

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, Ciencia y Tecnología).

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 nanocubos de plata soportados en dióxido de  
titanio para producción de hidrógeno por fotocátalisis**

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

Presenta:

**Reynaldo Salvador Mares Gil**

Ensenada, Baja California, México  
2024

Tesis defendida por  
**Reynaldo Salvador Mares Gil**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Uriel Caudillo Flores**  
Director de tesis

**Dr. José Manuel Romo Herrera**

**Dra. Paulina Segovia Olvera**



---

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

---

**Dra. Ana Denise Re Araujo**  
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Reynaldo Salvador Mares Gil** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias

**Obtención de nanocubos de plata soportados en dióxido de titanio para producción de hidrógeno por fotocatalisis**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Uriel Caudillo Flores  
**Director de tesis**

Este proyecto de tesis se centra en la obtención de nanocubos de plata ( $\text{Ag}_{\text{NC}}$ ) soportados sobre nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa ( $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ ) para evaluar su fotoactividad en la reacción de reformado de metanol/agua para producción de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ). Después de optimizar las condiciones de síntesis del método poliol para el crecimiento de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , se utilizaron nanocubos con tamaño promedio de  $33.8 \pm 2.6$  nm para ser depositados sobre aglomerados de  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$  con tamaños de cristalito de  $12.6 \pm 0.9$  nm, previamente sintetizados por el método de microemulsión inversa. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión revelaron morfologías irregulares con tamaños promedio de  $12.5 \pm 2.5$  nm de las  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ , así como la presencia de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  soportados sobre los aglomerados. Los resultados de espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa demostraron la influencia de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  sobre las propiedades ópticas de la titania. El soporte de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  sobre  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$  mejoró significativamente la producción de  $\text{H}_2$  bajo irradiación de luz ultravioleta. El fotocatalizador  $\text{Ag}_{1\%}/\text{aTiO}_2$  mostró cuatro veces mayor producción de  $\text{H}_2$  en comparación el material de referencia ( $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ ). Mientras que un mayor contenido de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  condujo a una disminución de la producción de  $\text{H}_2$  debido a la aglomeración de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ . Bajo luz visible, el material de referencia mostró una ausencia total de producción de  $\text{H}_2$ . Sin embargo, el soporte de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , especialmente con el fotocatalizador  $\text{Ag}_{1\%}/\text{aTiO}_2$ , mejoró la producción de  $\text{H}_2$  a través de resonancia de plasmón superficial localizado a través de la inyección de electrones calientes en las  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ . Estos resultados sugieren un mecanismo fotocatalítico complejo, en el que los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  desempeñan un papel crucial como captadores de electrones y facilitadores de transferencia de energía plasmónica.

**Palabras clave:** nanocubos de plata, titania, fotocatalisis, hidrógeno

Abstract of the thesis presented by **Reynalo Salvador Mares Gil** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience

**Synthesis of silver nanocubes supported on titanium dioxide for hydrogen production by photocatalysis**

Abstract approved by:

---

Dr. Uriel Caudillo Flores  
**Thesis Director**

This thesis project focuses on obtaining silver nanocubes ( $\text{Ag}_{\text{NC}}$ ) supported on titanium dioxide nanoparticles in the anatase phase ( $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ ) to evaluate their photoactivity in the methanol/water reforming reaction for the production of hydrogen ( $\text{H}_2$ ). After optimizing the synthesis conditions of the polyol method for the growth of  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , nanocubes with an average size of  $33.8 \pm 2.6$  nm were used to be deposited on  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$  agglomerates with crystallite sizes of  $12.6 \pm 0.9$  nm, previously synthesized by the method reverse microemulsion. Transmission electron microscopy images revealed irregular morphologies with average sizes of  $12.5 \pm 2.5$  nm of the  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ , as well as the presence of the  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  supported on the agglomerates. Diffuse reflectance ultraviolet–visible spectroscopy results demonstrated the influence of the  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  on the optical properties of titania. The support of  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  on  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$  significantly improved the  $\text{H}_2$  production under ultraviolet light irradiation. The  $\text{Ag}_{1\%}/\text{aTiO}_2$  photocatalyst was four times higher  $\text{H}_2$  production compared to the reference material ( $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ ). A higher  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  content led to decreased  $\text{H}_2$  production due to the agglomeration of the  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ . Under visible light, the reference material showed complete absence of  $\text{H}_2$  production. However, the support of  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , especially with the  $\text{Ag}_{1\%}/\text{aTiO}_2$  photocatalyst, enhanced  $\text{H}_2$  production through localized surface plasmon resonance through the injection of hot electrons into the  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ . These results suggest a complex photocatalytic mechanism, in which  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  play a crucial role as electron scavengers and facilitators plasmonic energy transfer.

**Keywords:** silver nanocubes, titania, photocatalysis, hydrogen

## **Dedicatoria**

**A mis padres, por enseñarme a  
montar la vida con una sonrisa**

## Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México. Por el espacio y herramientas brindadas para la realización de este proyecto. 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 de CSIC en Madrid España, por permitirme medir mis muestras en la producción de hidrógeno.

De manera especial, quiero expresar un profundo agradecimiento a mi director de tesis, el Dr. Uriel Caudillo Flores, por brindarme la oportunidad de trabajar con él, enseñarme, guiarme y confiar en mis capacidades para realizar el trabajo propuesto. Pero, sobre todo por tenerme paciencia.

A los miembros de mi comité de tesis, el Dr. José Manuel Romo Herrera y la Dra. Paulina Segovia Olvera, por estar siempre presentes durante este trabajo de tesis.

A mis padres por siempre estar a mi lado y siempre tener un consejo cuando lo necesitaba.

A mis tíos Ochoa Mares por abrirme las puertas de su hogar y brindarme compañía a lo largo de esta etapa en Ensenada.

A mi mejor amigo Miguel Amezcua y compañeros de laboratorio, por sus consejos y los momentos compartidos.

## Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas .....	x
<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes .....	2
1.1.1 Producción de hidrógeno por fotocátalisis heterogénea a partir de la división del agua ...	2
1.1.1.1 Semiconductores en la división del agua por fotocátalisis .....	4
1.1.1.2 Metanol como agente de sacrificio.....	6
1.1.2 Aprovechamiento del dióxido de titanio para la producción de hidrógeno fotocatalítico a través de la oxidación de agua y metanol.....	7
1.1.2.1 Unión plata/dióxido de titanio en fase anatasa.....	11
1.1.2.2 Producción de hidrógeno a partir de la unión plata/dióxido de titanio en fase antasa .....	12
1.2 Hipótesis.....	13
1.3 Objetivos .....	14
1.3.1 Objetivo general.....	14
1.3.2 Objetivos específicos.....	14
<b>Capítulo 2. Metodología.....</b>	<b>15</b>
2.1 Nanocubos de plata soportados en nanopartícula de dióxido de titanio en fase anatasa...	15
2.1.1 Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa .....	15
2.1.2 Síntesis de nanocubos de plata .....	15
2.1.3 Soporte de nanocubos de plata sobre nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa .....	16

2.2	Técnicas de caracterización.....	16
2.2.1	Crecimiento de nanocubos de plata .....	16
2.2.1.1	Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	16
2.2.2	Soporte de nanocubos plata en dióxido de titanio en fase anatasa .....	17
2.2.2.1	Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente .....	17
2.2.2.2	Microscopía Electrónica de Transmisión.....	18
2.2.2.3	Difracción de rayos X.....	18
2.2.2.4	Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa .....	19
2.2.2.5	Adsorción-desorción de nitrógeno.....	20
2.2.3	Producción de hidrógeno .....	20
<b>Capítulo 3.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>22</b>
3.1	Crecimiento de nanocubos de plata .....	22
3.1.1	Espectroscopía ultravioleta-visible de nanocubos de plata .....	22
3.1.2	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanocubos de plata .....	23
3.2	Soporte de nanocubos de plata en nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa ..	25
3.2.1	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de Ag <sub>2.5%</sub> /aTiO <sub>2</sub> .....	25
3.2.2	Difracción de rayos X.....	26
3.2.3	Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa .....	28
3.2.4	Adsorción-desorción de nitrógeno.....	30
3.3	Producción de hidrógeno .....	32
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>36</b>
<b>Literatura citada .....</b>	<b>.....</b>	<b>37</b>

## Lista de figuras

Figura	Página
1. Ilustración que muestra el principio de reacción fundamental para producir H <sub>2</sub> a partir de H <sub>2</sub> O utilizando un fotocatalizador en polvo. ....	3
2. Potenciales redox del H <sub>2</sub> O (líneas discontinuas) junto con las posiciones de las BC y BV de una variedad de semiconductores. Estos valores se derivan de mediciones electroquímicas relativas al NHE y al nivel de vacío. La información fue recopilada de (Chen & Wang, 2012; Guo et al., 2018; Leung et al., 2010; Praus, 2021; Stevanović et al., 2014; Tamirat et al., 2016; Xu & Schoonen, 2000). ....	5
3. Esquema de oxidación indirecta de CH <sub>3</sub> OH. ....	6
4. Esquema de oxidación directa de CH <sub>3</sub> OH. Es de destacar que la oxidación directa del HCHO no es factible a través del $h^+$ , sino que únicamente puede progresar mediante la interacción con $\cdot\text{OH}$ . Esto se debe a la necesidad de un átomo de O <sup>2-</sup> adicional para convertir HCHO en HCOOH, un proceso que sólo puede ocurrir indirectamente por el H <sub>2</sub> O a través de un $\cdot\text{OH}$ .....	7
5. (a) Celda unitaria de TiO <sub>2</sub> en fase aTiO <sub>2</sub> , (b) los sitios octaédricos formados alrededor del catión (Ti <sup>4+</sup> ) por los aniones (O <sup>2-</sup> ) y (c) su respectivo diagrama de enlace de orbitales moleculares. Esta información fue adaptada de (Asahi et al., 2000; Greiner & Lu, 2013; Peng et al., 2008). ....	9
6. Esquema de reacción en la producción de H <sub>2</sub> a partir de una solución acuosa de CH <sub>3</sub> OH sobre aTiO <sub>2</sub> . ....	10
7. Diagrama de bandas de energía cuando (a) la aTiO <sub>2</sub> y la Ag se encuentran separados entre sí y (b) cuando se encuentran en equilibrio térmico después de que se ha realizado la unión. ...	11
8. Esquema de reacción en la producción de H <sub>2</sub> a partir de una solución acuosa de CH <sub>3</sub> OH sobre Ag/aTiO <sub>2</sub> . ....	12
9. Espectros de extinción de Ag <sub>NC</sub> , obtenidos a distintos tiempos de reacción. La longitud del lado de los Ag <sub>NC</sub> se determinó a través de la Ecu. (1. Además, se presenta la distribución de carga superficial asociada a cada momento dipolar, previamente calculados por L. Hung y colaboradores (Hung et al., 2013). Las cargas positivas y negativas están representadas de color rojo y azul, respectivamente.....	23
10. Las imágenes de TEM se capturaron en Ag <sub>NC</sub> nucleados durante 20 min (a, b) y 60 min (d, e). Las distribuciones de frecuencia resultantes de las longitudes de los lados se representan gráficamente en (c) y (f) para los respectivos tiempos de nucleación. Además, se presenta una imagen de HRTEM de Ag <sub>NC</sub> nucleados durante 60 min (h). En (i), se proporciona una representación esquemática de una nanopartícula de Ag con morfología octaédrica truncada, junto con su correspondiente celda unitaria FCC. Los planos cristalográficos (100), (200) y (111) están resaltados en azul, rojo y amarillo, tanto para la celda unitaria como para las facetas de la nanopartícula. Es de destacar que si una nanopartícula con esta morfología crece en dirección (111), asumirá una forma cúbica.....	24

11. Imágenes de TEM de $\text{AgC}_{2.5\%}/\text{aTiO}_2$ (a, b). En la imagen (c), la región encerrada corresponde a la ubicación donde se tomó la imagen de HRTEM (d). Esta imagen nos permitió determinar la distancia interplanar asociada con la fase $\text{aTiO}_2$ y Ag metálica. ....	26
12. Patrones de DRX de $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ y $\text{Ag}_x/\text{aTiO}_2\text{NPs}$ .....	27
13. Espectros de absorbancia de $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ y $\text{Ag}_x/\text{aTiO}_2$ . Además, las fotografías digitales adjuntas muestran los polvos resultantes, montados en el portamuestras para su posterior medición por DRS.....	29
14. Gráficos de Tauc de $(FR \cdot h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ de $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ y $\text{Ag}_x/\text{aTiO}_2$ . ....	30
15. Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ de $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ y $\text{Ag}_x/\text{aTiO}_2$ . ....	31
16. Valores de velocidad de reacción de $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ y $\text{Ag}_x/\text{aTiO}_2$ en fotoproducción de $\text{H}_2$ utilizando una relación $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (v/v) de 3:7, bajo irradiación ultravioleta y visible. ....	33
17. Posibles esquemas de reacción bajo irradiación ultravioleta: captura de $e^-$ (a), inyección de $e^-$ calientes (b) y PIRET (c). ....	34
18. Posible esquema de reacción bajo irradiación visible. ....	35

## Lista de tablas

Tabla	Página
1. Propiedades texturales de $\alpha\text{TiO}_2\text{NPs}$ y $\text{Ag}_x/\alpha\text{TiO}_2$ .....	32

## Capítulo 1. Introducción

---

Los países miembros de la Agencia Internacional de Energía (AIE por sus siglas en inglés) han propuesto equilibrar la entrada y salida de gases de efecto invernadero para el 2050. A esta propuesta se le conoce *Net Zero*. Para lograr este objetivo se requiere sustituir los combustibles fósiles por un portador de energía versátil como el hidrógeno molecular ( $H_2$ ). La perspectiva del uso de  $H_2$  en el *Net Zero* es reemplazar el empleo actual de los combustibles fósiles (industria, refinerías, centrales eléctricas y la mezcla de  $H_2$  en gas natural para su distribución a los usuarios finales) por  $H_2$ , con el objetivo de reducir las emisiones de carbono utilizando la misma infraestructura (International Energy Agency, 2021b).

En el año 2020, la demanda mundial de  $H_2$  alcanzó las 90 megatoneladas (Mt) y se cubrió casi en su totalidad a partir de combustibles fósiles. Específicamente, 72 Mt provinieron de plantas dedicadas a su producción, mientras que las 18 Mt restantes se obtuvieron de instalaciones diseñadas principalmente para operaciones de refinería, en las que la conversión de nafta a gasolina genera  $H_2$  como subproducto. Las 72 Mt se utilizaron en la producción de amoníaco y el refinado de petróleo, mientras que las 18 Mt restantes se mezclaron con otros gases para su utilización en la producción de metanol ( $CH_3OH$ ) y acero. Debido a estos procesos basados en combustibles fósiles, la producción de  $H_2$  fue responsable de casi 900 Mt de emisiones directas de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) en ese año (International Energy Agency, 2021a).

En la actualidad, se han desarrollado diversas tecnologías para producir  $H_2$ . Entre ellas destacan los procesos termoquímicos, en particular: el reformado de gas natural, la gasificación de biomasa y la producción de  $H_2$  termoquímico solar. Además, de procesos electrolíticos y biológicos. A pesar de la diversidad de estos enfoques, poseen desventajas en común, incluidas el diseño del reactor, la eficiencia y durabilidad de los materiales reactivos, así como la generación directa e indirecta de  $CO_2$  (United States Department of Energy, 2024).

Una tecnología muy esperada en la búsqueda de alcanzar el *Net Zero* es la oxidación de  $H_2O$  por fotocátalisis. A diferencia de las tecnologías mencionadas anteriormente, este proceso aprovecha la luz solar para dividir el  $H_2O$  en  $H_2$  y  $O_2$ , por lo que la fotocátalisis se considera como una potencial solución para la producción de  $H_2$ . Sin embargo, su utilidad se ve obstaculizada por la lenta cinética de reacción de la oxidación del  $H_2O$ . Además, que la liberación simultánea de  $O_2$  y  $H_2$  del sistema aumenta el costo de separación y el riesgo de una explosión (Zhao et al., 2020). Para mejorar la eficiencia de este proceso, una estrategia propuesta implica la oxidación de  $CH_3OH$  junto con  $H_2O$ , lo cual permite un incremento en la

producción de  $H_2$  y la generación de productos de valor agregado, incluidos el ácido fórmico ( $HCOOH$ ) y el formaldehído ( $HCHO$ ). De hecho, existen estimaciones que sugieren la producción y venta de  $H_2$  por debajo de los 4 USD/kg utilizando  $CH_3OH$  como agente de sacrificio, por fotocatalisis (Zhao et al., 2020).

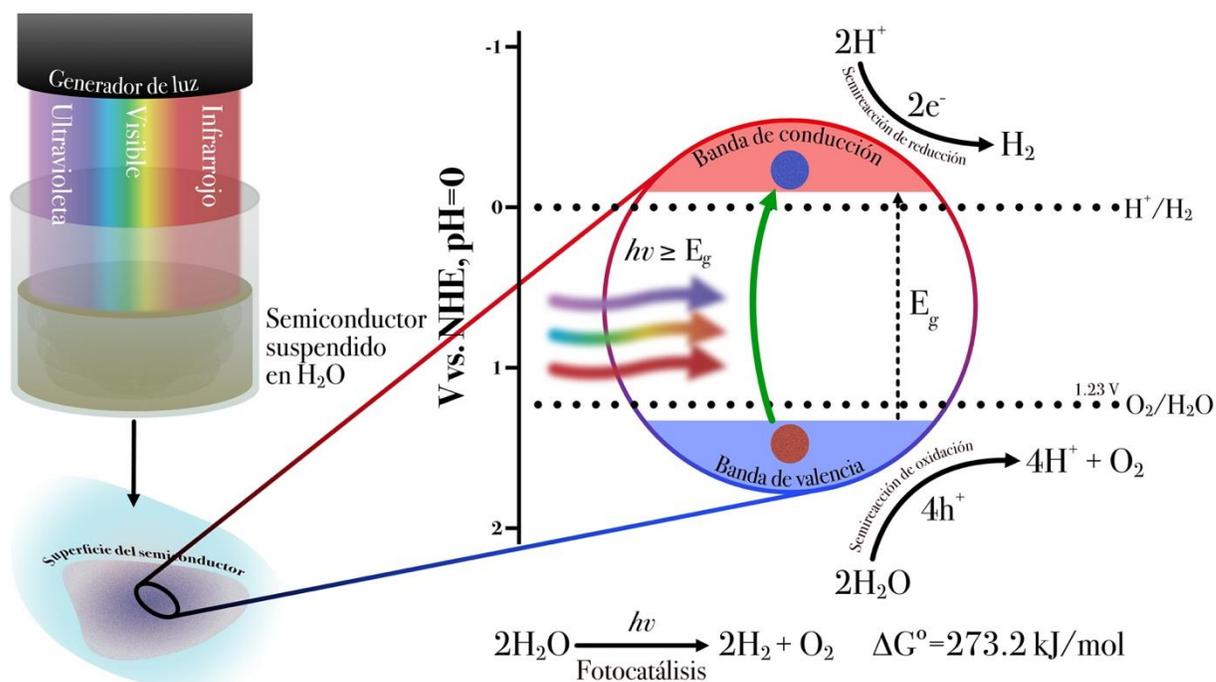
Por otra parte, aún se deben resolver problemas que obstaculizan su aplicación a gran escala. El principal de estos problemas radica en la producción de fotocatalizadores que sean altamente activos bajo la irradiación del espectro solar, química y térmicamente estables, no tóxicos, y cuyos procesos de síntesis sean de bajo consumo energético, económicos y respetuosos con el medio ambiente (Kuspanov et al., 2023). Con la intención de abordar esta problemática, el presente proyecto de tesis se enfocó en la síntesis de nanocubos de plata ( $Ag_{NC}$ ) mediante el método poliol, los cuales fueron posteriormente soportados sobre nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa ( $aTiO_2NPs$ ) para ser utilizados como fotocatalizadores. Esto con el propósito principal de mejorar la actividad fotocatalítica en la producción de  $H_2$  a través de la división de  $CH_3OH/H_2O$  bajo irradiación de luz ultravioleta y visible. Además de estudiar sus propiedades estructurales, ópticas, texturales y morfológicas.

