



POSGRADO INTERINSTITUCIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA, A.C.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES  
TIPO PEROVSKITA PARA SU POSIBLE  
APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN  
FOTOCATALÍTICA DE COMBUSTIBLES  
ALTERNOS**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE ACADÉMICO DE:

**DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN  
INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA

**MARIANA VILLAGÓMEZ MORA**

**DIRECTOR: DR. LUIS ARMANDO DÍAZ TORRES**

**CO-DIRECTOR: DR. CHRISTIAN GÓMEZ SOLIS**

LEÓN DE LOS ALDAMA, GUANAJUATO.

ABRIL 02, 2024



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES TIPO  
PEROVSKITA PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN LA  
PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMBUSTIBLES  
ALTERNOS**





Dr. Raúl Alfonso Vázquez Nava  
PICYT – CIO  
León

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial de la alumna **Mariana Villagómez Mora**, una vez leída y revisada la Tesis titulada “**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES TIPO PEROVSKITA PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMBUSTIBLES ALTERNOS**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna(o) para aspirar al grado de **Doctorado en Ciencia y Tecnología** en **Ingeniería Ambiental** durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmo la presente a los **8** días del mes de **abril** del año dos mil **veinticuatro**.

Dr. Luis Armando Díaz Torres  
Director de Tesis

Dr. Christian Gómez Solís  
Codirector de Tesis

Dr. Carlos Eduardo Molina Guerrero  
Asesor de Tesis

Dr. Carlos Antonio Pineda Arellano  
Asesor de Tesis



### Autorización de Tesis por Jurado de Examen

Dr. Raúl Alfonso Vázquez Nava  
PICYT – CIO  
León

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado de la alumna **Mariana Villagómez Mora**, una vez leída y revisada la Tesis titulada **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES TIPO PEROVSKITA PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMBUSTIBLES ALTERNOS”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna(o) para aspirar al grado de **Doctorado en Ciencia y Tecnología en Ingeniería Ambiental** durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmo la presente a los **8** días del mes de **abril** del año dos mil **veinticuatro**.

Dr. Carlos Eduardo Molina Guerrero  
Presidente

Dr. Pedro Salas Castillo  
Secretario

Dr. Carlos Eduardo Rodríguez García  
Vocal 1

Dr. Fabián Ambriz Vargas  
Vocal 2

Dr. Patricia García Ramírez  
Vocal 3

## **Agradecimientos**

Hay una larga lista de personas que deben ser nombradas en esta página por el apoyo y acompañamiento que me han dado durante esta etapa de mi desarrollo profesional, en especial me gustaría agradecer:

A mi familia y amigos por su apoyo incondicional.

A Morris, Austen y Dante por ser mi compañía.

Al Dr. Luis Armando Díaz Torres y al Dr. Christian Gómez Solís por su guía y supervisión.

Al Dr. Carlos Pineda y Dr. Carlos Molina que fungieron como mentores en este trabajo.

A María Christian Albor Cortés, Dr. Eduardo Montes y Dra. Angélica Hernández Raya por su asistencia técnica.

A mis compañeros de laboratorio: Sandra, Edith, Paty, Gerardo, Chava, Josué, Manuel, Laura, por las charlas y consejos.

Al Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. y al laboratorio MASLAB-UG de la Universidad de Guanajuato campus León, donde se llevaron a cabo el estudio, experimentación y análisis de esta tesis

y al CONACYT por la beca No. 765492.

# ÍNDICE

<b>Resumen</b> .....	1
----------------------	---

## **Capítulo 1**

### **Introducción**

1.1 Antecedentes .....	2
1.2 Definición del problema .....	3
1.3 Justificación .....	5
1.4 Objetivos general y específico .....	5
1.4.1 Objetivo general .....	5
1.4.2 Objetivos específicos .....	5
1.5 Hipótesis .....	6

## **Capítulo 2**

### **Marco Teórico**

2.1 Problemática general de la energía, producción y consumo en México .....	7
2.2 Hidrógeno .....	8
2.3 Fotocatálisis artificial.....	10
2.4 Generación de H <sub>2</sub> a partir de la ruptura de la molécula de agua.....	12
2.5 Materiales MBiO <sub>3</sub> (M = K, Li, Na).....	13
2.5.1 KBiO <sub>3</sub> .....	15
2.5.2 LiBiO <sub>3</sub> .....	16
2.5.1 NaBiO <sub>3</sub> .....	17

## **Capítulo 3**

### **Metodología**

3.1 Síntesis .....	18
3.1.1 KBiO <sub>3</sub> .....	18
3.1.2 LiBiO <sub>3</sub> .....	20
3.1.3 NaBiO <sub>3</sub> .....	20

3.2 Caracterización .....	20
3.2.1 Difracción de rayos X .....	20
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido.....	21
3.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis .....	22
3.2.4 Caracterización electroquímica.....	22
3.2.4.1 Técnicas electroquímicas .....	23
3.2.4.2 Electrolitos .....	24
3.2.4.3 Preparación de electrodos .....	25
3.3 Experimentos fotocatalíticos.....	27

## Capítulo 4

### Resultados

4.1 Caracterización .....	29
4.1.1 $\text{KBiO}_3$ .....	29
4.1.1.1 Propiedades estructurales .....	29
4.1.1.2 Propiedades microestructurales.....	30
4.1.1.3 Propiedades electrónicas .....	31
4.1.1.4 Propiedades electroquímicas.....	31
4.1.2 $\text{LiBiO}_3$ .....	35
4.1.2.1 Propiedades estructurales .....	35
4.1.2.2 Propiedades microestructurales.....	36
4.1.2.3 Propiedades electrónicas .....	37
4.1.2.4 Propiedades electroquímicas.....	38
4.1.3 $\text{NaBiO}_3$ .....	40
4.1.3.1 Propiedades estructurales .....	40
4.1.3.2 Propiedades microestructurales.....	41
4.1.3.3 Propiedades electrónicas .....	42
4.1.3.4 Propiedades electroquímicas.....	42
4.2 Estudio de la producción fotocatalítica de hidrógeno.....	45
4.2.1 Producción de hidrógeno fotocatalítico usando $\text{KBiO}_3$ .....	45



4.2.2 Producción de hidrógeno fotocatalítico usando $\text{LiBiO}_3$ .....	47
4.2.3 Producción de hidrógeno fotocatalítico usando $\text{NaBiO}_3$ .....	47
4.2.4 Producción de hidrógeno fotocatalítico, comparación entre $\text{KBiO}_3$ , $\text{LiBiO}_3$ , $\text{NaBiO}_3$ y $\text{TiO}_2$ .....	48

## **Capítulo 5**

### **Conclusiones**

5.1 Síntesis .....	52
5.2 Caracterización .....	52
5.2.1 $\text{KBiO}_3$ .....	52
5.2.2 $\text{LiBiO}_3$ .....	53
5.2.3 $\text{NaBiO}_3$ .....	54
5.3 Pruebas fotocatalíticas .....	55
5.4 Discusión.....	55

<b>Referencias.....</b>	<b>57</b>
-------------------------	-----------

# ÍNDICE DE ANEXOS

## Anexo A

### Síntesis Descartadas

A.1 $\text{KBiO}_3$ .....	II
A.1.1 Método de precipitación.....	II
A.1.2 Método de calcinación de estado sólido .....	III
A.2 $\text{LiBiO}_3$ .....	IV
5.2.1 Método de inyección rápida.....	IV

## Anexo B

### Cálculos

B.1 Cálculo de los niveles de bandas energéticas electroquímicas HOMO y LUMO .....	VI
B.2 Cálculo del área electroactiva .....	VII
B.1 Cálculo de la constante de recombinación .....	VIII

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Representación esquemática de la reducción fotocatalítica de la molécula de H <sub>2</sub> O..	11
<b>Figura 2.2.</b> Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia de algunos Semiconductores. Imagen editada de referencia <sup>49</sup> .....	13
<b>Figura 2.3.</b> Estructura cristalina del KBiO <sub>3</sub> (izquierda) y LiBiO <sub>3</sub> (derecha).....	14
<b>Figura 2.4.</b> Estructura cristalina del NaBiO <sub>3</sub> . Imagen modificada de referencia <sup>53</sup> .....	15
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de la síntesis por sustitución química del KBiO <sub>3</sub> mediante la técnica de inyección rápida.....	19
<b>Figura 3.2.</b> Celda electroquímica con arreglo típico de tres electrodos.....	23
<b>Figura 3.3.</b> Voltametría cíclica del ferrocianuro de potasio con Ag/AgCl como electrodo de referencia .....	25
<b>Figura 3.4.</b> Electrodo de ITO con material de KBiO <sub>3</sub> .....	26
<b>Figura 3.5.</b> a) Electrodo de PET sumergido en electrolito de sulfito de sodio, b) Electrodo de PET después de realizar pruebas electroquímicas .....	26
<b>Figura 3.6.</b> Electrodos de pastilla, cable naranja KBiO <sub>3</sub> , cable negro LiBiO <sub>3</sub> , cable rojo NaBiO <sub>3</sub> .....	27
<b>Figura 3.7.</b> Espectro de la lámpara de mercurio. Los picos de mayor intensidad se encuentran en 303 nm, 446 nm y 487 nm .....	28
<b>Figura 3.8.</b> Diagrama del experimento de evolución de hidrógeno fotocatalítico.....	28
<b>Figura 4.1.</b> Patrón de difracción de KBiO <sub>3</sub> . Los planos preferenciales de crecimiento se encuentran en [(0 1 3), (1 1 0), (1 2 3), (2 0 0)].....	29
<b>Figura 4.2.</b> Micrografías SEM de KBiO <sub>3</sub> .....	30
<b>Figura 4.3.</b> Mapeo EDS para la muestra de KBiO <sub>3</sub> .....	30
<b>Figura 4.4.</b> a) Espectro de absorción UV-vis de KBiO <sub>3</sub> b) Gráfico de Tauc plot, insertada gráfica de posición de bandas .....	32

<b>Figura 4.5.</b> a) Voltametría cíclica de $\text{KBiO}_3$ b) Posición de las bandas de valencia y conducción obtenidas de manera óptica y electroquímica para $\text{KBiO}_3$ .....	33
<b>Figura 4.6.</b> Voltametría cíclica de $\text{KBiO}_3$ a distintas frecuencias de barrido: 20 mV/s, 50 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s, 180 mV/s y 200 mV/s.....	33
<b>Figura 4.7.</b> Respuesta a la fotocorriente para $\text{KBiO}_3$ bajo irradiación de la lámpara de mercurio, con tiempo de cambio de 60 s.....	34
<b>Figura 4.8.</b> Gráfico de Mott-Schottky de $\text{KBiO}_3$ .....	35
<b>Figura 4.9.</b> Patrón de difracción de $\text{LiBiO}_3$ . Los planos preferenciales de crecimiento se encuentran en [(1 1 1), (2 1 1), (1 0 2) y (1 1 3)] .....	36
<b>Figura 4.10.</b> Micrografías SEM de $\text{LiBiO}_3$ .....	36
<b>Figura 4.11.</b> a) Espectro de absorción UV-vis de $\text{LiBiO}_3$ b) Gráfico de Tauc plot, insertada gráfica de posición de bandas .....	37
<b>Figura 4.12.</b> a) Voltametría cíclica de $\text{LiBiO}_3$ b) Posición de las bandas de valencia y conducción obtenidas de manera óptica y electroquímica para $\text{LiBiO}_3$ .....	38
<b>Figura 4.13.</b> Voltametría cíclica de $\text{LiBiO}_3$ a distintas frecuencias de barrido: 20 mV/s, 50 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s, 180 mV/s y 200 mV/s.....	39
<b>Figura 4.14.</b> Respuesta a la fotocorriente para $\text{LiBiO}_3$ bajo irradiación de la lámpara de mercurio, con tiempo de cambio de 60 s.....	39
<b>Figura 4.15.</b> Gráfico de Mott-Schottky de $\text{LiBiO}_3$ .....	40
<b>Figura 4.16.</b> Patrón de difracción de $\text{NaBiO}_3$ . Los planos preferenciales de crecimiento se encuentran en [(0 0 1), (1 0 0), (1 0 1) y (1 1 1)] .....	40
<b>Figura 4.17.</b> Micrografías SEM de $\text{NaBiO}_3$ .....	41
<b>Figura 4.18.</b> Mapeo EDS para la muestra de $\text{NaBiO}_3$ .....	41
<b>Figura 4.19.</b> a) Espectro de absorción UV-vis de $\text{NaBiO}_3$ b) Gráfico de Tauc plot, insertada gráfica de posición de bandas .....	42

<b>Figura 4.20.</b> a) Voltametría cíclica de NaBiO <sub>3</sub> b) Posición de las bandas de valencia y conducción obtenidas de manera óptica y electroquímica para NaBiO <sub>3</sub> .....	43
<b>Figura 4.21.</b> Voltametría cíclica de NaBiO <sub>3</sub> a distintas frecuencias de barrido: 20 mV/s, 50 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s, 180 mV/s y 200 mV/s.....	43
<b>Figura 4.22.</b> Respuesta a la fotocorriente para NaBiO <sub>3</sub> bajo irradiación de la lámpara de mercurio, con tiempo de cambio de 60 s.....	44
<b>Figura 4.23.</b> Gráfico de Mott-Schottky de NaBiO <sub>3</sub> .....	45
<b>Figura 4.24.</b> Evolución de hidrógeno fotocatalítico usando KBiO <sub>3</sub> como fotocatalizador .....	45
<b>Figura 4.25.</b> a) Ciclos de evolución de hidrógeno fotocatalítico usando KBiO <sub>3</sub> b) Media y desviación estándar de la evolución de hidrógeno fotocatalítico.....	46
<b>Figura 4.26.</b> Evolución de hidrógeno fotocatalítico usando LiBiO <sub>3</sub> como fotocatalizador.....	47
<b>Figura 4.27.</b> Evolución de hidrógeno fotocatalítico usando NaBiO <sub>3</sub> como fotocatalizador .....	48
<b>Figura 4.28.</b> Comparación de la evolución de hidrógeno fotocatalítico usando KBiO <sub>3</sub> , LiBiO <sub>3</sub> , NaBiO <sub>3</sub> y TiO <sub>2</sub> como fotocatalizadores.....	49
<b>Figura A.1.</b> Diagrama de la síntesis del KBiO <sub>3</sub> por el método de precipitación .....	II
<b>Figura A.2.</b> Patrón de difracción de la muestra obtenida por el método de precipitación.....	III
<b>Figura A.3.</b> Diagrama de la síntesis del KBiO <sub>3</sub> por el método de calcinación de estado sólido ..	III
<b>Figura A.4.</b> Patrón de difracción del material de litio (azul) sintetizado por el método de inyección rápida. Imagen tomada del software de análisis Match!.....	IV
<b>Figura B.1.</b> Intersección del cambio de la corriente anódica y catódica en un voltamperograma cíclico para el material LiBiO <sub>3</sub> .....	VI

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Poder calorífico de distintos combustibles.....	9
<b>Tabla 2.</b> Producción de hidrógeno fotocatalítico usando distintos materiales fotocatalizadores .....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy
<b>EDS</b>	Espectroscopía por dispersión de energía
<b>UV-vis</b>	Ultravioleta-visible
<b>HER</b>	Reacción de evolución de hidrógeno
<b>Mtoe</b>	Megatoneladas equivalentes de petróleo
<b>uma</b>	Unidad de masa atómica
<b>TAO</b>	Técnica Avanzada de Oxidación
<b>e<sup>-</sup></b>	Electrón
<b>h<sup>+</sup></b>	Hueco
<b>BV</b>	Banda de valencia
<b>BC</b>	Banda de conducción
<b>EBP</b>	Energía de banda prohibida
<b>BG</b>	Band-gap
<b>ITO</b>	Óxido de indio y estaño
<b>PET</b>	Tereftalato de polietileno
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>NHE</b>	Electrodo estándar de hidrógeno





## RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de materiales de bismuto pentavalente del tipo  $\text{MBiO}_3$  ( $M = \text{K}, \text{Li}$  y  $\text{Na}$ ) para su uso en procesos fotocatalíticos. Los materiales con los iones de  $\text{K}$  y  $\text{Li}$  fueron sintetizados por métodos de sustitución química, mientras que el precursor de  $\text{Na}$  se sometió a un tratamiento de deshidratación para obtener el material de este ion.

Los semiconductores se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy), Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis, así como por técnicas electroquímicas las cuales incluyen voltametría cíclica, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica.

La actividad fotocatalítica de los semiconductores se evaluó mediante la evolución de hidrógeno bajo la irradiación de una lámpara de mercurio, donde, el mayor rango de producción de hidrógeno se obtuvo con el material de  $\text{K}$  ( $48.58 \mu\text{mol/gh}$ ), seguido del material de  $\text{Li}$  ( $45.7 \mu\text{mol/gh}$ ) y finalmente el material de  $\text{Na}$  ( $34.56 \mu\text{mol/gh}$ ). Así mismo, el experimento fotocatalítico se comparó bajo las mismas condiciones usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador, obteniendo una producción significativamente inferior ( $18.57 \mu\text{mol/gh}$ ) a los fotocatalizadores de bismuto.

De acuerdo con los resultados obtenidos, los materiales  $\text{MBiO}_3$  ( $M = \text{K}, \text{Li}$  y  $\text{Na}$ ) presentaron un buen desempeño fotocatalítico para la generación de hidrógeno que puede ser atribuido a las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de cada uno de ellos.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describirá de manera general la problemática de la demanda de energía global, conllevando al planteamiento del uso del hidrógeno como energético, así como el uso de la fotocatalisis para su generación, con el objetivo de ofrecer la justificación y la hipótesis de este trabajo de investigación. En el capítulo 2, marco teórico, se explicará más a detalle cada uno de los procesos que aquí se mencionan.

### 1.1. ANTECEDENTES

Se conoce como *día de sobregiro* al día del año en que la humanidad ha consumido los recursos naturales que el planeta es capaz de generar anualmente, durante la última década esta fecha es cada vez más corta por lo que se estima que, actualmente, se requiere de 1.75 planetas para cubrir las necesidades de la humanidad<sup>1,2</sup>. En este contexto, la comunidad científica ha planteado la posibilidad de generar recursos renovables que ayuden a cubrir los requerimientos de la humanidad siendo la energía parte esencial para lograr el balance de generación-gasto de recursos. Cabe resaltar que la evolución de las civilizaciones está ligado al continuo avance de las tecnologías siendo las más influyentes la energía, el transporte y la información-comunicación<sup>3</sup>.

El interés por estudiar la producción de un combustible renovable como lo es el hidrógeno resulta, por una parte, que éste puede obtenerse de diversas formas como la fermentación oscura, la electrólisis o la fotocatalisis, siendo esta última, el proceso por el cual una molécula del agua puede ser dividida en  $H_2$  y  $O_2$  mediante el uso de un catalizador expuesto a la luz. Además, el hidrógeno tiene un potencial energético más alto que el de los combustibles fósiles convencionales. Aunado a esto, y realizando una profunda búsqueda sobre semiconductores fotocatalíticos, se determinó que, los materiales de bismuto pentavalente:  $KBiO_3$ ,  $LiBiO_3$  y  $NaBiO_3$  propuestos en este trabajo presentan buenas propiedades fotocatalíticas como un

valor de banda prohibida (también conocido como band-gap) bajo y buena respuesta a la irradiación lumínica, siendo estos atributos importantes para aplicaciones fotocatalíticas<sup>4-7</sup>, sin embargo han sido poco estudiados, por lo que resulta de más interesante analizar sus propiedades físico-químicas y electroquímicas, así como su uso en la generación fotocatalítica H<sub>2</sub>, de tal manera que queden sentadas las bases para futuros estudios que tengan como objetivo el aumento de la eficiencia fotocatalítica mediante la mejora del fotocatalizador, las condiciones del experimento fotocatalítico o ambas.

## **1.2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA**

Hoy en día, la población mundial sobrepasa los 8 billones de personas y se estima que, en aproximadamente una década, habrá un billón de personas más<sup>8</sup>. Este aumento en la población es reflejo de los avances en el ámbito de la salud y la medicina logrando una tasa de mortalidad más baja, sin embargo, se está volviendo insostenible para el planeta satisfacer los requerimientos alimenticios y energéticos de una población tan grande, además de soportar las enormes cantidades de contaminación que se generan día a día.

Se estima que, en el año 2021, la demanda energética fue de alrededor de 176,431 TW/h la cual fue satisfecha en aproximadamente 82% por combustibles fósiles<sup>9,10</sup>. El uso de este tipo de combustibles conlleva dos grandes problemas, por un lado, su quema genera grandes cantidades de contaminantes como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que tiene una fuerte contribución al cambio climático y al aumento de la temperatura del planeta. Por otro lado, las reservas naturales de estos compuestos son limitadas debido a que se consumen mucho más rápido de lo que se generan; se estima que las reservas de carbón podrían agotarse aproximadamente 150 años, las de gas natural en 60 años y el petróleo en 40 años<sup>11,12</sup>. Ante tales inconvenientes, se ha planteado el uso de energías renovables como una alternativa al uso de los combustibles fósiles.

De la amplia gama de energías renovables, existe un especial interés por el hidrógeno ( $H_2$ ). Este tipo de energía limpia no basada en carbono puede sustituir a los combustibles fósiles convencionales debido a su alto contenido energético, alrededor de 142 KJ/g, que es casi tres veces mayor a la gasolina (47 KJ/g), además de que el producto de la quema del hidrógeno es únicamente agua<sup>13,14</sup>.

El Hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, sin embargo, no se encuentra libre en la naturaleza por lo que es necesario generarlo a partir de un compuesto que lo contenga. Hoy en día, alrededor del 95% del  $H_2$  se obtiene mediante el reformado de combustibles fósiles, mayormente del metano, y se usa principalmente en industria, transporte y el reformado de petróleo<sup>15,16</sup>. El 5% del  $H_2$  restante se obtiene mediante técnicas verdes como la electrólisis del agua, métodos bioquímicos y la fotocatalisis, esta última es una técnica que, teóricamente empleando luz solar, lleva a cabo una serie de reacciones de óxido reducción en la superficie de un semiconductor, llamado fotocatalizador, con lo que es posible producir hidrógeno como vector energético<sup>17</sup>, actualmente, esta es la forma más económica y limpia en que se podría resolver el problema energético mediante la generación de hidrógeno debido a que, por una parte, se plantea el uso de la radiación solar que se encuentra libre en prácticamente toda la superficie terrestre, así mismo, esta técnica no genera subproductos como el CO o  $CO_2$  por lo que se considera un proceso amigable con el medio ambiente<sup>18</sup>.

A pesar de su gran potencial para la producción de combustible, la fotocatalisis no ha alcanzado la madurez tecnológica para aplicaciones a gran escala debido a las limitaciones que la técnica presenta como la recombinación de las especies fotogeneradas, así como su baja eficiencia bajo luz visible<sup>19,20</sup>. Es por este motivo que, en este trabajo se propone el estudio de semiconductores basados en bismuto pentavalente,  $KBiO_3$ ,  $LiBiO_3$  y  $NaBiO_3$ , debido a diversas propiedades que poseen y son deseables para la fotocatalisis tales como su baja toxicidad, estructura electrónica que permite el intercambio de cargas, así como su banda prohibida que posibilita su activación desde la región visible del espectro solar<sup>21,22</sup>.

