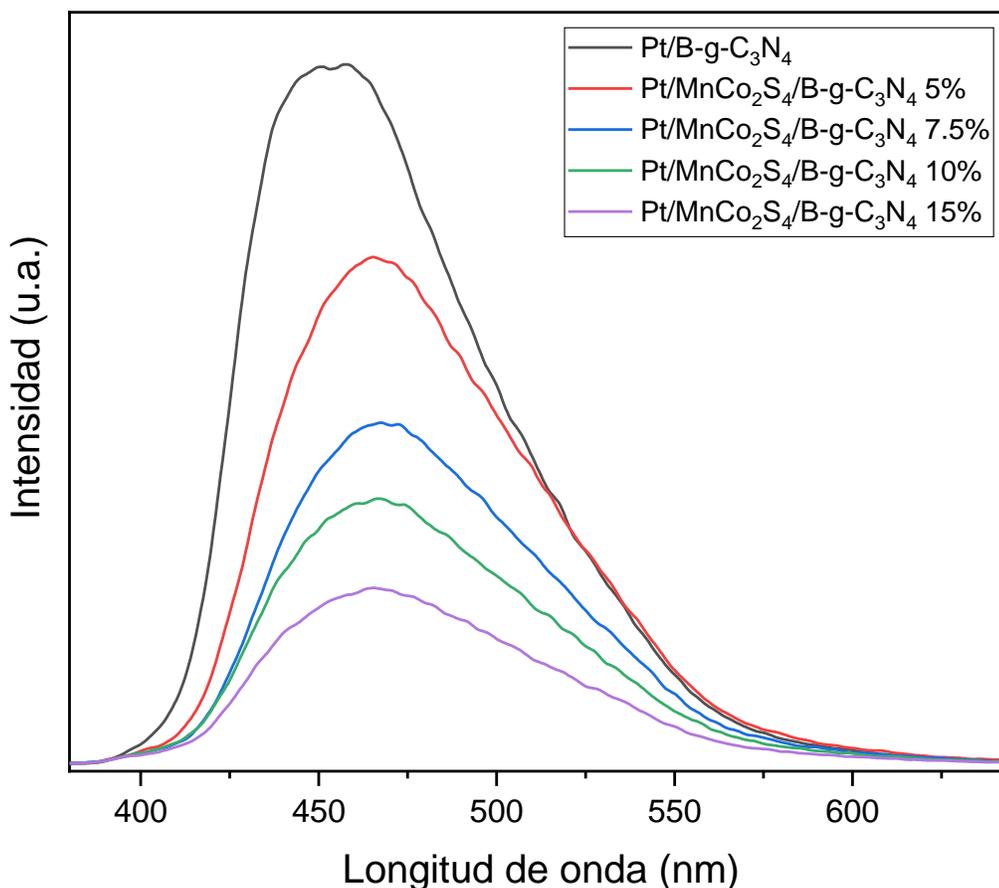


Figura 21. Espectros de fotoluminiscencia del material Pt/B-g-C₃N₄ y de los materiales de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x.

Es importante mencionar que dicha tendencia, disminución intensidad-aumento fotoactividad, se cumple hasta agregar 10% de MnCo_2S_4 en el Pt/B-g-C₃N₄, ya que el material que presenta la menor intensidad (Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 15%) fue el que exhibió menor actividad fotocatalítica de los materiales a los cuales se les adicionó el sulfuro bimetálico, pero mayor fotoactividad que el material de referencia. Esto podría ser atribuido a que el 15% de MnCo_2S_4 estaría, por un lado, disminuyendo el proceso de recombinación de los pares electrón-hueco, tal como lo demuestran los resultados de la Figura 21; y al mismo tiempo, esta cantidad de sulfuro podría estar (en exceso) disminuyendo el número de sitios activos para el anclaje del metanol/agua, necesarios para incrementar la foto producción de H_2 .

Capítulo 4. Conclusiones

Se sintetizaron los nanocompuestos de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x, variando la concentración del MnCo₂S₄ al 5%, 7.5%, 10% y 15%, por medio de las síntesis de polimerización térmica, síntesis hidrotermal e impregnación incipiente. Los cuales presentaron un mejor rendimiento en la producción de hidrógeno, por fotorreformado de metanol, en comparación con el material de referencia (Pt/B-g-C₃N₄).