## 1.1 Antecedentes

### 1.1.1 Producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea a partir de la división del agua

La fotocatalisis heterogénea se conceptualiza como el cambio de velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de un semiconductor (el fotocatalizador) que absorbe la luz y desencadena transformaciones químicas en las moléculas circundantes (Loddo et al., 2018). Este proceso se aplica principalmente para la degradación y/o mineralización de moléculas orgánicas en  $H_2O$  contaminada, en la remoción de metales pesados como el mercurio (Hg), cromo (Cr) y paladio (Pb) de residuos industriales, y en procesos de autolimpieza como en vidrios y azulejos. También encuentra aplicaciones en el tratamiento antifúngico, antibacteriano y contra el cáncer, ya que la transferencia de carga resultante de irradiar al fotocatalizador provoca muerte celular. Sin embargo, su aplicación más prometedora es la producción del  $H_2$  a través de la división del  $H_2O$ , que se detalla más adelante (Ameta & Ameta, 2016).

El proceso para producir  $H_2$  a partir de la división del  $H_2O$  por fotocatalisis heterogénea, inicia con la absorción de fotones sobre la superficie de un semiconductor que se encuentra en un medio de reacción, acuoso. La irradiación provoca la generación de pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ), simultáneamente, estos pares se separan y migran a la superficie del fotocatalizador para participar en la reacción redox. En estas reacciones, los  $h^+$  entran en contacto con el  $H_2O$ , oxidándola para producir  $O_2$  y protones ( $H^+$ ). Simultáneamente, los  $e^-$  fotoexcitados reducen los  $H^+$  a  $H_2$ , concluyendo así la reacción redox (división del  $H_2O$ ) para la producción de  $H_2$  (Bazargan, 2022; Christoforidis & Fornasiero, 2017). En la Figura 1 se proporciona una ilustración más detallada de este proceso.



**Figura 1.** Ilustración que muestra el principio de reacción fundamental para producir  $H_2$  a partir de  $H_2O$  utilizando un fotocatalizador en polvo.

Es crucial resaltar que para que un semiconductor provoque la división de  $H_2O$  e inicie la producción de  $H_2$ , debe generar una energía libre de Gibbs estándar de  $237.2 \text{ kJ/mol}^{-1}$  a partir de la energía intrínseca del fotón (Kudo & Miseki, 2009). Desde un punto de vista diferente, para impulsar la reducción de  $H_2O$ , el potencial del  $e^-$  en la BC debe presentar un valor más negativo que el potencial de reducción de  $H^+/H_2$  [0.0 V vs. electrodo de hidrógeno normal (NHE, por sus siglas en inglés); pH 0]. Además, para facilitar la oxidación de  $H_2O$  por  $h^+$ , el límite del borde de la BV debería manifestar un potencial más positivo en comparación con el potencial de oxidación de  $O_2/H_2O$  (1.23 V vs. NHE; pH 0). Esta configuración establece el requisito mínimo teórico de 1.23 V para dividir  $H_2O$ . Sin embargo, teniendo en cuenta la pérdida de

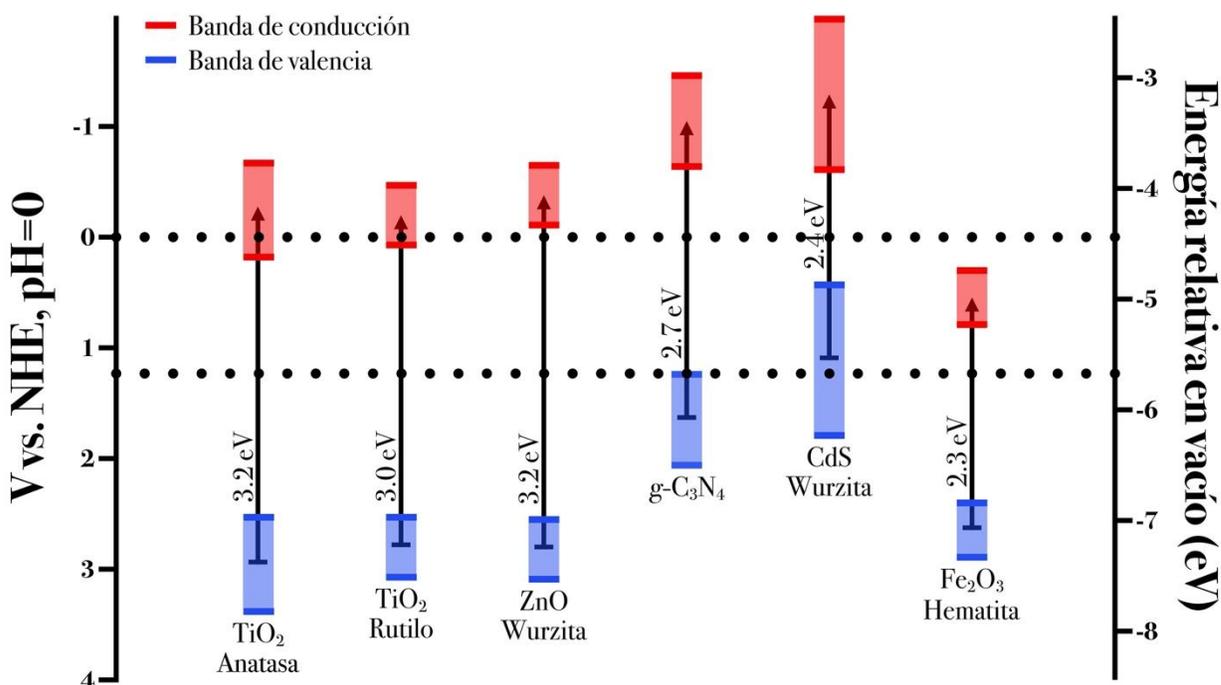
energía inherente al proceso de conversión, los valores mínimos efectivos se extienden al rango de 2 – 2.4 V (Christoforidis & Fornasiero, 2017; Leung et al., 2010).

#### 1.1.1.1 Semiconductores en la división del agua por fotocátalisis

Los semiconductores se distinguen por poseer en su estructura electrónica una región vacía conocida como brecha de banda prohibida ( $E_g$ ). Esta región se encuentra delimitada por la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV). Dentro de la cual los niveles de energía permanecen ausentes. En este contexto, el par  $e^-/h^+$  se genera cuando un semiconductor absorbe un fotón que posee una energía que supera el umbral de su  $E_g$ . Esto da como resultado la excitación de un electrón ( $e^-$ ) desde la banda de la BV a la BC, dejando al mismo tiempo un hueco o un agujero de electrones cargado positivamente ( $h^+$ ). En presencia de moléculas orgánicas y  $H_2O$ , estos pares  $e^-/h^+$  poseen el potencial de iniciar reacciones redox (Christoforidis & Fornasiero, 2017).

Para que un semiconductor se considere un candidato viable para la producción de  $H_2$  mediante la división del  $H_2O$ , debe de cumplir tres criterios: *i*) La  $E_g$  debe oscilar entre 1.23 eV y 3.26 eV, *ii*) la parte inferior de su BC debe exhibir un potencial más negativo que el potencial de reducción de  $H^+/H_2$  y *iii*) la parte superior de la BV debe ser más positiva que el potencial de oxidación de  $O_2/H_2O$ . Desde una perspectiva termodinámica, el proceso de división de  $H_2O$  se puede lograr utilizando un proceso catalítico fotoinducido que involucre cualquier material que satisfaga las condiciones anteriores (Colón, 2016).

El gráfico representado en la Figura 2 muestra el rango electroquímico de las posiciones de la BV y BC de varios semiconductores en relación con los potenciales redox del  $H_2O$ . A pesar de que todos los semiconductores satisfacen el criterio *i*, sus respectivas posiciones de BV y BC pueden no poseer la energía necesario para impulsar la producción de  $H_2$ . Estas circunstancias se ejemplifican con la fase cristalina del óxido de hierro conocida como hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Este semiconductor exhibe una posición en su BC más positiva que el potencial asociado con la semirreacción de reducción de  $H^+$ , lo que permite la oxidación de  $H_2O$ , pero excluye la producción de  $H_2$  (Tamirat et al., 2016). En los semiconductores antes mencionados resaltan factores estructurales que se deben tener en cuenta en el proceso de selección para aplicaciones fotocatalíticas. En este contexto, el posicionamiento de BC y BV está influenciado predominantemente por parámetros como el tamaño de cristalito, el tamaño de partícula y la exposición de facetas cristalográficas preferenciales (Hankin et al., 2019).



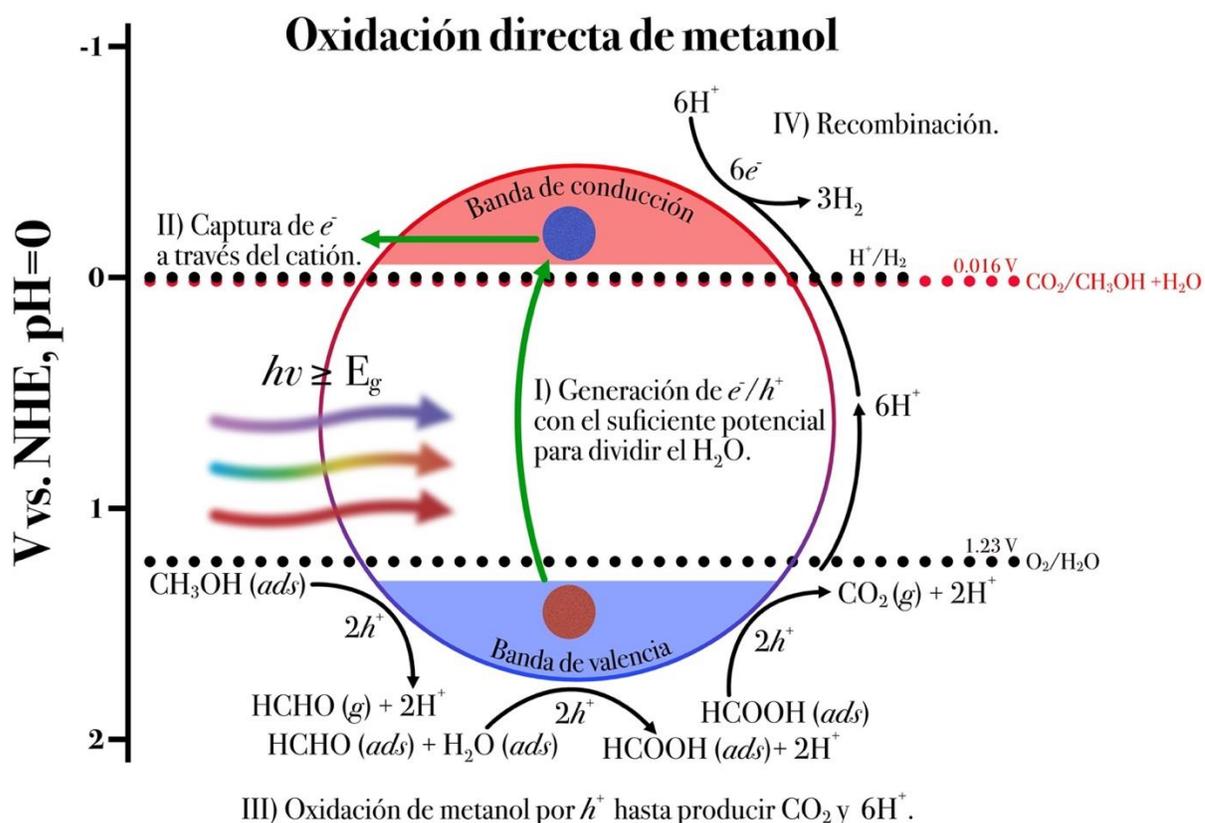
**Figura 2.** Potenciales redox del H<sub>2</sub>O (líneas discontinuas) junto con las posiciones de las BC y BV de una variedad de semiconductores. Estos valores se derivan de mediciones electroquímicas relativas al NHE y al nivel de vacío. La información fue recopilada de (Chen & Wang, 2012; Guo et al., 2018; Leung et al., 2010; Praus, 2021; Stevanović et al., 2014; Tamirat et al., 2016; Xu & Schoonen, 2000).

Además de los criterios mencionados anteriormente, la eficiencia de un semiconductor en fotocatalisis está influenciada por parámetros tanto intrínsecos como extrínsecos que afectan la cinética y los mecanismos de reacción. Los parámetros intrínsecos abarcan la fase cristalográfica, la cara cristalina expuesta, el tamaño de cristalito, así como la existencia de dopantes, impurezas y vacantes. Por otro lado, los parámetros extrínsecos involucran el ambiente, la presencia de impurezas dentro del sistema, la intensidad de la luz y la cantidad de fotocatalizador (Hernández-Ramírez & Medina-Ramírez, 2015).

A pesar de que una gran variedad de semiconductores ha sido utilizada para la producción de H<sub>2</sub> por medio de la división del H<sub>2</sub>O, la producción de H<sub>2</sub> mediante su uso es limitada. Esto debido principalmente a que dicha reacción es energéticamente desfavorable, por lo que una de las propuestas para resolver esta limitante implica el uso de agentes de sacrificio como donantes de e<sup>-</sup>, principalmente alcoholes (Colón, 2016).

### 1.1.1.2 Metanol como agente de sacrificio

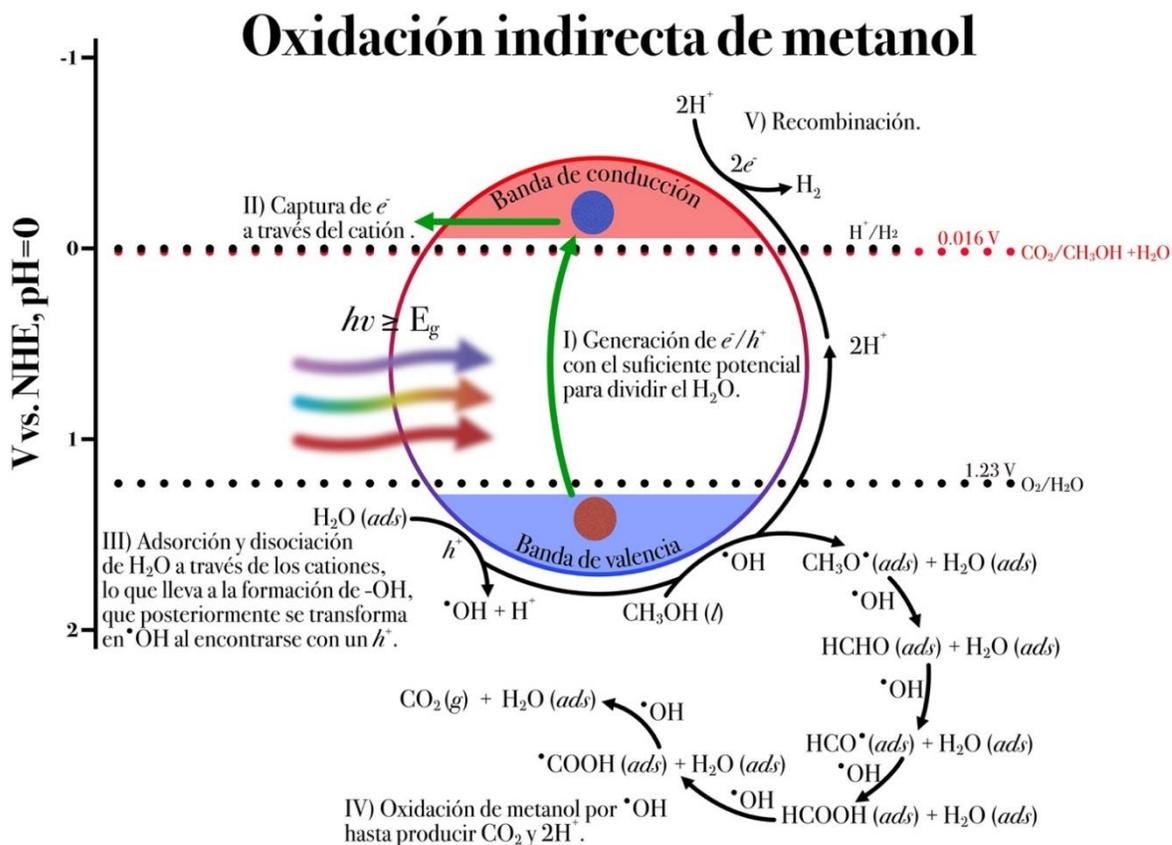
El  $\text{CH}_3\text{OH}$  es el agente de sacrificio que se emplea con mayor frecuencia en la producción de  $\text{H}_2$  por fotocátalisis. Existen dos posibles mecanismos para la oxidación del metanol: *i*) oxidación directa y *ii*) oxidación indirecta. El proceso de oxidación directa de  $\text{CH}_3\text{OH}$  se caracteriza por su adsorción molecular e iniciando su oxidación mediante la interacción con  $h^+$  fotogenerados, progresando a formaldehído ( $\text{HCHO}$ ), ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), y culminando en la producción de  $\text{CO}_2$  y  $2\text{H}^+$ . En cada paso de oxidación, se liberan  $2\text{H}^+$ , lo que da como resultado la generación de  $3\text{H}_2$  (Schneider & Bahnemann, 2013). La representación visual de esta oxidación se ilustra en la Figura 3.



**Figura 3.** Esquema de oxidación indirecta de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Por el contrario, el proceso de oxidación indirecta se inicia con la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y su posterior disociación a grupos  $-\text{OH}$  y  $\text{H}^+$ . Tras la interacción con  $h^+$  fotogenerados, estos grupos  $-\text{OH}$  se oxidan para formar radicales hidroxilos ( $^*\text{OH}$ ). Cuando estos  $^*\text{OH}$  se acercan al  $\text{CH}_3\text{OH}$  adsorbido, provocan su oxidación, progresando a través de reacciones sucesivas de radical metóxido ( $\text{CH}_3\text{O}^*$ ),  $\text{HCHO}$ , radical formil

(HCO<sup>•</sup>), HCOOH, radical carboxilo (•COOH), lo que en última instancia conduce a la producción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. En particular, en cada paso de oxidación se genera H<sub>2</sub>O, lo que restablece el ciclo de producción de •OH y H<sup>+</sup>. Este proceso cíclico asegura la disponibilidad de •OH para oxidar subproductos posteriores (Chiarello et al., 2011). El esquema de reacción se ilustra en la Figura 4.