### 1.3. JUSTIFICACIÓN

La fotocatalisis es una técnica verde y económica con la cual es posible producir hidrógeno, sin embargo, su eficiencia aún es baja (<5%) en comparación de otras técnicas como por ejemplo la electrólisis del agua (~70%) y la gasificación de la biomasa (~50%)<sup>20,23-25</sup>, lo que plantea varios retos para la investigación como lo son una mayor estabilidad de los fotocatalizadores, mejorar los tiempos de reacción, así como un mejor aprovechamiento de la luz solar. Por otra parte, los fotocatalizadores basados en bismuto han mostrado un buen desempeño para la degradación de contaminantes orgánicos, no obstante, no se ha profundizado su estudio en la producción de combustibles. De igual manera, los materiales  $\text{KBiO}_3$ ,  $\text{LiBiO}_3$  y  $\text{NaBiO}_3$  han sido poco estudiados, pero por sus propiedades fisicoquímicas se prevén como buenos fotocatalizadores principalmente por su bajo band-gap, menor a 3 eV, y su estructura electrónica que permite una rápida movilidad de cargas.

Este trabajo de tesis sentará las bases sobre el uso de semiconductores  $\text{KBiO}_3$ ,  $\text{LiBiO}_3$  y  $\text{NaBiO}_3$  para la producción fotocatalítica de hidrógeno, siendo un punto de partida para nuevas investigaciones que lleven a la modificación de estos semiconductores, así como del experimento fotocatalítico buscando incrementar la eficiencia de producción.

### 1.4. OBJETIVOS GENERAL Y ESPECÍFICO

#### 1.4.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar compuestos de bismuto pentavalente  $\text{MBiO}_3$  ( $M = \text{K}$ ,  $\text{Li}$  y  $\text{Na}$ ) para estudiar su desempeño fotocatalítico en la producción de hidrógeno molecular.

#### 1.4.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar materiales basados en bismuto pentavalente mediante técnicas de sustitución química.
2. Realizar la caracterizar estructural, morfológica, óptica y electroquímica de los materiales obtenidos.

3. Obtener los niveles de las bandas de valencia y conducción mediante técnicas ópticas y electroquímicas.
4. Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales, mediante la generación de H<sub>2</sub>.
5. Comparar el rendimiento fotocatalítico para la producción de hidrógeno de los materiales sintetizados contra el fotocatalizador por excelencia, TiO<sub>2</sub>, bajo las mismas condiciones experimentales.

### **5.1. HIPÓTESIS**

De acuerdo con sus propiedades físicoquímicas, los compuestos KBiO<sub>3</sub>, LiBiO<sub>3</sub> y NaBiO<sub>3</sub> cumplen con las condiciones necesarias para la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> mediante la ruptura de la molécula del agua.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

En este capítulo introductorio se comentará brevemente de la producción y consumo de energía en México, así como la importancia del hidrógeno como fuente energía alterna. Posteriormente, se explicará de manera general el concepto de fotocatalisis y la generación de hidrógeno mediante esta vía, así como los requerimientos que se necesitan cumplir para poder llevar a cabo este proceso. Posteriormente, se describen los compuestos  $\text{MBiO}_3$  en sus propiedades y bibliografía relevante y, en particular los materiales  $\text{KBiO}_3$ ,  $\text{LiBiO}_3$  y  $\text{NaBiO}_3$ .

#### 2.1. PROBLEMÁTICA GENERAL DE LA ENERGÍA, PRODUCCIÓN Y CONSUMO EN MÉXICO

El crecimiento de la economía mundial está fuertemente relacionado con el aumento de la demanda energética, por lo que es de esperarse que los países más desarrollados sean también los que consumen más energía. China, Estados Unidos y la India encabezan la lista con más de 7000 megatoneladas equivalentes de petróleo (Mtoe) en conjunto<sup>26</sup>. La mayor parte de esta demanda es satisfecha por hidrocarburos destacando entre estos el petróleo y el gas natural, sin embargo, la mayoría de los países no cuenta con yacimientos propios por lo que dependen de las importaciones y un alto de su suministro ocasionaría una crisis económica grave.

Se estima que, en 2022, México consumió lo equivalente a 188 Mtoe, empleando la mayor parte en el sector transporte (47.5%) y en la industria (26.3%), donde, las gasolinas, naftas, el diésel y la energía eléctrica, fueron los combustibles más empleados. Es importante destacar que México tiene un índice de independencia energética de aproximadamente 0.71, esto es, el país produce aproximadamente el 71% de la energía que consume, siendo el petróleo crudo el energético de mayor producción nacional (50.9%), seguido por el gas natural (22.2%). Así mismo, de acuerdo con el *Balance Nacional de Energía 2022*, el grupo de las energías renovables ha crecido favorablemente desde 2021 posicionándose

en el tercer lugar de producción nacional energética con un 15.4%, donde destacan la energía solar (30.9%), la hidroenergía (11.7%), la energía eólica (8.7%), el bagazo de caña (8.3%) y la geoenergía (6.4%). Pese a que las estadísticas nacionales son favorables, para poder abastecer las necesidades energéticas totales, se requirió de la importación de combustibles, principalmente gas seco, esto es, aproximadamente el 29% de la energía que se consumió en México en el año 2022 provino de energía extranjera<sup>27</sup>.

Pese al crecimiento que han tenido las energías renovables durante los últimos años, el hidrógeno como vector energético ha quedado rezagado a un último plano debido principalmente a la inversión en infraestructura e investigación que este requiere, sin embargo, de acuerdo con la Asociación Mexicana del Hidrógeno, México podría producir hidrógeno verde con un costo hasta 65% inferior a otros países<sup>28</sup>, de ser así, el hidrógeno podría ser la clave que de la independencia energética completa a México, logrando satisfacer la demanda de energía de toda la población del país, así como mitigar la generación de gases de efecto invernadero producidos por los hidrocarburos empleados hoy en día.

## 2.2. HIDRÓGENO

El hidrógeno es el elemento de número atómico 1, con símbolo H y peso atómico de 1.00797 una lo que lo convierte en el elemento más ligero de la tabla periódica. En condiciones normales es un gas inoloro, incoloro, insípido, inflamable e insoluble en agua, asimismo, posee un alto coeficiente de difusión, baja densidad y alta energía de combustión<sup>29</sup>. Como vector energético, el hidrógeno (H<sub>2</sub>) es un tipo de energía limpia no basada en carbono que puede sustituir a los combustibles fósiles convencionales debido a su alto contenido energético que es casi tres veces mayor al de, por ejemplo, la gasolina<sup>30,31</sup>, ver [Tabla 1](#). Además, cuando se usa hidrógeno como combustible no genera contaminantes sino únicamente agua que puede ser devuelta al sistema de producción de hidrógeno<sup>32</sup>.



El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, sin embargo, no se encuentra libre en la naturaleza por lo que es necesario generarlo a partir de un compuesto que contenga el átomo (H) en su composición. El hidrógeno puede clasificarse en tres categorías de acuerdo con la forma en que se produce y la materia prima empleada: producción de hidrógeno por reformado químico, producción de hidrógeno biológico y producción de hidrógeno por electrólisis del agua<sup>33</sup>.

**Tabla 1.** Poder calorífico de distintos combustibles<sup>34,35</sup>

<b>Combustible</b>	<b>KJ/g</b>	<b>Kcal/g</b>
H <sub>2</sub>	141.9	33.9
Gas natural	54	13
Butano	49.2	11.8
Gasolina	47	11.3
Diesel	45	10.7
Etanol	29.7	7.1
Carbón	27	7.8
Metanol (líq.)	19.3	4.6

Hoy en día, la mayor parte del H<sub>2</sub>, aproximadamente el 95%, se produce mediante la conversión de combustibles fósiles, lo que conlleva tanto el uso de hidrocarburos como la generación de gases de efecto invernadero, por ejemplo, se estima que la producción de una tonelada de hidrógeno mediante el reformado de metano genera alrededor de catorce toneladas de dióxido de carbono<sup>36</sup>. Debido a esto se han propuesto distintas técnicas de producción amigables con el ambiente. La electrólisis del agua es la técnica limpia más eficiente para producir H<sub>2</sub>, llegando a obtener hidrógeno de alta pureza con una eficiencia de hasta 75% en un solo paso que consiste en la separación de la molécula del agua en O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub> mediante la aplicación de una corriente eléctrica sobre dos electrodos, el hidrógeno se produce en el cátodo que suele ser de platino o acero inoxidable y en ocasiones se recubre con otro metal como el oro. Además, esta técnica requiere de 4.5 a 5.5. KW/h de electricidad para producir un metro cúbico de hidrógeno, lo que equivale a un 80% del hidrógeno<sup>37</sup>. Tanto los materiales empleados como el gasto energético

necesario suman un alto costo de producción, por lo que esta técnica es accesible solo para los países y/o empresas que puedan solventar tal gasto.

El bio-hidrógeno es aquel obtenido por métodos químicos o biológicos mediante la absorción y conversión de energía solar en organismos vivos<sup>38</sup>, o mediante un proceso denominado fermentación oscura<sup>39</sup>. Estos organismos, pueden generar hidrógeno a partir de distintas fuentes como los residuos de la agricultura, desperdicios forestales, municipales e industriales, además el carbono generado por esta técnica es básicamente carbón neutro<sup>40</sup>, lo que lo convierte en un sistema limpio y sustentable.

Al igual que el bio-hidrógeno, la fotocátalisis plantea el uso de la energía solar para llevar a cabo procesos de óxido-reducción sobre un material semiconductor para producir hidrógeno mediante el rompimiento de la molécula del agua<sup>41</sup>. Sin embargo, a pesar de su gran potencial, la fotocátalisis no ha alcanzado la madurez tecnológica para aplicaciones a gran escala debido a las limitaciones que la técnica presenta como la rápida recombinación del par electrón-hueco fotogenerado, así como la baja eficiencia que presenta bajo luz visible<sup>19,20</sup>.

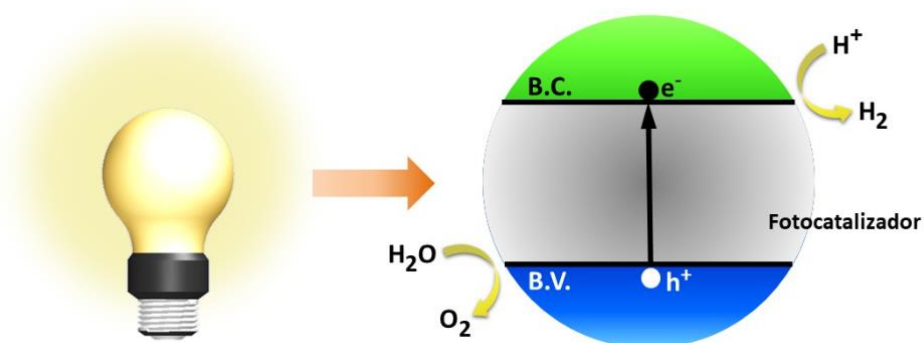
### **2.3. FOTOCATÁLISIS ARTIFICIAL**

La fotocátalisis artificial es considerada como una serie de reacciones, tanto de oxidación como de reducción, en la superficie de un semiconductor transformando la energía lumínica, idealmente solar, en energía química. La aplicación más usual de la fotocátalisis es la degradación/eliminación de contaminantes en disolución. Como esta degradación/eliminación de contaminantes puede considerarse como una oxidación completa, la fotocátalisis se clasifica como una Técnica Avanzada de Oxidación (TAO)<sup>42</sup>.

La activación del fotocatalizador ocurre cuando los electrones localizados en la banda de valencia (BV) absorben radiación lumínica y ascienden a la banda de conducción (BC) generando las especies portadoras de carga: electrón ( $e^-$ ) y hueco ( $h^+$ ), ver [Figura 2.1](#). La energía necesaria para excitar al electrón desde su estado

estable en la banda de valencia a un estado libre en la banda de conducción se conoce como energía de banda prohibida (EBP) o band-gap (BG), término en inglés ampliamente usado en la literatura en español, y determina la longitud de onda que puede absorber el fotocatalizador. Los huecos generados en la banda de valencia son agentes oxidantes fuertes y reaccionan con especies donadoras de electrones o generan intermedios activos. Por otro lado, los electrones fotogenerados son agentes de reducción que reaccionan con especies aceptadoras de electrones. Ambas reacciones de oxidación y reducción tienen lugar de manera simultánea, sin embargo, no todos los pares  $e^-/h^+$  fotogenerados son transferidos efectivamente a especies aceptadoras/donadoras y compiten en procesos de recombinación de cargas, lo que conlleva a la desactivación del fotocatalizador.

La eficacia de los procesos fotocatalíticos depende de la capacidad de absorción de la luz por parte del semiconductor, la generación y migración de las cargas, así como de la recombinación de estas. El proceso de recombinación es uno de los factores principales responsables de la baja eficiencia de los procesos fotocatalíticos, se ha estimado que aproximadamente el 90% de los portadores de cargas se recombinan justo después de haber sido generadas y solo el 10% restantes se mantienen en la superficie del semiconductor para llevar a cabo los procesos fotocatalíticos<sup>43-47</sup>.



**Figura 2.1.** Representación esquemática de la reducción fotocatalítica de la molécula de  $H_2O$

## 2.4. GENERACIÓN DE H<sub>2</sub> A PARTIR DE LA DIVISIÓN DE LA MOLÉCULA DE AGUA

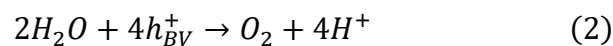
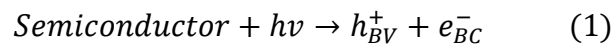
La división de la molécula del agua, también conocido como water splitting, es un proceso endotérmico que requiere de un cambio en la energía libre de Gibbs de aproximadamente 237 KJ/mol. Actualmente se buscan materiales fotocatalíticos que puedan aprovechar la región visible e infrarroja del espectro solar con la finalidad de satisfacer este requerimiento energético <sup>43,46</sup>.

En 1972, Fujishima y Honda reportaron la obtención de H<sub>2</sub>, por primera vez, mediante la ruptura de la molécula de agua a partir de la irradiación de una película delgada de TiO<sub>2</sub> depositada sobre una superficie pulida de Pt conectada a unos electrodos semiconductores, logrando que en el ánodo se oxidara en O<sub>2</sub> y en el cátodo se produjera H<sub>2</sub> <sup>47</sup>.

La generación de H<sub>2</sub> a partir de la ruptura de la molécula H<sub>2</sub>O conlleva al menos dos pasos secuenciales críticos:

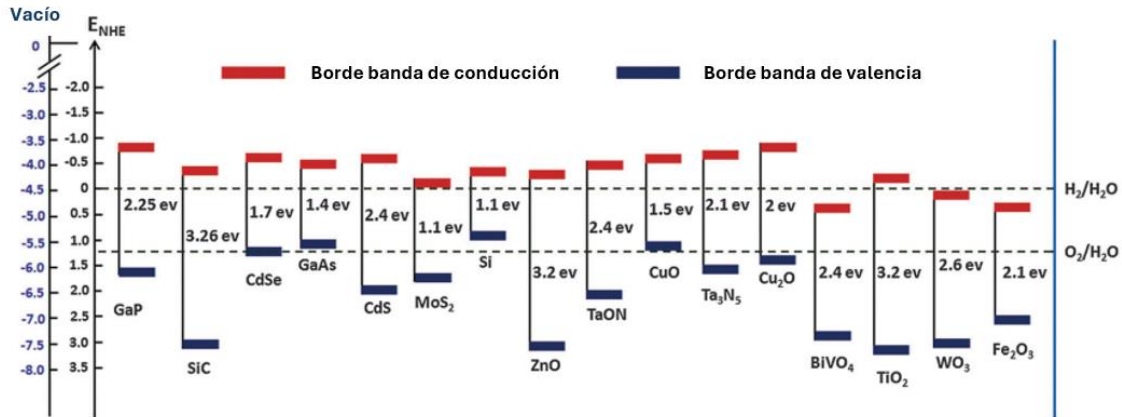
- 1) La oxidación de dos moléculas de H<sub>2</sub>O en O<sub>2</sub> y H<sup>+</sup>.
- 2) La reducción de los protones a H<sub>2</sub> molecular.

De acuerdo con esto, las ecuaciones que describen estos procesos son:



donde, la ecuación 1 describe incidencia de la luz ( $h\nu$ ) sobre el conductor dando como resultado el par electrón ( $e_{BC}^-$  en la banda de conducción) hueco ( $h_{BV}^+$  en la banda de valencia). La ecuación 2 describe la reacción de oxidación donde las dos moléculas de agua se dividen en O<sub>2</sub> y H<sup>+</sup> y, la ecuación 3 describe la reacción de reducción, donde los protones forman el H<sub>2</sub>. De esta manera, observamos que los electrones de la banda de conducción serán los encargados de reducir a los iones hidrógeno a H<sub>2</sub>, para lo cual, la banda de conducción debe ser más negativa que el nivel de evolución del hidrógeno (H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) que, con potencial redox a pH=0 y en

condiciones estándar, es de 0.0 V; mientras que la banda de valencia debe ser más positiva que el nivel de oxidación del H<sub>2</sub>O (O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) que, con potencial redox a pH=0 y en condiciones estándar, es de 1.23 V, por lo que, el band gap mínimo teórico para llevar a cabo la división de la molécula de agua es de 1.23 eV que corresponde a una radiación de onda de 1100 nm<sup>45,48</sup>. Todos aquellos fotocatalizadores que cumplan estas condiciones serán, en teoría, capaces de producir H<sub>2</sub>, ver [Figura 2.2](#).



**Figura 2.2.** Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores. Imagen editada de referencia <sup>49</sup>

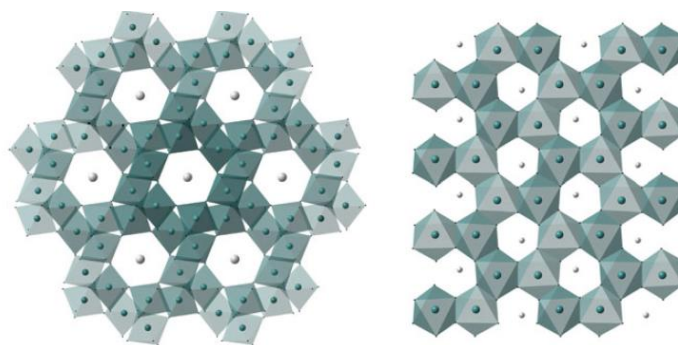
## 2.5. MATERIALES MBIO<sub>3</sub> (M = K, LI, NA)

Los óxidos Perovskita tienen la fórmula general ABO<sub>3</sub> donde los cationes A se posicionan en el centro del espacio cubo-octaédrico de los octaedros BO<sub>6</sub>, estos a su vez comparten esquinas y normalmente están dispuestos en una matriz cúbica. La posición A suele estar ocupada por un metal alcalino, alcalinotérreo, metal del grupo *p* o tierra rara mono, di o trivalente (K<sup>1+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, etc.), la posición B generalmente acoge a un elemento penta, tetra o trivalente (Ta<sup>5+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, etc.). Este tipo de estructuras son muy flexibles, toleran numerosas sustituciones, soportan deficiencias de carga significativas y permiten determinados ordenamientos en las sub-redes catiónicas sin alterar su estructura básica<sup>50</sup>.

Por otro lado, los compuestos basados en bismuto han mostrado un buen desempeño en procesos fotocatalíticos debido a diversas propiedades ópticas y electrónicas. Su estructura electrónica confirmada por orbitales híbridos O 2p y Bi 6s aumenta la movilidad de los portadores de carga dando como resultado valores

de banda prohibida inferiores a 3 eV lo que permite la interacción con longitudes de onda dentro del rango visible<sup>21</sup>. La mayoría de los estudios se centran en los compuestos  $\text{Bi}^{3+}$  debido a su alta estabilidad como  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{Bi}_2\text{MO}_6$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\text{BiVO}_4$ , entre otros. En estos, su desempeño fotocatalítico puede ser atribuido a sus estructuras cristalinas abiertas, como las estructuras Sillén y Aurivillius, que inducen campos electrostáticos internos, así como su transición óptica de tipo indirecta que reduce la recombinación de las cargas fotogeneradas<sup>5,21</sup>. Mientras que los compuestos  $\text{Bi}^{3+}$  poseen solo un par de electrones 6s, los compuestos  $\text{Bi}^{5+}$  contienen un orbital 6s vacío, lo que deriva en una estructura electrónica diferente, lo que puede facilitar la migración y separación de los portadores de cargas, así como reducir los valores de band-gap, de esta manera, los compuestos  $\text{Bi}^{5+}$  han mostrado un buen desempeño a la actividad fotocatalítica activada por luz visible<sup>4,6,7</sup>.

El  $\text{KBiO}_3$ ,  $\text{LiBiO}_3$  y  $\text{NaBiO}_3$  con energías de banda prohibida estimadas en 2.1 eV, 1.8 eV y 2.3 eV respectivamente, son compuestos ( $\text{Bi}^{5+}$ ) cuya estructura tipo túnel es similar a la estructura Ilmenita del  $\text{NaBiO}_3$ , así como su forma octaédrica de borde compartido. En la estructura cristalina de ambos compuestos, los átomos de oxígeno se encuentran en las esquinas del octaedro alrededor del  $\text{Bi}^{5+}$  y los cationes  $\text{K}^+$  y  $\text{Li}^+$  residen en el centro del túnel<sup>51,52</sup>, ver [Figura 2.3](#).



**Figura 2.3.** Estructura cristalina del  $\text{KBiO}_3$  (izquierda) y  $\text{LiBiO}_3$  (derecha)<sup>51</sup>

Por otro lado, la estructura tipo ilmenita del  $\text{NaBiO}_3$  es una estructura en capas donde los dos tipos de octaedros que lo conforman,  $\text{AO}_6$  ( $\text{NaO}_6$ ) y  $\text{BO}_6$  ( $\text{BiO}_6$ ), están apilados alternativamente a lo largo del eje C, y la estructura de capas está

formada por octaedros  $\text{BiO}_6$  con bordes compartidos. En fase hidratada, el sodio se encuentra rodeado de manera octaédrica por seis átomos de oxígeno, tres de los cuales son de la capa  $\text{BiO}_6$  y los tres restantes son átomos de la molécula del agua, ver [Figura 2.4](#)<sup>53</sup>.

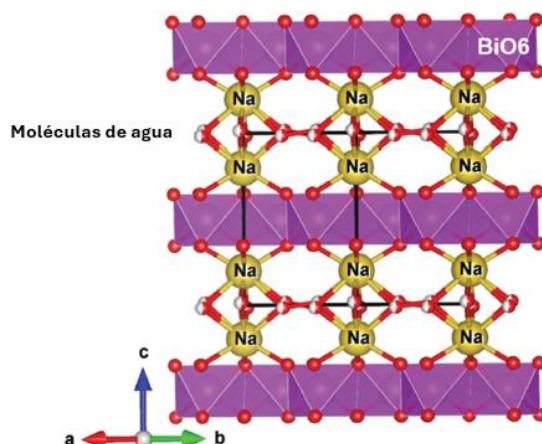


Figura 2.4. Estructura cristalina del  $\text{NaBiO}_3$ . Imagen modificada de referencia <sup>53</sup>

### 2.5.1. $\text{KBiO}_3$

El  $\text{KBiO}_3$  anhidro se obtuvo por primera vez en 1977 mediante una reacción de estado sólido con alta presión de oxígeno, obteniendo un material isoestructural con el  $\text{KSbO}_3$  <sup>54</sup>, este material también se ha obtenido mediante electrólisis<sup>55</sup>, electrodeposición<sup>29</sup>, sustitución química, sonoquímica e hidrotérmal<sup>56</sup>.