Los resultados obtenidos por DRX ayudaron a confirmar la presencia del MnCo₂S₄ y el B-g-C₃N₄, en cada uno de los materiales de la serie Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ x. Mientras que los resultados obtenidos por TEM permitieron corroborar la formación de los materiales híbridos conformados por Pt, MnCo₂S₄ y B-g-C₃N₄.

La incorporación del MnCo₂S₄ hasta un 15% en relación peso a peso, permitió disminuir la banda prohibida del Pt/B-g-C₃N₄ (2.73 eV) hasta los 2.59 eV, demostrando que la formación de materiales híbridos mejora las propiedades ópticas de los materiales semiconductores.

Los resultados de producción de hidrógeno por fotorreformado de metanol/agua, demostraron que la incorporación del MnCo₂S₄ permite incrementar la actividad fotocatalítica respecto al material de referencia (Pt/B-g-C₃N₄). Obteniendo el máximo de fotoactividad con el material Pt/MnCo₂S₄/B-g-C₃N₄ 10%, bajo irradiación con luz UV y luz visible (947.9 μmol g⁻¹ h⁻¹ y 716.4 μmol g⁻¹ h⁻¹, respectivamente).

Los resultados por espectroscopía de fotoluminiscencia demostraron que la adición de MnCo₂S₄ en el catalizador Pt/B-g-C₃N₄, inhibe la recombinación de los pares electrón-hueco mejorando la actividad fotocatalítica relacionada con la producción de hidrógeno.

Asimismo, los resultados de espectroscopía de fotoluminiscencia y actividad fotocatalítica, demostraron que existen otras propiedades, además de la recombinación de portadores de carga, que condicionan las propiedades de fotoproducción de H₂.

Literatura citada

- Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., & Khalilpour, K. R. (2020). Hydrogen as an energy vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>
- Aboubakr, A. E. A., El Rouby, W. M. A., Khan, M. D., Revaprasadu, N., & Millet, P. (2021). Effect of morphology and non-metal doping (P and S) on the activity of graphitic carbon nitride toward photoelectrochemical water oxidation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 232, 111326. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111326>
- Alberti, A., Giannazzo, F., Via, F. L., Lombardo, S., Mio, A. M., Nicotra, G., Privitera, S. M. S., Reitano, R., Roccaforte, F., Spinella, C., & Rimini, E. (2023). Measuring Techniques for the Semiconductor's Parameters. En M. Rudan, R. Brunetti, & S. Reggiani (Eds.), *Springer Handbook of Semiconductor Devices* (pp. 117–168). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-79827-7_4
- Bansod, N. D., Roy, K., Das, C., Vidyasagar, D., & Potiyaraj, P. (2019). Development and characterization of graphitic carbon nitride as nonblack filler in natural rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(42), 48136. <https://doi.org/10.1002/app.48136>
- Cao, J., Jin, X., Ma, Z., Wang, H., Xu, Y., Guo, Y., Xie, H., & Zhang, J. (2022). One-step synthesis of C quantum dots/C doped g-C₃N₄ photocatalysts for visible-light-driven H₂ production from water splitting. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 55(44), 444008. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac8b1b>
- Caudillo-Flores, U., Barba-Nieto, I., Gómez-Cerezo, M. N., Rodríguez-Castellón, E., Fernández-García, M., & Kubacka, A. (2021). Pt/B-g-C₃N₄ catalysts for hydrogen photo-production: Activity interpretation through a spectroscopic and intrinsic kinetic analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106073. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106073>
- Caudillo-Flores, U., Kubacka, A., Berestok, T., Zhang, T., Llorca, J., Arbiol, J., Cabot, A., & Fernández-García, M. (2020). Hydrogen photogeneration using ternary CuGaS₂-TiO₂-Pt nanocomposites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 1510–1520. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.019>
- Caudillo-Flores, U., Muñoz-Batista, M. J., Luque, R., Fernández-García, M., & Kubacka, A. (2019). g-C₃N₄/TiO₂ composite catalysts for the photo-oxidation of toluene: Chemical and charge handling effects. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122228>
- Caudillo-Flores, U., Rodríguez-Padrón, D., Muñoz-Batista, M. J., Kubacka, A., Luque, R., & Fernández-García, M. (2020). Facile synthesis of B/g-C₃N₄ composite materials for the continuous-flow selective photo-production of acetone. *Green Chemistry*, 22(15), 4975–4984. <https://doi.org/10.1039/D0GC01326A>
- Chen, W.-T., Dong, Y., Yadav, P., Aughterson, R. D., Sun-Waterhouse, D., & Waterhouse, G. I. N. (2020). Effect of alcohol sacrificial agent on the performance of Cu/TiO₂ photocatalysts for UV-driven hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117703. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117703>