**Figura 4.** Esquema de oxidación directa de CH<sub>3</sub>OH. Es de destacar que la oxidación directa del HCHO no es factible a través del  $h^+$ , sino que únicamente puede progresar mediante la interacción con •OH. Esto se debe a la necesidad de un átomo de O<sup>2-</sup> adicional para convertir HCHO en HCOOH, un proceso que sólo puede ocurrir indirectamente por el H<sub>2</sub>O a través de un •OH.

#### 1.1.2 Aprovechamiento del dióxido de titanio para la producción de hidrógeno fotocatalítico a través de la oxidación de agua y metanol

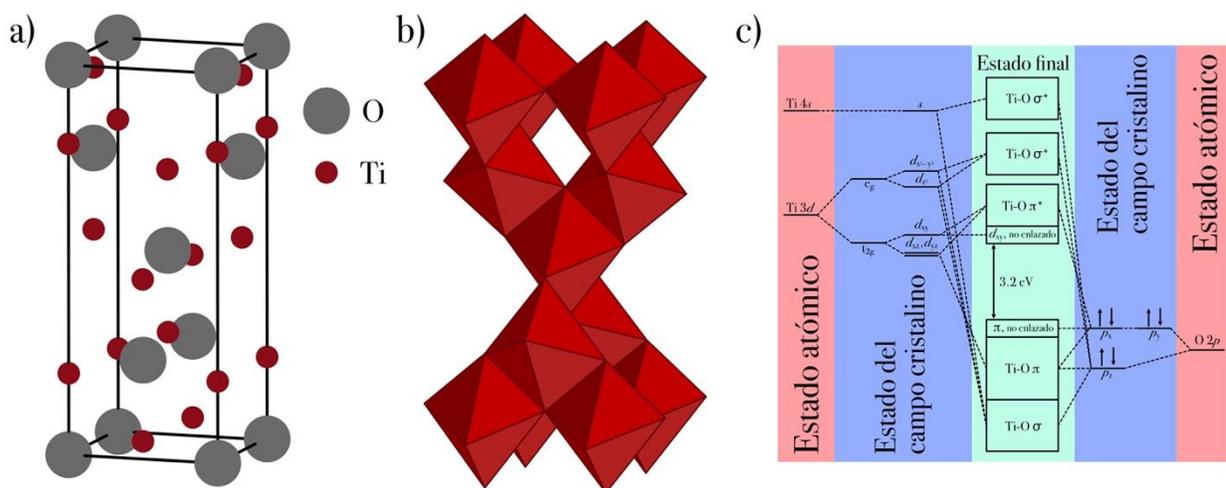
El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es un compuesto inorgánico semiconductor, insoluble en H<sub>2</sub>O y en la mayoría de los disolventes orgánicos. Presenta estabilidad térmica por debajo de los 1000 °C y alta estabilidad química, aunque puede degradarse en presencia de ácidos o álcalis fuertes. Además, no es tóxico y es de costo relativamente bajo (Luttrell et al., 2014; Zenkovets et al., 2022). Más allá de estas propiedades, su naturaleza polimórfica se destaca como una característica fundamental que contribuye a su versatilidad

como fotocatalizador. Las fases cristalinas rútilo (rTiO<sub>2</sub>) ( $E_g=3$  eV) y anatasa (aTiO<sub>2</sub>) ( $E_g=3.2$  eV) destacan en este polimorfismo y poseen la capacidad de facilitar reacciones catalíticas bajo iluminación ultravioleta. Sin embargo, no manifiestan cinéticas de reacción idénticas. La aTiO<sub>2</sub> es reconocida por su eficiencia fotocatalítica superior en comparación con el rTiO<sub>2</sub>. Esta disparidad en el rendimiento se atribuye a la siguiente clasificación:

- Si bien la fase aTiO<sub>2</sub> absorbe una menor cantidad de radiación solar debido a su  $E_g$  de mayor energía, demuestra una mayor compatibilidad con los potenciales redox de moléculas. Lo que lleva a un mayor potencial de oxidación en comparación con el rTiO<sub>2</sub>.
- Las propiedades superficiales de estas fases juegan un papel crucial en la adsorción de moléculas, influenciadas principalmente por el crecimiento preferencial de planos cristalográficos específicos. Este crecimiento da como resultado actividades fotocatalíticas variables dentro de un polimorfo determinado. Estas variaciones se deben a diferentes electronegatividades asociadas con los planos cristalográficos expuestos en la superficie, lo que lleva a una modulación de la  $E_g$ . En consecuencia, en planos específicos, el nivel de energía de la  $E_g$  disminuye, impidiendo alcanzar el potencial de oxidación necesario (Stevanović et al., 2014). Por esta razón, las propiedades superficiales se pueden clasificar principalmente en tres aspectos: *i*) estructura electrónica de la superficie o defectos, incluidos los estados inducidos por adsorbatos como los grupos -OH (Tao et al., 2011; Tao & Batzill, 2010), *ii*) interacción de moléculas con defectos superficiales (Liu et al., 2012; Setvín et al., 2013; Yamakata & Vequizo, 2019) y *iii*) diferencias de potencial superficial (Mansfeldova et al., 2021).
- La aTiO<sub>2</sub> exhibe una energía de  $E_g$  indirecta más pequeña en comparación con su  $E_g$  directa, mientras que el rTiO<sub>2</sub> posee energías muy similares tanto en su  $E_g$  directa como indirecta. Normalmente, los semiconductores con una  $E_g$  indirecta tienden a tener una vida útil más larga en los pares  $e^-/h^+$  en comparación con aquellos con un  $E_g$  directa. En consecuencia, la vida útil prolongada de los pares  $e^-/h^+$  en la aTiO<sub>2</sub>, en comparación con el rTiO<sub>2</sub>, aumenta la probabilidad de su participación en reacciones superficiales. Mediante la aplicación de técnicas como espectroscopía de fotoluminiscencia, absorbancia transitoria y fotoconductividad en monocristales de aTiO<sub>2</sub> y rTiO<sub>2</sub>, se ha demostrado que los  $e^-/h^+$  en el rTiO<sub>2</sub> exhiben una vida útil de nanosegundos (ns). Por el contrario, en la pares aTiO<sub>2</sub>, los  $e^-$  fotogenerados duran varios microsegundos ( $\mu$ s) en la BC, mientras que los  $h^+$  disminuyen rápidamente en unos pocos ns (Yamada & Kanemitsu, 2012).

- En última instancia, también se considera la movilidad de los pares  $e^-/h^+$ , ya que solo aquellos capaces de una difusión eficiente pueden acceder a la superficie durante su tiempo de vida. Se propone que la orientación cristalográfica de la superficie ejerce influencia sobre la movilidad de estos, ya que se ha demostrado que la movilidad de los pares  $e^-/h^+$  es mayor en la  $a\text{TiO}_2$ . En comparación con el  $r\text{TiO}_2$ , atribuido a su menor anisotropía. Específicamente, se ha observado que el plano cristalográfico (101) de  $a\text{TiO}_2$  presenta tanto el mayor tiempo de vida útil para los pares  $e^-/h^+$  como su movilidad, debido a su mayor densidad de carga (Maity et al., 2018).

Mencionado lo anterior, el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa cristaliza en una red tetragonal centrada en el cuerpo (BCT). Al aproximar su estructura electrónica a través de la teoría de campo cristalino, la red se construye sobre una coordinación de octaedros ( $\text{TiO}_6$ ) que comparten esquinas y bordes, como se muestra en la (Zenkovets et al., 2022) (a, b). Según la teoría de campo cristalino, el estado  $\text{Ti } 3d$  se divide en  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}/d_{yz}$ ; y  $\text{O } 2p$  en enlaces  $\sigma$  y  $\pi$ . La Figura 5 (c) ilustra el diagrama de enlace de orbitales moleculares, donde los estados  $\text{O } p_\sigma$  y los estados  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{z^2}$  forman estados de enlace  $\sigma$  en la región de baja energía de la BV y estados antienlazados  $\sigma^*$  en la región de alta energía de la BC. Las regiones de energía media de la BV y BC están formadas por un enlace débil entre los estados  $\text{O } p_\pi$  y los estados  $\text{Ti } 3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ , junto con una contribución menor de  $\text{O } p_\sigma$  y  $\text{Ti } 3d_{yz}$ . El máximo de la BV abarca estados  $\text{O } p_\pi$  no enlazantes, mientras que el mínimo de la BC comprende estados  $\text{Ti } 3d_{xy}$  no enlazantes (Asahi et al., 2000; Peng et al., 2008).



**Figura 5.** (a) Celda unitaria de  $\text{TiO}_2$  en fase  $a\text{TiO}_2$ , (b) los sitios octaédricos formados alrededor del catión ( $\text{Ti}^{4+}$ ) por los aniones ( $\text{O}^{2-}$ ) y (c) su respectivo diagrama de enlace de orbitales moleculares. Esta información fue adaptada de (Asahi et al., 2000; Greiner & Lu, 2013; Peng et al., 2008).

Debido a los estados no enlazados entre el máximo de la BV y el mínimo de la BC, la anatasa adquiere propiedades semiconductoras. Esto permite que los  $e^-/h^+$  participen en reacciones fotocatalíticas. Wang y colaboradores (C. Wang et al., 2004), han reportado que la vía de oxidación de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , directa o indirecta, depende de las especies moleculares adsorbidas en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Sus resultados sugieren que la oxidación indirecta prevalece cuando la relación molar  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  es aproximadamente 1:300. En consecuencia, a medida que disminuye el contenido de  $\text{H}_2\text{O}$ , la oxidación directa se convierte en la vía predominante (Schneider & Bahnemann, 2013).

De manera similar a los esquemas de oxidación directa e indirecta de  $\text{CH}_3\text{OH}$  representados en la Figura 3 y Figura 4, el mecanismo de oxidación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en la superficie de la anatasa sigue el mismo patrón. Como se explicó anteriormente y en alineación con los principios fotocatalíticos, el inicio del mecanismo de oxidación del  $\text{CH}_3\text{OH}$  en la superficie de la  $\text{aTiO}_2$  se desencadena mediante la irradiación con una longitud de onda de 387.45 nm. Este proceso induce la excitación de  $e^-$  a través de los estados no enlazados, lo que provoca un cambio en el estado de oxidación de  $\text{Ti}^{4+} 3d$  a  $\text{Ti}^{3+} 3d$ . Esta transición comienza la producción de  $\text{H}_2$  a través de una competencia de oxidación entre  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Schneider & Bahnemann, 2013). El esquema de reacción detallado para este proceso se presenta en la Figura 6.

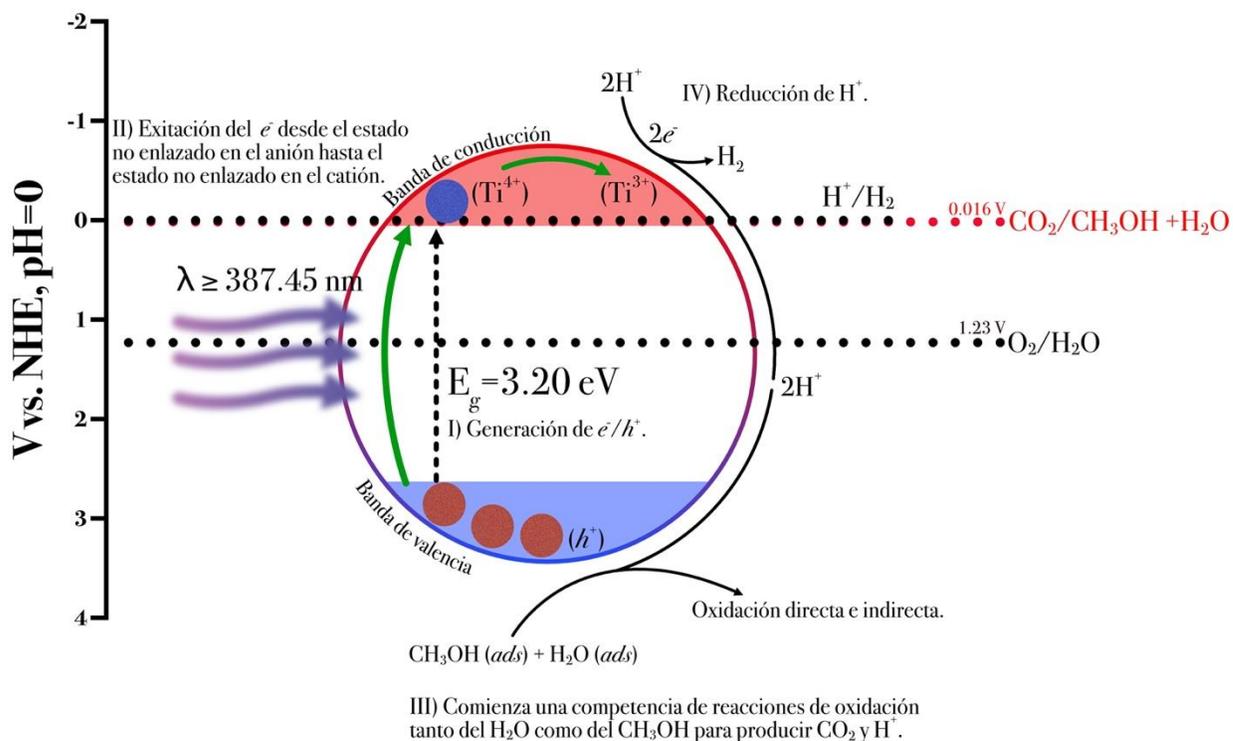
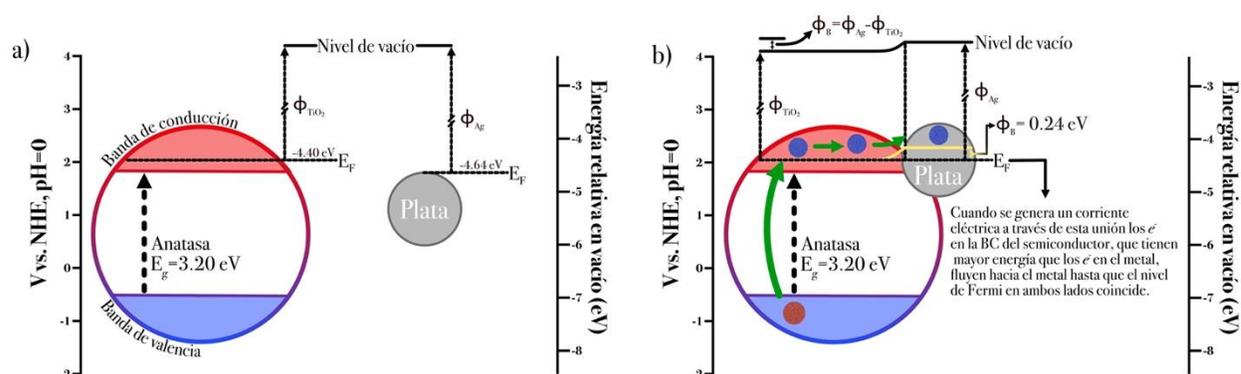


Figura 6. Esquema de reacción en la producción de  $\text{H}_2$  a partir de una solución acuosa de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sobre  $\text{aTiO}_2$ .

A pesar de que el aTiO<sub>2</sub> es el fotocatalizador más activo para la generación de H<sub>2</sub>, existen algunas desventajas que limitan su escalamiento a nivel industrial. Una de ellas es la rápida recombinación de pares  $e^-/h^+$ , lo que conduce a una eficiencia fotocatalítica deficiente. Otra es la baja utilización de la irradiación solar debido a su  $E_g$  cercana a la región ultravioleta, lo que restringe sus aplicaciones dentro del espectro visible. Para superar estas desventajas, los investigadores han explorado diversas estrategias, como la formación de heteroestructuras, la sensibilización de superficies con tintes y el dopaje con iones metálicos y no metálicos (Al Jitan et al., 2020; Gonuguntla et al., 2023). Una de las soluciones más prometedoras es el soporte de nanopartículas de metales nobles sobre el dióxido de titanio, ya que en la cercanía de semiconductores pueden atrapar los  $e^-$  fotogenerados y evitar su recombinación.

### 1.1.2.1 Unión plata/dióxido de titanio en fase anatasa



**Figura 7.** Diagrama de bandas de energía cuando (a) la aTiO<sub>2</sub> y la Ag se encuentran separados entre sí y (b) cuando se encuentran en equilibrio térmico después de que se ha realizado la unión.

La región interfacial entre un metal y un semiconductor induce la formación de una barrera de potencial, dando lugar a una región vacía de alta resistencia para los  $e^-$  en esta unión. Esta barrera se conoce comúnmente como barrera Schottky ( $\phi_B$ ), en honor a *Walter Hans Schottky* (1886-1976), la cual se caracteriza por la diferencia en las funciones de trabajo del metal ( $\phi_m$ ) y el semiconductor ( $\phi_s$ ). Es de destacar que la  $\phi_m$  y la  $\phi_s$  representan la energía necesaria para excitar un  $e^-$  desde el nivel de Fermi ( $E_F$ ) al nivel de vacío. El nivel de vacío se define como el nivel de energía de un  $e^-$  justo fuera del metal con energía cinética cero (Sharma, 1984). Estudios anteriores indican que la función de trabajo de la Ag ( $\phi_{Ag}$ ) y la función de trabajo de la aTiO<sub>2</sub>  $\phi_{TiO_2}$  tienen valores respectivos de 4.64 eV y 4.40 eV, como se muestra en la Figura 7 (a). Al unir la Ag y el aTiO<sub>2</sub> (Ag/aTiO<sub>2</sub>) e inducirles una corriente eléctrica como puede ser

irradiarlos con luz, se genera  $\phi_B$  con una energía aproximada de 0.24 eV (ver Figura 7 (b)). Este potencial diferencial facilita el flujo direccional de  $e^-$  de la BC de la aTiO<sub>2</sub> hacia la Ag debido a su mayor estado energético.

Al generar el Ag/aTiO<sub>2</sub> e irradiarle con una longitud de onda de 387.45 nm, los  $e^-$  que logren a travesar la  $\phi_B$  quedarán atrapados y evitarán su recombinación. Posteriormente, estos  $e^-$  confinados en la Ag se consumirán reduciendo  $H^+$  a  $H_2$  (Gołabiewska et al., 2018; Qin et al., 2023). El esquema de reacción descrito se ilustra en la Figura 8.

