



Universidad Autónoma de San Luis Potosí



Doctorado Institucional en Ingeniería y Ciencia de Materiales (DICIM)

Tesis Doctoral:

Síntesis y Caracterización de Heterouniones de Nanomateriales 1D@2D y 2D@2D Decoradas con Nanopartículas (0D) para Aplicaciones Fotocatalíticas en Generación de Hidrógeno y Degradación de Contaminantes Utilizando Luz Visible

Presenta:

M.C. Laura Marcela Prieto Zuleta

Para optar al grado de:

Doctora en Ingeniería y Ciencia de Materiales

Director de tesis:

Dr. Hugo Ricardo Navarro Contreras

Codirectores de tesis:

Dr. Hiram Joazet Ojeda Galván

Dr. Edgar Giovanni Villabona Leal

18 de diciembre de 2025.

San Luis Potosí, S.L.P., México.



Síntesis y Caracterización de Heterouniones de Nanomateriales 1D@2D y 2D@2D Decoradas con Nanopartículas (0D) para Aplicaciones Fotocatalíticas en Generación de Hidrógeno y Degradación de Contaminantes Utilizando Luz Visible © 2025 por Laura Marcela Prieto Zuleta tiene licencia [Creative Commons Atribución-No Comercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Dedicatoria

Dedico este trabajo, en primer lugar, a Dios, por permitirme llegar a este momento tan significativo en mi vida.

A mis padres, Zulma y Héctor, por su amor incondicional y por enseñarme a no renunciar jamás a mis sueños; y a mi hermana Myleidy, por ser siempre un apoyo constante. Gracias por ser mi fortaleza, mi inspiración y mi motivación.

A mi esposo, José Ángel, por su amor y apoyo incondicionales, por impulsarme a ser una mejor persona y profesional, y por acompañarme con paciencia, cuidado y cariño en cada etapa de este camino. Eres lo mejor de mi día a día en conjunto con el Arquí y el Benji.

A toda la familia Zuleta Vásquez, cuyas oraciones, consejos y palabras de aliento me han guiado a lo largo de mi vida. Cada uno de ustedes me acompaña en mis sueños y metas.

Al Dr. Navarro, por su apoyo generoso y constante, por motivarme durante aquellas largas tardes de trabajo en el laboratorio cuyos frutos hoy se reflejan.

Finalmente, dedico este logro a la mujer que más admiro, mi mamá, quien me ha enseñado que nada es imposible cuando se trabaja con perseverancia. Gracias, mamá, eres mi mayor orgullo.

¡Lo logramos!

Agradecimientos

Agradezco profundamente a mi director de tesis, el Dr. Hugo Ricardo Navarro, por su orientación, paciencia y compromiso con mi formación; su guía fue fundamental para el desarrollo de este trabajo y de los artículos publicados.

Expreso mi sincero agradecimiento a mi asesor, Dr. Joazet Hiram Ojeda, por brindarme la oportunidad de integrarme a un área nueva para mí, por su acompañamiento académico y personal, y por la confianza depositada en mí.

De igual manera, agradezco al Dr. Edgar Giovanny Villalbina por su apoyo constante y por los consejos compartidos a lo largo de estos cuatro años, que contribuyeron significativamente a mi crecimiento.

Extiendo mi reconocimiento al comité sinodal y a mi tutor por el tiempo dedicado a revisar mis avances y por sus valiosas aportaciones científicas, cuya retroalimentación fortaleció notablemente esta investigación.

Agradezco profundamente a mis compañeros del grupo de investigación del laboratorio: Diana Sofia, Sergio Eduardo (Lalo), Sergio Corté y José Luis, por su apoyo, su ayuda en los momentos necesarios y su amistad, que hicieron más grato este proceso.

Mi gratitud también a Daniel Coghlan, por su amabilidad al enseñarme y por la ayuda brindada; sus observaciones y colaboración enriquecieron de manera importante este proyecto y mi vida personal. Aun en la distancia, contribuyes de manera significativa.

Agradezco al Programa de Posgrados CONAHCYT (SECIHTI) por la beca doctoral otorgada (CVU 1011939), sin la cual este trabajo no habría sido posible, así como al Laboratorio Nacional de Análisis Físico, Químico y Biológico – UASLP, por facilitar el acceso a su infraestructura.

Al Dr. Javier Alanís, gracias por su amistad sincera, por abrirme espacios para discutir mi investigación y por sus valiosos comentarios, que han contribuido de manera importante a este trabajo.