- Dawood, F., Anda, M., & Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>
- Fajrina, N., & Tahir, M. (2019). A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2), 540–577. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>
- Fang, J., Xie, K., Kang, Q., & Gou, Y. (2022). Facile fabrication of g-C₃N₄/CdS heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic degradation performances. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 7(1), 100409. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.100409>
- Fu, M., Zhuang, Q., Yu, H., & Chen, W. (2023). MnCo₂S₄ nanosheet arrays modified with vermicular polypyrrole for advanced free-standing flexible electrodes. *Electrochimica Acta*, 447, 142167. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142167>
- Gan, W., Fu, X., Guo, J., Zhang, M., Li, D., Ding, C., Lu, Y., Wang, P., & Sun, Z. (2022). Ag nanoparticles decorated 2D/2D TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction for efficient removal of tetracycline hydrochloride: Synthesis, degradation pathways, and mechanism. *Applied Surface Science*, 606, 154837. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154837>
- Gao, M., Tian, F., Zhang, X., Chen, Z., Yang, W., & Yu, Y. (2023). Improved Plasmonic Hot-Electron Capture in Au Nanoparticle/Polymeric Carbon Nitride by Pt Single Atoms for Broad-Spectrum Photocatalytic H₂ Evolution. *Nano-Micro Letters*, 15(1), 129. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01098-2>
- García, G., Arriola, E., Chen, W.-H., & De Luna, M. D. (2021). A comprehensive review of hydrogen production from methanol thermochemical conversion for sustainability. *Energy*, 217, 119384. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119384>
- García-López, E. I., Genco, A., Lagostina, V., Paganini, M. C., & Marcì, G. (2023). Photocatalytic generation of H₂ by photoreforming of organics in aqueous suspension of Nb₂O₅/C₃N₄ composites. *Catalysis Today*, 423, 114283. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114283>
- Gautam, J., Chanda, D., Mekete Meshesha, M., Jang, S. G., & Lyong Yang, B. (2023). Manganese cobalt sulfide/molybdenum disulfide nanowire heterojunction as an excellent bifunctional catalyst for electrochemical water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, 638, 658–671. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.029>
- Gisbertz, S., & Pieber, B. (2020). Heterogeneous Photocatalysis in Organic Synthesis. *ChemPhotoChem*, 4(7), 456–475. <https://doi.org/10.1002/cptc.202000014>
- Gunderson, R., Stuart, D., & Petersen, B. (2020). The fossil fuel industry's framing of carbon capture and storage: Faith in innovation, value instrumentalization, and status quo maintenance. *Journal of Cleaner Production*, 252, 119767. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119767>
- Hua, M., Cui, F., Huang, Y., Zhao, Y., Lian, J., Bao, J., Zhang, B., Yuan, S., & Li, H. (2019). Crafting nanosheet-built MnCo₂S₄ disks on robust N-doped carbon matrix for hybrid supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 323, 134770. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134770>