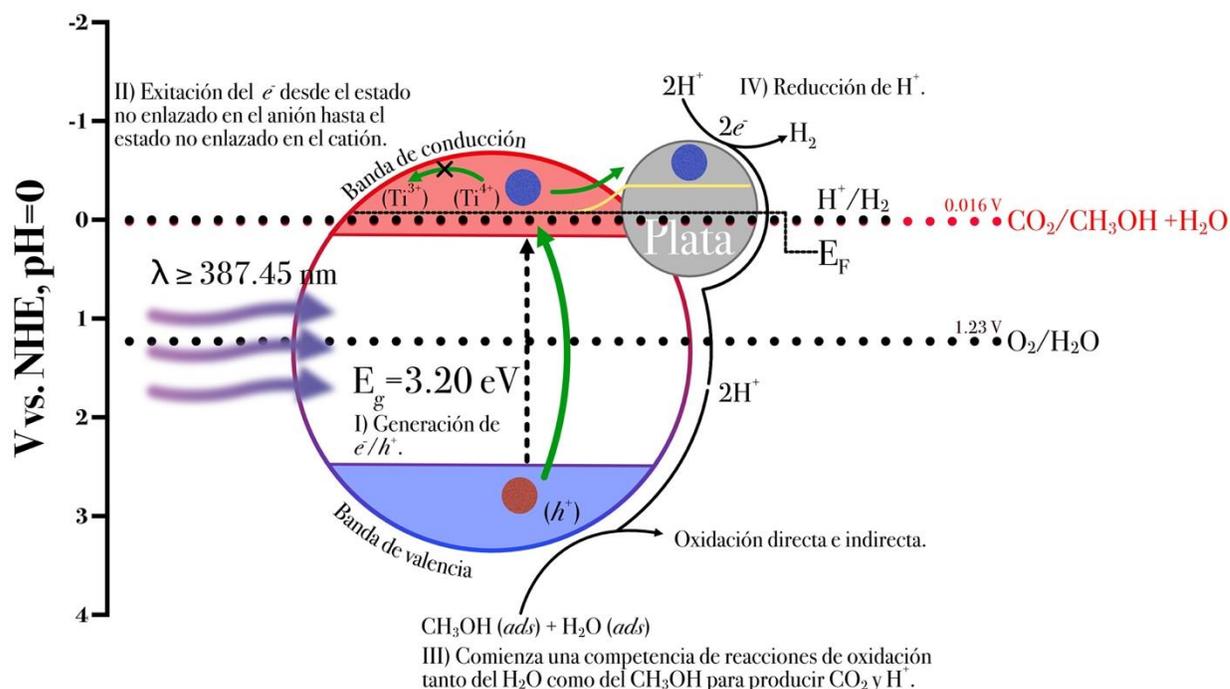


Figura 8. Esquema de reacción en la producción de  $H_2$  a partir de una solución acuosa de  $CH_3OH$  sobre Ag/aTiO<sub>2</sub>.

### 1.1.2.2 Producción de hidrógeno a partir de la unión plata/dióxido de titanio en fase anatasa

En estudios anteriores, se ha utilizado el fotocatalizador Ag/aTiO<sub>2</sub> para la producción de  $H_2$  mediante la oxidación de  $H_2O$ . Específicamente, M. Shang y sus colaboradores (Shang et al., 2017) utilizaron electrohilado seguido de un tratamiento térmico a 550 °C para soportar nanopartículas de Ag (AgNPs) en fibras de aTiO<sub>2</sub>. La actividad fotocatalítica del fotocatalizador resultante lo evaluaron sometiendo una suspensión que contenía 50 mg de este en 40 mL de una mezcla  $CH_3OH/H_2O$  con una relación de volumen (v/v) de 1:3 a irradiación utilizando una lámpara de Xenón (Xe) (CEL, HUL300) bajo agitación constante. Esta

medición alcanzó una tasa de producción de H<sub>2</sub> de 531.9 μmol/g·h, mientras que las fibras de aTiO<sub>2</sub> sin soportar registraron una tasa de 125.1 μmol/gh.

En otra investigación, L. Lu y colaboradores (Lu et al., 2020) sintetizaron macropartículas mesoporosas de aTiO<sub>2</sub> dopadas con Ti<sup>3+</sup> mediante un método asistido por microondas. Posteriormente, emplearon estas macropartículas para soportarle AgNPs por fotorreducción. Evaluaron el desempeño fotocatalítico suspendiendo 50 mg del fotocatalizador sintetizado, con una proporción másica de Ag a TiO<sub>2</sub> del 3 %, en una solución acuosa de 100 mL de trietanolamina (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>) (v/v) de 4:1. Emplearon irradiación de luz visible para iniciar la reacción fotocatalítica en condiciones de agitación magnética. Registrando una producción de H<sub>2</sub> de 37.1 μmol/gh para la muestra soportada, mientras que las macropartículas mesoporosas de aTiO<sub>2</sub> dopadas con Ti<sup>3+</sup> registraron 7 μmol/gh.

Recientemente, S. S. Mani y colaboradores (Mani et al., 2022) emplearon un método de reducción química para soportar AgNPs en la superficie de nanopartículas mesoporosas de aTiO<sub>2</sub> sintetizadas previamente mediante el proceso sol-gel. Las evaluaciones fotocatalíticas las realizaron bajo condiciones de luz solar directa entre las 10 a.m. y 4 p.m. Dispersaron 1 mg del fotocatalizador en 1 mL de CH<sub>3</sub>OH para crear una película delgada, vertiéndolo gota a gota sobre una placa de vidrio. Posteriormente introdujeron esta película en un matraz de bola que contenía una mezcla de CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O/ (v/v) de 1:3 y lo sellaron con un tapón hermético. El fotocatalizador, con un porcentaje en peso de 1 % de Ag con respecto a aTiO<sub>2</sub>, logró la tasa de producción de H<sub>2</sub> más alta de 4.59 mmol/gh, mientras que las nanopartículas mesoporosas de aTiO<sub>2</sub> solo alcanzaron 0.16 mmol/gh. Como se demostró con los casos anteriores, el soporte de AgNPs sobre aTiO<sub>2</sub>NPs provoca una mayor producción de H<sub>2</sub> fotocatalítico a través de la división del H<sub>2</sub>O. Específicamente, existe escasa información sobre la influencia de morfologías de Ag soportadas sobre aTiO<sub>2</sub>NPs en la producción de H<sub>2</sub>. Por lo que, controlar el crecimiento de los Ag<sub>NC</sub> y su posterior integración en aTiO<sub>2</sub>NPs, presenta una oportunidad para la obtención de fotocatalizadores eficientes para la producción de H<sub>2</sub>.

## 1.2 Hipótesis

El soporte de nanocubos de plata sobre nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa mejorará la producción de hidrógeno, respecto al dióxido de titanio puro por fotocatalisis heterogénea.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa que presenten una concentración adecuada de nanocubos de plata soportados en su superficie, para promover la producción de hidrógeno a partir del reformado de metanol/agua bajo irradiación ultravioleta y visible.

### 1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa por el método de microemulsión inversa.
- Sintetizar nanocubos de plata por el método poliol.
- Soportar distintas cantidades de nanocubos de plata sobre nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa por depósito químico.
- Caracterizar los fotocatalizadores resultantes por distintas técnicas para conocer sus propiedades estructurales, ópticas, texturales y morfológicas.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores resultantes en la producción de hidrógeno bajo irradiación ultravioleta y visible.

## Capítulo 2. Metodología

---

### 2.1 Nanocubos de plata soportados en nanopartícula de dióxido de titanio en fase anatasa

#### 2.1.1 Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa

Las  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$  se sintetizaron por el método microemulsión inversa, descrito por M. J. Muñoz-Batista (Muñoz-Batista et al., 2014) y colaboradores. La microemulsión inversa se formuló difundiendo agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O-DI}$ ) en micelas formadas por hexanol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ , Sigma-Aldrich, pureza  $\geq 98\%$ ) y tritón X-100 ( $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ , Sigma-Aldrich). Su preparación inició mezclando n-heptano ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , Jalmek, pureza  $\geq 99\%$ ), hexanol y tritón X-100, durante 30 min con una agitación magnética de 500 rpm. Posteriormente se vertió de  $\text{H}_2\text{O-DI}$  y se dejó dispersar durante 1 h. Simultáneamente se preparó una disolución de isopropóxido de titanio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ , Sigma-Aldrich, pureza  $\geq 97\%$ ) en isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , Sigma-Aldrich, pureza  $\geq 99\%$ ). Una vez dispersada el  $\text{H}_2\text{O-DI}$ , se añadió gota a gota la disolución de isopropóxido de titanio y se envejeció durante 24 h. El material resultante se recolectó por centrifugación, seguido de lavados con  $\text{CH}_3\text{OH}$  y secado a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h. Finalmente, se le realizó un tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h.

#### 2.1.2 Síntesis de nanocubos de plata

Los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  se sintetizaron por el método poliol, siguiendo el procedimiento reportado por Wang y colaboradores (Y. Wang et al., 2013). Comenzando con el calentamiento de etilenglicol (EG, Sigma-Aldrich, pureza  $\geq 99\%$ ) en un matraz de bola a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  en un baño de aceite durante 30 min con agitación magnética. Posteriormente, se disolvieron en dietilenglicol (DEG, Jalmek, pureza  $\geq 97\%$ ) los siguientes reactivos y se agregaron secuencialmente: primero se agregó hidrosulfuro de sodio ( $\text{NaSH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich) a una concentración 3 mM, después de 4 min, se añadió ácido clorhídrico (HCl, Fagalab, pureza 37.5%) a una concentración 3 mM, seguido de polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich,  $M_w \sim 55\ 000$  uma) a una concentración de 20 mg/mL. Pasados 2 min, se introdujo trifluoroacetato de plata ( $\text{CF}_3\text{COOAg}$ , Sigma-Aldrich, pureza  $\geq 98\%$ ) a una concentración 282 mM. Cabe señalar que durante todo el proceso el

matraz permaneció tapado, excepto cuando se agregaron los reactivos. El crecimiento de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  se detuvo colocando el matraz en un baño de agua helada. Los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  resultantes se recolectaron y lavaron por centrifugación con acetona y  $\text{H}_2\text{O}$ -DI. Esto con la finalidad de eliminar los residuos de reactivos y el exceso de PVP. Finalmente, los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  se re-dispersaron en 4 mL de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , Jalmek, pureza  $\geq 99.5\%$ ) y se almacenaron a  $4^\circ\text{C}$ .

### 2.1.3 Soporte de nanocubos de plata sobre nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa

En un procedimiento de soporte estándar, se dispersaron  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$  en  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  durante 30 min con agitación constante. Posteriormente se introdujeron los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  en  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  y se selló el matraz, manteniendo una atmósfera controlada con un flujo de nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ). Después de dispersar la mezcla durante 1 h, se secó a  $100^\circ\text{C}$  durante 40 min, mientras se agitaba y se mantenía un flujo continuo de  $\text{N}_2$ . Finalmente, los polvos resultantes se recogieron y almacenaron en un desecador. Es importante mencionar, que se soportaron 5 cantidades distintas de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  sobre  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ , a las cuales se les denominaron  $\text{Ag}_{0.1\%}/\text{aTiO}_2$ ,  $\text{Ag}_{0.5\%}/\text{aTiO}_2$ ,  $\text{Ag}_{1\%}/\text{aTiO}_2$ ,  $\text{Ag}_{2.5\%}/\text{aTiO}_2$  y  $\text{Ag}_{5\%}/\text{aTiO}_2$ . El subíndice en el elemento de Ag indica el porcentaje en peso (% p/p) de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  respecto a las  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ .

## 2.2 Técnicas de caracterización

### 2.2.1 Crecimiento de nanocubos de plata

#### 2.2.1.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Cuando dos átomos metálicos se enlazan, sus  $e^-$  de valencia se mueven libremente dentro del metal y poseen una energía cinética promedio idéntica. Lo cual, facilita la caracterización morfológica y composición de nanopartículas de metales nobles, como la Ag, a través de técnicas como espectroscopia UV-Vis. Tras la exposición a la luz UV-Vis, los  $e^-$  en la BC y localizados en su superficie se polarizan. Aumentando al mismo tiempo su energía cinética en respuesta al campo eléctrico de la luz incidente. A medida que los  $e^-$  alcanzan resonancia con la frecuencia de longitud de onda absorbida, se dice que existe

una resonancia de plasmón superficial (LSPR por sus siglas en inglés), que indica una oscilación sincronizada de los  $e^-$  en armonía con la frecuencia de la luz incidente. En consecuencia, durante la caracterización de estas nanopartículas mediante espectroscopia UV-Vis, sus espectros de absorbancia se pueden correlacionar directamente con su LSPR. Discerniendo momentos dipolares específicos, que dependen del tamaño y morfología de la nanopartícula. Ya que estas características modifican su expresión de la constante dieléctrica, influyendo así en las condiciones de resonancia y provocando cambios en la posición y el ancho de los picos en su espectro de absorbancia (Moores & Goettmann, 2006; Rycenga et al., 2011; Tavakkoli Yaraki et al., 2020). Utilizando el espectrofotómetro Cary 100-UV-Vis de la marca Aligent Technologies, se dio seguimiento al crecimiento de los  $Ag_{NC}$  monitoreando la posición del pico de mayor absorbancia ( $\lambda_{max}$ ). Que de acuerdo con Y. Wang y colaboradores, este se encuentra directamente relacionado con la longitud de lado del nanocubo ( $L$ ) y se describe matemáticamente mediante la Ec. (1) (Y. Wang et al., 2013). Las mediciones se realizaron 15 min después de detener la reacción y una vez re-suspendidos, en un rango de 200 – 900 nm. Cabe mencionar, que para todas las mediciones se utilizó  $H_2O$ -DI como blanco.

$$\lambda_{max} = 1.212 L + 379.1 \quad (R^2 = 0.9999) \quad (1)$$

### 2.2.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

Para verificar el crecimiento uniforme y medir la  $L$  de los  $Ag_{NC}$ , se capturaron imágenes de nanocubos nucleados durante 20 y 60 min por medio del microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) JEM-2010 de la marca JEOL operado a 200 kV. La longitud de lado promedio ( $\bar{L}$ ) se determinó a través de un análisis estadístico utilizando el software ImageJ, que implicó seleccionar 500 nanocubos y medir la distancia de dos de sus lados. Los valores resultantes se usaron para calcular la longitud de lado promedio y crear un gráfico de distribución de frecuencia. Los  $Ag_{NC}$  se prepararon en una rejilla *Lacey Carbon* de cobre, depositando una gota de  $Ag_{NC}$  previamente dispersados.

## 2.2.2 Soporte de nanocubos plata en dióxido de titanio en fase anatasa

### 2.2.2.1 Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente

Con el fin de agregar la cantidad adecuada de  $Ag_{NC}$  respecto al % p/p de las  $aTiO_2$ NPs, se midió la

concentración de Ag a partir de dispersiones de nanocubos en H<sub>2</sub>O-DI, por medio del espectrofotómetro de emisión VARIAN-MPX Simultaneous ICP-OES de la marca Varian Inc. Las dispersiones se introdujeron a través de una bomba peristáltica a una velocidad de 30 rpm, cada dispersión se midió durante 30 s. Durante todas las mediciones se utilizó un flujo de argón (Ar) de 15 L/min. En particular, este análisis implicó la medición de 5 muestras de Ag<sub>NC</sub> dispersos en 4 mL de H<sub>2</sub>O-DI, sintetizados durante 60 min, resultando una concentración promedio de Ag de  $752.8 \pm 22.6$  ppm.

### 2.2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

Para validar la presencia de Ag<sub>NC</sub> sobre las TiO<sub>2</sub>NPs, se capturaron imágenes con distintos aumentos utilizando el TEM JEM-2010 de la marca JEOL operado a 200 kV. Las muestras se dispersaron en CH<sub>3</sub>OH mediante ultrasonido, a una concentración de 5 ppm. Posteriormente, se depositaron 10 µL sobre una rejilla *Lacey Carbon* de cobre.

### 2.2.2.3 Difracción de rayos X

Utilizando el difractómetro AERIES de la marca Malvern Panalytical se identificaron las fases cristalinas de los fotocatalizadores resultantes. Las mediciones se realizaron utilizando una corriente anódica de 15 mA y aplicando una diferencia de potencial de 40 kV a una fuente de radiación CuK $\alpha$  (1.5405 Å), midiendo desde 5° hasta 90° con un paso de 0.02 a una velocidad de barrido de 0.12 °/s. También, se calculó el tamaño promedio de cristalito utilizando la ecuación de Paul Scherrer:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Donde:

- $\tau$  es el diámetro promedio del cristalito en dirección perpendicular al plano elegido;
- $\lambda$  es la longitud de los rayos X;
- $\beta$  es el ancho total a la mitad de intensidad máxima;
- $\theta$  es el ángulo de la reflexión elegida; y
- $k$  es el factor de escala.

#### 2.2.2.4 Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa

Para estudiar la influencia de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  sobre las propiedades ópticas de las  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ , se realizaron mediciones de espectroscopia UV-Vis reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) utilizando un espectrofotómetro Aligent Cary 5000 UV-Vis-NIR. Además, se generaron gráficos de Tauc para determinar la banda de absorción de las  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  y examinar cualquier modificación causada por la presencia de las distintas concentraciones de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  sobre  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ . Los diagramas de Tauc se construyen con base a la suposición de que el coeficiente de absorción ( $F(R)$ ) se puede representar como una función de la energía:

$$(F(R) \cdot hv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (3)$$

Donde:

- $h$  es la constante de Planck;
- $v$  es la frecuencia del fotón;
- $E_g$  es la energía del *band gap*;
- $A$  es una constante; y
- el factor  $n$  depende de la naturaleza de la transición de electrones y es igual a  $\frac{1}{2}$  o 2 para los *band gap* de transición directa e indirecta, respectivamente.

Experimentalmente el  $F(R)$  o también conocida como la función de Kubelka-Munk se calcula a partir de espectros de reflectancia difusa. De acuerdo con la teoría de Paul Kubelka y Franz Munk, los espectros de reflectancia pueden transformarse en los correspondientes espectros de absorción aplicando la  $F(R)$ :

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4)$$

Donde:

- $R$  es la reflectancia total;
- $K$  es el coeficiente de absorción; y
- $S$  es el coeficiente de dispersión.

### 2.2.2.5 Adsorción-desorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de las  $\alpha\text{TiO}_2\text{NPs}$  y de los fotocatalizadores modificados con  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , se determinaron mediante las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $-195.8\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando el equipo TriStar II 320 de la marca Micromeritics. La muestra se desgasificó a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h al vacío antes de la adsorción de  $\text{N}_2$ . El área superficial se midió con el método Brunauer-Emmett-Teller ( $A_{\text{BET}}$ ) a presiones relativas de  $0.05 < P/P_0 < 0.30$ . El diámetro promedio de los poros ( $T_p$ ) se calculó siguiendo el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a través de la isoterma de desorción de  $\text{N}_2$ . El volumen de poro acumulado ( $V_p$ ) se obtuvo de acuerdo con la cantidad adsorbida a una presión relativa de  $P/P_0 = 0.99$ .