En literatura, se puede encontrar estudios que refieren a este material para la degradación de contaminantes. En 2011, se estudió la eficiencia del  $\text{KBiO}_3$  en la degradación de los colorantes aniónicos monoazoico, diazoico, antraquinona, índigo y triarilmetano, bajo irradiación UV y luz solar, donde se demostró que la estructura del colorante determinará la efectividad con la que el fotocatalizador puede atacar a los grupos funcionales para romper su anillo aromático<sup>51</sup>. Ese mismo año se llevó a cabo un estudio con nueve materiales  $\text{Bi}^{5+}$  para la degradación del azul de metileno y fenol, de este grupo, el  $\text{KBiO}_3$  mostró la mejor eficiencia en la degradación del azul de metileno, pero la más baja para degradar el fenol lo cual fue atribuido a la capacidad oxidativa del material<sup>57</sup>. En otro estudio se probaron cuatro contaminantes: rodamina B, cristal violeta, azul de metileno y fenol, para determinar el mecanismo de degradación del  $\text{KBiO}_3$ ; los resultados confirmaron dos



tipos de mecanismos, por un lado, la rodamina B y el cristal violeta se degradaron completamente debido al efecto foto-oxidativo del  $\text{KBiO}_3$ , la degradación del fenol se atribuyó a la velocidad de difusión y a la oxidación química del  $\text{Bi}^{5+}$ , mientras que la descomposición del azul de metileno se debe a la combinación de la foto-oxidación del  $\text{KBiO}_3$  y la oxidación química del  $\text{Bi}^{5+}$  <sup>52</sup>. Otro estudio mostró que el método de preparación influye en las propiedades fotocatalíticas del material, donde se obtuvo una degradación total para el azul de metileno con  $\text{KBiO}_3$  sintetizado mediante método sonoquímico, mientras que el mejor desempeño en la degradación de ciprofloxacina se obtuvo con el material sintetizado por método hidrotermal<sup>56</sup>.

Recientemente, se comenzó a estudiar el desempeño del  $\text{KBiO}_3$  en la producción fotocatalítica de hidrógeno. En un estudio pionero, se prepararon compositos de  $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  variando la concentración del compuesto de potasio, aumentando significativamente la producción de hidrógeno debido a la sinergia existente entre ambos materiales, obteniendo resultados tres y siete veces más altos que el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y el  $\text{KBiO}_3$  solos, respectivamente<sup>58</sup>.

### 2.5.2. $\text{LiBiO}_3$

El  $\text{LiBiO}_3$  fue sintetizado por primera vez en 1995 mediante una reacción hidrotermal. El sistema cristalino de este compuesto es ortorrómbico y tiene una estructura similar al  $\text{LiSbO}_3$  y al  $\text{KBiO}_3$  <sup>59</sup>. Además del método hidrotermal no se ha reportado otra técnica de síntesis para obtener  $\text{LiBiO}_3$ , así mismo, la literatura para este compuesto es escasa, pero se han encontrado algunos trabajos donde se estudian sus propiedades fotocatalíticas para la degradación de contaminantes.

Se ha reportado que el  $\text{LiBiO}_3$  fue capaz de degradar completamente al azul de metileno después de cuatro horas bajo iluminación de luz fluorescente blanca atribuido a su capacidad de absorber un espectro amplio de luz visible<sup>60</sup>. Así mismo, el  $\text{LiBiO}_3$  mostró ser más efectivo para degradar azul de metileno que rodamina B bajo irradiación UV, así como solar lo que puede deberse a que la tasa de des-tilación de la rodamina B es más lenta y compleja que la generación de radicales



metilo que favorecen la oxidación durante la reacción<sup>61</sup>. Al igual que el  $\text{KBiO}_3$ ,  $\text{LiBiO}_3$  fue uno de los nueve compuestos de bismuto pentavalentes que se estudiaron en<sup>57</sup> donde logró una degradación total tanto del azul de metileno como del fenol bajo irradiación visible, mostrando un comportamiento similar al  $\text{KBiO}_3$ ,  $\text{NaBiO}_3$  y  $\text{SrBi}_2\text{O}_6$ . Así mismo, se ha estudiado la heterounión del  $\text{LiBiO}_3$  con el  $\text{BiOCl}$  para la degradación de rodamina B, por sí solos el  $\text{LiBiO}_3$  y el  $\text{BiOCl}$  degradaron la rodamina B en un 37 % y 54.7 % después de 90 minutos de exposición bajo irradiación visible, respectivamente, mientras que la heterounión  $\text{BiOCl/LiBiO}_3$  degradó un 90.1%, lo que puede ser atribuido tanto a que la formación del compuesto puede promover la separación y migración de cargas fotogeneradas, así como al incremento de la superficie específica del  $\text{BiOCl/LiBiO}_3$ <sup>62</sup>.

### 2.5.3. $\text{NaBiO}_3$

Este compuesto es un reactivo comercial, cuya estructura cristalina fue determinada hace apenas un par de décadas<sup>63</sup>, pese existir reportes de su estudio datados de mediados de la década de los cincuenta<sup>64</sup>, y ser de fácil adquisición y empleado comúnmente en investigación. El  $\text{NaBiO}_3$  es comúnmente usado como reactivo para sintetizar materiales basados en bismuto, como  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{AgBiO}_3$ ,  $\text{KBiO}_3$  y  $\text{LiBiO}_3$  y un sinnúmero de compuestos de valencias mixtas; así como obtener distintas estructuras, como la estructura ilmenita, tritutil, pirocloro, fluorita y perovskitas<sup>53</sup>.

La actividad fotocatalítica de este compuesto ha sido estudiada mediante la degradación de compuestos orgánicos como el azul de metileno, la rodamina B y el octilfenol-4-t, entre otros. De entre varios fotocatalizadores de bismuto pentavalente, el  $\text{NaBiO}_3$  mostró el mejor desempeño para la degradación de fenol, logrando una degradación completa después de una hora bajo irradiación<sup>57</sup>. Así mismo, las heterouniones con este compuesto resultan bastante eficientes como la formada con  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  para la degradación de tetraciclina<sup>65</sup>, así como el material híbrido formado por carbón dots con  $\text{NaBiO}_3$  para reducir el cromo (VI) en medio acuoso<sup>66</sup>.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los métodos de síntesis empleados para la obtención de  $\text{KBiO}_3$ ,  $\text{LiBiO}_3$  y  $\text{NaBiO}_3$ , posteriormente se mencionarán las técnicas de caracterización empleadas para estudiar las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y electroquímicas de los materiales. Finalmente, se explicará el experimento fotocatalítico que se empleó para la producción de hidrógeno.

$\text{KBiO}_3$  y  $\text{LiBiO}_3$  se sintetizaron por el método de sustitución química mediante la inyección rápida para  $\text{KBiO}_3$  y la técnica hidrotermal para el  $\text{LiBiO}_3$ , mientras que el  $\text{NaBiO}_3$  se deshidrató directamente del precursor comercial. Una vez obtenidos los materiales se realizaron diversas técnicas de caracterización: se obtuvieron sus estructuras cristalinas mediante DRX, la morfología de las partículas se adquirió por SEM, los espectros de absorción y consecuentemente la energía de banda prohibida se adquirieron mediante espectroscopía UV-Vis. Mediante técnicas electroquímicas se obtuvieron las voltametrías cíclicas con las cuales fue posible estimar el área electroactiva, así como la cronoamperometría con las que se calcularon los tiempos de recombinación de los materiales. Los gráficos de Mott-Schottky se realizaron mediante impedancia electroquímica.

La actividad fotocatalítica para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) se realizó en un foto-reactor de fase líquida usando una fuente de luz de mercurio. El seguimiento de los experimentos se realizó en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 equipado con detectores de conductividad térmica.

### 3.1. SÍNTESIS

#### 3.1.1. $\text{KBiO}_3$

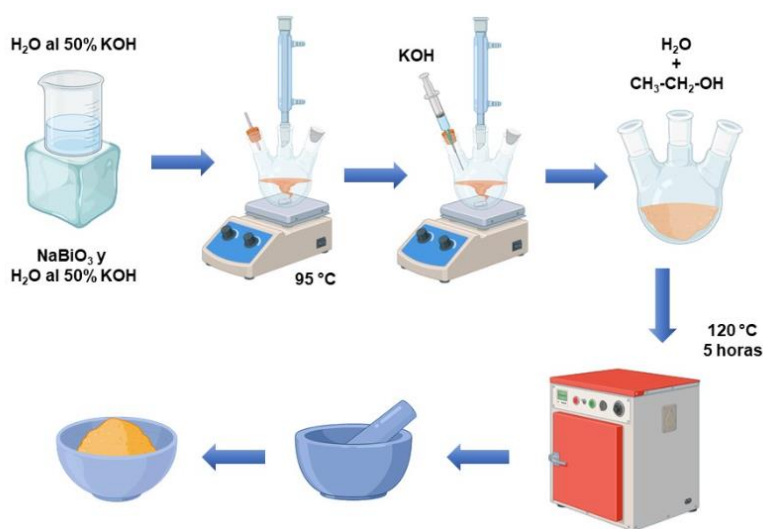
Para sintetizar la muestra de  $\text{KBiO}_3$ , se usó el método de sustitución química mediante la técnica de inyección rápida. Se realizaron los cálculos estequiométricos para obtener 0.5 gr. de material. Los precursores utilizados fueron: bismutato de

sodio ( $\geq 80\%$ ) de Sigma-Aldrich ( $\text{NaBiO}_3$ ), hidróxido de potasio (85 %) de Karal ( $\text{KOH}$ ), agua desionizada y etanol absoluto.

Primero, se preparó una solución de 30 ml. de solución acuosa al 50% de  $\text{KOH}$  y 50 mg de  $\text{NaBiO}_3$  en un matraz de tres bocas en el que se montaron un condensador y un termómetro de Hg. Esta solución se mantuvo con agitación constante e incremento de temperatura en un baño de arena, desde  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y hasta alcanzar  $95\text{ }^\circ\text{C}$ , con lo que se espera que ambos compuestos se disocien y comience el intercambio de cationes. A la par, se prepararon 20 ml. de una solución acuosa al 50% de  $\text{KOH}$ , esta se sometió a un baño de hielo para disminuir su temperatura. Cuando la solución principal alcanzó aproximadamente los  $95\text{ }^\circ\text{C}$  se inyectó la solución secundaria con una temperatura inferior a  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , este choque térmico se hace para obligar a los compuestos a reaccionar, donde, teniendo un exceso de potasio es más probable que sea este el que reaccione con el  $\text{BiO}_3$  dejando al sodio libre para reaccionar con los radicales  $\text{OH}$  formando  $\text{NaOH}$ , la reacción propuesta es:



El producto obtenido se lavó varias veces con agua desionizada y etanol absoluto hasta alcanzar un pH de 8 para finalmente secarlo a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante cinco horas, [Figura 3.1](#).



**Figura 3.1.** Diagrama de la síntesis por sustitución química del  $\text{KBiO}_3$  mediante la técnica de inyección rápida

### 3.1.2. $\text{LiBiO}_3$

La muestra de  $\text{LiBiO}_3$  se sintetizó por el método hidrotermal. Los cálculos estequiométricos se realizaron para obtener 1 gr. de material. Los precursores utilizados fueron: bismutato de sodio ( $\geq 80\%$ ) de Sigma-Aldrich ( $\text{NaBiO}_3$ ), hidróxido de litio (98 %) de Sigma-Aldrich ( $\text{LiOH}$ ) y agua desionizada. De acuerdo con lo reportado<sup>51,59</sup>, se preparó una solución de bismutato de sodio e hidróxido de litio con razón molar de 1:4 la cual se dejó en un horno a 120 °C por 48 horas. Pasado ese tiempo, el producto se lavó varias veces con agua desionizada para bajar su pH alcalino. Finalmente, el polvo se secó a 80°C por 5 horas.

Cabe mencionar que, el método de inyección rápida no funcionó para sintetizar este material debido a que la presión que se obtiene en el arreglo del matraz con el tubo de reflujo no es la suficiente para obtener la fase del bismutato de litio, esto se menciona más a detalle en el [Anexo A](#).

### 3.1.3. $\text{NaBiO}_3$

La muestra de  $\text{NaBiO}_3$  se obtuvo deshidratando el reactivo comercial  $\text{NaBiO}_3$  aplicando un tratamiento térmico de 250 °C por cinco horas.

Algo importante a destacar en la síntesis de estos materiales es que no son termodinámicamente demandantes, esto es, la temperatura máxima empleada es de 120 °C para el  $\text{KBiO}_3$  y el  $\text{LiBiO}_3$ , y 250 °C para el  $\text{NaBiO}_3$ , lo cual es una temperatura relativamente baja en comparación con la requerida en la síntesis de otros fotocatalizadores como el  $\text{TiO}_2$  (600 °C)<sup>67</sup>,  $\text{BaSiO}_3$ ,  $\text{SrSiO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{SmMnO}_3$  (900 °C)<sup>68,69</sup>.

## 3.2. CARACTERIZACIÓN

### 3.2.1. Difracción de rayos X

Mediante la técnica de Difracción de Rayos X es posible determinar las estructuras cristalinas de los materiales, así como el tamaño de cristalito. En esta técnica, se hace incidir un haz de rayos X sobre un material con un ángulo

determinado, de esta interacción los rayos X logran difractarse y, mediante la ley de Bragg es posible determinar la distancia interplanar así como el ángulo de incidencia y reflexión, obteniendo un patrón de difracción característico para cada elemento y/o material.

En este trabajo, se utilizó un difractómetro Bruker (D2 phaser) con radiación  $\text{CuK}\alpha$  con longitud de onda de 1.5418 Å para obtener la estructura cristalina y fase de los materiales sintetizados.

Para realizar la medición, la muestra en polvo se colocó en un porta muestras de acrílico a una velocidad de 0.3 s/paso e incremento de 0.0222° a un rango de 15 a 80°. Una vez obtenidos los difractogramas, se usó el programa Match! Version 1.9a para comparar e identificar las fases de los materiales.

### **3.2.2. Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido permite el estudio superficial y morfológico de las muestras. En este, las muestras son bombardeadas con un haz de electrones de alta energía, con lo que se puede obtener imágenes construidas a partir de los electrones retro dispersados generados al chocar con la muestra, así mismo, si el equipo cuenta con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS), es posible determinar la composición elemental en una región determinada mediante los fotones de rayos X emitidos y que son característicos de cada elemento.

En este trabajo se obtuvieron las micrografías y la composición química de los materiales con un equipo Jeol JSM-7800F equipado con EDS. Las muestras fueron adheridas sobre una cinta de carbón conductor que a su vez fue colocado en un porta muestras de acero inoxidable que ingresa a la cámara de vacío, cabe mencionar que los materiales son semiconductores por lo que no se requirió recubrimiento metálico.

### 3.2.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis

El principio de la espectroscopía ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación, que abarca desde la región UV (200 nm) hasta la región del infrarrojo (1800 nm), por parte de una molécula, causando la transición de un electrón de su estado basal a estado excitado liberando energía en forma de calor, formando así el espectro de absorción de radiación de los materiales. Cuando las muestras a analizar son sólidas, se utiliza el principio de reflectancia difusa, la cual tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión en la muestra.

Para estas pruebas se utilizó un equipo UV-Vis-NIR Cary 5000 con esfera de integración en un rango de 200 a 800 nm. Antes de las mediciones se realizó la línea base de un blanco para garantizar que el espectro resultante no tenga datos parásitos, se usó sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) como muestra control. Se utilizó un porta muestras de cuarzo para realizar las mediciones de los materiales en polvo.

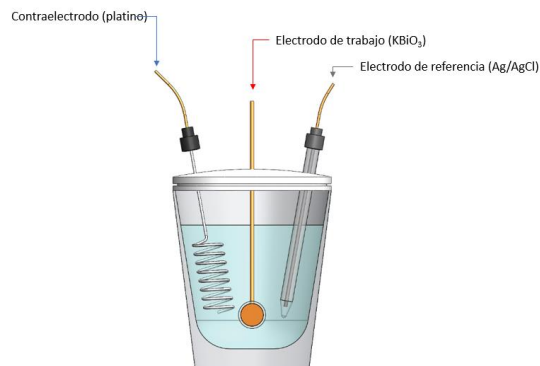
### 3.2.4. Caracterización electroquímica

En el análisis electroquímico se estudian fenómenos químicos relacionados con la separación de cargas en donde, las reacciones implicadas ocurren entre el electrodo y el electrolito en el cual se encuentra sumergido, de esta manera, el electrodo puede actuar como una fuente de  $e^-$  para la reducción o un sumidero de  $e^-$  para la oxidación, siendo transferidos por las especies del electrolito<sup>70</sup>.

Usualmente, los experimentos electroquímicos se llevan a cabo en una celda electroquímica con un arreglo típico de tres electrodos conformados por: electrodo de referencia, contraelectrodo y electrodo de trabajo. En esta disposición, se controla la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, siendo en este último donde ocurren los procesos de interés. El contraelectrodo puede ser cualquier material que no produzca sustancias por electrólisis para que no afecte las mediciones.

Para este trabajo, la caracterización electroquímica se realizó con un potenciostato BioLogic SP-150, en un arreglo de tres electrodos, ver [Figura 3.2](#), con

un electrodo de referencia de Ag/AgCl, platino como contraelectrodo y los materiales sintetizados como electrodos de trabajo.



**Figura 3.2.** Celda electroquímica con arreglo típico de tres electrodos

### 3.2.4.1. Técnicas electroquímicas

#### *Voltametría cíclica*

Esta técnica se puede usar para determinar los parámetros cinéticos de los procesos de óxido reducción, así como observar en qué regiones se llevan a cabo. La técnica consiste en la aplicación de una perturbación de potencial que varía linealmente desde un potencial inicial hasta un potencial final seleccionados, al llegar a este valor, el sentido del voltaje se invierte y regresa al valor inicial, obteniendo una respuesta en corriente del electrodo de trabajo, lo que nos proporciona información sobre la interacción del electrolito con el material. Se espera que en el voltamperograma obtenido se presenten el pico de oxidación (anódico) en la parte positiva del eje Y, y el pico de reducción (catódico) en la parte negativa del eje Y, así mismo, se espera que el comportamiento del voltamperograma sea reversible donde las especies se estén oxidando y reduciendo de acuerdo con el potencial aplicado.

#### *Cronoamperometría*

La cronoamperometría mide el cambio de la corriente con respecto al tiempo. La corriente es la respuesta del electrodo a un potencial aplicado seleccionado. Si, además el electrodo es irradiado con una fuente de energía se espera un cambio

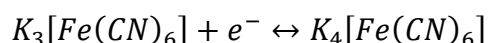
en la corriente lo que nos da información sobre las cargas fotogeneradas y como estas se incrementan y decaen al cambiar el estado de la energía a la que se está exponiendo.

### *Espectroscopía de impedancia electroquímica*

A diferencia de la voltametría cíclica y la cronoamperometría, en esta técnica se aplica un voltaje sinusoidal de frecuencia variable obteniendo una respuesta en corriente (sinusoidal), donde la impedancia representa la resistencia al flujo de la corriente. Mediante esta técnica se pueden obtener distintos tipos de gráficos, de Bode y Nyquist, que dan información valiosa sobre el comportamiento electroquímico del material como la difusión, cinética, doble capa, las reacciones homogéneas acopladas, etc.

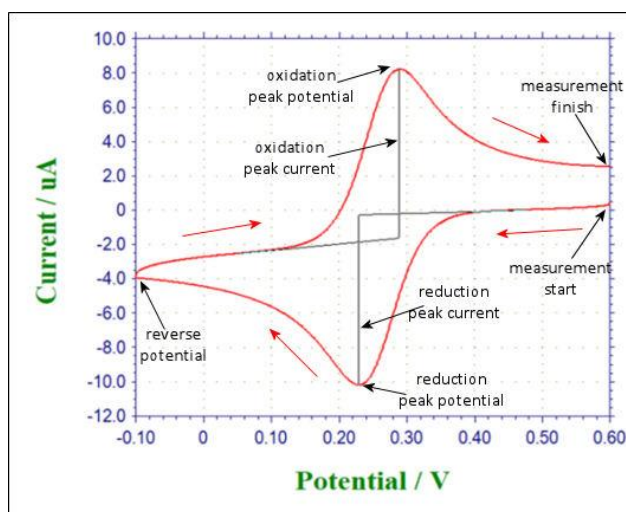
#### **3.2.4.2. Electrolitos**

Para las mediciones electroquímicas, se usaron dos electrolitos distintos: Las mediciones de impedancia electroquímica se hicieron en un electrolito 0.1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, para el resto de mediciones se usó un electrolito 0.1M de KCl con 4mM  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ , esto debido a que, por una parte, los materiales mostraron cierta estabilidad al interactuar con el Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, mientras que, los parámetros de los cálculos realizados, vienen definidos para el electrolito de 0.1M de KCl con 4mM  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ , donde el KCl lleva la función de electrolito de soporte ayudando a minimizar la resistencia del medio sin llegar a interactuar en él (los iones son inertes)<sup>71</sup>. Es común usar el sistema ferri/ferro como electrolito para experimentos de electroquímica dado que su comportamiento electroquímico está bien definido, esto se deben en gran parte a que su reacción de oxido-reducción es bastante equilibrada, donde, tanto las señales de oxidación como de reducción son equivalentes y, por lo tanto, la corriente anódica es proporcional a la corriente catódica, además su comportamiento es casi reversible como se describe en la siguiente reacción:





Al someter este sistema a un voltaje aplicado variante en función al tiempo (voltametría cíclica), tanto el pico de oxidación como el pico de reducción están definidos, ver [Figura 3.3](#), más aún, el potencial de punto medio entre ambos picos (alrededor de 0.259 V), es bastante cercano al potencial del electrodo estándar, debido a que no hay diferencia en la tasa de difusión entre la oxidación y la reducción, de esta manera, se suele usar para realizar aproximaciones del potencial del electrodo estándar<sup>72</sup>.



**Figura 3.3.** Voltametría cíclica del forrocianuro de potasio con Ag/AgCl como electrodo de referencia<sup>72</sup>.

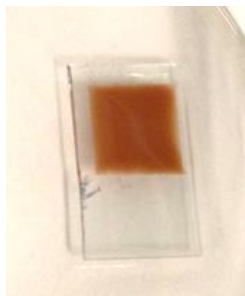
### 3.2.4.3. Preparación de electrodos

#### *Electrodo de ITO (Óxido de indio y estaño)*

Uno de los electrodos más populares para mediciones electroquímicas es el depósito en ITO. Para esto, se forma una pasta que, en este caso, se realizó con una mezcla de ácido acético, terpinol, etil celulosa, etanol y agua, además del material sintetizado. La pasta se depositó en una pieza de ITO cubriendo una superficie de 0.8 x 0.8 cm, ver [Figura 3.4](#).

Típicamente, después de realizar el depósito de la pasta, el electrodo recibe un tratamiento térmico a aproximadamente 500 °C para fijar y eliminar la parte orgánica de la pasta, sin embargo, las fases de los bismutatos de litio y potasio cambian a esta temperatura, por lo que no fue posible realizar este tratamiento.

Durante las mediciones, la pasta se desprendía del ITO, se probaron varios electrolitos con distintos pH obteniendo un agrietamiento de la pasta o el desprendimiento total o parcial, por lo que este tipo de electrodos se descartó para realizar la caracterización electroquímica.



**Figura 3.4.** Electrodo de ITO con material de  $\text{KBiO}_3$

#### *Electrodo en PET (Tereftalato de polietileno)*

Para formar este electrodo se usó la misma pasta que para los electrodos de ITO depositado sobre un polímero conductor (tereftalato de polietileno) cubriendo una superficie de 0.8 x 0.8 cm.

Este tipo de electrodos resultó ser más efectivo que los electrodos de ITO, la pasta soportó las pruebas por más tiempo, ver [Figura 3.5. a\)](#), sin embargo, cambió su coloración con algunos electrolitos lo que es un indicador de que el material reaccionó, así mismo, al sacarlo del electrolito y dejarlo secar, la pasta comenzaba agrietándose hasta desprenderse del PET como se aprecia en la [Figura 3.5. b\)](#), por lo que este tipo de electrodos se descartó para realizar la caracterización electroquímica.