- Inoki, H., Seo, G., & Kanai, K. (2020). Synthesis of graphitic carbon nitride under low ammonia partial pressure. *Applied Surface Science*, 534, 147569. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147569>
- International Energy Agency. (2019). The Future of Hydrogen: Seizing today's opportunities. *OECD*. <https://doi.org/10.1787/1e0514c4-en>
- International Energy Agency. (2021), Key World Energy Statistics 2021, *IEA*. Data source: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>
- International Energy Agency. (2021), Net Zero by 2050, *IEA*. Data source: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
- Ismael, M. (2020). A review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 846, 156446. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156446>
- Jafari, T., Moharreri, E., Amin, A., Miao, R., Song, W., & Suib, S. (2016). Photocatalytic Water Splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. *Molecules*, 21(7), 900. <https://doi.org/10.3390/molecules21070900>
- Jasni, N., Iqbal, A., Norazmi Ahmad, M., Pauzi, H., & Hussain, M. H. (2022). Synthesis and characterization of Li-modified g-C₃N₄. *Materials Today: Proceedings*, 57, 1154–1161. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.086>
- Jawhari, A. H., Hasan, N., Radini, I. A., Malik, M. A., & Narasimharao, K. (2023). Pt-Ag/Ag₃PO₄-WO₃ nanocomposites for photocatalytic H₂ production from bioethanol. *Fuel*, 344, 127998. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127998>
- Jia, M., & Lu, G. (2023). 750 nm visible light-driven overall water splitting to H₂ and O₂ over Boron-doped Zn₃As₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 338, 123045. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123045>
- Jiang, Z., Long, Q., Cheng, B., He, R., & Wang, L. (2023). 3D ordered macroporous sulfur-doped g-C₃N₄/TiO₂ S-scheme photocatalysts for efficient H₂O₂ production in pure water. *Journal of Materials Science & Technology*, 162, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.03.045>
- Karapekmez, A., & Dincer, I. (2021). Development of a multigenerational energy system for clean hydrogen generation. *Journal of Cleaner Production*, 299, 126909. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126909>
- Koutsouroubi, E. D., Vamvasakis, I., Minotaki, M. G., Papadas, I. T., Drivas, C., Choulis, S. A., Kopidakis, G., Kennou, S., & Armatas, G. S. (2021). Ni-doped MoS₂ modified graphitic carbon nitride layered hetero-nanostructures as highly efficient photocatalysts for environmental remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120419. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120419>
- Li, C., Li, J., Huang, Y., Liu, J., Ma, M., Liu, K., Zhao, C., Wang, Z., Qu, S., Zhang, L., Han, H., Deng, W., & Wang, Z. (2022). Recent development in electronic structure tuning of graphitic carbon nitride for highly efficient photocatalysis. *Journal of Semiconductors*, 43(2), 021701. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/43/2/021701>

- Li, X., Shen, R., Ma, S., Chen, X., & Xie, J. (2018). Graphene-based heterojunction photocatalysts. *Applied Surface Science*, 430, 53–107. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.194>
- Li, Y., He, R., Han, P., Hou, B., Peng, S., & Ouyang, C. (2020). A new concept: Volume photocatalysis for efficient H₂ generation __ Using low polymeric carbon nitride as an example. *Applied Catalysis B: Environmental*, 279, 119379. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119379>
- Li, Y., Zhou, M., Cheng, B., & Shao, Y. (2020). Recent advances in g-C₃N₄-based heterojunction photocatalysts. *Journal of Materials Science & Technology*, 56, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.028>
- Lin, Q., Li, Z., Lin, T., Li, B., Liao, X., Yu, H., & Yu, C. (2020). Controlled preparation of P-doped g-C₃N₄ nanosheets for efficient photocatalytic hydrogen production. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(10), 2677–2688. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.06.037>
- López-Tenllado, F. J., Hidalgo-Carrillo, J., Montes-Jiménez, V., Sánchez-López, E., Urbano, F. J., & Marinas, A. (2019). Photocatalytic production of hydrogen from binary mixtures of C-3 alcohols on Pt/TiO₂: Influence of alcohol structure. *Catalysis Today*, 328, 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.001>
- Ma, X., Li, D., Jiang, Y., Jin, H., Bai, L., Qi, J., You, F., & Yuan, F. (2022). Fiber-like ZnO with highly dispersed Pt nanoparticles for enhanced photocatalytic CO₂ reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 628, 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.048>
- Mei, D., Qiu, X., Liu, H., Wu, Q., Yu, S., Xu, L., Zuo, T., & Wang, Y. (2022). Progress on methanol reforming technologies for highly efficient hydrogen production and applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(84), 35757–35777. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.134>
- Munusamy, T. D., Chin, S. Y., & Khan, M. M. R. (2022). Hydrogen production via photoreforming of wastewater under LED light-driven over CuO@exfoliated g-C₃N₄ nanoheterojunction. *Chemosphere*, 301, 134649. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134649>
- Murugesan, P., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2019). Photocatalytic disinfection efficiency of 2D structure graphitic carbon nitride-based nanocomposites: A review. *Journal of Materials Science*, 54(19), 12206–12235. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03695-2>
- Narkbuakaew, T., & Sujaridworakun, P. (2020). Synthesis of Tri-S-Triazine Based g-C₃N₄ Photocatalyst for Cationic Rhodamine B Degradation under Visible Light. *Topics in Catalysis*, 63(11–14), 1086–1096. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01375-z>
- Ortiz Ortega, E., Hosseinian, H., Rosales López, M. J., Rodríguez Vera, A., & Hosseini, S. (2022). Characterization Techniques for Chemical and Structural Analyses. En E. Ortiz Ortega, H. Hosseinian, I. B. Aguilar Meza, M. J. Rosales López, A. Rodríguez Vera, & S. Hosseini, *Material Characterization Techniques and Applications* (Vol. 19, pp. 93–152). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-16-9569-8_4
- Ozturk, M., & Dincer, I. (2022). System development and assessment for green hydrogen generation and blending with natural gas. *Energy*, 261, 125233. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125233>