### 2.2.3 Producción de hidrógeno

La producción de  $\text{H}_2$  por fotocatálisis, tanto de las  $\alpha\text{TiO}_2\text{NPs}$  como de los fotocatalizadores modificados con  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , se evaluaron en un reactor cilíndrico semicontinuo de vidrio pyrex. Las suspensiones, preparadas a una concentración de 500 ppm en una mezcla 3:7 de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (v/v), se mantuvieron a una temperatura constante de  $25 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ . Previo a encender la lámpara, la suspensión se purgó con un flujo en exceso de argón (Ar), para posteriormente disminuir el flujo y estabilizar el sistema utilizando 10 mL/min con el mismo gas inerte, el cual funciona como gas de arrastre de los productos de reacción. Dentro del reactor, la suspensión se irradió utilizando una lámpara Hg-Xe (500 W) y filtros dicróicos de Lot Quantum Design. Permitiendo la exposición a longitudes de onda ultravioleta (280 nm - 400 nm) o longitudes de onda visibles (420 nm - 680 nm).

Las velocidades de producción de  $\text{H}_2$  se calcularon en estado estacionario, el cual se alcanza 3 h después de estar bajo irradiación. El  $\text{H}_2$  producido se cuantificó a través de un espectrómetro de masas ThermoStar de Pfeiffer. La concentración de  $\text{H}_2$  se determinó restando el valor inicial del flujo  $\text{H}_2/\text{Ar}$  del valor final, como se detalla en la Ec. (5). Posteriormente, las concentraciones obtenidas fueron calibradas para expresarse en términos de velocidad de reacción ( $\mu\text{mol}/\text{gh}$ ).

$$\frac{H_{2f}}{Ar_f} - \frac{H_{2i}}{Ar_i} = \text{ppm de H}_2 \quad (5)$$

Donde:

- $H_{2f}$  es la cantidad final de  $\text{H}_2$  detectada por el espectrómetro de masas;
- $H_{2i}$  es la cantidad inicial de  $\text{H}_2$  detectada por el espectrómetro de masas;

- $Ar_f$  es la cantidad final de Ar detectada por el espectrómetro de masas;
- $Ar_i$  es la cantidad inicial de Ar detectada por el espectrómetro de masas; y

## Capítulo 3. Resultados y discusión

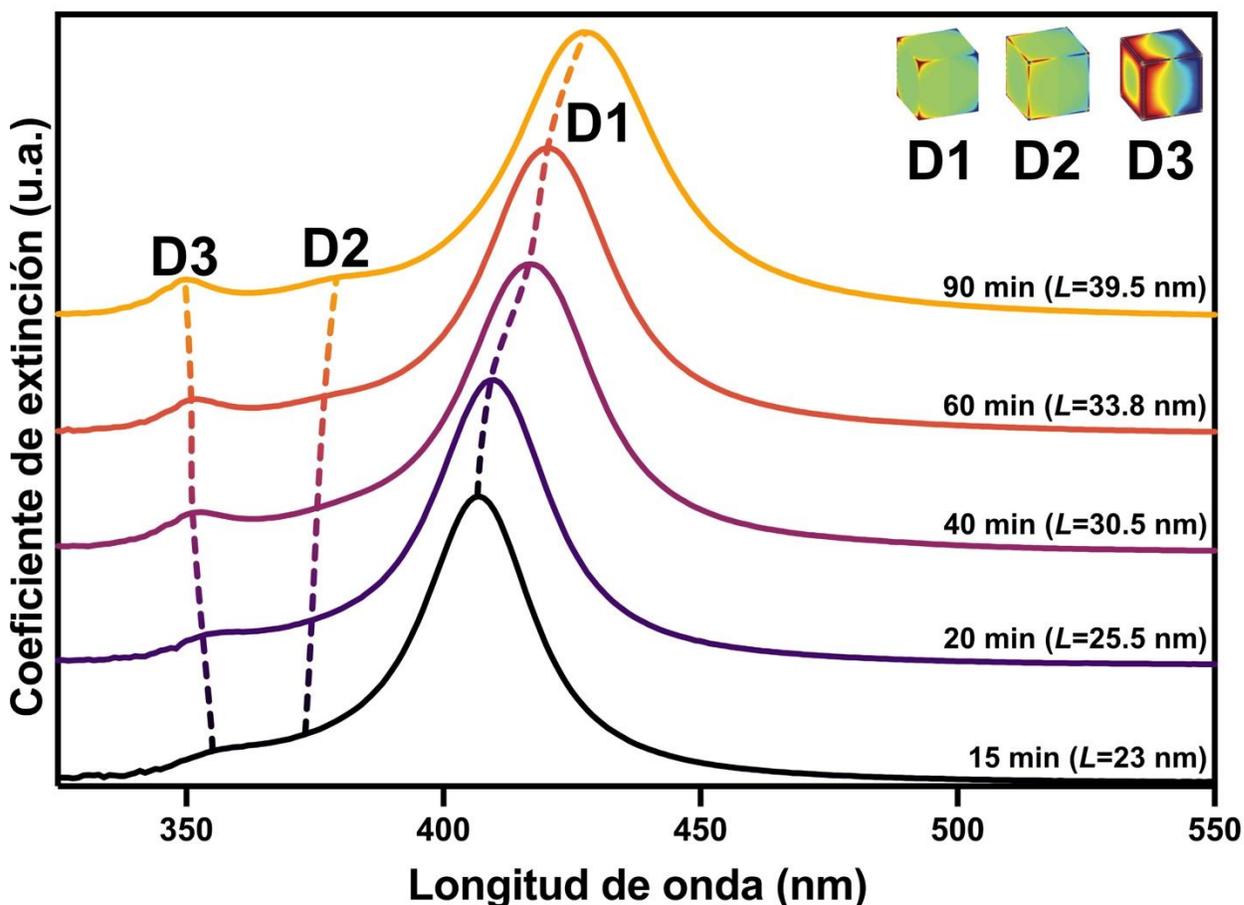
---

### 3.1 Crecimiento de nanocubos de plata

En este apartado (3.1), se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la síntesis de Ag<sub>NC</sub>; por medio de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) y TEM, así como la correlación entre ellas. Esto con el fin de estudiar la evolución espectral de los Ag<sub>NC</sub> a lo largo del tiempo de reacción y delimitar las alteraciones en su  $L$ . Este análisis proporciona información importante sobre los procesos que gobiernan el crecimiento y los cambios morfológicos de los Ag<sub>NC</sub> en diferentes tiempos de reacción.

#### 3.1.1 Espectroscopía ultravioleta-visible de nanocubos de plata

En la Figura 9 se muestran los espectros de extinción UV-Vis, normalizados, de Ag<sub>NC</sub> nucleados durante un período de reacción de 15 a 90 min. En los cuales, se observa la presencia y evolución de distintos modos plasmónicos (D1, D2 y D3) asociados a distintos momentos dipolares de los Ag<sub>NC</sub>, conforme aumenta el tiempo de reacción. El D1 se atribuye al momento dipolar generado en las esquinas del Ag<sub>NC</sub>. Mientras que el pico D2, corresponde al momento dipolar generado en los vértices y bordes del nanocubo. Finalmente, el D3, está vinculado al establecimiento del momento dipolar en los límites de las caras del Ag<sub>NC</sub> (Hung et al., 2013). En el caso de los resultados obtenidos en esta investigación, se puede apreciar que el momento dipolar D1 ( $\lambda_{\max}$ ) sufre un desplazamiento hacia el rojo que va desde los 407 nm hasta los 427 nm, conforme incrementa el tiempo de reacción. De acuerdo con la Ec. (1), este desplazamiento espectral se correlaciona con Ag<sub>NC</sub> que exhiben  $L$  que oscilan entre 23 nm y 39.5 nm. De igual forma, con el avance del tiempo de reacción, hay un aumento en la absorbancia en el pico centrado alrededor de 350 nm (D3), lo que indica vértices más definidos y una transición de cubos truncados a cubos (Gheitaran et al., 2022). En el caso del momento dipolar D2, se observa la presencia de este hasta los 90 min de reacción, lo cual sugiere un refinamiento progresivo de los vértices y bordes de los nanocubos (Hung et al., 2013).

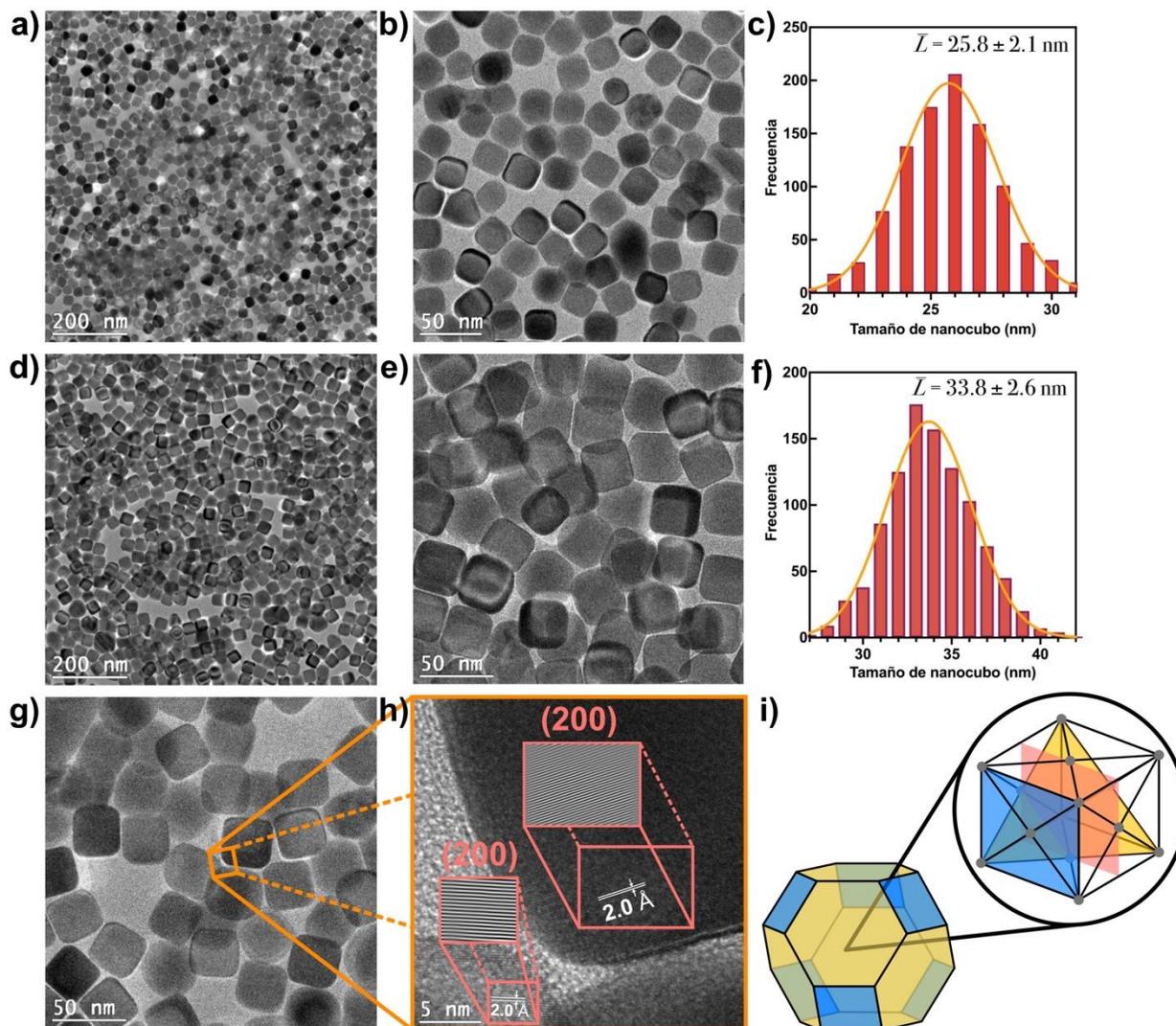


**Figura 9.** Espectros de extinción de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , obtenidos a distintos tiempos de reacción. La longitud del lado de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  se determinó a través de la Ecu. (1). Además, se presenta la distribución de carga superficial asociada a cada momento dipolar, previamente calculados por L. Hung y colaboradores (Hung et al., 2013). Las cargas positivas y negativas están representadas de color rojo y azul, respectivamente.

### 3.1.2 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanocubos de plata

Para validar los valores de  $L$  calculados a partir de la Ec. (1) y los espectros resultantes, se adquirieron imágenes de TEM de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  nucleados durante 20 min y 60 min de reacción. Los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  nucleados durante 20 min, como se muestra en la Figura 10 (a-c), presentaron vértices redondos y una  $\bar{L} = 25.8 \pm 2.1$  nm. Asimismo, se observó la presencia de nanopartículas de Ag de morfologías irregulares. Investigaciones anteriores han demostrado que nuclear  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  en tiempos cortos produce nanopartículas irregulares, debido a la aglomeración de Ag no reducida en la superficie de los nanocubos a medida que disminuye la temperatura. Además, se ha demostrado que ligeras variaciones en la temperatura de reacción o la exposición de luz durante la nucleación contribuye a la formación de aglomerados (Gheitaran et al., 2022; Y. Wang et al., 2013; Zhang et al., 2010). En el caso de las imágenes obtenidas de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  a 60 min de

reacción, se observan lados mejor definidos en comparación con los obtenidos a 20 min. En este caso el valor de su  $\bar{L}$  fue de  $33.8 \pm 2.6$  nm (Figura 10 (d-f)).



**Figura 10.** Las imágenes de TEM se capturaron en  $Ag_{NC}$  nucleados durante 20 min (a, b) y 60 min (d, e). Las distribuciones de frecuencia resultantes de las longitudes de los lados se representan gráficamente en (c) y (f) para los respectivos tiempos de nucleación. Además, se presenta una imagen de HRTEM de  $Ag_{NC}$  nucleados durante 60 min (h). En (i), se proporciona una representación esquemática de una nanopartícula de Ag con morfología octaédrica truncada, junto con su correspondiente celda unitaria FCC. Los planos cristalográficos (100), (200) y (111) están resaltados en azul, rojo y amarillo, tanto para la celda unitaria como para las facetas de la nanopartícula. Es de destacar que si una nanopartícula con esta morfología crece en dirección (111), asumirá una forma cúbica.

El crecimiento constante y uniforme de los  $Ag_{NC}$  se atribuye principalmente a la presencia del agente protector PVP. El PVP sirve para prevenir la aglomeración formando una capa protectora sobre las superficies de los nanocristales, promoviendo así una preferencia por la unión en facetas específicas. Este

efecto protector se establece mediante un enlace químico entre los átomos de  $O^{2-}$  del PVP y los átomos superficiales. La evidencia experimental indica que el PVP exhibe una mayor afinidad por el plano cristalográfico (100). Esta preferencia se sustenta en la creación de un enlace de mayor energía, que facilita la difusión de átomos hacia planos menos densos, particularmente el plano (111) (Qi et al., 2015; Zhou et al., 2014). Durante la etapa inicial de la nucleación de los  $Ag_{NC}$  se forman semillas esféricas; sin embargo, en realidad, estas semillas toman la forma de nanooctaedros truncados, similares a los que se ilustra en la Figura 10 (i). En consecuencia, siempre que la reacción se realice con una concentración adecuada de PVP, los nanocubos tendrán un crecimiento continuo (Xia et al., 2012; Zeng et al., 2010).

Las observaciones detalladas anteriormente se corroboran visualmente en la Figura 10 (g, h), que presenta una imagen de TEM de alta resolución (HRTEM) de  $Ag_{NC}$  nucleados durante 60 min. En esta imagen, se calculó una distancia interplanar de  $2.0 \text{ \AA}$  correspondiente al plano (200) de Ag metálica con celda unitaria cúbica centrada en las caras (FCC, JCPDS No. 00-004-0783.), lo que indica que los nanocubos estaban asentados contra una de sus facetas (100).

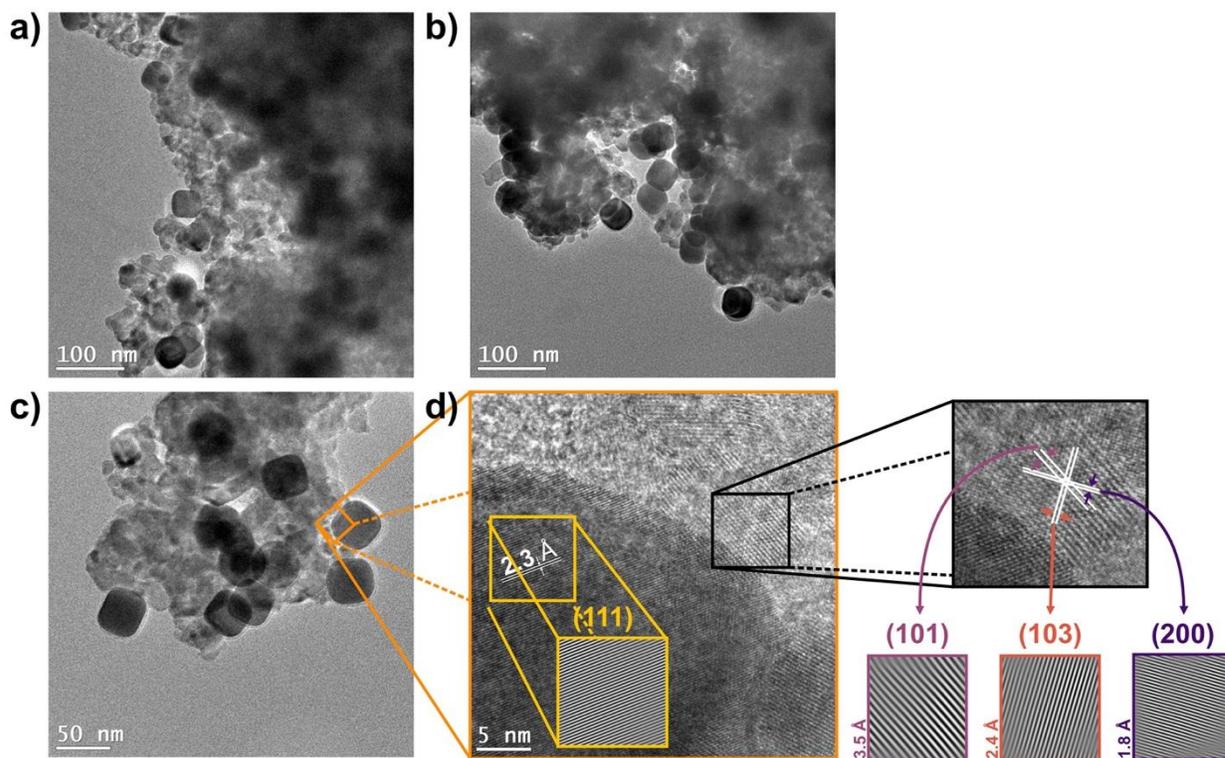
## **3.2 Soporte de nanocubos de plata en nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa**

En este apartado se presentan los resultados de las distintas caracterizaciones hechas a los fotocatalizadores modificados con distintas cantidades de  $Ag_{NC}$  y el de referencia ( $aTiO_2$ NPs). El apartado establece correlaciones entre los resultados obtenidos de TEM, difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés), espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) y absorción-desorción de  $N_2$ . Con el objetivo principal de estudiar la influencia de los  $Ag_{NC}$  sobre las propiedades estructurales, ópticas, texturales y morfológicas de las  $aTiO_2$ NPs.