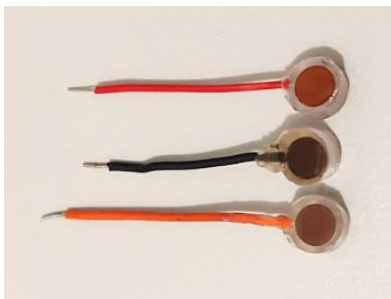
**Figura 3.5.** a) Electrodo de PET sumergido en electrolito de sulfito de sodio, b) Electrodo de PET después de realizar pruebas electroquímicas

### *Electrodo de pastilla*

Este tipo de electrodo se formó comprimiendo 0.1 gr. de material en una prensa mecánica a 1 MPa de presión, en un dado de diámetro 0.28 cm<sup>2</sup>, a la pastilla formada se adhirió un alambre de cobre con una gota de pintura conductora para asegurar el contacto, finalmente, este arreglo se aisló con acrílico, ver [Figura 3.6](#).

Existen dos desventajas al realizar este tipo de electrodo, por un lado, se puede obtener una pastilla muy delgada y frágil que se rompe con facilidad, además, en ocasiones no se tendrá contacto entre la pastilla y el cable por lo que el electrodo será inservible.

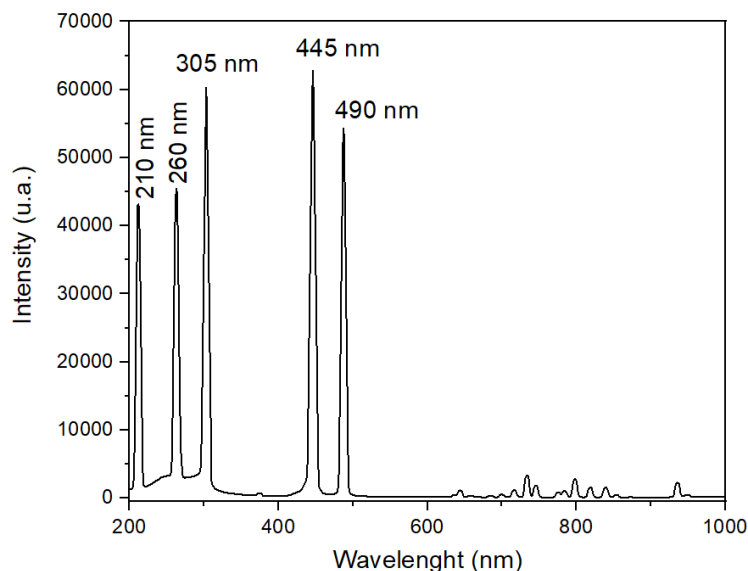
Pese a estos inconvenientes, si se forma bien, este tipo de electrodos resultó ser bastante efectivo para realizar pruebas electroquímicas, no hubo reacción del material con el electrolito y, además, se garantiza que la respuesta es completamente del material sin la influencia de otros compuestos como pueden ser los polímeros empleados para hacer pastas o pinturas.



**Figura 3.6.** Electrodo de pastilla, cable naranja  $\text{KBiO}_3$ , cable negro  $\text{LiBiO}_3$ , cable rojo  $\text{NaBiO}_3$

### **3.3. EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS**

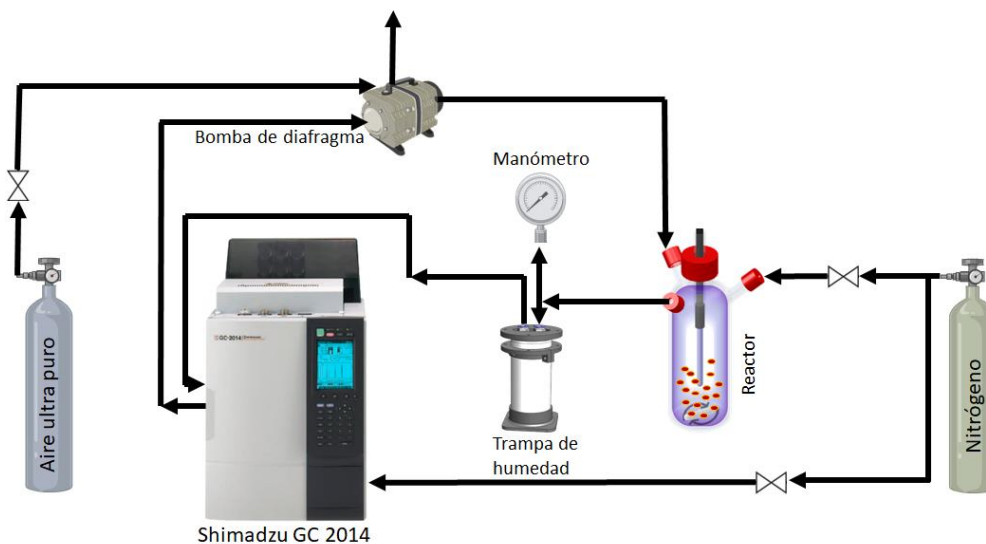
La actividad fotocatalítica para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) se realizó en un foto-reactor de fase líquida con 200 ml. de agua desionizada y 50 mg de fotocatalizador en agitación constante. Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara de pluma de Hg cuyo espectro de emisión se muestra en la [Figura 3.7](#) donde, como se puede ver, los picos de mayor intensidad se encuentran en 303 nm, 446 nm y 487 nm. Esta lámpara se colocó en un tubo de cuarzo dentro del reactor para una mejor dispersión de la luz en la solución. Antes de que comenzara la irradiación, el sistema se purgó con  $\text{N}_2$  durante diez minutos.



**Figura 3.7.** Espectro de la lámpara de mercurio. Los picos de mayor intensidad se encuentran en 303 nm, 446 nm y 487 nm

Las lecturas de la producción de hidrógeno se realizaron con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 equipado con detectores de conductividad térmica.

El experimento tuvo una duración de 3 horas con muestreos de 5 minutos, ver [Figura 3.8](#).



**Figura 3.8.** Diagrama del experimento de evolución de hidrógeno fotocatalítico

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS

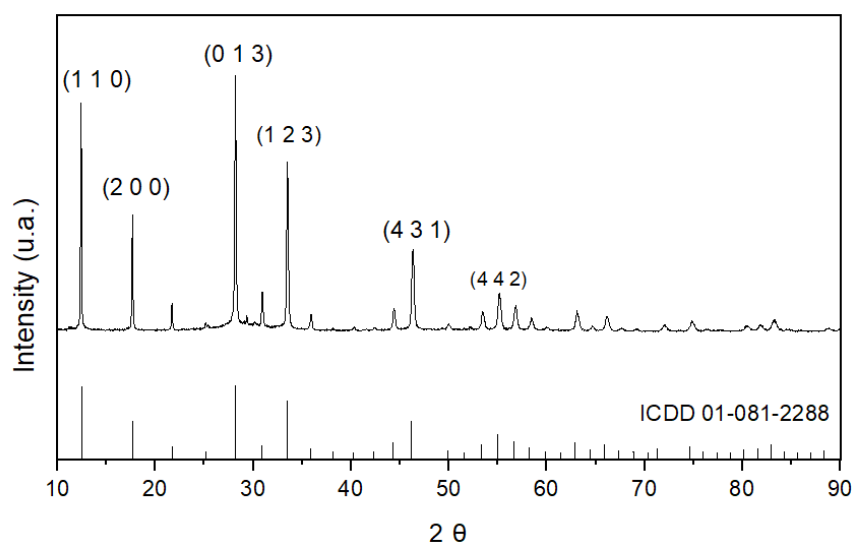
En este capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos de los materiales estudiados, cada uno de estos se analiza de manera independiente en dos secciones, en la primera se presentan los resultados de las distintas caracterizaciones realizadas, mientras que la segunda involucra los resultados de los experimentos fotocatalíticos. Al final del capítulo se comparan el desempeño fotocatalítico de los tres materiales estudiados junto con el  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.1. CARACTERIZACIÓN

##### 4.1.1. $\text{KBiO}_3$

##### 4.1.1.1. Propiedades estructurales

La [Figura 4.1](#) muestra el patrón XRD para la muestra sintetizada de bismuto-potasio. Los picos de difracción se pueden indexar con la fase cúbica de  $\text{KBiO}_3$  de acuerdo con la carta PDF 01-081-2288, no se aprecian picos adicionales en el patrón, lo que demuestra una alta pureza de la muestra obtenida. Los planos preferenciales de crecimiento se encuentran en  $[(0\ 1\ 3), (1\ 1\ 0) \text{ y } (1\ 2\ 3)]$ , correspondientes a  $2\theta$  de  $28.16^\circ$ ,  $12.32^\circ$  y  $33.44^\circ$ , respectivamente.

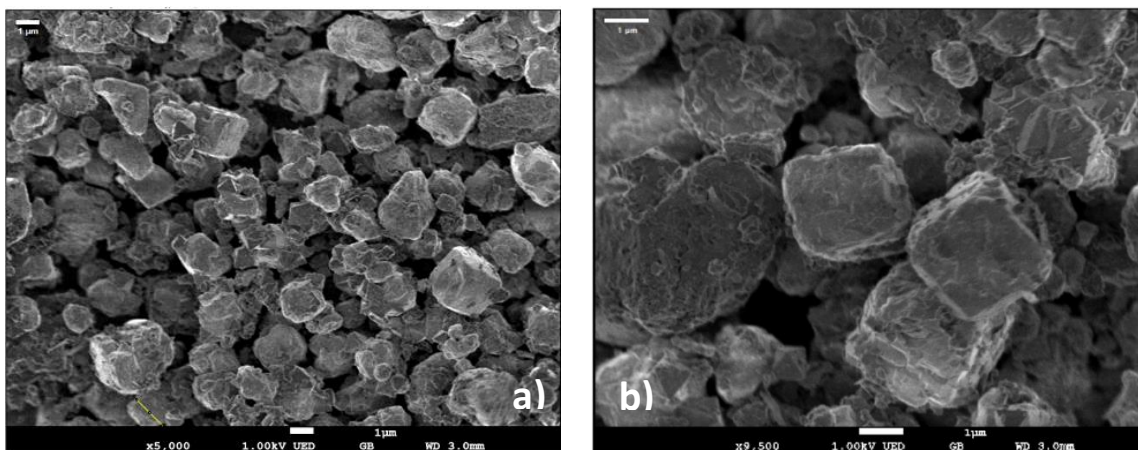


**Figura 4.1.** Patrón de difracción de  $\text{KBiO}_3$ . Los planos preferenciales de crecimiento se encuentran en  $[(0\ 1\ 3), (1\ 1\ 0), (1\ 2\ 3) \text{ y } (2\ 0\ 0)]$ .

El tamaño de cristalito estimado mediante la ecuación de Scherrer es de aproximadamente 92 nm, con lo que es de esperar un tamaño de partícula relativamente grande<sup>73</sup>.

#### 4.1.1.2. Propiedades microestructurales

De acuerdo con las imágenes obtenidas de la microscopía electrónica de barrido, ver [Figura 4.2](#), las partículas de la muestra de  $\text{KBiO}_3$  presentan una apariencia octaédrica, coincidiendo con lo reportado previamente<sup>51,56</sup>, de igual manera, el tamaño de las partículas es de aproximadamente  $1.6 \pm 0.28 \mu\text{m}$ , además, se observan partículas pequeñas sin forma definida agregadas en la superficie de partículas más grandes, ver [Figura 4.2 b\)](#). Estas adherencias pueden deberse al último paso de la síntesis en el que se evapora el agua residual.



**Figura 4.2.** Micrográficas SEM de  $\text{KBiO}_3$

De acuerdo con el análisis de composición química realizado a través de una espectroscopía de energía dispersiva, ver [Figura 4.3](#), la muestra de  $\text{KBiO}_3$  está muy cerca de la estequiometría nominal calculada para el material. Cabe destacar que los picos presentes que no pertenecen al material son debido a la cinta de carbón sobre la cual se depositó la muestra y esta no se tomó en cuenta para el porcentaje atómico.

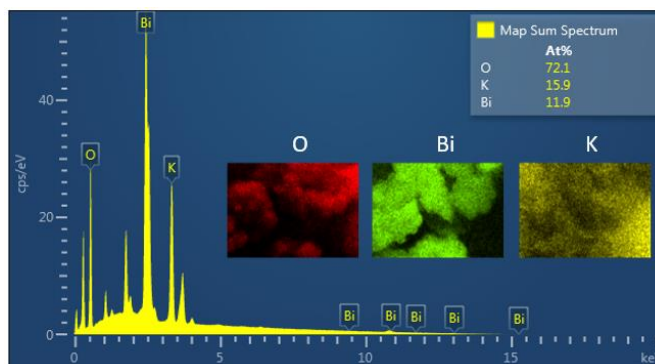


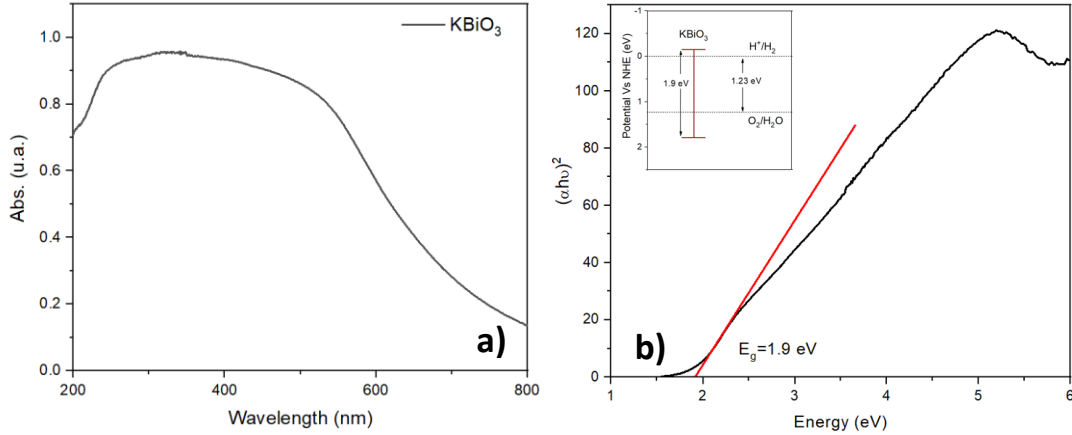
Figura 4.3. Mapeo EDS para la muestra de  $\text{KBiO}_3$

#### 4.1.1.3. Propiedades electrónicas

El espectro de absorción UV-Vis por reflectancia difusa se muestra en la Figura 4.4. Por lo que puede apreciarse, la muestra presenta un borde de absorción ancho que abarca desde el UV medio hasta el infrarrojo cercano, debido a esto se espera que el valor de banda prohibida sea pequeño. Teóricamente este valor se estimó mediante la técnica de Tauc plot ( $[\alpha hv]^{\frac{1}{r}}$  vs  $hv$ ) para transición directa ( $r = \frac{1}{2}$ ), obteniendo un valor de 1.9 eV. A partir de este estimado, se calculó la posición de las bandas de valencia y de conducción ver figura insertada en la Figura 4.4 b), se puede apreciar que la banda de conducción es más negativa que el nivel de evolución del hidrógeno ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ) y la banda de valencia es más positiva que el nivel de oxidación del agua ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ), por lo que se puede considerar que el  $\text{KBiO}_3$  posee un band-gap deseable para aplicaciones fotocatalíticas. Así mismo, los niveles de las bandas energéticas cumplen las condiciones impuestas para la producción de hidrógeno.

#### 4.1.1.4. Propiedades electroquímicas

Como se mencionó con anterioridad, la caracterización electroquímica se realizó con un arreglo típico de tres electrodos donde se usó platino como contraelectrodo,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  como electrodo de referencia y el material de  $\text{KBiO}_3$  sintetizado comprimido en pastilla como electrodo de trabajo.



**Figura 4.4.** a) Espectro de absorción UV-Vis de KBiO<sub>3</sub> b) Gráfico de Tauc plot, insertada gráfica de posición de bandas

Los niveles de las bandas de valencia y conducción pueden aproximarse a sus valores reales de manera más precisa mediante técnicas electroquímicas. De esta manera, por medio de voltametrías cíclicas se obtuvo el potencial de inicio y los valores del pico máximo de las regiones de oxidación y reducción del material, ver [Figura 4.5 a\)](#), estos valores están relacionados con las cargas inducidas en las bandas de valencia y conducción. De esta manera, mediante las siguientes ecuaciones se pueden obtener los valores de los niveles energéticos HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)<sup>74-76</sup>.

$$E_{NHE} = E_{\frac{Ag}{AgCl}} + 0.197 \quad (4)$$

$$E_{HOMO} = -(E_{onset, ox vs. NHE} + 4.75) (eV) \quad (5)$$

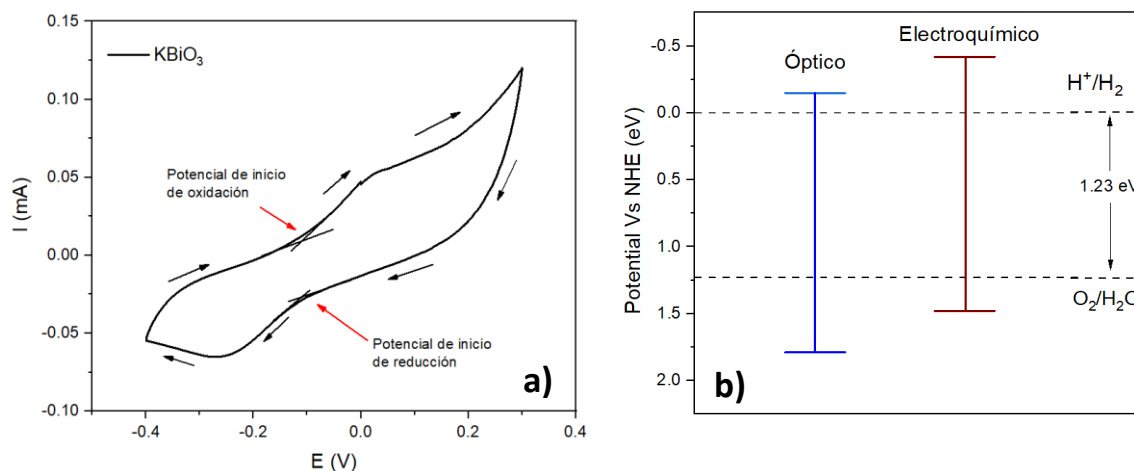
$$E_{LUMO} = -(E_{onset, red vs. NHE} + 4.75) (eV) \quad (6)$$

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g \quad (7)$$

$$E_{abs} = E_{calculado} + 4.44 \quad (8)$$

En la [Figura 4.5 b\)](#) se comparan los niveles las bandas obtenidas mediante el método óptico (UV-vis) y las calculadas por las ecuaciones (4-8). Como puede observarse, por el método electroquímico las bandas quedan más centradas con respecto a los niveles condicionados para llevar a cabo el proceso de rompimiento del agua, lo que confirma que este material puede usarse para este fin.



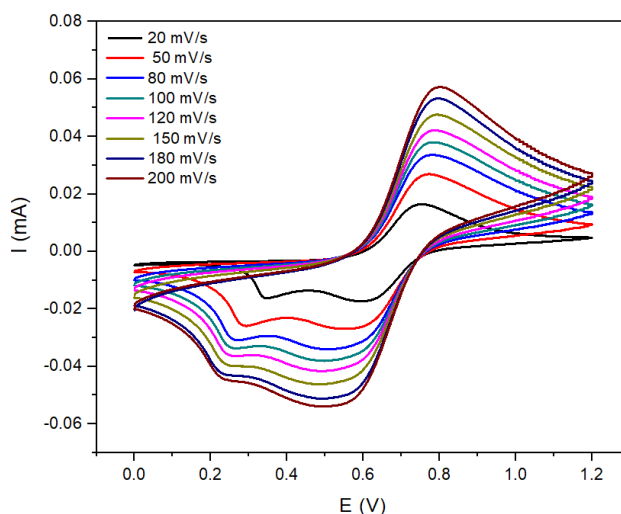


**Figura 4.5.** a) Voltametría cíclica de KBiO<sub>3</sub> b) Posición de las bandas de valencia y conducción obtenidas de manera óptica y electroquímica para KBiO<sub>3</sub>

Así como la voltamperometría cíclica da información para obtener los niveles de bandas del material, con esta técnica es posible estimar el área electroactiva del semiconductor de acuerdo con la ecuación de Randles-Sevcik<sup>77</sup>:

$$I_p = 268600n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad (9)$$

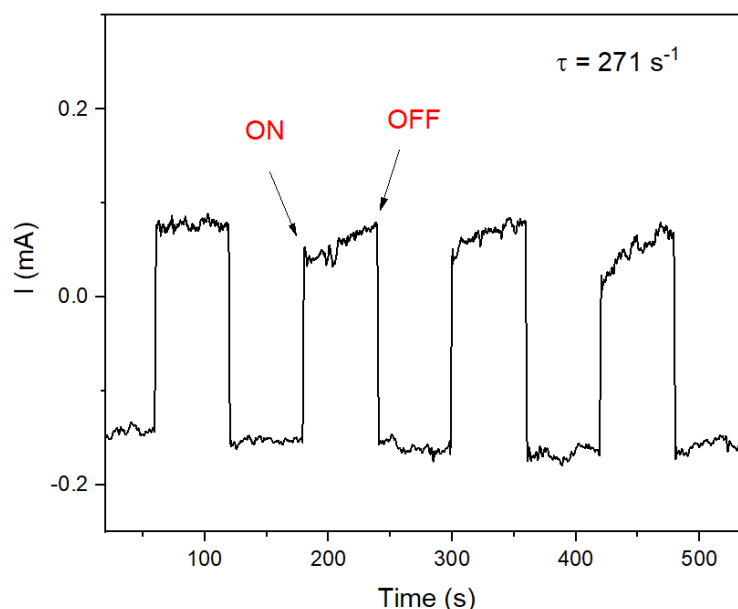
donde, la corriente de pico (*I<sub>p</sub>*) es proporcional al área electroactiva de la muestra (*A*). Para llevar a cabo este cálculo, se realizaron una serie de voltamperometrías cíclicas a distintas frecuencias *v*(V/s), ver [Figura 4.6](#), en un electrolito 0.1M de KCl con 4mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].



**Figura 4.6.** Voltametría cíclica de KBiO<sub>3</sub> a distintas frecuencias de barrido: 20 mV/s, 50 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s, 180 mV/s y 200 mV/s

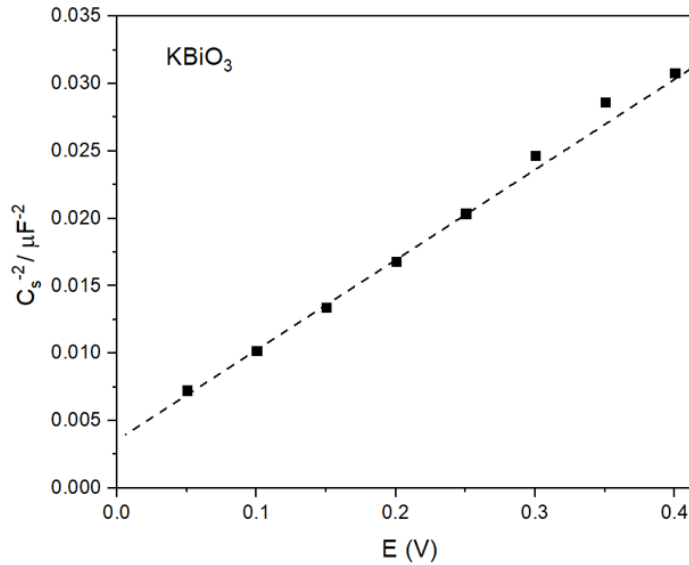
Mediante este cálculo se estimó un área electroactiva de  $0.18 \text{ cm}^2$  para la muestra sintetizada de  $\text{KBiO}_3$  cuya área de superficie en el electrodo es de  $0.28 \text{ cm}^2$ , lo que nos indica que el 64.3% de la superficie del material está activa durante los procesos de óxido-reducción que se están llevando a cabo. Recordando que los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en la superficie del material, estos valores son un buen indicador de la eficiencia que tendrá el material.