- Pluthametwisute, T., Wanthanachaisaeng, B., Saiyasombat, C., & Sutthirat, C. (2022). Minor Elements and Color Causing Role in Spinel: Multi-Analytical Approaches. *Minerals*, 12(8), 928. <https://doi.org/10.3390/min12080928>
- Prabavathi, S. L., Govindan, K., Saravanakumar, K., Jang, A., & Muthuraj, V. (2019). Construction of heterostructure CoWO₄/g-C₃N₄ nanocomposite as an efficient visible-light photocatalyst for norfloxacin degradation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 80, 558–567. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.035>
- Pruvost, F., Cloete, S., Arnaiz Del Pozo, C., & Zaabout, A. (2022). Blue, green, and turquoise pathways for minimizing hydrogen production costs from steam methane reforming with CO₂ capture. *Energy Conversion and Management*, 274, 116458. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116458>
- Puga, A. V. (2016). Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. *Coordination Chemistry Reviews*, 315, 1–66. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.009>
- Qureshi, W. A., Najeeb-Uz-Zaman Haider, S., He, P., Ali, R. N., Liu, Q. Q., & Yang, J. (2023). Pt quantum dots-coupled AgVO₃/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalyst for efficient sunlight-driven hydrogen production. *Materials Today Sustainability*, 23, 100416. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100416>
- Radhakrishnan, J., Kareem, A., Senthilkumar, S., & Biswas, K. (2022). Facile one-step synthesis of CuGaS₂ nanosheets and its electrocatalytic activity towards hydrogen evolution. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 170, 110929. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110929>
- Ragupathi, V., Panigrahi, P., & Ganapathi Subramaniam, N. (2019). g-C₃N₄ doped MnS as high performance electrode material for supercapacitor application. *Materials Letters*, 246, 88–91. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.054>
- Raza, A., Haidry, A. A., & Saddique, J. (2022). In-situ synthesis of Cu₂ZnSnS₄/g-C₃N₄ heterojunction for superior visible light-driven CO₂ reduction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 165, 110694. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110694>
- Saini, B. S., & Kaur, R. (2021). X-ray diffraction. En *Handbook of Modern Coating Technologies* (pp. 85–141). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63239-5.00003-2>
- Saman, F., Bahruji, H., Mahadi, A. H., & Ling, C. H. S. (2023). Pd/g-C₃N₄ photocatalyst for hydrogen production: Role of experimental condition for Schottky barrier. *Fuel*, 349, 128725. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128725>
- Sarabia-Roque, A. (2018). *Producción de hidrógeno a partir del tratamiento de agua residual mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea* [Tesis de licenciatura, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, México.]. <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/26951>
- Shaji, A., & Zachariah, A. K. (2017). Surface Area Analysis of Nanomaterials. En *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* (pp. 197–231). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00009-8>
- Sharma, R., Almáši, M., Nehra, S. P., Rao, V. S., Panchal, P., Paul, D. R., Jain, I. P., & Sharma, A. (2022). Photocatalytic hydrogen production using graphitic carbon nitride (GCN): A precise review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168, 112776. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112776>