### **3.2.1 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de $Ag_{2.5\%}/aTiO_2$**

Todos los  $Ag_{NC}$  que se utilizaron para soportarse sobre las  $aTiO_2$ NPs, se nuclearon durante 60 min y para validar su presencia en el proceso post-soporte sobre las  $aTiO_2$ NPs, se adquirieron imágenes de TEM de la muestra  $Ag_{2.5\%}/aTiO_2$ . En las imágenes de la Figura 11 (a-c) se puede apreciar el soporte de  $Ag_{NC}$  en aglomerados de mayor tamaño de  $aTiO_2$ NPs, estas nanopartículas tienen un tamaño promedio en el orden de  $12.5 \pm 2.5 \text{ nm}$ . Además, se observa que, a pesar de que su dispersión cambia, la morfología y el tamaño

de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  no se modifican. La imagen obtenida por HRTEM (Figura 11 (d)) permitió determinar, mediante el tratamiento adecuado, distancias interplanares con valores de 3.5 Å, 2.4 Å y 1.8 Å. Los cuales, corresponden a los planos cristalográficos (101), (103) y (200), característicos de la fase  $\text{aTiO}_2$  (JCPDS No. 00-021-1272). De igual forma, se logró determinar una distancia interplanar 2.3 Å, que corresponde al plano (111) de la Ag metálica (JCPDS No. 00-004-0783).



**Figura 11.** Imágenes de TEM de  $\text{AgC}_{2.5\%}/\text{aTiO}_2$  (a, b). En la imagen (c), la región encerrada corresponde a la ubicación donde se tomó la imagen de HRTEM (d). Esta imagen nos permitió determinar la distancia interplanar asociada con la fase  $\text{aTiO}_2$  y Ag metálica.

### 3.2.2 Difracción de rayos X

En la Figura 12 se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés) de los fotocatalizadores modificados con distintas cantidades de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  y el material de referencia. De manera general, se puede observar que cada patrón de difracción de los distintos fotocatalizadores sintetizados es similar y exhiben picos de difracción en  $2\theta = 25.22^\circ$  (101),  $37.80^\circ$  (004),  $48.05^\circ$  (200),  $53.89^\circ$  (105),  $55.07^\circ$  (211),  $62.69^\circ$  (204),  $68.76^\circ$  (166),  $70.31^\circ$  (220) y  $75.03^\circ$  (215), que de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS No. 00-021-1272 son característicos de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Esto debido a que el material de soporte esta dominando las propiedades cristalográficas ya que es el mismo para todos los

materiales. Además, se logró apreciar que a partir de la muestra  $\text{Ag}_{0.5\%}/\text{aTiO}_2$  comienzan a aparecer picos de difracción en valores de  $2\theta = 38.09^\circ$ ,  $44.26^\circ$ ,  $64.42^\circ$  y  $77.48^\circ$ , que de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS No. 00-004-0783 corresponden a los planos de cristalográficos (111), (200), (220) y (311) de Ag metálica FCC. Es importante mencionar, que conforme aumenta la cantidad de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , incrementa la intensidad de estos picos. Estos resultados confirman la presencia de ambos materiales en los distintos fotocatalizadores y corroboran lo observado por TEM.

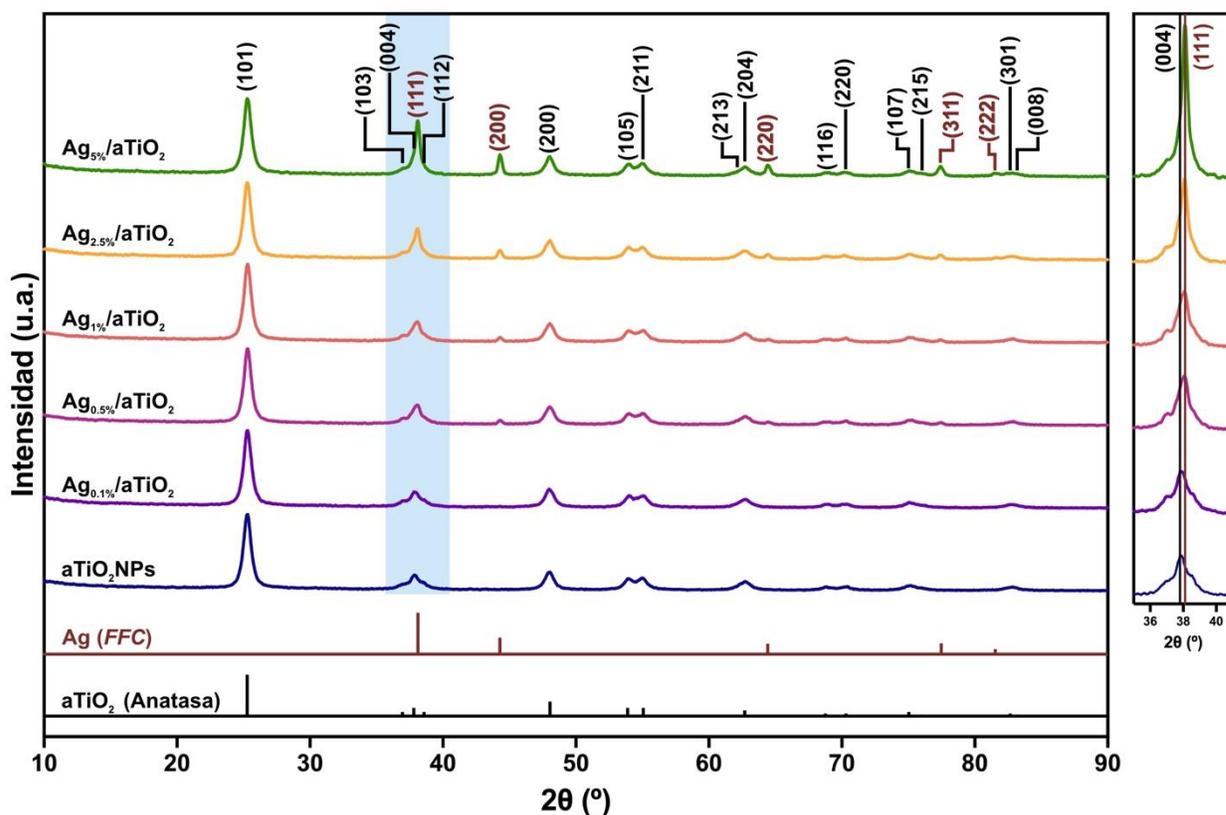


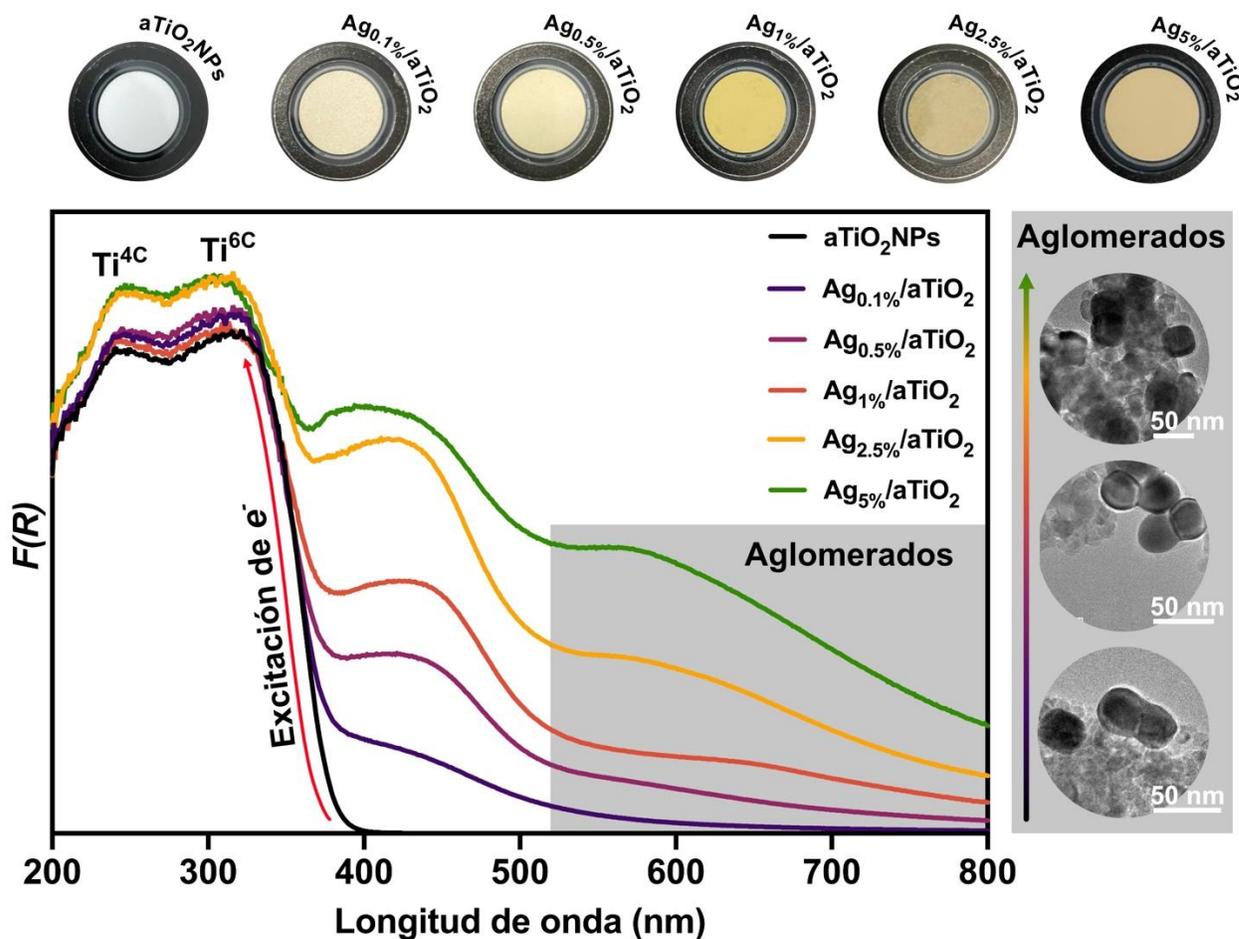
Figura 12. Patrones de DRX de  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$  y  $\text{Ag}_x/\text{aTiO}_2\text{NPs}$ .

Utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. (2)), el tamaño promedio de cristalito de las  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$  se calculó en dirección perpendicular al plano (101), resultando un valor constante de  $12.6 \pm 0.9$  nm en todas las muestras. Esta constancia sugiere que el soporte de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  no afectó la cristalinidad de las  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ .

### 3.2.3 Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa

La Figura 14 muestra los espectros de absorbancia UV-Vis, corregidos por Kubelka-Munk, de los fotocatalizadores modificados con distintas cantidades de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  y el de referencia, junto con su respectiva fotografía digital. Donde se puede apreciar que el material de referencia exhibe una absorbancia mínima en el rango de longitud de onda de 400 a 800 nm. Asimismo, se observa que la banda de absorción comienza alrededor de los 399 nm y se incrementa de manera exponencial hasta los 330 nm a aproximadamente. Este comportamiento exponencial surge de la excitación indirecta de  $e^-$  entre estados no enlazados en el máximo de la BV y el mínimo de la BC, definiendo todo el rango exponencial como el borde de absorción. El borde de absorbancia, acompañado de una disminución posterior, forma una banda aproximadamente dentro del rango de 270 nm a 330 nm, lo que significa la excitación de  $e^-$  alrededor de cationes  $\text{Ti}^{4+}$  coordinados con seis aniones  $\text{O}^{2-}$  ( $\text{Ti}^{6c}$ ) en un campo cristalino octaédrico distorsionado. Alrededor de 270 nm, emerge un borde de absorbancia adicional. Esta última excitación pertenece a los  $e^-$  alrededor de cationes  $\text{Ti}^{3+}$  coordinados con cuatro aniones  $\text{O}^{2-}$  ( $\text{Ti}^{4c}$ ) en un campo cristalino tetraédrico distorsionado. Los cuales aparecen en los bordes de las nanopartículas o por vacancias de  $\text{O}^{2-}$  (Yin et al., 2020).

En el caso de los espectros de los fotocatalizadores modificados con  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , se observa que en la zona de 330 nm a 200 nm su respuesta óptica es similar, ya que se pueden apreciar, tanto las bandas asociadas a la excitación en campos cristalinos octaédricos y tetraédricos distorsionados, así como el inicio de la caída del borde de absorción en las mismas posiciones. Sin embargo, a medida que aumenta el % p/p de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  sobre las  $\text{aTiO}_2\text{NPs}$ , se observa un aumento simultáneo de la absorbancia tanto en ancho como en intensidad alrededor de 420 nm, característico del momento dipolar D1 (Hung et al., 2013). Es importante resaltar, que a partir de la muestra de  $\text{Ag}_{0.5\%}/\text{aTiO}_2$  en adelante, surge una banda de absorción dentro del rango de 520 nm a 800 nm. Esta puede ser atribuida a la aglomeración de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , dando lugar a nuevas resonancias. Este fenómeno se identifica como hibridación de plasmones. En este proceso, el  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  que se irradia inicialmente induce cargas superficiales en el nanocubo vecino más cercano, alterando así los niveles de energía de momentos dipolares y estableciendo un momento dipolar de enlace. Específicamente, a medida que aumenta la separación de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , la absorbancia resultante disminuye y se desplaza hacia el violeta (Tavakkoli Yaraki et al., 2020). La Figura 13 complementa lo antes mencionado presentando imágenes de TEM de las aglomeraciones y como estas van en creciente conforme aumenta la cantidad  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ .



**Figura 13.** Espectros de absorción de  $a\text{TiO}_2\text{NPs}$  y  $\text{Ag}_x/a\text{TiO}_2$ . Además, las fotografías digitales adjuntas muestran los polvos resultantes, montados en el portamuestras para su posterior medición por DRS.

En la Figura 14 se presentan los gráficos de  $T_{auc}$ , a partir de los datos presentados en la Figura 13. Al trazar una pendiente a través de los puntos intermedios del borde de absorción, se estimó la energía de la  $E_g$  para el fotocatalizador de referencia, resultando de 3.20 eV. Conforme aumenta el % p/p de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  sobre las  $a\text{TiO}_2\text{NPs}$ , las pendientes interceptan valores de energía (eje de abscisas) más bajos que van desde 3.01 eV para el fotocatalizador con 0.1% de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  hasta 1.46 eV para el catalizador con mayor cantidad de nanocubos. Este cambio podría atribuirse a la superposición entre el borde de absorción de las  $a\text{TiO}_2\text{NPs}$  y el momento dipolar D1 de los  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ . Simultáneamente, se observa un alargamiento en el mínimo del borde de absorción, comúnmente conocido como cola de Urbach (Urbach, 1953), que se correlaciona con un aumento en la cantidad de  $\text{Ag}_{\text{NC}}$  (región resaltada por el fondo azul). El alargamiento en la cola Urbach se atribuye a la interrupción de las transiciones de  $e^-$  resultantes de la amorfización estructural (Tauc, 1970). En nuestro caso, la red cristalina de las  $a\text{TiO}_2\text{NPs}$  sufre deformaciones debido a las repulsiones entre sus átomos y los de las  $\text{Ag}_{\text{NC}}$ , generando defectos puntuales en estados localizados sobre la red de las

aTiO<sub>2</sub>NPs. Esta información es suma importancia, ya que de acuerdo con (Mani et al., 2022) esta deformación es evidencia de la formación de la barrera Schottky entre metal y semiconductor, en este caso, entre los Ag<sub>NC</sub> y las aTiO<sub>2</sub>NPs.

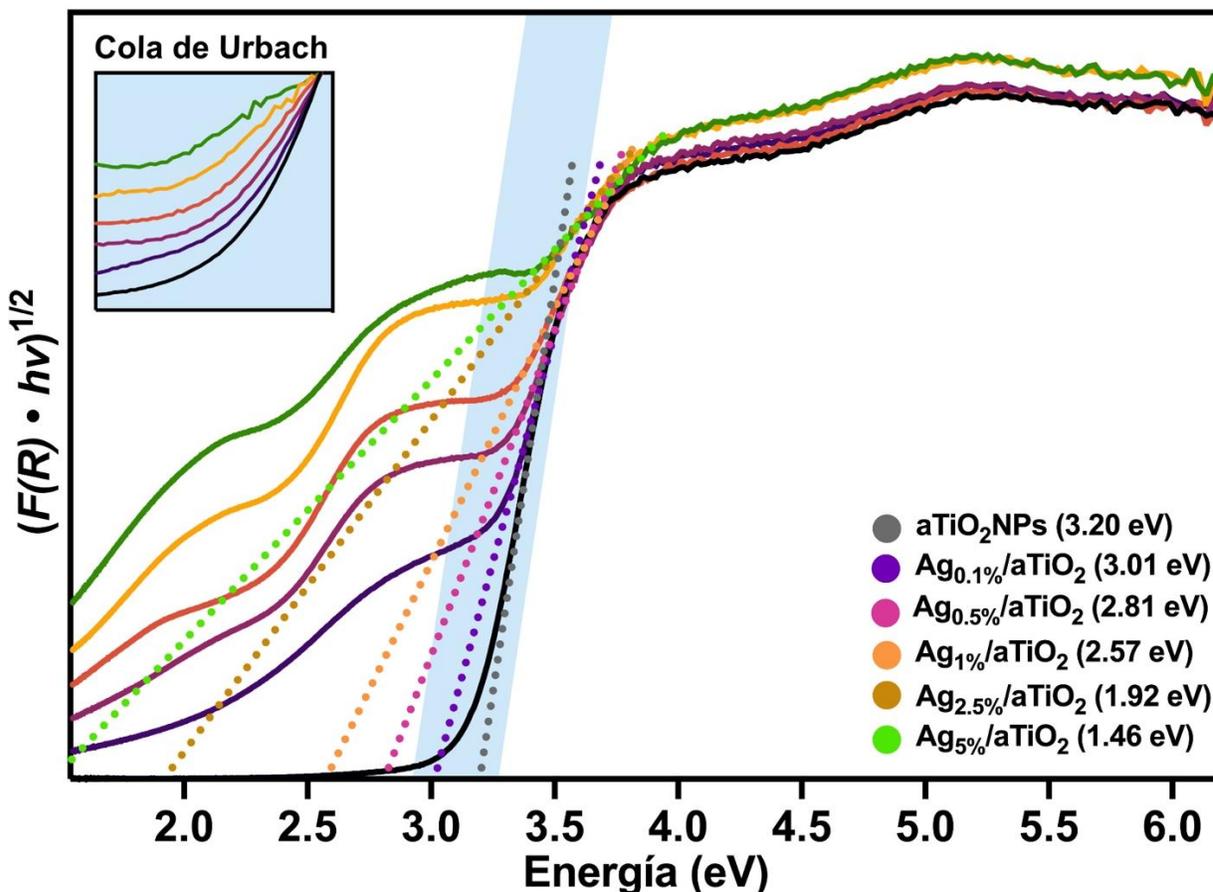


Figura 14. Gráficos de Tauc de  $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$  versus  $hv$  de aTiO<sub>2</sub>NPs y Ag<sub>x</sub>/aTiO<sub>2</sub>.