La actividad electroquímica basada en el mecanismo de separación del electrón / hueco, así como la recombinación de las cargas se analizó mediante la prueba de cronoamperometría usando una lámpara de Hg, cuyo espectro se puede apreciar en la [Figura 3.6](#), como fuente de irradiación y un tiempo de conmutación de  $60 \times 60 \text{ s}$ , ver [Figura 4.7](#). El cambio producido al pasar de un estado encendido a uno apagado se puede asociar al número de electrones fotogenerados<sup>78,79</sup>, de esta manera, cuando la fuente de luz entra a un estado encendido (ON), la fotocorriente incrementa rápidamente hasta llegar a un valor máximo en donde se mantiene con poca variación hasta que la irradiación es interrumpida, entrando al estado apagado, la fotocorriente cae abruptamente hasta un valor mínimo. Con la información obtenida durante estos ciclos de encendido/apagado (ON/OFF), fue posible estimar el tiempo de recombinación ( $\tau$ ) en  $271 \text{ s}^{-1}$ , para la revisión de los cálculos ver [Anexo B](#).



**Figura 4.7.** Respuesta a la fotocorriente para  $\text{KBiO}_3$  bajo irradiación de la lámpara de mercurio, con tiempo de cambio de 60 s

Finalmente, se realizó la medición de espectroscopía de impedancia electroquímica mediante un barrido frecuencial en el rango de 1 MHz a 100 Hz. Mediante esta prueba se obtuvo el gráfico de Mott-Schottky con el cual, mediante una aproximación lineal, muestra el comportamiento típico del semiconductor. De acuerdo con esto, el  $\text{KBiO}_3$  es un semiconductor tipo n, ver [Figura 4.8](#), coincidiendo con lo teóricamente reportado en literatura<sup>58,80</sup>.



**Figura 4.8.** Gráfico de Mott-Schottky de  $\text{KBiO}_3$

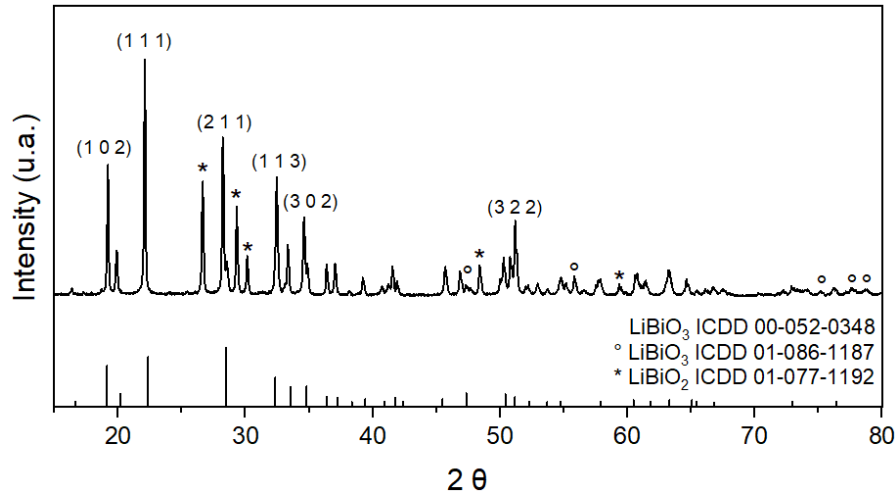
## 4.1.2. $\text{LiBiO}_3$

### 4.1.2.1. Propiedades estructurales

La [Figura 4.9](#) muestra el patrón XRD para la muestra sintetizada de bismuto-litio. Los planos preferenciales de crecimiento se encuentran en (1 1 1), (2 1 1), (1 0 2) y (1 1 3)<sup>62</sup>.

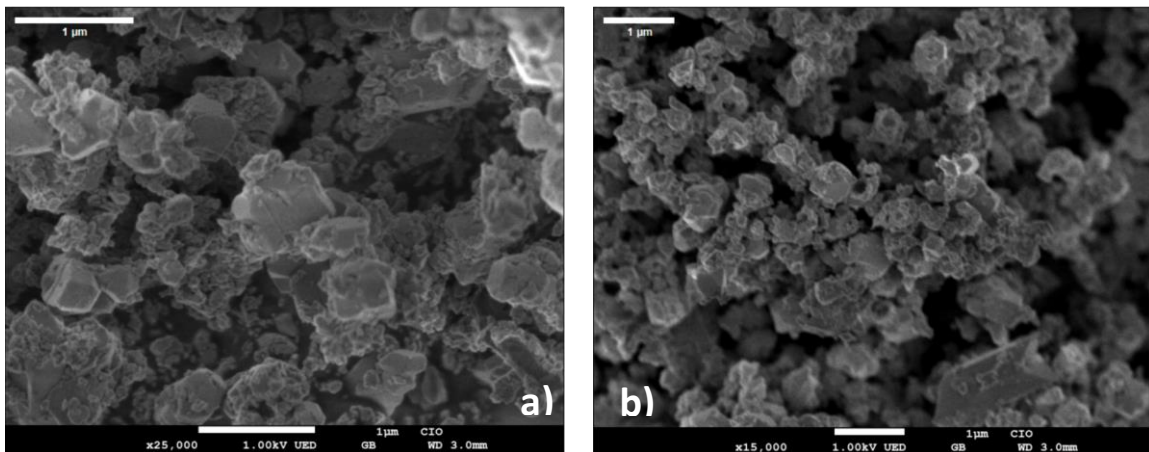
El patrón de difracción se puede indexar con la fase ortorrómbica de  $\text{LiBiO}_3$  de acuerdo con las cartas PDF 00-052-0348 cuyos parámetros de red a, b y c son, respectivamente, 8.826, 4.911 y 10,707 Å; y PDF 01-086-1187 con parámetros de red a = 8.8278 Å, b = 4.9135 Å y c = 10.6914 Å. Así mismo, en el difractograma se aprecian picos adicionales correspondientes a la fase ortorrómbica del  $\text{LiBiO}_2$  (marcados con \*). La presencia de  $\text{LiBiO}_2$  puede deberse a la descomposición de

LiBiO<sub>3</sub>, o incluso del precursor NaBiO<sub>3</sub>, en Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su posterior reacción con el Li<sub>2</sub>O presente en el entorno durante la reacción<sup>81</sup>. El tamaño de cristalito estimado para este material es de 109 nm resultando ligeramente más grande que el obtenido para el material sintetizado de potasio.



**Figura 4.9.** Patrón de difracción de LiBiO<sub>3</sub>. Los planos preferenciales de crecimiento se encuentran en [(1 1 1), (2 1 1), (10 2) y (1 1 3)].

#### 4.1.2.2. Propiedades microestructurales



**Figura 4.10.** Micrografías SEM de LiBiO<sub>3</sub>

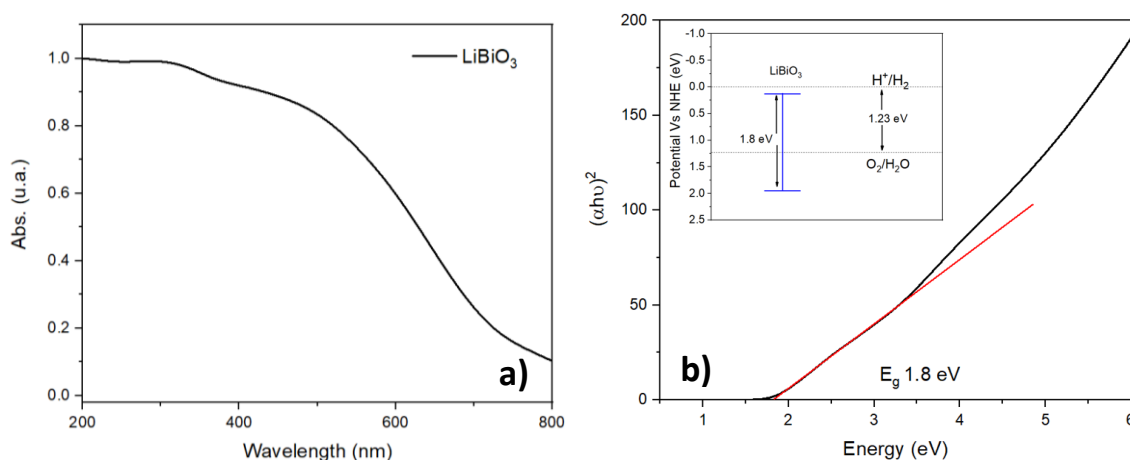
La [Figura 4.10](#) muestra las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, las partículas de la muestra de LiBiO<sub>3</sub> presentan una apariencia octaédrica. En estas imágenes se pueden apreciar partículas de diferente tamaño, las más grandes tiene un tamaño de  $0.413 \pm 0.24 \mu\text{m}$ , mientras

que las partículas más pequeñas son de  $0.151 \pm 0.03 \mu\text{m}$ , esta diferencia de tamaños puede deberse a la mezcla de fases que presenta el material sintetizado.

Debido a que este es un compuesto de litio, no fue posible realizar el análisis de composición química mediante la espectroscopía de energía dispersiva debido a que no es posible detectar el litio mediante esta técnica.

#### 4.1.2.3. Propiedades electrónicas

La [Figura 4.11](#) muestra el espectro de absorción UV-Vis por reflectancia difusa. El material sintetizado presenta un borde de absorción amplio cuyo inicio está por debajo de los 200 nm, correspondiente al UV medio, llegando hasta el infrarrojo cercano.



**Figura 4.11.** a) Espectro de absorción UV-Vis de LiBiO<sub>3</sub> b) Gráfico de Tauc plot, insertada gráfica de posición de bandas

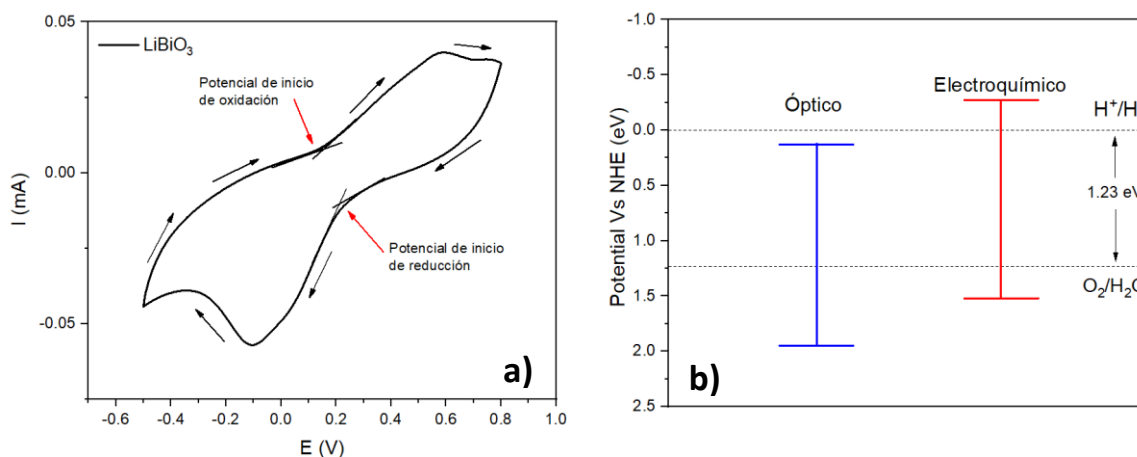
El valor de banda prohibida se estimó mediante la técnica de Tauc plot ( $[\alpha h\nu]^{\frac{1}{r}}$  vs  $h\nu$ ) para transición directa ( $r = \frac{1}{2}$ ), obteniendo un valor de 1.8 eV. Con este valor se calcularon las posiciones de las bandas de valencia y de conducción, ver figura insertada en la [Figura 4.11 b](#)) en donde, la banda de valencia es más positiva que el nivel de oxidación del H<sub>2</sub>O, sin embargo, la banda de conducción resulta menos negativa que el nivel de evolución del hidrógeno (H<sup>+</sup>/ H<sub>2</sub>), lo que incumple con la condición impuesta para poder llevar a cabo el rompimiento de la molécula del agua por lo que, en primera instancia, podría considerarse que el

material estudiado podría no ser adecuado para la producción de hidrógeno mediante un proceso fotocatalítico.

#### 4.1.2.4. Caracterización electroquímica

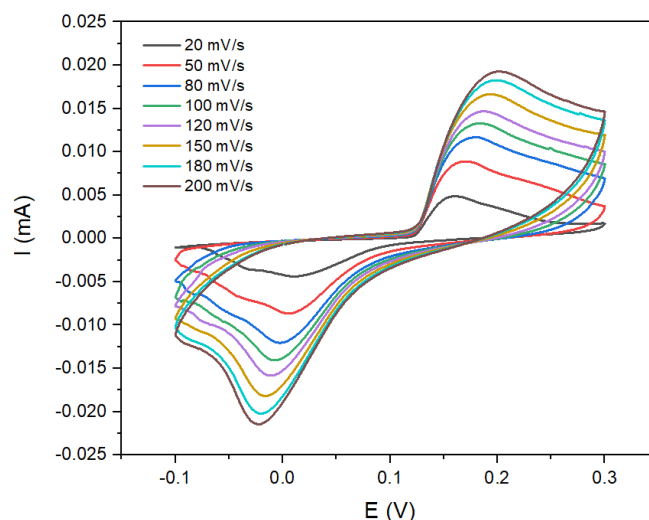
Al igual que con el material  $\text{KBiO}_3$ , la caracterización electroquímica para  $\text{LiBiO}_3$  se realizó con un arreglo típico de tres electrodos: un contraelectrodo de platino,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  como electrodo de referencia, y el material sintetizado de litio comprimido en pastilla como electrodo de trabajo.

En primer lugar, se llevó a cabo el análisis voltamperométrico para obtener los niveles de las bandas de valencia y conducción electroquímicos (mediante las ecuaciones 4 a 8), [Figura 4.12 a](#)), que son los valores más próximos a los reales. Como puede apreciarse en la [Figura 4.12 b](#)) las bandas sobrepasan los niveles mínimos requeridos para llevar a cabo el proceso de rompimiento del agua, por lo que, de esta manera, se puede considerar que el  $\text{LiBiO}_3$  si puede usarse para producir hidrógeno por procesos fotocatalíticos.



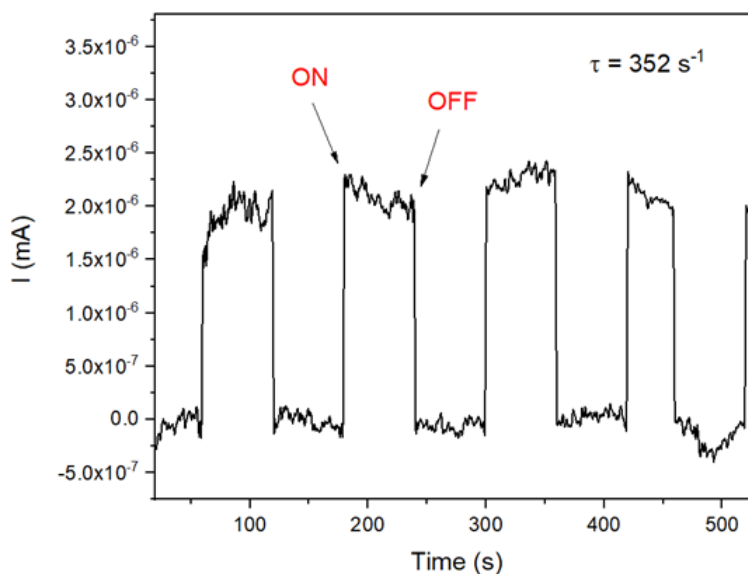
**Figura 4.12.** a) Voltametría cíclica de  $\text{LiBiO}_3$  b) Posición de las bandas de valencia y conductancia obtenidas de manera óptica y electroquímica  $\text{LiBiO}_3$

Posteriormente, se realizó una serie de voltametrías cíclicas con distintas frecuencias de barrido, ver [Figura 4.13](#), con estas y usando la ecuación 9, se estimó un área electroactiva de  $0.11 \text{ cm}^2$ , lo que equivale al 39.3% de la superficie del material y, por lo tanto, el  $\text{LiBiO}_3$  tiene una superficie menos activa que el  $\text{KBiO}_3$ .



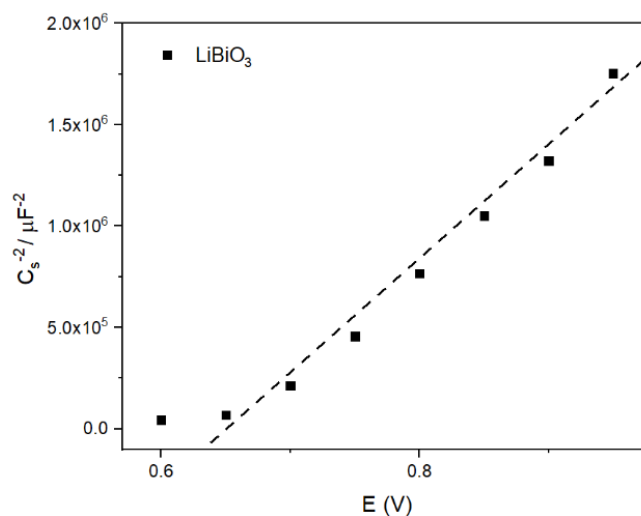
**Figura 4.13.** Voltametría cíclica de  $\text{LiBiO}_3$  a distintas frecuencias de barrido: 20 mV/s, 50 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s, 180 mV/s y 200 mV/s

La lectura de la corriente aplicada a lo largo del tiempo se muestra en la [Figura 4.14](#), este experimento se realizó bajo las mismas condiciones de irradiación y tiempo de conmutación que para la muestra de  $\text{KBiO}_3$ . De esta manera, se observa un comportamiento similar en las dos muestras en donde, cuando se tiene irradiación la fotocorriente incrementa y se mantiene relativamente estable hasta que se interrumpe la irradiación y la fotocorriente cae totalmente, con lo que se calculó un tiempo de recombinación de  $352 \text{ s}^{-1}$  para este material.



**Figura 4.14.** Respuesta a la fotocorriente para  $\text{LiBiO}_3$  bajo irradiación de la lámpara de mercurio, con tiempo de cambio de 60 s

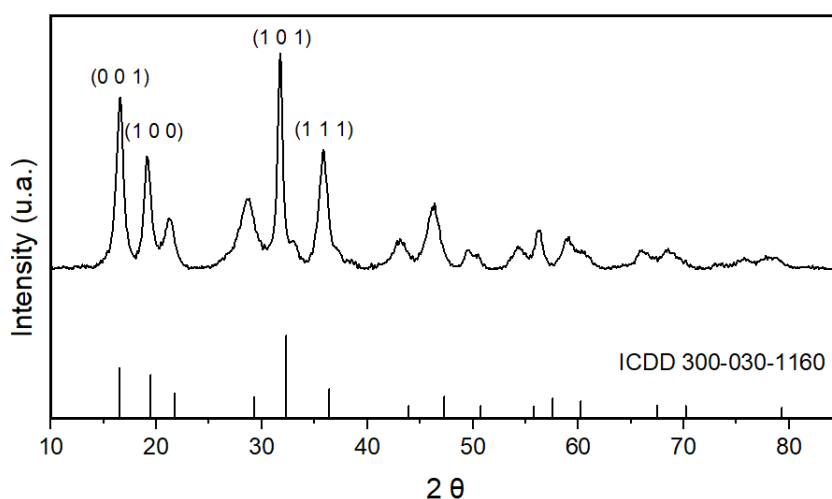
Finalmente, se realizó un barrido frecuencial 1 MHz a 100 Hz para la medición de espectroscopía de impedancia electroquímica con el material  $\text{LiBiO}_3$ , obteniendo el gráfico de Mott-Schottky, donde se observa un comportamiento típico de semiconductor tipo n, ver [Figura 4.15](#)<sup>62</sup>.



**Figura 4.15.** Gráfico de Mott-Schottky de  $\text{LiBiO}_3$

### 4.1.3. $\text{NaBiO}_3$

#### 4.1.3.1. Propiedades estructurales



**Figura 4.16.** Patrón de difracción de  $\text{NaBiO}_3$ . Los planos preferenciales de crecimiento se encuentran en [(0 0 1), (1 0 0), (1 0 1) y (1 1 1)].

El patrón de difracción de la muestra de bismutato de sodio se muestra en la [Figura 4.16](#). El material concuerda con la carta PDF 300-030-1160 correspondiente



a la fase ortorrómbica del  $\text{NaBiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cuyos picos de crecimiento preferencial se encuentran en  $16.6^\circ$ ,  $19.3^\circ$ ,  $21.1^\circ$  y  $36.4^\circ$  que corresponden a los planos de crecimiento preferencial de (0 0 1), (1 0 0), (1 0 1) y (1 1 1), respectivamente. Así mismo, usando la ecuación de Scherrer se estimó el tamaño de cristalito en aproximadamente 30 nm.

#### 4.1.3.2. Propiedades microestructurales

Las Figuras 4.17 a) y b) muestran las imágenes SEM obtenidas para el  $\text{NaBiO}_3$ , la morfología de las partículas es tipo flor formadas de hojuelas largas y delgadas cuyo grosor es, aproximadamente,  $23.6 \pm 6.3$  nm.

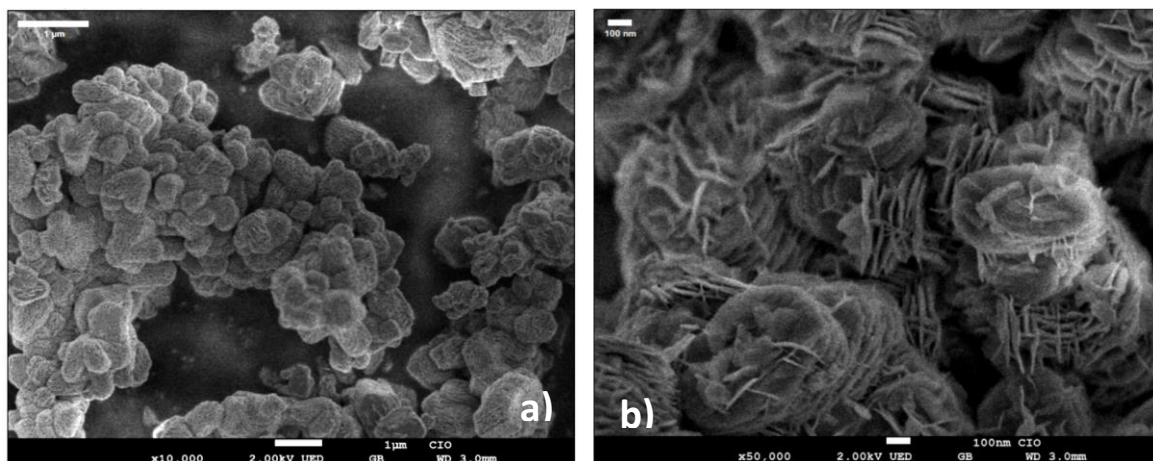


Figura 4.17. Micrográficas SEM de  $\text{NaBiO}_3$

Mediante la espectroscopía de energía dispersa, se realizó el análisis de composición química, ver Figura 4.18, de acuerdo con la cual, la muestra de  $\text{NaBiO}_3$  está muy cerca de la estequiometría nominal calculada para el material.