- Shen, M., Zhang, L., Wang, M., Tian, J., Jin, X., Guo, L., Wang, L., & Shi, J. (2019). Carbon-vacancy modified graphitic carbon nitride: Enhanced CO₂ photocatalytic reduction performance and mechanism probing. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(4), 1556–1563. <https://doi.org/10.1039/C8TA09302D>
- Shen, Y., Hu, J., Lu, L., Zhu, C., Fang, Q., & Song, S. (2022). Enhanced photocatalytic performance of S-doped covalent triazine framework for organic pollutant degradation. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 23(12), 988–997. <https://doi.org/10.1631/2023.A2200440>
- Shi, Q., & Duan, H. (2022). Recent progress in photoelectrocatalysis beyond water oxidation. *Chem Catalysis*, 2(12), 3471–3496. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.11.007>
- Song, H., Sun, Z., Chai, N., Han, Y., Xu, Y., Meng, H., Sun, T., Zhang, B., & Zhang, X. (2022). Schottky heterojunction-assisted photocatalytic hydrogen evolution by ZnIn₂S₄/Co₃S₄ hollow leaves derived from Co-ZIF-L. *Applied Organometallic Chemistry*, 36(11). <https://doi.org/10.1002/aoc.6874>
- Suarez, A., Guevara Correa, D., Méndez Quintero, M. C., Mendoza Abella, J. F., & Álvarez Cabrera, J. A. (2019). Evaluación de un reactor para la degradación fotocatalítica de glifosato empleando un catalizador de TiO₂-Mn. *Revista Colombiana de Química*, 48(3), 19–25. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v48n3.76918>
- Suárez-Rodríguez, M. N. (2021). *Producción de hidrógeno mediante fotocatálisis heterogénea* [Tesis de doctorado, Universidad de las Palmas de Gran Canaria]. <http://hdl.handle.net/10553/111023>
- Sun, J.-F., Xu, Q.-Q., Qi, J.-L., Zhou, D., Zhu, H.-Y., & Yin, J.-Z. (2020). Isolated Single Atoms Anchored on N-Doped Carbon Materials as a Highly Efficient Catalyst for Electrochemical and Organic Reactions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(39), 14630–14656. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04324>
- Sun, T., Li, C., Bao, Y., Fan, J., & Liu, E. (2023). S-Scheme MnCo₂S₄/g-C₃N₄ Heterojunction Photocatalyst for H₂ Production. *Acta Physico Chimica Sinica*, 0(0), 2212009. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202212009>
- Suresh, R., Gnanasekaran, L., Rajendran, S., & Soto-Moscoso, M. (2023). Doped nanomaterials: Application in hydrogen production via photocatalytic water splitting. *Fuel*, 348, 128528. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128528>
- Tang, Y., Huang, J., Jiang, M., Yu, J., Wang, Q., Zhao, J., Li, J., Yu, X., & Zhao, J. (2020). Photo-induced synthesis of nanostructured Pt-on-Au/g-C₃N₄ composites for visible light photocatalytic hydrogen production. *Journal of Materials Science*, 55(32), 15574–15587. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05120-5>
- Thongam, D. D., & Chaturvedi, H. (2021). Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis. *Nano Express*, 2(1), 012005. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abeb8d>
- Tranter, G. E. (2017). FTIR Spectroscopy of Aqueous Solutions. En *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (pp. 762–769). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12157-2>
- Varas-Concha, F., Guzmán, D., Isaacs, M., & Sáez-Navarrete, C. (2018). Operational Conditions Affecting Hydrogen Production by the Photoreforming of Organic Compounds using Titania Nanoparticles with Gold. *Energy Technology*, 6(2), 416–431. <https://doi.org/10.1002/ente.201700546>