### 3.2.4 Adsorción-desorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los fotocatalizadores modificados con distintas cantidades de Ag<sub>NC</sub> y el de referencia se presentan en la Figura 15. De manera general, el proceso de adsorción en todos los fotocatalizadores inició con la formación de una monocapa de N<sub>2</sub> en su superficie y dentro de los mesoporos formados por los Ag<sub>NC</sub> soportados sobre los aglomerados de las aTiO<sub>2</sub>NPs, como se observó previamente por TEM. La formación de esta monocapa se extiende desde 0  $P/P_0$  hasta  $\sim 0.35 P/P_0$ , después de este punto, comienza la superposición de monocapas hasta alcanzar la condensación capilar de N<sub>2</sub> dentro de los poros. Una vez alcanzado 1  $P/P_0$ , inicia el proceso de desorción, en este caso, las moléculas de N<sub>2</sub> siguen una trayectoria distinta en comparación con la de adsorción. Esto ocurre principalmente por

el bloqueo o percolación de  $N_2$  en rangos estrechos en los cuellos de los poros. Como consecuencia de esto se observa un lazo de histéresis entre aproximadamente  $0.6 P/P_0$  y  $0.8 P/P_0$ , donde se muestra que todos los fotocatalizadores exhibieron un lazo de histéresis tipo IV(a) con una subclasificación  $H_2(a)$  de acuerdo con el sistema de clasificación de la IUPAC, indicativo de adsorbentes mesoporosos (2-50 nm) (Thommes et al., 2015).

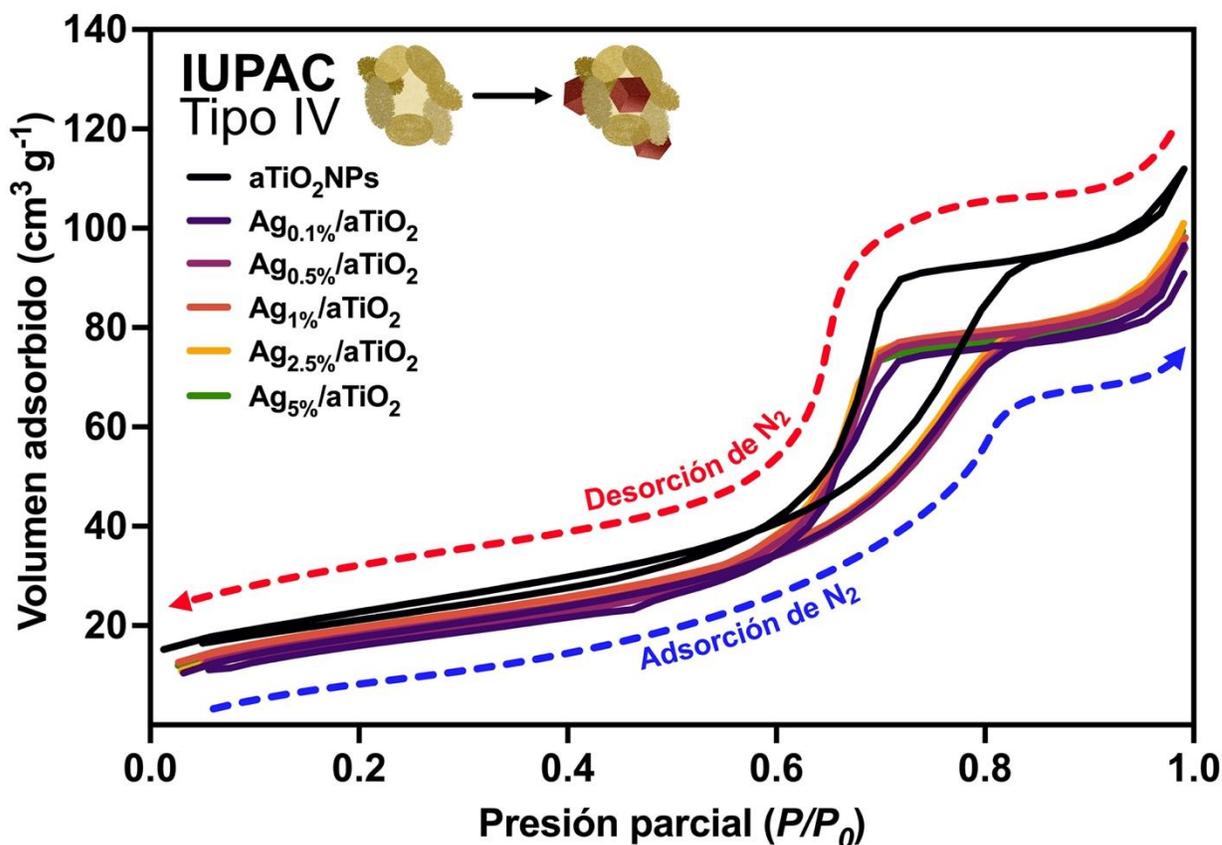


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de  $aTiO_2NPs$  y  $Ag_x/aTiO_2$ .

Las propiedades texturales de los fotocatalizadores antes mencionados se presentan en la Tabla 1. El material de referencia exhibió un  $A_{BET}$  de  $82.2 \text{ m}^2/\text{g}$  y un  $V_p$  de  $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ , cabe destacar que estas nanopartículas tienden a aglomerarse debido a las interacciones electrostáticas entre sus cationes y aniones, lo cual se confirmó con las imágenes de TEM en la Figura 11. Estas aglomeraciones dieron lugar a la formación de una red de mesoporos desordenados, caracterizada por un  $T_p$  de  $5.9 \text{ nm}$ . Al incorporar los  $Ag_{NC}$ , se generó una disminución promedio de  $A_{BET}$  de  $13.6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esta disminución ocurrió debido a que los nanocubos obstruyeron la entrada de la red mesoporosa, impidiendo el paso de  $N_2$ . Como consecuencia, hubo una reducción promedio en el  $V_p$  de  $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$  y en el  $T_p$  de  $0.4 \text{ nm}$ . En particular, el

perfil de las isothermas y la distribución del  $T_p$  no mostraron variaciones significativas con cantidades crecientes de  $Ag_{NC}$ , lo que sugiere una posible aglomeración de los  $Ag_{NC}$  en la superficie de las  $aTiO_2$ NPs tal como se observó en los resultados de TEM y en los espectros de reflectancia difusa UV-Vis (ver Figura 13).

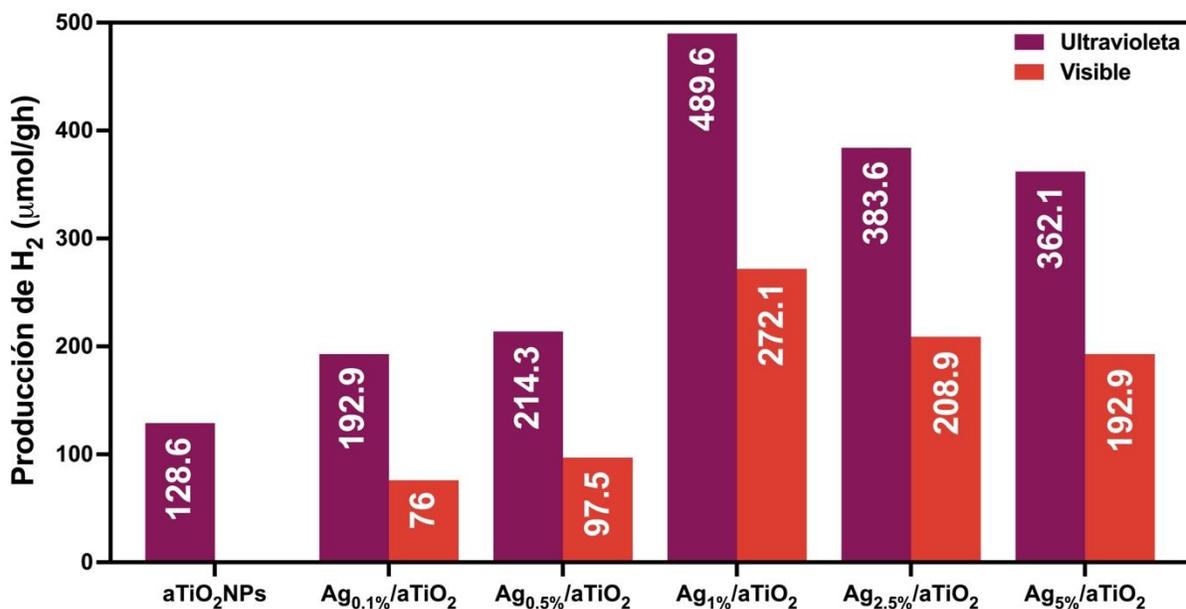
**Tabla 1.** Propiedades texturales de  $aTiO_2$ NPs y  $Ag_x/aTiO_2$ .

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)
<b><math>aTiO_2</math>NPs</b>	82.2	0.15	5.9
<b><math>Ag_{0.1\%}/aTiO_2</math></b>	66.5	0.11	5.4
<b><math>Ag_{0.5\%}/aTiO_2</math></b>	67.2	0.12	5.6
<b><math>Ag_{1\%}/aTiO_2</math></b>	71.2	0.12	5.6
<b><math>Ag_{2.5\%}/aTiO_2</math></b>	68.2	0.12	5.5
<b><math>Ag_{5\%}/aTiO_2</math></b>	70.0	0.12	5.4

### 3.3 Producción de hidrógeno

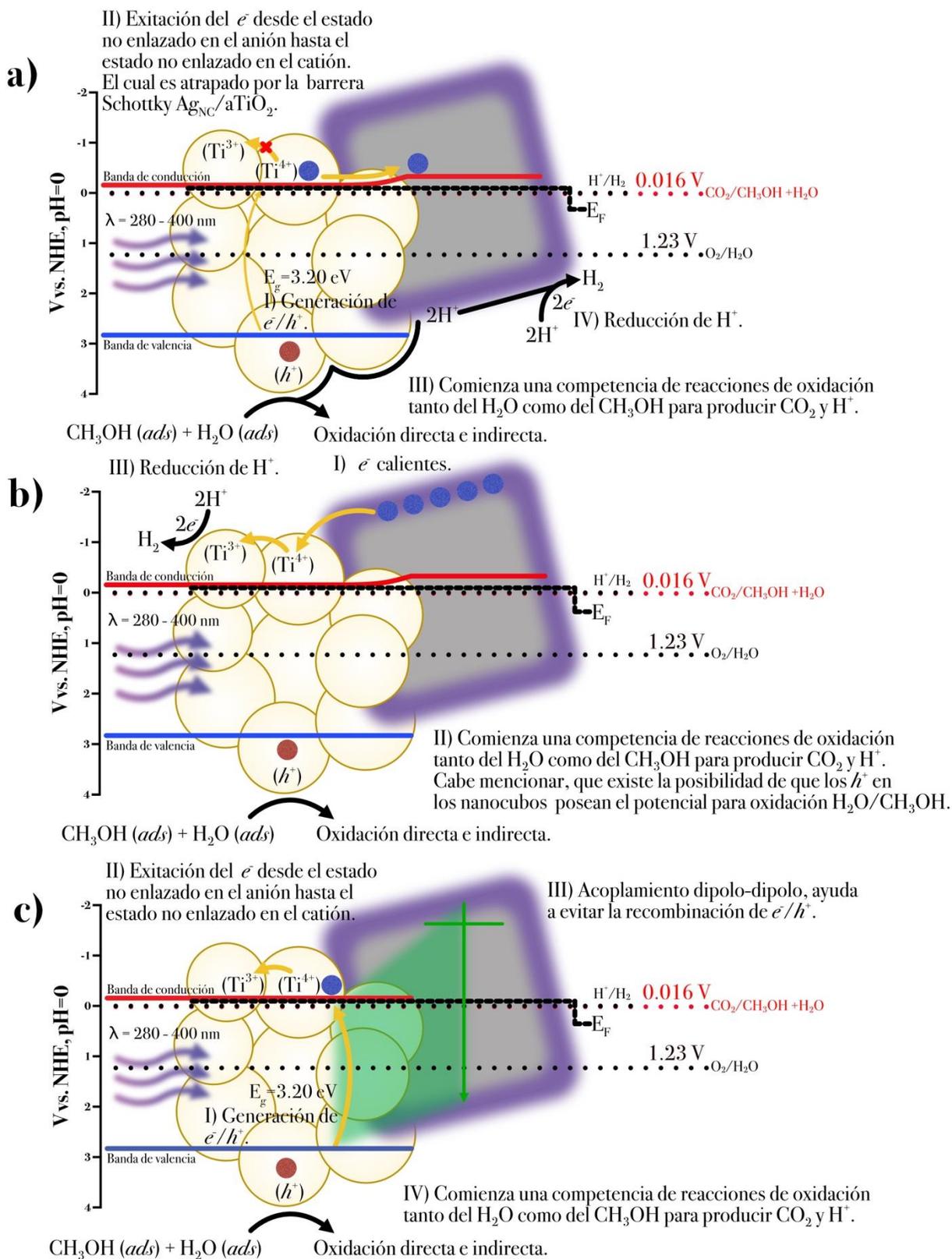
En la Figura 16 se presenta la producción de  $H_2$  obtenida del fotorreformado de  $CH_3OH/H_2O$  utilizando los fotocatalizadores modificados con distintas cantidades de  $Ag_{NC}$  y el de referencia. Como se puede observar, todos los fotocatalizadores modificados con  $Ag_{NC}$  presentaron fotoactividad bajo radiación ultravioleta y visible. Cabe destacar que la incorporación de  $Ag_{NC}$  mostró una tendencia creciente en la producción de  $H_2$ , conforme incrementa la cantidad de  $Ag_{NC}$  adicionados, obteniéndose un máximo de producción de  $H_2$  con el fotocatalizador de  $Ag_{1\%}/aTiO_2$ .

Utilizando luz ultravioleta, la producción de  $H_2$  con el fotocatalizador  $Ag_{1\%}/aTiO_2$  (489.6  $\mu$ mol/gh), fue aproximadamente cuatro veces mayor que la obtenida con el fotocatalizador de referencia (128.6  $\mu$ mol/gh). No obstante, los aumentos posteriores en el contenido de  $Ag_{NC}$  llevaron a una disminución en la producción de  $H_2$ , registrando 383.6  $\mu$ mol/gh con la muestra  $Ag_{2.5\%}/aTiO_2$  y 362.1  $\mu$ mol/gh con la muestra  $Ag_{5\%}/aTiO_2$ . Esta disminución puede atribuirse a dos factores principalmente: (i) un aumento en la cantidad de  $Ag_{NC}$  da como resultado la formación de aglomerados más grandes (ver Figura 13), lo que disminuye la cantidad de uniones  $Ag/aTiO_2$  disponibles para capturar  $e^-$  a través de la  $\phi_B$ , disminuyendo así la producción de  $H_2$ ; (ii) un exceso de  $Ag$  en la superficie puede funcionar como sitios de recombinación para  $e^-/h^+$  (Li et al., 2009).



**Figura 16.** Valores de velocidad de reacción de aTiO<sub>2</sub>NPs y Ag<sub>x</sub>/aTiO<sub>2</sub> en fotoproducción de H<sub>2</sub> utilizando una relación CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O (v/v) de 3:7, bajo irradiación ultravioleta y visible.

Existen distintos escenarios que podrían explicar el incremento en la producción de H<sub>2</sub> por la incorporación de los Ag<sub>NC</sub> sobre las aTiO<sub>2</sub>NPs bajo irradiación ultravioleta. Uno de ellos, y de los más aceptados en la literatura, sugiere que los Ag<sub>NC</sub> actúan como captores de e<sup>-</sup> (Figura 17a), lo que permite incrementar el tiempo de vida media de los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, y en consecuencia la eficiencia del proceso. Sin embargo, y considerando que los Ag<sub>NC</sub> exhibieron LSPR en el rango ultravioleta, específicamente los momentos dipolares D2 y D3 (ver Figura 9), es posible que estos Ag<sub>NC</sub> pudieran estar actuando como inyectores de e<sup>-</sup> calientes (Figura 17b) o generando transferencia de energía resonante inducida por plasmones (PIRET, por sus siglas en inglés; ver Figura 17c) dando lugar a otros posibles mecanismos de reacción. En el caso de la inyección de e<sup>-</sup> calientes, estos ayudarían a aumentar la producción de H<sub>2</sub>, ya que cuando se excita la LSPR de los nanocubos, algunos de sus e<sup>-</sup> adquieren suficiente energía cinética para atravesar la  $\phi_B$  en dirección a la BC de las aTiO<sub>2</sub>NPs, lo cual reduciría los H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>. Por el contrario, en el fenómeno PIRET, siempre y cuando los Ag<sub>NC</sub> se mantengan a una distancia no mayor de 25 nm de la superficie de las aTiO<sub>2</sub>NPs, generando e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, puede ocurrir un acoplamiento dipolo-dipolo entre los e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> y el momento dipolar resonante. Este fenómeno podría aumentar la tasa de generación de e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> e inhibir su recombinación (Cushing et al., 2015; Li et al., 2015; Valenti et al., 2016).



**Figura 17.** Posibles esquemas de reacción bajo irradiación ultravioleta: captura de  $e^-$  (a), inyección de  $e^-$  calientes (b) y PIRET (c).

En el caso de los resultados de producción de  $H_2$  bajo irradiación visible, a diferencia de lo obtenido bajo luz ultravioleta, el material de referencia mostró una ausencia total de producción de  $H_2$ . Esto, se debe a que las  $aTiO_2$ NPs comienzan a generar pares  $e^-/h^+$  por debajo de longitudes de onda de 400 nm, específicamente en 387.45 nm (ver Figura 14). Sin embargo, al incorporar los  $Ag_{NC}$  se comenzó a producir  $H_2$  hasta alcanzar un máximo de 272.1  $\mu\text{mol/g}$ h con el fotocatalizador  $Ag_{1\%}/aTiO_2$ . Este rendimiento mejorado se atribuye a la LSPR de los nanocubos, específicamente al momento dipolar D1 y al nuevo momento dipolar generado por las aglomeraciones. A medida que se excita su LSPR, algunos de sus  $e^-$  adquieren suficiente energía cinética para atravesar la  $\phi_B$  en dirección a la BC de las  $aTiO_2$ NPs. Este fenómeno, conocido como inyección de  $e^-$  calientes, permite que las  $aTiO_2$ NPs produzcan  $H_2$  (Linic et al., 2011). Es de destacar que los informes de la literatura sugieren que los  $h^+$  retenidos en las partículas de Ag pueden poseer la energía adecuada para facilitar la oxidación tanto de  $H_2O$  como de  $CH_3OH$  (Jiao et al., 2016; Qin et al., 2023; Thang et al., 2021). De manera análoga a las pruebas de irradiación ultravioleta, después del fotocatalizador  $Ag_{1\%}/aTiO_2$  se observó una disminución en la producción de  $H_2$ , lo que puede atribuirse a la formación de aglomerados más grandes. El esquema de reacción antes mencionado se ilustra en la Figura 18.