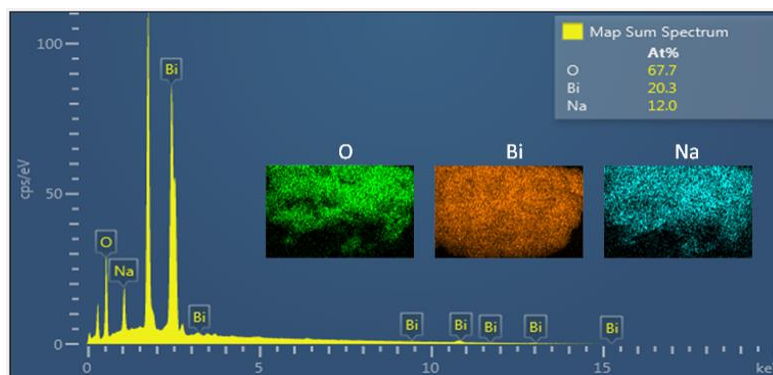
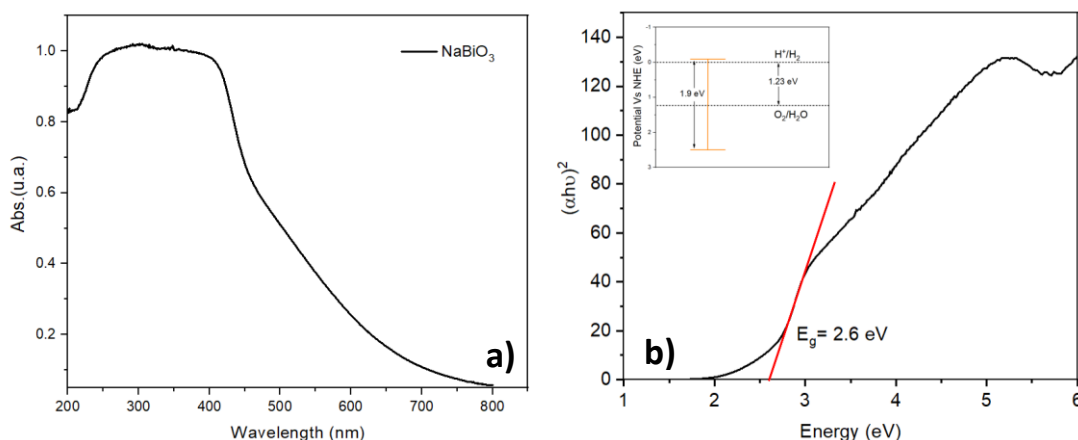


Figura 4.18. Mapeo EDS para la muestra de  $\text{NaBiO}_3$

### 4.1.3.3. Propiedades electrónicas

En la [Figura 4.19](#) se presenta el espectro de absorción UV-Vis por reflectancia difusa de la muestra  $\text{NaBiO}_3$ . Este material presenta un borde de absorción amplio cuyo rango de mayor absorción se aprecia entre los 215 y 415 nm y se extiende a lo largo de todo el rango visible. El valor de banda prohibida estimado mediante la técnica de Tauc plot para transición directa ( $r = \frac{1}{2}$ ) es de 2.6 eV, así mismo, los valores de las bandas de valencia y conducción estimadas, ver figura insertada en la [Figura 4.19 b](#)), cumplen las condiciones impuestas para la producción de hidrógeno mediante la ruptura de la molécula del agua.

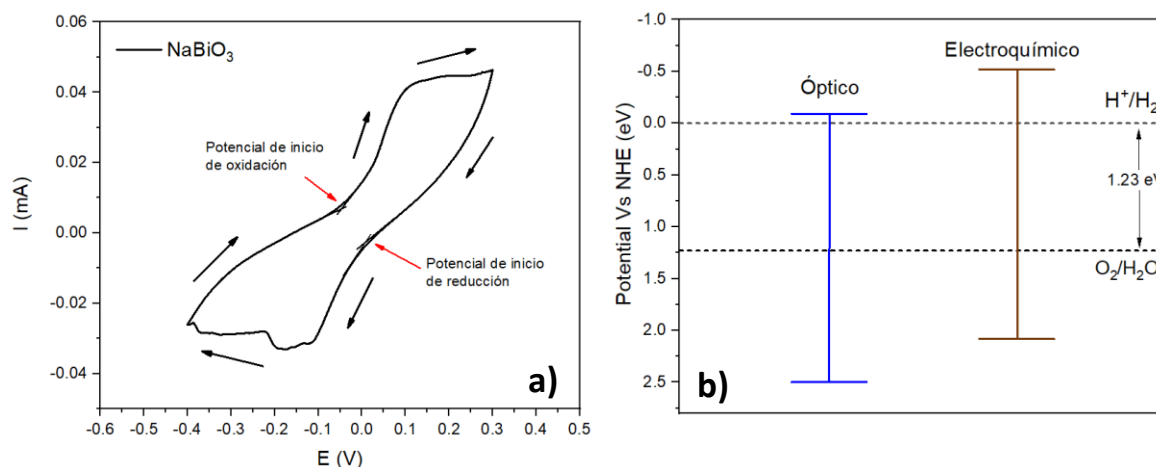


**Figura 4.19.** a) Espectro de absorción UV-Vis de  $\text{NaBiO}_3$  b) Gráfico de Tauc plot, insertada gráfica de posición de bandas

### 4.1.3.4. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica del  $\text{NaBiO}_3$  se realizó empleando la metodología previamente mencionada para los compuestos  $\text{KBiO}_3$  y  $\text{LiBiO}_3$ .

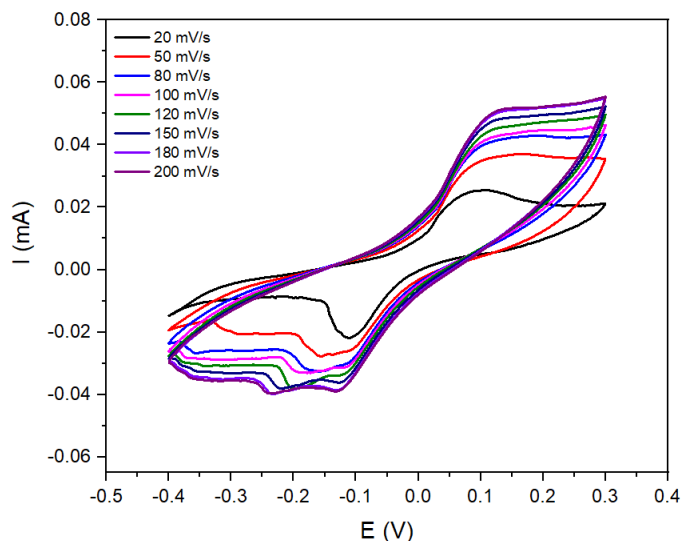
Los niveles energéticos electroquímicos HOMO y LUMO se calcularon aplicando las ecuaciones 4 a 8 sobre voltametrías cíclicas realizadas al material, ver [Figura 4.20 a](#)). Como puede observarse, los niveles calculados por este método quedan más centrados con respecto a los niveles condicionados para llevar a cabo el proceso de rompimiento del agua en comparación con los valores obtenidos por el método óptico cuyo valor calculado para la banda de conducción es apenas ligeramente más negativo que el nivel de evolución del hidrógeno, [Figura 4.20 b](#)).



**Figura 4.20.** a) Voltametría cíclica de  $\text{NaBiO}_3$  b) Posición de las bandas de valencia y conducción obtenidas de manera óptica y electroquímica  $\text{NaBiO}_3$

Consecutivamente, se usó la ecuación 9 sobre un conjunto de voltametrías cíclicas con distintas frecuencias de barrido, ver [Figura 4.21](#), con lo que se estimó un área electroactiva de  $0.13 \text{ cm}^2$ , lo que equivale al 46.4% de la superficie del material.

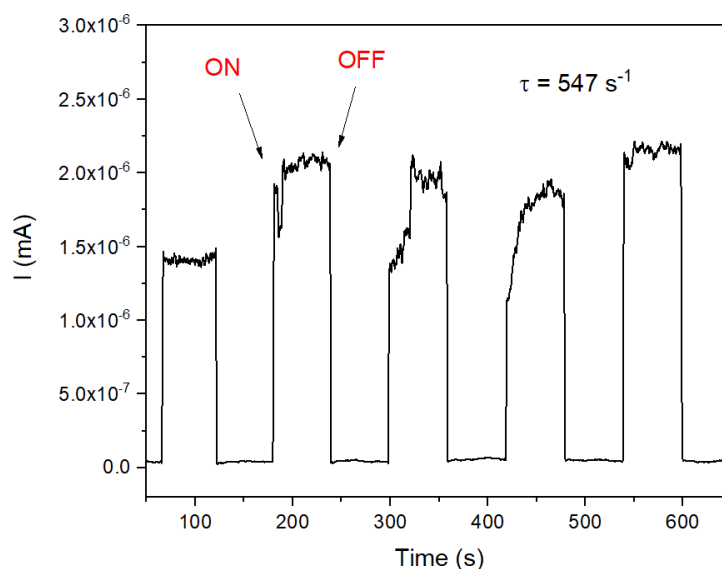
De acuerdo con esta información, el orden de los materiales según su área superficial es  $\text{KBiO}_3 > \text{NaBiO}_3 > \text{LiBiO}_3$  cuyos valores corresponden al 78.5%, 46.4% y 39.3% respectivamente, indicando una notable ventaja para realizar procesos de óxido-reducción en la superficie del material para el  $\text{KBiO}_3$ .



**Figura 4.21.** Voltametría cíclica de  $\text{NaBiO}_3$  a distintas frecuencias de barrido: 20 mV/s, 50 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s, 180 mV/s y 200 mV/s

De igual manera, la prueba cronoamperométrica se realizó bajo las mismas condiciones (irradiación y tiempo de conmutación) que con los materiales anteriores para evaluar el mecanismo de separación del electrón / hueco, la respuesta obtenida se muestra en la [Figura 4.22](#). Como se explicó con anterioridad, el cambio producido al pasar de un estado encendido a uno apagado se puede asociar al número de electrones fotogenerados<sup>78</sup>, de esta manera, se estimó un tiempo de recombinación de  $547 \text{ s}^{-1}$  para esta muestra.

Es importante mencionar que, entre más grande sea  $\tau$ , más rápida será la recombinación de las cargas fotogeneradas<sup>79</sup>. El orden de los materiales de acuerdo con su tiempo de recombinación  $\tau$  es  $\text{NaBiO}_3 > \text{LiBiO}_3 > \text{KBiO}_3$  donde, el material de sodio posee casi el doble de valor de recombinación que el material de potasio lo que indicaría que, al usar este material, las cargas fotogeneradas se encuentran presentes durante un mayor tiempo en el medio y tienen mayor posibilidad de participar en el proceso de oxido-reducción de la molécula del agua.



**Figura 4.22.** Respuesta a la fotocorriente para  $\text{NaBiO}_3$  bajo irradiación de la lámpara de mercurio, con tiempo de cambio de 60 s

Finalmente, se obtuvo el gráfico de Mott-Schottky mediante la medición de espectroscopía de impedancia electroquímica, de acuerdo con esto, el  $\text{NaBiO}_3$  es un semiconductor tipo n, ver [Figura 4.23](#), coincidiendo con lo teóricamente reportado en literatura<sup>52,80,82</sup>.

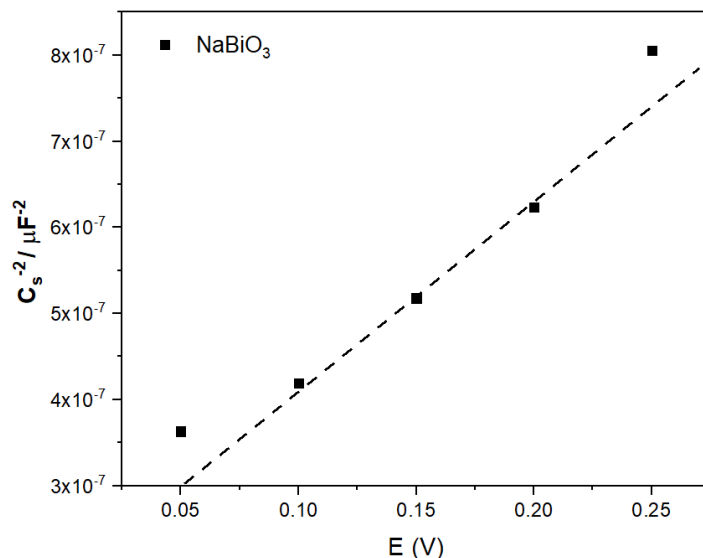


Figura 4.23. Gráfico de Mott-Schottky de NaBiO<sub>3</sub>

## 4.2. ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO

### 4.2.1. Producción de hidrógeno fotocatalítico usando KBiO<sub>3</sub>

La tasa de producción de hidrógeno usando KBiO<sub>3</sub> bajo irradiación de la lámpara de mercurio, cuyos picos de emisión principales se encuentran en 303 nm, 446 nm y 487 nm, se presenta en la Figura 4.24, obteniendo una tasa de 48.71 μmol/gh para un experimento individual.

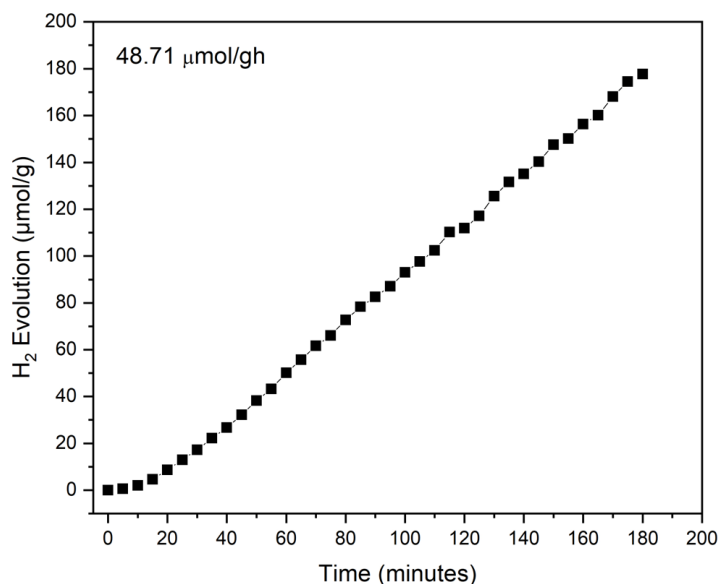
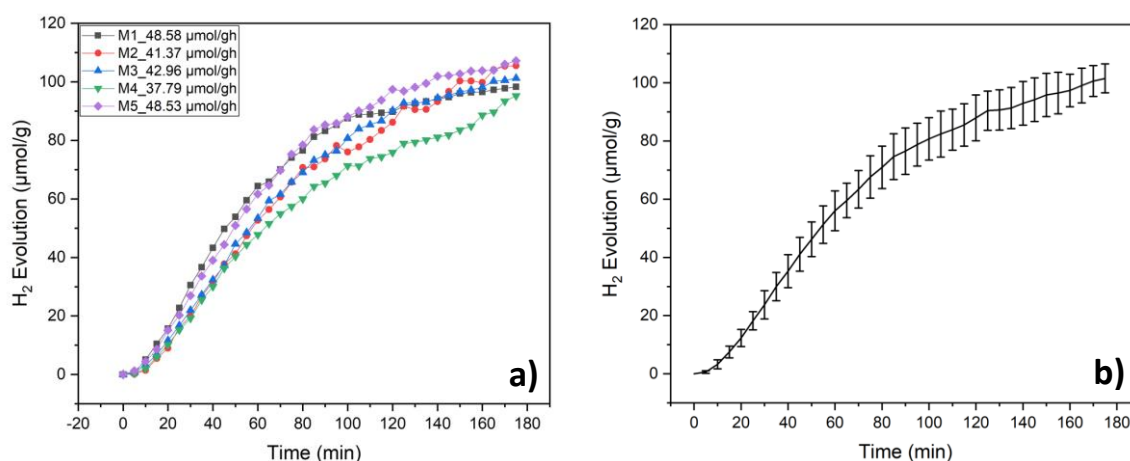


Figura 4.24. Evolución de hidrógeno fotocatalítico usando KBiO<sub>3</sub> como fotocatalizador

Los factores que influyen en el desempeño del catalizador son, principalmente, el band-gap que permite la activación del material a la irradiación empleada, favoreciendo la generación del par electrón-hueco que interviene en los procesos de óxido reducción; así mismo, la posición de las bandas de valencia y conducción del material que satisfacen las condiciones dadas para el rompimiento de la molécula del agua, así como el área electroactiva que, de acuerdo con el valor obtenido, indica que la mayor parte del material está activa y pueden llevarse a cabo los procesos de óxido reducción en la superficie del material. Sin embargo, el principal inconveniente de este semiconductor es la rapidez con que las cargas fotogeneradas se recombinan interfiriendo con la interacción entre estas con el ambiente para lograr la ruptura de la molécula del agua y la subsecuente formación del hidrógeno molecular.

El experimento fotocatalítico para la producción de hidrógeno con este fotocatalizador se repitió varias veces para obtener la estadística básica de la tasa de producción obteniendo un error de  $\pm 7.8 \mu\text{mol/g}$  por lo que se puede considerar que el material es estable para este tipo de pruebas, ver [Figura 4.25](#).



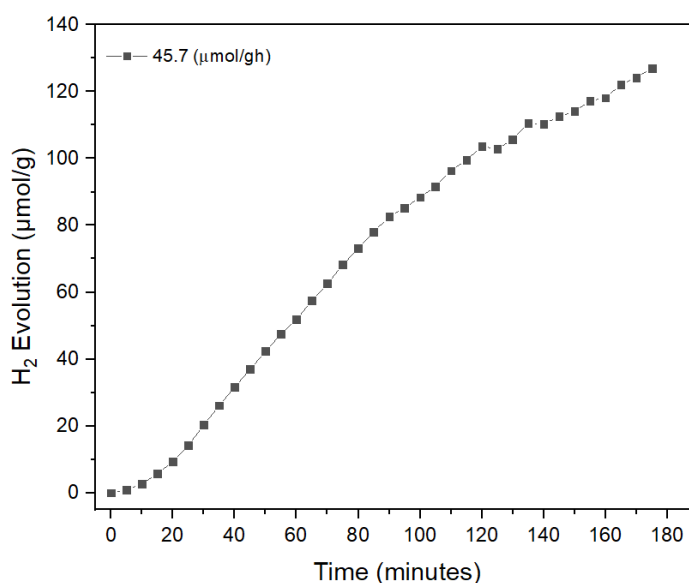
**Figura 4.25.** a) Ciclos de evolución de hidrógeno fotocatalítico usando  $\text{KBiO}_3$  b) media y desviación estándar de la evolución de hidrógeno fotocatalítico

Más adelante se comparará el rendimiento fotocatalítico de este material con otros semiconductores.

#### 4.2.2. Producción de hidrógeno fotocatalítico usando $\text{LiBiO}_3$

La tasa de producción de hidrógeno usando  $\text{LiBiO}_3$  bajo irradiación de la lámpara de mercurio, se presenta en la [Figura 4.26](#), obteniendo una tasa de  $45.7 \mu\text{mol/gh}$  para un experimento individual.

Las principales propiedades que interfieren en el desempeño de este semiconductor son, su bajo valor de band gap, los niveles de las bandas energéticas HOMO / LUMO, así como un área electroactiva mayor al 25% de la superficie del material.



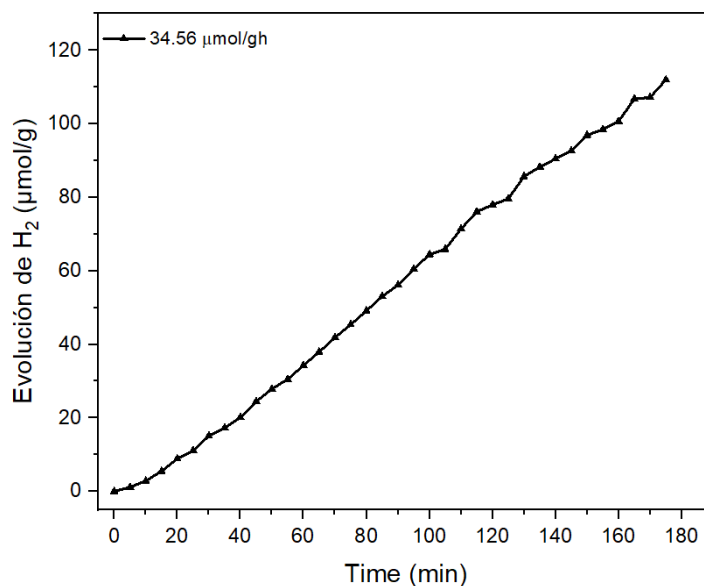
**Figura 4.26.** Evolución de hidrógeno fotocatalítico usando  $\text{LiBiO}_3$  como fotocatalizador

#### 4.2.3. Producción de hidrógeno fotocatalítico usando $\text{NaBiO}_3$

Usando  $\text{NaBiO}_3$  bajo las mismas condiciones que los fotocatalizadores anteriores, se obtuvo una tasa de producción de hidrógeno de  $34.56 \mu\text{mol/gh}$  para un experimento individual, ver [Figura 4.27](#).

Si bien, el valor estimado de band-gap es ligeramente mayor para este material, es suficiente para excitar las cargas a la irradiación empleada, de igual manera, los niveles energéticos HOMO / LUMO satisfacen las condiciones dadas para el rompimiento de la molécula del agua, lo que permite que óxido-reducción del agua

pueda llevarse a cabo bajo estas condiciones. No obstante, la principal limitante de este fotocatalizador es el poco tiempo que las cargas fotogeneradas se encuentran interactuando en el ambiente.

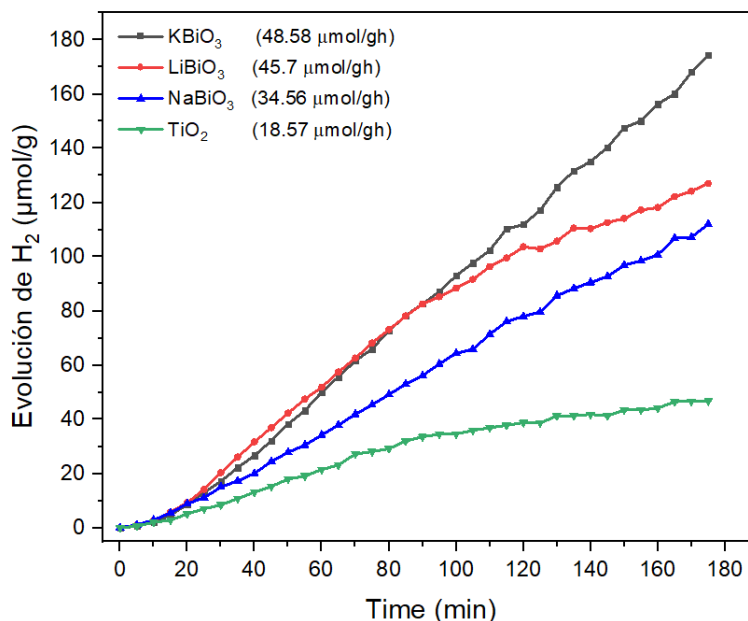


**Figura 4.27.** Evolución de hidrógeno fotocatalítico usando  $\text{NaBiO}_3$  como fotocatalizador

#### 4.2.4. Producción de hidrógeno fotocatalítico, comparación entre $\text{KBiO}_3$ , $\text{LiBiO}_3$ , $\text{NaBiO}_3$ y $\text{TiO}_2$

Esta prueba se realizó con la finalidad de comparar la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores sintetizados  $\text{KBiO}_3$ ,  $\text{LiBiO}_3$  y  $\text{NaBiO}_3$  con el fotocatalizador por excelencia  $\text{TiO}_2$ . Las curvas de producción de hidrógeno pueden observarse en la [Figura 4.28](#). Bajo las mismas condiciones de irradiación, tiempo de experimentación y equipo, se obtuvo una tasa de producción de hidrógeno de  $18.57 \mu\text{mol/gh}$  para el  $\text{TiO}_2$  que es casi la mitad de lo obtenido por los materiales de bismuto pentavalente. Este valor puede deberse principalmente al valor de band-gap del  $\text{TiO}_2$  (3.2 eV) con lo cual requiere de mayor energía de irradiación para activarse completamente.