- Vasilchenko, D., Zhurenok, A., Saraev, A., Gerasimov, E., Cherepanova, S., Tkachev, S., Plusnin, P., & Kozlova, E. (2022). Highly efficient hydrogen production under visible light over g-C₃N₄-based photocatalysts with low platinum content. *Chemical Engineering Journal*, 445, 136721. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136721>
- Vogt, C., Wondergem, C. S., & Weckhuysen, B. M. (2023). Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy. En I. E. Wachs & M. A. Bañares (Eds.), *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization* (pp. 237–264). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_11
- Wang, B., Li, X., Wu, H., Xu, G., Zhang, X., Shu, X., Lv, J., & Wu, Y. (2020). Synthesis of Ni–MoS_x/g-C₃N₄ for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light. *ChemCatChem*, 12(3), 911–916. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901654>
- Wang, C., Liu, G., Song, K., Wang, X., Wang, H., Zhao, N., & He, F. (2019). Three-Dimensional Hierarchical Porous Carbon/Graphitic Carbon Nitride Composites for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *ChemCatChem*, 11(24), 6364–6371. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901598>
- Wang, J., Wang, G., Cheng, B., Yu, J., & Fan, J. (2021). Sulfur-doped g-C₃N₄/TiO₂ S-scheme heterojunction photocatalyst for Congo Red photodegradation. *Chinese Journal of Catalysis*, 42(1), 56–68. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63634-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63634-8)
- Wang, K., Yang, S., & Wu, Y. (2022). Enhanced photocatalytic water splitting of g-C₃N₄ loaded with Fe doped Co₃O₄ and Pt dual-cocatalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108353. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108353>
- Wang, L., Wang, K., He, T., Zhao, Y., Song, H., & Wang, H. (2020). Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalytic Materials: Preparation Strategy and Application. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(43), 16048–16085. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05246>
- Wang, L., Zhu, C., Yin, L., & Huang, W. (2020). Construction of Pt-M (M = Co, Ni, Fe)/g-C₃N₄ Composites for Highly Efficient Photocatalytic H₂ Generation. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 36(7), 1907001–0. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201907001>
- Wang, S., Cao, Y., Jia, W., Lu, Z., & Jia, D. (2021). A cage-confinement strategy to fabricate Pt-Mo₆Co₆C heterojunction for highly efficient PH-universal hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 298, 120579. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120579>
- Wang, Y., He, Y., Chi, Y., Yin, P., Wei, L., Liu, W., Wang, X., Zhang, H., & Song, H. (2023). Construction of S-scheme p-n heterojunction between protonated g-C₃N₄ and α-MnS nanosphere for photocatalytic H₂O₂ production and in situ degradation of oxytetracycline. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 109968. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109968>
- Wu, X., Chen, G., Li, L., Wang, J., & Wang, G. (2023). ZnIn₂S₄-based S-scheme heterojunction photocatalyst. *Journal of Materials Science & Technology*, 167, 184–204. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.05.046>
- Xie, H., Li, Z., Zhu, J., Li, H., Yang, Q., Yang, Y., & Li, C. (2022). Charge Separation between Pt Co-catalysts and Plasmonic Au in Pt–Au/C₃N₄ Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(51), 11982–11989. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c03250>

- Yang, Y., Ren, W., Zheng, X., Meng, S., Cai, C., Fu, X., & Chen, S. (2022). Decorating Zn_{0.5}Cd_{0.5}S with C,N Co-Doped CoP: An Efficient Dual-Functional Photocatalyst for H₂ Evolution and 2,5-Diformylfuran Oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(49), 54649–54661. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c13859>
- Yang, Z., Zheng, X., & Zheng, J. (2017). MnCo₂S₄ nanoparticle-assembled hierarchical porous sphere as an effective electrocatalyst for highly sensitive and selective nonenzymatic detection of hydrazine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 253, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.112>
- Ye, C., Wang, R., Wang, H., & Jiang, F. (2020). The high photocatalytic efficiency and stability of LaNiO₃/g-C₃N₄ heterojunction nanocomposites for photocatalytic water splitting to hydrogen [Preprint]. In Review. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-29385/v1>
- Zhang, H., Qian, G.-R., & Liu, H. (2022). Simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and benzothiophene over NiMoS catalysts supported on γ -Al₂O₃ composites containing ZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials*, 346, 112296. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112296>
- Zhang, S., Gao, L., Fan, D., Lv, X., Li, Y., & Yan, Z. (2017). Synthesis of Boron-Doped g-C₃N₄ with Enhanced Electro-Catalytic Activity and Stability. *Chemical Physics Letters*, 672, 26–30. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.01.046>
- Zhang, X., Lu, G., Ning, X., & Wang, C. (2022). Boron substitution enhanced activity of B_xGa_{1-x}As/GaAs photocatalyst for water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 300, 120690. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120690>
- Zhao, K., Khan, I., Qi, K., Liu, Y., & Khataee, A. (2020). Ionic liquid assisted preparation of phosphorus-doped g-C₃N₄ photocatalyst for decomposition of emerging water pollutants. *Materials Chemistry and Physics*, 253, 123322. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123322>
- Zhou, M., Xue, S., Feng, Q., Liang, X., Wu, W., Yanli Zhou, Ni, M., Zheng, X., Xu, S., Zhao, J., & Li, Z. (2023). Carbon layers on Pt/TiO₂ induced dramatic promotion of photocatalytic H₂ production: A combined experimental and computation study. *Materials Today Energy*, 34, 101294. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101294>
- Zhu, Q.-H., Chen, Z., Tang, L.-N., Zhong, Y., Zhao, X.-F., Zhang, L.-Z., & Li, J.-H. (2019). K and halogen binary-doped graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) toward enhanced visible light hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(51), 27704–27712. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.013>