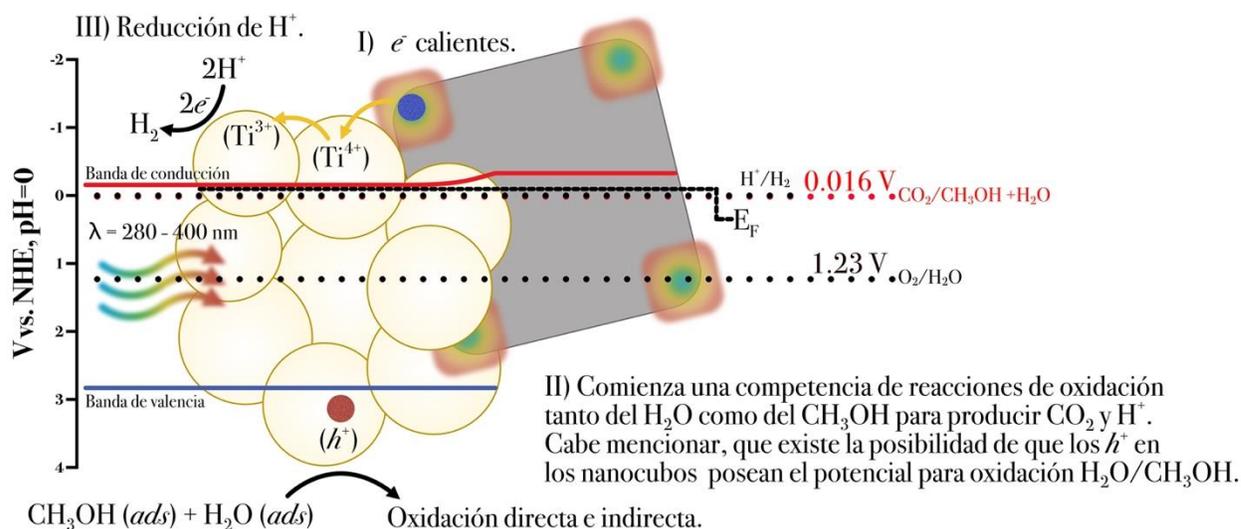


Figura 18. Posible esquema de reacción bajo irradiación visible.

## Capítulo 4. Conclusiones

---

Se soportaron Ag<sub>NC</sub> sobre aTiO<sub>2</sub>NPs, variando el % p/p de nanocubos respecto a las nanopartículas, por medio de depósito químico. Los cuales presentaron una mayor producción de H<sub>2</sub> por fotorreformado de CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O, en comparación con el material de referencia (aTiO<sub>2</sub>NPs).

Los resultados obtenidos por espectroscopia UV-Vis y TEM permitieron determinar y optimizar las condiciones de síntesis (tiempo, temperatura, agitación y agente protector) de los Ag<sub>NC</sub> empleando el método poliol para obtener su nucleación y crecimiento de manera homogénea.

El método de microemulsión inversa permitió sintetizar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con fase única de anatasa y tamaño de cristalito promedio de ~ 12.62 nm, como lo corroboró el análisis de DRX. Mientras que las imágenes capturadas por TEM mostraron morfologías irregulares con tamaños promedio de nanopartículas de 12.5 ± 2.5 nm.

La eficacia del método de síntesis por depósito químico para llevar a cabo el soporte de los Ag<sub>NC</sub> sobre las aTiO<sub>2</sub>NPs se confirmó por TEM. Mientras que las caracterizaciones de espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis y adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, mostraron que los Ag<sub>NC</sub> se encontraban en contacto interfacial/eléctrico. En particular, las colas de Urbach, junto con la reducción simultánea del  $A_{BET}$ , el  $V_p$  y el  $T_p$ , se correlacionaron con una concentración creciente de Ag<sub>NC</sub>, lo que indicó el establecimiento de uniones metal/semiconductor. Además, se logró estimar un valor de 3.20 eV para la  $E_g$  de las aTiO<sub>2</sub>NPs a través del método de Tauc.

Los resultados de producción de H<sub>2</sub> por fotorreformado de CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O, demostraron que soportar Ag<sub>NC</sub> sobre aTiO<sub>2</sub>NPs permite incrementar la actividad fotocatalítica respecto al material de referencia. Obteniendo el máximo de fotoactividad con el material Ag<sub>1%</sub>/aTiO<sub>2</sub>, bajo irradiación con luz ultravioleta y luz visible (489.6 μmol/gh y 272.1 μmol/gh, respectivamente). Asimismo, estos resultados sugieren un mecanismo fotocatalítico complejo que involucra a los Ag<sub>NC</sub> como captadores de e<sup>-</sup>, inyectores de e<sup>-</sup> calientes y separadores de carga (PIRET).

## Literatura citada

---

- Al Jitan, S., Palmisano, G., & Garlisi, C. (2020). Synthesis and Surface Modification of TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts for the Conversion of CO<sub>2</sub>. *Catalysts*, 10(2), 227–257. <https://doi.org/10.3390/catal10020227>
- Ameta, R., & Ameta, S. C. (2016). *Photocatalysis: Principles and Applications*. CRC Press.
- Asahi, R., Taga, Y., Mannstadt, W., & Freeman, A. J. (2000). Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 61(11), 7459–7465. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.7459>
- Bazargan, A. (Ed.). (2022). *Photocatalytic Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing. <https://doi.org/10.2166/9781789061932>
- Chen, S., & Wang, L.-W. (2012). Thermodynamic Oxidation and Reduction Potentials of Photocatalytic Semiconductors in Aqueous Solution. *Chemistry of Materials*, 24(18), 3659–3666. <https://doi.org/10.1021/cm302533s>
- Chiarello, G. L., Ferri, D., & Selli, E. (2011). Effect of the CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 280(2), 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.013>
- Christoforidis, K. C., & Fornasiero, P. (2017). Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. *ChemCatChem*, 9(9), 1523–1544. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601659>
- Colón, G. (2016). Towards the hydrogen production by photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 518, 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.042>
- Cushing, S. K., Bristow, A. D., & Wu, N. (2015). Theoretical maximum efficiency of solar energy conversion in plasmonic metal–semiconductor heterojunctions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(44), 30013–30022. <https://doi.org/10.1039/C5CP04512F>
- Gheitaran, R., Afkhami, A., & Madrakian, T. (2022). Effect of light at different wavelengths on polyol synthesis of silver nanocubes. *Scientific Reports*, 12(1), 19202. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23959-3>
- Gołąbiewska, A., Kobylański, M. P., & Zaleska-Medynska, A. (2018). Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis. En *Metal Oxide-Based Photocatalysis* (pp. 3–50). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811634-0.00002-0>
- Gonuguntla, S., Kamesh, R., Pal, U., & Chatterjee, D. (2023). Dye sensitization of TiO<sub>2</sub> relevant to photocatalytic hydrogen generation: Current research trends and prospects. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 57, 100621. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2023.100621>
- Greiner, M. T., & Lu, Z.-H. (2013). Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: Their electronic structures, work functions and interfaces. *NPG Asia Materials*, 5(7), e55–e55. <https://doi.org/10.1038/am.2013.29>
- Guo, L.-J., Luo, J.-W., He, T., Wei, S.-H., & Li, S.-S. (2018). Photocorrosion-Limited Maximum Efficiency of

- Solar Photoelectrochemical Water Splitting. *Physical Review Applied*, 10(6), 064059. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.064059>
- Hankin, A., Bedoya-Lora, F. E., Alexander, J. C., Regoutz, A., & Kelsall, G. H. (2019). Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(45), 26162–26176. <https://doi.org/10.1039/C9TA09569A>
- Hernández-Ramírez, A., & Medina-Ramírez, I. (Eds.). (2015). *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>
- Hung, L., Lee, S. Y., McGovern, O., Rabin, O., & Mayergoyz, I. (2013). Calculation and measurement of radiation corrections for plasmon resonances in nanoparticles. *Physical Review B*, 88(7), 075424. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.075424>
- International Energy Agency (Ed.). (2021a). Global Hydrogen REVIEW 2021. *International Energy Agency*, 221. <https://doi.org/10.1787/39351842-en>
- International Energy Agency (Ed.). (2021b). Net Zero by 2050—A Roadmap for the Global Energy Sector. *International Energy Agency*, 224. <https://doi.org/10.1787/c8328405-en>
- Jiao, J., Wan, J., Ma, Y., & Wang, Y. (2016). Facile formation of silver nanoparticles as plasmonic photocatalysts for hydrogen production. *RSC Advances*, 6(107), 106031–106034. <https://doi.org/10.1039/C6RA21269G>
- Kudo, A., & Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 38(1), 253–278. <https://doi.org/10.1039/B800489G>
- Kuspanov, Z., Bakbolat, B., Baimenov, A., Issadykov, A., Yeleuov, M., & Daulbayev, C. (2023). Photocatalysts for a sustainable future: Innovations in large-scale environmental and energy applications. *Science of The Total Environment*, 885, 163914. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163914>
- Leung, D. Y. C., Fu, X., Wang, C., Ni, M., Leung, M. K. H., Wang, X., & Fu, X. (2010). Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts. *ChemSusChem*, 3(6), 681–694. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000014>
- Li, J., Cushing, S. K., Meng, F., Senty, T. R., Bristow, A. D., & Wu, N. (2015). Plasmon-induced resonance energy transfer for solar energy conversion. *Nature Photonics*, 9(9), 601–607. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.142>
- Li, J., Xu, J., Dai, W.-L., & Fan, K. (2009). Dependence of Ag Deposition Methods on the Photocatalytic Activity and Surface State of TiO<sub>2</sub> with Twistlike Helix Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(19), 8343–8349. <https://doi.org/10.1021/jp8114012>
- Linic, S., Christopher, P., & Ingram, D. B. (2011). Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials*, 10(12), 911–921. <https://doi.org/10.1038/nmat3151>
- Liu, L., Zhao, H., Andino, J. M., & Li, Y. (2012). Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. *ACS Catalysis*, 2(8), 1817–1828. <https://doi.org/10.1021/cs300273q>

- Loddo, V., Bellardita, M., Camera-Roda, G., Parrino, F., & Palmisano, L. (2018). Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process. En A. Basile, S. Mozia, & R. Molinari (Eds.), *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 1–43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3>
- Lu, L., Wang, G., Xiong, Z., Hu, Z., Liao, Y., Wang, J., & Li, J. (2020). Enhanced photocatalytic activity under visible light by the synergistic effects of plasmonics and Ti<sup>3+</sup>-doping at the Ag/TiO<sub>2</sub>-heterojunction. *Ceramics International*, 46(8), 10667–10677. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.073>
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. *Scientific Reports*, 4(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/srep04043>
- Maity, P., Mohammed, O. F., Katsiev, K., & Idriss, H. (2018). Study of the Bulk Charge Carrier Dynamics in Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Single Crystals by Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(16), 8925–8932. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00256>
- Mani, S. S., Rajendran, S., Nalajala, N., Mathew, T., & Gopinath, C. S. (2022). Electronically Integrated Mesoporous Ag–TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin films for Efficient Solar Hydrogen Production in Direct Sunlight. *Energy Technology*, 10(1), 2100356. <https://doi.org/10.1002/ente.202100356>
- Mansfeldova, V., Zlamalova, M., Tarabkova, H., Janda, P., Vorokhta, M., Piliat, L., & Kavan, L. (2021). Work Function of TiO<sub>2</sub> (Anatase, Rutile, and Brookite) Single Crystals: Effects of the Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(3), 1902–1912. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10519>
- Moore, A., & Goettmann, F. (2006). The plasmon band in noble metal nanoparticles: An introduction to theory and applications. *New Journal of Chemistry*, 30(8), 1121. <https://doi.org/10.1039/b604038c>
- Muñoz-Batista, M. J., Gómez-Cerezo, M. N., Kubacka, A., Tudela, D., & Fernández-García, M. (2014). Role of Interface Contact in CeO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Composite Materials. *ACS Catalysis*, 4(1), 63–72. <https://doi.org/10.1021/cs400878b>
- Peng, H., Li, J., Li, S.-S., & Xia, J.-B. (2008). First-principles study of the electronic structures and magnetic properties of 3d transition metal-doped anatase TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(12), 125207. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/12/125207>
- Praus, P. (2021). On electronegativity of graphitic carbon nitride. *Carbon*, 172, 729–732. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.074>
- Qin, W., Duan, R., Chen, C., Liao, H., Xiao, X., & Zheng, Z. (2023). Boundary effect of Ag/TiO<sub>2</sub> on catalytic H<sub>2</sub>O splitting for H<sub>2</sub> production: A theoretical account. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(10), 3838–3848. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.263>
- Rycenga, M., Copley, C. M., Zeng, J., Li, W., Moran, C. H., Zhang, Q., Qin, D., & Xia, Y. (2011). Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chemical Reviews*, 111(6), 3669–3712. <https://doi.org/10.1021/cr100275d>
- Schneider, J., & Bahnemann, D. W. (2013). Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(20), 3479–3483. <https://doi.org/10.1021/jz4018199>

- Setvín, M., Aschauer, U., Scheiber, P., Li, Y.-F., Hou, W., Schmid, M., Selloni, A., & Diebold, U. (2013). Reaction of O<sub>2</sub> with Subsurface Oxygen Vacancies on TiO<sub>2</sub> Anatase (101). *Science*, 341(6149), 988–991. <https://doi.org/10.1126/science.1239879>
- Shang, M., Hou, H., Gao, F., Wang, L., & Yang, W. (2017). Mesoporous Ag@TiO<sub>2</sub> nanofibers and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *RSC Advances*, 7(48), 30051–30059. <https://doi.org/10.1039/C7RA03177G>
- Sharma, B. L. (Ed.). (1984). *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4655-5>
- Stevanović, V., Lany, S., Ginley, D. S., Tumas, W., & Zunger, A. (2014). Assessing capability of semiconductors to split water using ionization potentials and electron affinities only. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(8), 3706. <https://doi.org/10.1039/c3cp54589j>
- Tamirat, A. G., Rick, J., Dubale, A. A., Su, W.-N., & Hwang, B.-J. (2016). Using hematite for photoelectrochemical water splitting: A review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons*, 1(4), 243–267. <https://doi.org/10.1039/C5NH00098J>
- Tao, J., & Batzill, M. (2010). Role of Surface Structure on the Charge Trapping in TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(21), 3200–3206. <https://doi.org/10.1021/jz1013246>
- Tao, J., Luttrell, T., & Batzill, M. (2011). A two-dimensional phase of TiO<sub>2</sub> with a reduced bandgap. *Nature Chemistry*, 3(4), 296–300. <https://doi.org/10.1038/nchem.1006>
- Tauc, J. (1970). Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Materials Research Bulletin*, 5(8), 721–729. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90112-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90112-1)
- Tavakkoli Yaraki, M., Daqiqeh Rezaei, S., & Tan, Y. N. (2020). Simulation guided design of silver nanostructures for plasmon-enhanced fluorescence, singlet oxygen generation and SERS applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(10), 5673–5687. <https://doi.org/10.1039/C9CP06029D>
- Thang, N. Q., Sabbah, A., Chen, L.-C., Chen, K.-H., Hai, L. V., Thi, C. M., & Viet, P. V. (2021). Localized surface plasmonic resonance role of silver nanoparticles in the enhancement of long-chain hydrocarbons of the CO<sub>2</sub> reduction over Ag-gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO nanorods photocatalysts. *Chemical Engineering Science*, 229, 116049. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116049>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- United States Department of Energy. (2024, enero 22). *Hydrogen Production Processes*. Energy.Gov. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-processes>
- Urbach, F. (1953). The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*, 92(5), 1324–1324. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
- Valenti, M., Jonsson, M. P., Biskos, G., Schmidt-Ott, A., & Smith, W. A. (2016). Plasmonic nanoparticle-semiconductor composites for efficient solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*,

- 4(46), 17891–17912. <https://doi.org/10.1039/C6TA06405A>
- Wang, C., Groenzin, H., & Shultz, M. J. (2004). Direct Observation of Competitive Adsorption between Methanol and Water on TiO<sub>2</sub>: An in Situ Sum-Frequency Generation Study. *Journal of the American Chemical Society*, 126(26), 8094–8095. <https://doi.org/10.1021/ja048165l>
- Wang, Y., Zheng, Y., Huang, C. Z., & Xia, Y. (2013). Synthesis of Ag Nanocubes 18–32 nm in Edge Length: The Effects of Polyol on Reduction Kinetics, Size Control, and Reproducibility. *Journal of the American Chemical Society*, 135(5), 1941–1951. <https://doi.org/10.1021/ja311503q>
- Xia, X., Zeng, J., Oetjen, L. K., Li, Q., & Xia, Y. (2012). Quantitative Analysis of the Role Played by Poly(vinylpyrrolidone) in Seed-Mediated Growth of Ag Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 134(3), 1793–1801. <https://doi.org/10.1021/ja210047e>
- Xu, Y., & Schoonen, M. A. A. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85(3–4), 543–556. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>
- Yamada, Y., & Kanemitsu, Y. (2012). Determination of electron and hole lifetimes of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> single crystals. *Applied Physics Letters*, 101(13), 133907. <https://doi.org/10.1063/1.4754831>
- Yamakata, A., & Vequizo, J. J. M. (2019). Curious behaviors of photogenerated electrons and holes at the defects on anatase, rutile, and brookite TiO<sub>2</sub> powders: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 40, 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.12.001>
- Yin, W., Wen, B., Ge, Q., Wei, X., Teobaldi, G., & Liu, L. (2020). Effect of crystal field on the formation and diffusion of oxygen vacancy at anatase (101) surface and sub-surface. *Progress in Natural Science: Materials International*, 30(1), 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.01.001>
- Zeng, J., Zheng, Y., Rycenga, M., Tao, J., Li, Z.-Y., Zhang, Q., Zhu, Y., & Xia, Y. (2010). Controlling the Shapes of Silver Nanocrystals with Different Capping Agents. *Journal of the American Chemical Society*, 132(25), 8552–8553. <https://doi.org/10.1021/ja103655f>
- Zenkovets, G. A., Shutilov, A. A., & Gavrilov, V. Yu. (2022). Heat-resistant TiO<sub>2</sub> nanocomposites with anatase phase as carriers for highly efficient CO oxidation catalysts. *Materials Research Bulletin*, 145, 111538. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111538>
- Zhang, Q., Li, W., Wen, L., Chen, J., & Xia, Y. (2010). Facile Synthesis of Ag Nanocubes of 30 to 70 nm in Edge Length with CF<sub>3</sub>COOAg as a Precursor. *Chemistry – A European Journal*, 16(33), 10234–10239. <https://doi.org/10.1002/chem.201000341>
- Zhao, J., Shi, R., Li, Z., Zhou, C., & Zhang, T. (2020). How to make use of methanol in green catalytic hydrogen production? *Nano Select*, 1(1), 12–29. <https://doi.org/10.1002/nano.202000010>