**Figura 4.28.** Comparación de la evolución de hidrógeno fotocatalítico usando KBiO<sub>3</sub>, LiBiO<sub>3</sub>, NaBiO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> como fotocatalizadores

Por otro lado, la producción de los materiales analizados no difiere mucho una de otra, especialmente para el KBiO<sub>3</sub> y el LiBiO<sub>3</sub>, y siendo ligeramente menor para el NaBiO<sub>3</sub>. Si analizamos estos resultados y los relacionamos con las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los materiales, podemos darnos cuenta de que, algunas propiedades propician el desempeño de los fotocatalizadores mejores que otras, de esta manera, las propiedades que pueden afectar más significativamente el desempeño del NaBiO<sub>3</sub> son, el tamaño de cristalito, que resultó ser el más pequeño de los materiales aquí estudiados y que a su vez propicia un tamaño de partícula pequeño que pudo observarse en las micrografías SEM tomadas a las muestras donde hojuelas largas y delgadas de alrededor de 0.28 nm de grosor (lo que puede indicar que el material tiene un área superficial alta), cada una de estas hojuelas está en contacto con el medio, sin embargo, las propiedades electroquímicas de del material juegan en su contra al presentar una baja área electroactiva y una recombinación de las caras rápida. En cuanto al LiBiO<sub>3</sub>, presenta el borde de absorción más extenso, así como partículas octaédricas cuyos vértices pueden propiciar la generación de cargas. Finalmente, el KBiO<sub>3</sub> que resultó ser el

material con la mejor eficiencia fotocatalítica para la producción de hidrógeno, puede deber su desempeño tanto a sus propiedades ópticas, con su bajo band gap, así como a sus propiedades electroquímicas, teniendo un tiempo de recombinación notablemente más bajo y un área electroactiva significativamente mayor que el  $\text{LiBiO}_3$  y el  $\text{NaBiO}_3$ .

Así mismo, comparando los valores obtenidos con algunos reportados en literatura, ver [Tabla 2](#), observamos que los valores obtenidos en este trabajo son relativamente bajos, sin embargo, debemos tomar en cuenta las condiciones experimentales, la mayoría de los trabajos reportan la eficiencia fotocatalítica de heterouniones o materiales dopados, así como el uso de agentes de sacrificio para aumentar el rendimiento de las reacciones, en este trabajo no se emplearon técnicas para aumentar la eficiencia fotocatalítica del material: composites, dopaje, ni agentes de sacrificio, con lo cual se buscaba estudiar las propiedades fotocatalíticas de los materiales sintetizados sin la influencia de factores externos que afectarían el desempeño de estos materiales. Así mismo, podemos observar que, cuando no se usan estas técnicas los valores obtenidos con otros fotocatalizadores son similares a los alcanzados en los experimentos realizados para aquí, por lo que, es de esperarse que estos valores se incrementen cuando sean sometidos a distintas estrategias que fomenten el rendimiento fotocatalítico de los semiconductores.

**Tabla 2.** Producción de hidrógeno fotocatalítico usando distintos materiales fotocatalizadores

<b>Catalizador</b>	<b>Ag. Sacrificio</b>	<b>Radiación</b>	<b><math>\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})</math></b>	<b>Tiempo (hr)</b>	<b>Ref.</b>
$\text{TiO}_2 / \text{CdS}$	Ácido láctico (8.6% vol)	$\lambda > 400 \text{ nm}$	128300	15	<sup>83</sup>
$\text{TiO}_2 / \text{BiI}_3$	NO	Lámpara UV-VIS (Xe)	290.7	3	<sup>84</sup>
$\text{TiO}_2 / \text{PbI}_2$	NO		219.2	3	
$\text{TiO}_2$	Metanol (10% vol)	$\leq 300 \text{ W}$	42	1	<sup>85</sup>
$\text{TiO}_2$	Etilenglicol (10% vol)		190.2	1	
$g\text{-C}_3\text{O}_4$	Triethanolamina (10% vol)		247.2	1	
$\text{CdS}$	Triethanolamina (10% vol)		283.2	1	
$\text{ITO}/\text{NaTaO}_3/\text{Au-Pd}$	NO	$\lambda = 254 \text{ nm}$	3305	3	<sup>86</sup>
$\text{MgSiO}_3$	Sulfato de sodio	$\lambda = 254 \text{ nm}$	688	3	<sup>68</sup>
$\text{KBiO}_3$	No	Lámpara de Hg	48.58	3	En este trabajo
$\text{LiBiO}_3$	No	Lámpara de Hg	45.57	3	En este trabajo

$NaBiO_3$	No	Lámpara de Hg	34.56	3	En este trabajo
$TiO_2$	No	Lámpara de Hg	18.57	3	En este trabajo

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos y discutidos anteriormente, se puede llegar a las siguientes conclusiones.

#### 5.1. SÍNTESIS

Fue posible sintetizar  $\text{KBiO}_3$  mediante la técnica de sustitución química por inyección rápida usando  $\text{KOH}$  para sustituir el catión de potasio en el precursor  $\text{NaBiO}_3$ . De manera similar, fue posible sintetizar  $\text{LiBiO}_3$  mediante el método hidrotermal usando  $\text{NaBiO}_3$  y  $\text{LiOH}$  en una relación 1:4 molar. Ambos métodos de síntesis no son energéticamente demandantes dado que la temperatura máxima requerida fue de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  para el secado del material sintetizado de potasio, así como la temperatura empleada durante la síntesis del material de litio. Además, no se necesitaron una mayor cantidad de precursores, así como equipos y materiales de difícil acceso, por lo que puede considerarse que ambas síntesis empleadas no generan un gasto energético y económico elevado.

#### 5.2. CARACTERIZACIÓN

Mediante las caracterizaciones de los materiales se puede llegar a las siguientes conclusiones.

##### 5.2.1. $\text{KBiO}_3$

- Se obtuvo la fase cúbica del  $\text{KBiO}_3$  con los planos de crecimiento preferenciales esperados y un tamaño de cristalito estimado en  $92\text{ nm}$ .
- Las partículas de la muestra de  $\text{KBiO}_3$  presentan una apariencia octaédrica de un tamaño aproximado de  $1.6\pm 0.28\text{ }\mu\text{m}$ .
- El análisis de composición química indica que se obtuvo la estequiometría nominal calculada para el material.

- Se calculó el band-gap del material por la técnica de tauc-plot, obteniendo un valor de 1.9 eV, así mismo, se calcularon los niveles de las bandas de conducción y valencia, los cuales cumplen las condiciones impuestas para la producción de hidrógeno mediante la división de la molécula del agua.
- Se calcularon los niveles energéticos, HOMO y LUMO, mediante análisis electroquímicos, los cuales se posicionan fuera de los límites establecidos para la de división de la molécula del agua, confirmando que el material puede llevar a cabo este proceso.
- Se estimó el área electroactiva mediante la ecuación de Randles-Sevcik, obteniendo un valor de 0.18 cm<sup>2</sup> para una superficie analizada de 0.28 cm<sup>2</sup>, lo que nos indica que el 64.3% de la superficie del material está activa durante los procesos de óxido reducción que se están llevando a cabo.
- La constante de recombinación del material se calculó mediante la técnica de cronoamperometría, obteniendo un valor ( $\tau$ ) de 271 s<sup>-1</sup>.
- Mediante una aproximación lineal en el gráfico de Mott-Schottky, se observó el comportamiento típico de un semiconductor tipo n para este material.

### 5.2.2. LiBiO<sub>3</sub>

- Se obtuvo una mezcla de fases ortorrómbicas de LiBiO<sub>3</sub> y LiBiO<sub>2</sub> y un tamaño de cristalito estimado en 109 nm.
- Las partículas de la muestra de LiBiO<sub>3</sub> presentan una apariencia octaédrica con dos tamaños de partícula distintos: 0.413±0.24 μm y 0.151±0.03 μm
- El band-gap óptico se estimó por la técnica de tauc-plot, obteniendo un valor de 1.8 eV. Sin embargo, los niveles de las bandas de conducción y valencia, calculados no cumplen las condiciones impuestas para la producción de hidrógeno mediante la división de la molécula del agua.
- Se calcularon los niveles energéticos, HOMO y LUMO, mediante análisis electroquímico, que, al contrario que con el análisis óptico, las bandas sobrepasan los niveles mínimos requeridos para llevar a cabo el proceso de rompimiento del agua.
- Se estimó el área electroactiva mediante la ecuación de Randles-Sevcik,

obteniendo un valor de  $0.11 \text{ cm}^2$  para una superficie analizada de  $0.28 \text{ cm}^2$ , lo que nos indica que el 39.3% de la superficie del material está activa durante los procesos de óxido reducción que se están llevando a cabo.

- La constante de recombinación del material se calculó mediante la técnica de cronoamperometría, obteniendo un valor ( $\tau$ ) de  $352 \text{ s}^{-1}$ .
- Mediante una aproximación lineal en el gráfico de Mott-Schottky, se observó el comportamiento típico de un semiconductor tipo n para este material.

### 5.2.3. $\text{NaBiO}_3$

- Se obtuvo la fase ortorrómbica del  $\text{NaBiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , con los planos de crecimiento preferenciales esperados y un tamaño de cristalito estimado en  $30 \text{ nm}$ .
- Las partículas de  $\text{NaBiO}_3$  presentan una apariencia tipo flor formadas de hojuelas largas y delgadas cuyo grosor es de  $0.28 \pm 0.06 \text{ nm}$  aproximadamente.
- El análisis de composición química indica que la estequiometría de la molécula es la correcta.
- Se estimó un band-gap de  $2.6 \text{ eV}$  por la técnica de tauc-plot, con este valor se calcularon los niveles de las bandas de conducción y valencia, los cuales cumplen las condiciones para la producción de hidrógeno mediante la división de la molécula del agua.
- Mediante análisis electroquímico, se estimaron los niveles energéticos, HOMO y LUMO, con los cuales se confirma que el material puede producir hidrógeno mediante la ruptura de la molécula del agua.
- Se estimó el área electroactiva mediante la ecuación de Randles-Sevcik, obteniendo un valor de  $0.13 \text{ cm}^2$ , lo que nos indica que el 46.42% de la superficie del material está activa durante los procesos de óxido reducción que se están llevando a cabo.
- Se calculó la constante de recombinación del material mediante la técnica de cronoamperometría, donde  $\tau = 547 \text{ s}^{-1}$ .
- Se observó el comportamiento típico de un semiconductor tipo n, mediante

una aproximación lineal en el gráfico de Mott-Schottky.

### 5.3. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

Mediante las pruebas fotocatalíticas se obtuvieron tasas para la producción de hidrógeno de 48.7, 45.7 y 34.56  $\mu\text{mol/gh}$  para el  $\text{KBiO}_3$ ,  $\text{LiBiO}_3$  y  $\text{NaBiO}_3$  respectivamente, donde las propiedades de los fotocatalizadores propiciarán en menor o mayor medida a la eficiencia de cada uno de estos, así, las propiedades morfológicas del  $\text{NaBiO}_3$  contribuyen principalmente a su desempeño fotocatalítico, para el  $\text{LiBiO}_3$  serán tanto sus propiedades ópticas como morfológicas, mientras que el  $\text{KBiO}_3$  se verá influenciado principalmente por sus propiedades electroquímicas.

Así mismo, estos resultados son superiores en comparación con lo obtenido para el experimento fotocatalítico usando  $\text{TiO}_2$  cuya tasa de producción resultó ser  $\sim 2.5$  veces inferior a la obtenida con  $\text{KBiO}_3$  y  $\text{LiBiO}_3$ , y casi la mitad de lo obtenido con  $\text{NaBiO}_3$ , esto puede deberse a que, por el band-gap alto del  $\text{TiO}_2$ , este no es efectivo a la radiación empleada. Lo que demuestra que, los materiales de bismuto pentavalente,  $\text{KBiO}_3$ ,  $\text{LiBiO}_3$  y  $\text{NaBiO}_3$  tienen una mayor eficiencia bajo longitudes de onda menos energética que el  $\text{TiO}_2$ .

### 5.4. DISCUSIÓN

Después de analizar los resultados podemos hipotetizar que un factor que puede estar en contra del desempeño fotocatalítico de estos materiales es la formación de hidróxidos durante la reacción, esto es, durante el proceso fotocatalítico, la molécula de agua se separa en hidrógeno y radicales hidróxido, los cuales pueden pasivar la superficie activa de los materiales.

El K, Li y Na se seleccionaron como los cationes para las perovskitas a estudio en este trabajo debido a que, por su estructura electroquímica con terminación  $\text{S}^1$  son muy reactivos por lo que en teoría tienden a generar  $\text{e}^-$  libres más rápido, sin embargo, la principal desventaja que presentan es el apaciguamiento de la reacción donde, después de llegar a un máximo en la producción de hidrógeno, esta tiende a estabilizarse, lo que nos indica que ha llegado a su límite y esto puede deberse a

que las cargas fotogeneradas se ocuparon de la formación de MOH limitando su disponibilidad para la formación del  $H^+$  y consecuentemente  $H_2$  y esto se debe igualmente a la reactividad de los cationes K, Li y Na y su tendencia a formar hidróxidos en solución acuosa.

Hipotéticamente hablando, la eficiencia fotocatalítica de estos materiales mejoraría significativamente al usar un secuestrador de  $OH\cdot$  que permita que el ion esté libre para interactuar en la reacción deseada. Por lo que se propone este trabajo para una investigación futura.



## REFERENCIAS

1. Asociación para la defensa de la naturaleza WWF/ADENA. Día de la sobrecapacidad de la tierra ¿Qué es el día de la sobrecapacidad? Published 2023. Accessed March 3, 2024. [https://www.wwf.es/nuestro\\_trabajo/informe\\_planeta\\_vivo\\_ipv/huella\\_ecologica/dia\\_de\\_la\\_sobrecapacidad\\_de\\_la\\_tierra/](https://www.wwf.es/nuestro_trabajo/informe_planeta_vivo_ipv/huella_ecologica/dia_de_la_sobrecapacidad_de_la_tierra/)
2. Past Earth Overshoot Days. © 2024 Earth Overshoot Day. Global Footprint Network. All Rights Reserved. Published 2023. Accessed March 3, 2024. <https://www.overshootday.org/newsroom/past-earth-overshoot-days/>
3. Baek SJ. *The Political Economy of Neo-Modernisation*. Springer International Publishing; 2018. doi:10.1007/978-3-319-91394-0
4. Meng X, Zhang Z. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. *J Mol Catal A Chem*. 2016;423:533-549. doi:10.1016/j.molcata.2016.07.030
5. Ye L, Deng Y, Wang L, Xie H, Su F. Bismuth-Based Photocatalysts for Solar Photocatalytic Carbon Dioxide Conversion. *ChemSusChem*. 2019;12(16):3671-3701. doi:10.1002/cssc.201901196
6. Han Q. Advances in preparation methods of bismuth-based photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2021;414:127877. doi:10.1016/j.cej.2020.127877
7. Wang S, Wang L, Huang W. Bismuth-based photocatalysts for solar energy conversion. *J Mater Chem A Mater*. 2020;8(46):24307-24352. doi:10.1039/D0TA09729B
8. United Nations. (s/f). Día de los 8000 millones . Accessed December 7, 2023. <http://www.un.org/es/dayof8billion>
9. Ritchie H, RM, & RP. Energy. Our World in Data. <http://ourworldindata.org/energy-production-consumption>. Published 2022. Accessed December 7, 2023. <http://ourworldindata.org/energy-production-consumption>
10. BP p.l.c. Statistical Review of World Energy. Accessed December 7, 2023. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
11. Haider WH. Estimates of Total Oil & Gas Reserves in The World, Future of Oil and Gas Companies and SMART Investments by E & P Companies in Renewable Energy Sources for Future Energy Needs. In: *Day 1 Mon, January 13, 2020*. IPTC; 2020. doi:10.2523/IPTC-19729-MS
12. Dilanchiev A, Nuta F, Khan I, Khan H. Urbanization, renewable energy production, and carbon dioxide emission in BSEC member states: implications for climate change mitigation and energy markets. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30(25):67338-67350. doi:10.1007/s11356-023-27221-9

13. Vattikuti SVP, Nam ND, Shim J. Graphitic carbon nitride/Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite as a visible light active photocatalyst. *Ceram Int*. 2020;46(11):18287-18296. doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.045
14. Mohsin M, Ishaq T, Bhatti IA, et al. Semiconductor Nanomaterial Photocatalysts for Water-Splitting Hydrogen Production: The Holy Grail of Converting Solar Energy to Fuel. *Nanomaterials*. 2023;13(3):546. doi:10.3390/nano13030546
15. Capurso T, Stefanizzi M, Torresi M, Camporeale SM. Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition. *Energy Convers Manag*. 2022;251:114898. doi:10.1016/j.enconman.2021.114898
16. IEA. Global Hydrogen Review 2021. License: CC BY 4.0. Published 2021. Accessed December 7, 2023. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>
17. Kubota J, Domen K. Photocatalytic Water Splitting Using Oxynitride and Nitride Semiconductor Powders for Production of Solar Hydrogen. *Interface magazine*. 2013;22(2):57-62. doi:10.1149/2.F07132if
18. Meng S, Chen C, Gu X, et al. Efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution, CO<sub>2</sub> reduction and N<sub>2</sub> fixation coupled with organic synthesis by cocatalyst and vacancies engineering. *Appl Catal B*. 2021;285:119789. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119789
19. María Nereida Suárez Rodríguez. *Producción de Hidrógeno Mediante Fotocatálisis Heterogénea*. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria; 2021.
20. Isaacs M, Garcia-Navarro J, Ong W, Jiménez-Calvo P. Is Photocatalysis the Next Technology to Produce Green Hydrogen to Enable the Net Zero Emissions Goal? *Global Challenges*. 2023;7(3). doi:10.1002/gch2.202200165
21. Meng X, Zhang Z. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. *J Mol Catal A Chem*. 2016;423:533-549. doi:10.1016/j.molcata.2016.07.030
22. Liu Y, Yang B, He H, Yang S, Duan X, Wang S. Bismuth-based complex oxides for photocatalytic applications in environmental remediation and water splitting: A review. *Science of The Total Environment*. 2022;804:150215. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.150215
23. Martinez-Burgos WJ, de Souza Candeo E, Pedroni Medeiros AB, et al. Hydrogen: Current advances and patented technologies of its renewable production. *J Clean Prod*. 2021;286:124970. doi:10.1016/j.jclepro.2020.124970
24. Li Y, Lin R, O'Shea R, Thaore V, Wall D, Murphy JD. A perspective on three sustainable hydrogen production technologies with a focus on technology readiness level, cost of production and life cycle environmental impacts. *Heliyon*. 2024;10(5):e26637. doi:10.1016/j.heliyon.2024.e26637
25. YAÑEZ-CRUZ MG. Generación de hidrógeno mediante ruptura fotocatalítica del agua: estrategias para mejorar su producción y uso del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoestructurado. In: *Proceedings Ciencias Multidisciplinarias*. ECORFAN; 2020:56-72. doi:10.35429/P.2020.4.56.72

26. Enerdata. (s. f.). Estadísticas de consumo Energético Mundial. Published 2023. Accessed December 7, 2023. <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>
27. Subsecretaría de Planeación y Transición Energética Dirección General de Planeación e Información Energéticas. Balance Nacional de Energía 2022. Published online 2023. Accessed March 5, 2024. <https://base.energia.gob.mx/BNE/BalanceNacionalDeEnerg%C3%ADa2022.pdf>
28. *Hidrógeno Verde: El Vector Energético Para Descarbonizar La Economía de México.*; 2022.
29. Singla S, Shetti NP, Basu S, Mondal K, Aminabhavi TM. Hydrogen production technologies - Membrane based separation, storage and challenges. *J Environ Manage.* 2022;302:113963. doi:10.1016/j.jenvman.2021.113963
30. Vattikuti SVP, Nam ND, Shim J. Graphitic carbon nitride/Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite as a visible light active photocatalyst. *Ceram Int.* 2020;46(11):18287-18296. doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.045
31. Mohsin M, Ishaq T, Bhatti IA, et al. Semiconductor Nanomaterial Photocatalysts for Water-Splitting Hydrogen Production: The Holy Grail of Converting Solar Energy to Fuel. *Nanomaterials.* 2023;13(3):546. doi:10.3390/nano13030546
32. Xu X, Zhou Q, Yu D. The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology. *Int J Hydrogen Energy.* 2022;47(79):33677-33698. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.07.261
33. Li H, Guo J, Li Z, Wang J. Research Progress of Hydrogen Production Technology and Related Catalysts by Electrolysis of Water. *Molecules.* 2023;28(13):5010. doi:10.3390/molecules28135010
34. Campoverde Molina M, Vizñay Durán J, Vintimilla Jara S. Análisis de esquemas de metadatos para catalogación de tesis y proyectos de investigación. *Revista Científica y Tecnológica UPSE.* 2018;5(1):1-8. doi:10.26423/rctu.v5i1.209
35. Ariema Gutiérrez. Tecnologías de Hidrógeno y Pilas de Combustible. Asociación Española de Hidrógeno. Accessed March 28, 2024. <https://aeh2.org/documentacion/#25-15-documentos>
36. El Hajj Chehade AM, Daher EA, Assaf JC, Riachi B, Hamd W. Simulation and optimization of hydrogen production by steam reforming of natural gas for refining and petrochemical demands in Lebanon. *Int J Hydrogen Energy.* 2020;45(58):33235-33247. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.09.077
37. Yu P, Ma J, Zhang R, Zhang JZ, Botte GG. Novel Pd–Co Electrocatalyst Supported on Carbon Fibers with Enhanced Electrocatalytic Activity for Coal Electrolysis To Produce Hydrogen. *ACS Appl Energy Mater.* 2018;1(2):267-272. doi:10.1021/acsaem.7b00085
38. Kumar R, Kumar A, Pal A. An overview of conventional and non-conventional hydrogen production methods. *Mater Today Proc.* 2021;46:5353-5359. doi:10.1016/j.matpr.2020.08.793

39. Valdez-Vazquez I, Pérez-Rangel M, Tapia A, et al. Hydrogen and butanol production from native wheat straw by synthetic microbial consortia integrated by species of *Enterococcus* and *Clostridium*. *Fuel*. 2015;159:214-222. doi:10.1016/j.fuel.2015.06.052
40. Zhang T, Jiang D, Zhang H, et al. Comparative study on bio-hydrogen production from corn stover: Photo-fermentation, dark-fermentation and dark-photo co-fermentation. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45(6):3807-3814. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.170
41. Kubota J, Domen K. Photocatalytic Water Splitting Using Oxynitride and Nitride Semiconductor Powders for Production of Solar Hydrogen. *Interface magazine*. 2013;22(2):57-62. doi:10.1149/2.F07132if
42. Zhang J, Tian B, Wang L, Xing M, Lei J. *Photocatalysis*. Vol 100. Springer Singapore; 2018. doi:10.1007/978-981-13-2113-9
43. Barrios CE, Albiter E, Zanella R. *La Fotosíntesis Artificial, Una Alternativa Para La Producción de Combustibles\**. www.mundonano.unam.mx
44. Eduardo Mendieta Reyes N. *Estudio de La Reducción de CO<sub>2</sub> y La Degradación Sonofotocatalítica de Contaminantes Sobre Óxidos de Metales de Transición*.
45. Mohsin M, Ishaq T, Bhatti IA, et al. Semiconductor Nanomaterial Photocatalysts for Water-Splitting Hydrogen Production: The Holy Grail of Converting Solar Energy to Fuel. *Nanomaterials*. 2023;13(3):546. doi:10.3390/nano13030546
46. Philip Colombo D, Roussel KA, Saeh J, Skinner DE, Cavaleri JJ, Bowman RM. Femtosecond study of the intensity dependence of electron-hole dynamics in TiO<sub>2</sub> nanoclusters. *Chem Phys Lett*. 1995;232(3):207-214. doi:10.1016/0009-2614(94)01343-T
47. FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972;238(5358):37-38. doi:10.1038/238037a0
48. Corredor J, Rivero MJ, Rangel CM, Gloaguen F, Ortiz I. Comprehensive review and future perspectives on the photocatalytic hydrogen production. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2019;94(10):3049-3063. doi:10.1002/jctb.6123
49. Tamirat AG, Rick J, Dubale AA, Su WN, Hwang BJ. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horiz*. 2016;1(4):243-267. doi:10.1039/C5NH00098J
50. Arias S.B. *Síntesis y Caracterización de Materiales Con Estructura Perovskita y Procesado de Microtubos de Ni-YSZ Para Pilas de Combustible de Óxido Sólido*. Universidad Carlos III de Madrid; 2017.
51. RAMACHANDRAN R, SATHIYA M, RAMESHA K, PRAKASH AS, MADRAS G, SHUKLA AK. Photocatalytic properties of KBiO<sub>3</sub> and LiBiO<sub>3</sub> with tunnel structures. *Journal of Chemical Sciences*. 2011;123(4):517-524. doi:10.1007/s12039-011-0080-9

52. Zheng H, Zhang T, Zhu Y, Liang B, Jiang W.  $\text{KBiO}_3$  as an Effective Visible-Light-Driven Photocatalyst: Degradation Mechanism for Different Organic Pollutants. *ChemPhotoChem*. 2018;2(5):442-449. doi:10.1002/cptc.201700211
53. Saiduzzaman M, Takei T, Kumada N. Hydrothermal magic for the synthesis of new bismuth oxides. *Inorg Chem Front*. 2021;8(11):2918-2938. doi:10.1039/D1QI00337B
54. Jansen M. Notizen: Darstellung von wasserfreiem  $\text{KBiO}_3$  / Preparation of Anhydrous  $\text{KBiO}_3$ . *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1977;32(11):1340-1341. doi:10.1515/znb-1977-1123
55. Nguyen TN, Giaquinta DM, Davis WM, zur Loye HC. Electrosynthesis of  $\text{KBiO}_3$  (potassium bismuth oxide): a potassium ion conductor with the  $\text{KSbO}_3$  (potassium antimony oxide) tunnel structure. *Chemistry of Materials*. 1993;5(9):1273-1276. doi:10.1021/cm00033a015
56. Montalvo-Herrera T, Sánchez-Martínez D, Hernandez-Uresti DB, Torres-Martínez LM. The role of the reactive oxygen species and the influence of  $\text{KBiO}_3$  synthesis method in the photodegradation of methylene blue and ciprofloxacin. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2019;126(1):561-573. doi:10.1007/s11144-018-1521-y
57. Takei T, Haramoto R, Dong Q, et al. Photocatalytic activities of various pentavalent bismuthates under visible light irradiation. *J Solid State Chem*. 2011;184(8):2017-2022. doi:10.1016/j.jssc.2011.06.004
58. Montalvo-Herrera T, Sánchez-Martínez D, Hernandez-Uresti DB, Zarazua-Morin E. Facile preparation of  $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composites with microwave irradiation for photocatalytic hydrogen production. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2019;94(11):3440-3446. doi:10.1002/jctb.5921
59. Kumada N, Takahashi N, Kinomura N, Sleight AW. Preparation and Crystal Structure of a New Lithium Bismuth Oxide:  $\text{LiBiO}_3$ . *J Solid State Chem*. 1996;126(1):121-126. doi:10.1006/jssc.1996.0319
60. Kikugawa N, Yang L, Matsumoto T, Ye J. Photoinduced degradation of organic dye over  $\text{LiBiO}_3$  under illumination of white fluorescent light. *J Mater Res*. 2010;25(1):177-181. doi:10.1557/JMR.2010.0006
61. Ramachandran R, Sathiya M, Ramesha K, Prakash AS, Madras G, Shukla AK. Photocatalytic properties of  $\text{KBiO}_3$  and  $\text{LiBiO}_3$  with tunnel structures. *Journal of Chemical Sciences*. 2011;123(4):517-524. doi:10.1007/s12039-011-0080-9
62. Wang Y, Jung D. Synthesis of novel  $\text{BiOCl/LiBiO}_3$  p-n heterojunction photocatalysts and their enhanced photocatalytic performance. *Solid State Sci*. 2019;91:42-48. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.013
63. Kumada N, Kinomura N, Sleight AW. Neutron powder diffraction refinement of ilmenite-type bismuth oxides:  $\text{ABiO}_3$  (A = Na, Ag). *Mater Res Bull*. 2000;35(14-15):2397-2402. doi:10.1016/S0025-5408(00)00453-0

64. Aurivillius B, Malmström BG, Haraldsen H, Prydz H. X-Ray Studies on "Sodium Metabismuthate". *Acta Chem Scand.* 1955;9:1219-1221. doi:10.3891/acta.chem.scand.09-1219
65. Wu Y, Zhao X, Huang S, et al. Facile construction of 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> supported nanoflower-like NaBiO<sub>3</sub> with direct Z-scheme heterojunctions and insight into its photocatalytic degradation of tetracycline. *J Hazard Mater.* 2021;414:125547. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125547
66. Wu Y, Chen C, He S, et al. In situ preparation of visible-light-driven carbon quantum dots/NaBiO<sub>3</sub> hybrid materials for the photoreduction of Cr(VI). *Journal of Environmental Sciences.* 2021;99:100-109. doi:10.1016/j.jes.2020.06.016
67. Wang J, Wang Z, Qu P, et al. A 2D/1D TiO<sub>2</sub> nanosheet/CdS nanorods heterostructure with enhanced photocatalytic water splitting performance for H<sub>2</sub> evolution. *Int J Hydrogen Energy.* 2018;43(15):7388-7396. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.191
68. Mejia-Bernal JR, Mumanga TJ, Diaz-Torres LA, Vallejo-Hernández MÁ, Gómez -Solís C. Synthesis and evaluation of MSiO<sub>3</sub> (M = Ba, Sr, Mg) for photocatalytic hydrogen generation under UV irradiation. *Mater Lett.* 2021;295:129851. doi:10.1016/j.matlet.2021.129851
69. Jamdar M, Goudarzi M, Dawi EA, Salavati-Niasari M. Visible light-active samarium manganite nanostructures for enhanced water-soluble pollutant degradation. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2023;266:115578. doi:10.1016/j.ecoenv.2023.115578
70. Fenoy GE. *Síntesis, Caracterización y Comportamiento Electroquímico de Arreglos Supramoleculares de Nanopartículas de Pt Protegidas Con Polielectrolitos.* Universidad Nacional de la Plata; 2015.
71. Gauto E, Kramer GR, Méndez CM, Ares AE. Efectos del uso de electrolitos soportes en ensayos electroquímicos de la aleación Al-4%Mg expuesta a bioetanol combustible. *Matéria (Rio de Janeiro).* 2018;23(2). doi:10.1590/s1517-707620180002.0386
72. M.Sc. Takayuki Tezuka. Current - Potential curve. Basic knowledge of the spectroelectrochemical method .
73. Takawira Mumanga. *THE DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS FOR PHOTOCATALYTIC HYDROGEN GENERATION.* Centro de Investigación en Óptica, A.C.; 2021.
74. Bayat A, Saievar-Iranizad E. Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: Determination of HOMO and LUMO energy states. *J Lumin.* 2017;192:180-183. doi:10.1016/j.jlumin.2017.06.055
75. Cardona CM, Li W, Kaifer AE, Stockdale D, Bazan GC. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Advanced Materials.* 2011;23(20):2367-2371. doi:10.1002/adma.201004554
76. Peljo P, Girault HH. Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO–LUMO misconception. *Energy Environ Sci.* 2018;11(9):2306-2309. doi:10.1039/C8EE01286E

77. Electrochemistry. Principles, methods and applications. *Electrochim Acta*. 1994;39(6):853. doi:10.1016/0013-4686(94)80035-9
78. Fakhouri H, Arefi-Khonsari F, Jaiswal AK, Pulpytel J. Enhanced visible light photoactivity and charge separation in TiO<sub>2</sub>/TiN bilayer thin films. *Appl Catal A Gen*. 2015;492:83-92. doi:10.1016/j.apcata.2014.12.030
79. Gómez-Solís C, Peralta-Arriaga SL, Torres-Martínez LM, Juárez-Ramírez I, Díaz-Torres LA. Photocatalytic activity of MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mg, Sr and Ba) for hydrogen production. *Fuel*. 2017;188:197-204. doi:10.1016/j.fuel.2016.10.038
80. Iran J, Chem. *Synthesis of KBiO<sub>3</sub>/Nano-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Composite Photocatalyst and Its Application for Degradation of Organic Pollutants under Visible Light*. Vol 41.; 2022.
81. Subban C V., Rouse G, Vannier RN, Laberty-Robert C, Barboux P, Tarascon JM. Search for Li-electrochemical activity and Li-ion conductivity among lithium bismuth oxides. *Solid State Ion*. 2015;283:68-74. doi:10.1016/j.ssi.2015.10.016
82. Montalvo-Herrera T, Sánchez-Martínez D, Hernandez-Uresti DB, Zarazua-Morin E. Facile preparation of KBiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with microwave irradiation for photocatalytic hydrogen production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2019;94(11):3440-3446. doi:10.1002/jctb.5921
83. Wang J, Wang Z, Qu P, et al. A 2D/1D TiO<sub>2</sub> nanosheet/CdS nanorods heterostructure with enhanced photocatalytic water splitting performance for H<sub>2</sub> evolution. *Int J Hydrogen Energy*. 2018;43(15):7388-7396. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.191
84. Oliva J, Gomez-Solis C, Pinedo Escobar JA, et al. Enhancing the hydrogen generation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by decorating its surface with BiI<sub>3</sub> and PbI<sub>2</sub> quantum dots. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(11):7926-7938. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.12.027
85. Kumaravel V, Imam M, Badreldin A, et al. Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts. *Catalysts*. 2019;9(3):276. doi:10.3390/catal9030276
86. Rodríguez-Torres J, Gómez-Solís C, Torres-Martínez LM, Juárez-Ramírez I. Synthesis and characterization of Au-Pd/NaTaO<sub>3</sub> multilayer films for photocatalytic hydrogen production. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2017;332:208-214. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.08.026
87. Montalvo Herrera Teresa de Jesús. *Síntesis de Bismutatos de Calcio y Potasio Vía Química Suave: Caracterización y Evaluación de Sus Propiedades Fotocatalíticas*. Universidad Autónoma de Nuevo León; 2016.
88. Peljo P, Girault HH. Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO–LUMO misconception. *Energy Environ Sci*. 2018;11(9):2306-2309. doi:10.1039/C8EE01286E
89. Trasatti S, Parsons R. Interphases in systems of conducting phases (Recommendations 1985). *Pure and Applied Chemistry*. 1986;58(3):437-454. doi:10.1351/pac198658030437

## ANEXO A



## ANEXO A

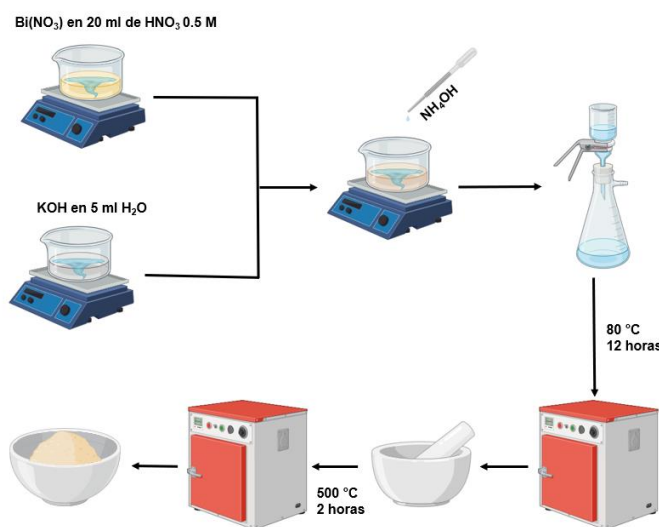
### SÍNTESIS DESCARTADAS

A continuación, se expondrán las síntesis que se plantearon para obtener los materiales  $\text{KBiO}_3$  y  $\text{LiBiO}_3$  y que en su momento fueron descartadas debido a que no fue posible conseguir las fases deseadas.

#### A.1. $\text{KBiO}_3$

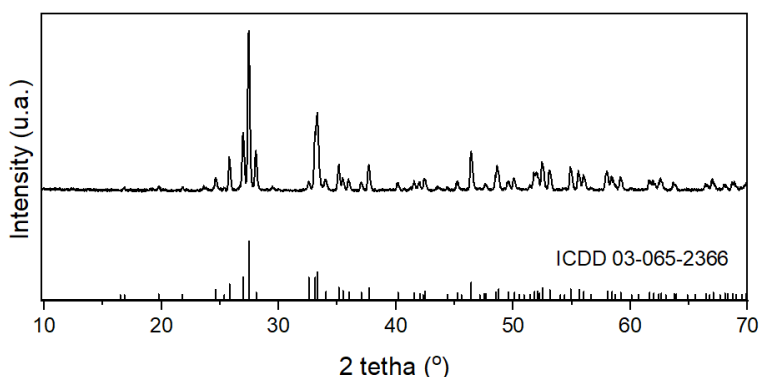
##### A.1.1. Método de precipitación

Los precursores empleados para esta síntesis fueron  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{KOH}$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Primero se disolvieron por partes separadas el  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  en 20 ml de  $\text{HNO}_3$  0.5 M y el  $\text{KOH}$  en 5 ml de agua desionizada, de tal manera que se tuviera una relación molar 1:1 de Bi/K. Seguidamente se agregó la solución de  $\text{KOH}$  en la solución de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , el valor de pH en este paso era de  $\sim 1$ . Una vez integrada la solución, se agregó  $\text{NH}_4\text{OH}$  mediante goteo hasta obtener un pH de  $\sim 10$ . La muestra se filtró al vacío y se secó a  $80^\circ\text{C}$  por 12 horas. Después de este tiempo, la muestra se molió en mortero y se sometió a un tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por 2 horas, ver [Figura A.1](#).



**Figura A.1.** Diagrama de la síntesis del  $\text{KBiO}_3$  por método de precipitación

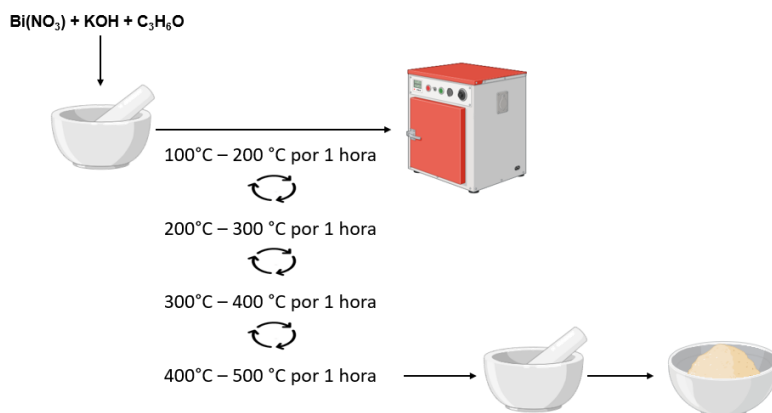
La fase obtenida por esta síntesis corresponde al óxido de bismuto monoclinico, de acuerdo con el patrón de difracción correspondiente, ver [Figura A.2](#). Por lo que se pudo observar, el bismuto se disoció en su estado más estable con valencia +3 y el potasio no logró reaccionar con la molécula de interés quedando en la solución sobrante.



**Figura A.2.** Patrón de difracción de la muestra obtenida por el método de precipitación

### A.1.2. Método de calcinación de estado sólido

Los precursores empleados para esta síntesis fueron  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{KOH}$  y Acetona. El  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  y el  $\text{KOH}$  se mezclaron en el mortero con acetona, la mezcla se llevó al horno con una temperatura inicial de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por una hora, pasado este tiempo, el producto se mezcló nuevamente con acetona y regresó al horno con una temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por una hora, el proceso se repitió hasta alcanzar una temperatura final de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , ver [Figura A.3](#).



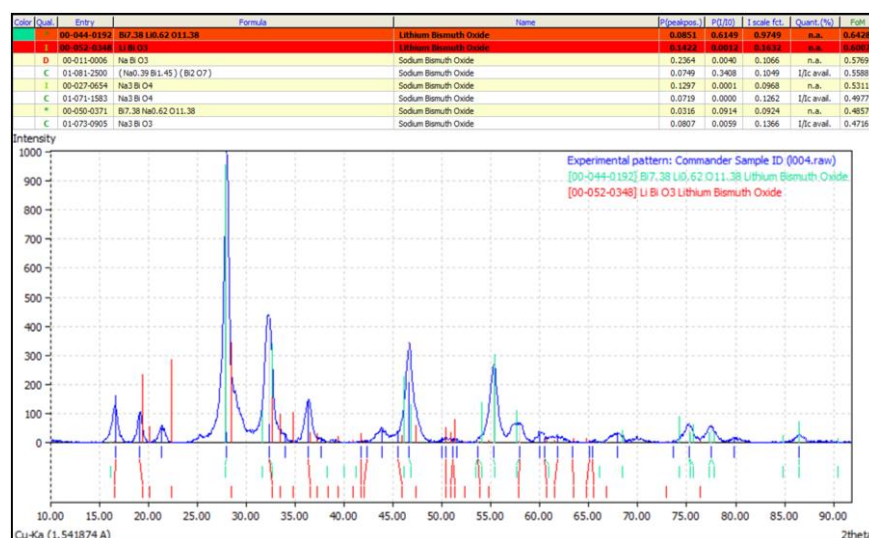
**Figura A.3.** Diagrama de la síntesis del  $\text{KBiO}_3$  por método de calcinación de estado sólido

Este método fue rápidamente descartado cuando, mediante revisión bibliográfica, se descubrió que la fase del  $\text{KBiO}_3$  comienza a descomponerse a los  $200\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>87</sup>, por lo que este método resulta incorrecto para obtener el material.

## A.2. $\text{LiBiO}_3$

### A.2.1. Método de inyección rápida

Una vez obtenida la fase de  $\text{KBiO}_3$  por este método, se intentó replicar para obtener  $\text{LiBiO}_3$  usando  $\text{LiOH}$  en lugar de  $\text{KOH}$ , de acuerdo con lo reportado en el capítulo 3 (Figura 3.1), sin embargo, no se obtuvo la fase esperada aún al hacer variaciones en distintos parámetros como la temperatura y exceso del precursor de litio, el material más próximo al esperado resultó en una mezcla de fases de litio-bismuto y sodio-bismuto, lo que indica que los precursores no reaccionaron eficazmente, ver Figura A.4.



**Figura A.4.** Patrón de difracción del material de litio (azul) sintetizado por el método de inyección rápida. Imagen tomada del software de análisis Match!

De acuerdo con una serie de experimento llevados a cabo por este método de síntesis, se puede considerar que la presión, que mediante esta técnica es limitada, es un factor importante para la formación del material  $\text{LiBiO}_3$ .

## ANEXO B

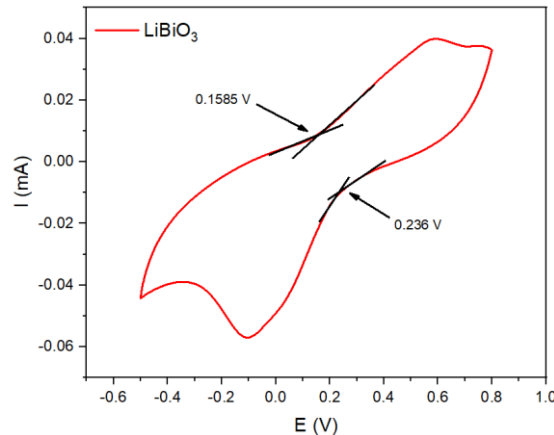
## ANEXO B

### CÁLCULOS

A continuación, se explicarán los cálculos realizados en este trabajo, en concreto el cálculo de las bandas energéticas HOMO y LUMO, el cálculo del área electroactiva y el cálculo de la constante de recombinación.

#### B.1. Cálculo de los niveles de bandas energéticas electroquímicas HOMO y LUMO

Como se mencionó en el capítulo 3, los niveles de las bandas de valencia y conducción pueden calcularse de manera más precisa mediante técnicas electroquímicas, específicamente, para realizar este cálculo usamos voltametría cíclica donde tomamos la intersección del cambio de la corriente en ambas regiones, anódica y catódica, como se muestra en la [Figura B.1](#).



**Figura B.1.** Intersección del cambio de la corriente anódica y catódica en un voltamperograma cíclico para el material  $\text{LiBiO}_3$

De esta manera, mediante las siguientes ecuaciones se pueden obtener los valores de los niveles energéticos HOMO y LUMO<sup>74-76</sup>.

$$E_{NHE} = E_{\frac{Ag}{AgCl}} + 0.197 \quad (4)$$

$$E_{HOMO} = -(E_{onset, ox vs. NHE} + 4.75) (eV) \quad (5)$$

$$E_{LUMO} = -(E_{onset, red vs. NHE} + 4.75) (eV) \quad (6)$$

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g \quad (7)$$

Primero, a los valores de las intersecciones se suma 0.197 para obtener el valor en el potencial del electrodo natural de hidrógeno (NHE), seguidamente, se toma el valor de potencial de la parte de oxidación y se suman 4.75, el valor negativo de esta suma se considera como el potencial HOMO. Para calcular el potencial LUMO, en este trabajo se empleó la ecuación 7, donde, al potencial HOMO se sumó el valor de band gap óptico del material. Finalmente, los valores calculados se pasan a la escala de potencial absoluto (abs), para lo cual se emplea la ecuación 8<sup>88,89</sup>.

$$E_{abs} = E_{calculado} + 4.44 \quad (8)$$

## B.2. Cálculo del área electroactiva

El área electroactiva superficial de los materiales se calculó por el método de corriente máxima de los picos de la voltametría cíclica basado en la ecuación de Randles-Sevcik<sup>77</sup>:

$$I_p = 268600n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad (9)$$

Esta ecuación nos indica que la corriente de pico ( $I_p$ ) es proporcional al área electroactiva de la muestra ( $A$ ), donde, además,  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción redox,  $D$  es el coeficiente de difusión del electrolito,  $C$  es la concentración de las especies en la reacción y  $v$  es la velocidad de escaneo de la voltametría. Las mediciones de voltametría se realizaron en un electrolito 0.1M de KCl con 4mM  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  debido a que es un electrolito común para estos cálculos y, por lo tanto, los parámetros están bien definidos, de manera que  $n = 1, D = 0.006965 \text{ cm}^2/s, C = 4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ . En este trabajo se usó  $v = 20, 50, 80, 100, 120, 150, 180$  y  $200 \text{ V/s}$ .

### B.3. Cálculo de la constante de recombinación

Para calcular el mecanismo de relajación de la fotocorriente, se empleó la siguiente ecuación<sup>63</sup>:

$$\zeta = \frac{I(t) - I_{st}}{I_0 - I_{st}} = e^{-t/\tau} \quad (B1)$$

en donde,  $\tau$  es la constante de tiempo que depende de la recombinación de las cargas fotogeneradas,  $I(t)$  es la corriente a través del tiempo,  $I_{st}$  es la corriente estacionaria tomada un instante antes de iniciar el ciclo OFF,  $I_0$  es la corriente inicial al corte de irradiación. Para aplicar esta fórmula, se elige un ciclo en OFF, se sustituyen los datos en la fórmula y se grafica el  $\ln(\zeta)$  vs  $t$  a la cual se hace una regresión lineal tomando  $\tau$  como el inverso de la pendiente resultante. En este trabajo se reporta el promedio del cálculo hecho para tres ciclos OFF.