Al Dr. Edgar Luna, agradezco su apoyo incondicional durante mi doctorado y los gratos momentos de conversación que hicieron más ligero el camino.

A mi esposo, gracias por tu paciencia, amor, motivación y retroalimentación crítica, que fueron esenciales en los momentos más complejos de esta etapa y me permitieron ser mejor.

A mis amigos cercanos, gracias por acompañarme en cada fase, por celebrar mis avances y por brindarme ánimo cuando más lo necesité.

A todos ustedes, mi más sincera gratitud. Muchas gracias.

Resumen

El deterioro ambiental y la crisis energética global demandan el desarrollo de tecnologías sostenibles capaces de generar energía limpia y degradar contaminantes emergentes. En este contexto, la fotocatalisis heterogénea se presenta como una alternativa prometedora para la producción de hidrógeno solar (H_2) y la degradación simultánea de compuestos orgánicos. Sin embargo, los fotocatalizadores convencionales presentan limitaciones asociadas a la escasa absorción de luz visible y a la rápida recombinación de pares electrón-hueco, por lo que el desafío fundamental es sintetizar compuestos o compósitos que trasciendan esta rápida recombinación.

En esta investigación se diseñaron, sintetizaron y evaluaron heterouniones semiconductoras basadas en $La_2Ti_2O_7$, CeO_2 , $BiOBr$ y $BiOCl$, modificadas con nanopartículas metálicas (Au, Ag) para optimizar su eficiencia fotocatalítica como propuesta de compósitos que resolverían estas limitaciones. Los materiales y/o sus heterounión (HJ) se obtuvieron mediante métodos hidrotermales y solvotermales controlados, sintetizando heteroestructuras con acoplamiento interfacial y optimizadas que evidencian sinergia para la eficiencia fotocatalítica del compósito.

Los resultados de los experimentos mostraron que se logró una buena eliminación de colorantes orgánicos (como Rodamina B, Azul de Metileno y Violeta de Cristal) y de contaminantes farmacéuticos (como sulfadiazina y acetaminofén), manteniendo una alta estabilidad después de varios ciclos de uso. De manera simultánea, las HJs exhibieron una producción sobresaliente de H_2 , superando ampliamente el desempeño de los semiconductores prístinos.

El rendimiento realizado observado se atribuye a la conjugación de los siguientes factores físicos: el efecto plasmónico de las nanopartículas metálicas, la alineación energética favorable de las bandas de los semiconductores y la transferencia interfacial eficiente de portadores de carga. Estos factores promueven tanto la reducción del agua como la oxidación de contaminantes orgánicos.

En conjunto, los resultados consolidan la propuesta de heterouniones formadas por semiconductores de diferentes morfologías (1D y 2D), decoradas con nanopartículas de metales nobles, como una plataforma multifuncional y sostenible con alto potencial para aplicaciones integradas en purificación de agua y generación de energía limpia, contribuyendo al cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la ONU (ODS 6, 7 y 13).

Índice general

Capítulo I	20
1. Introducción	20
1.1. Contexto y motivación del estudio	20
1.2. Problemática ambiental y necesidad de energías limpias	21
1.3. Justificación del uso de fotocatalizadores en la degradación de contaminantes y producción de hidrógeno	23
1.4. Planteamiento del problema	25
1.5. Hipótesis	27
1.6. Objetivos	27
1.6.1. Objetivo general	27
1.6.2. Objetivos específicos	27
1.6.3. Sumario de actividades por realizar	28
Capítulo II	30
2. Marco teórico	30
2.1. Contaminantes emergentes y fotocatálisis como alternativa de tratamiento	30
2.2. Colorantes en aguas residuales	32
2.2.1. Rodamina B (RB)	35
2.2.2. Azul de Metileno (AM)	36
2.2.3. Fármacos	37
2.3. Fotocatálisis heterogénea en la degradación de contaminantes	40
2.4. Producción fotocatalítica de hidrógeno	43
2.5. Parámetros operativos que afectan la eficiencia fotocatalítica	46
2.6. Nanomateriales y sus Propiedades	47
2.7. Heterouniones entre semiconductores	48
2.8. Marco teórico y antecedentes del CeO_2	51
2.9. Marco teórico y antecedentes del $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO)	53

2.10.	Marco teórico y antecedentes del BiOX (X = Br, Cl)	55
2.11.	Nanopartículas en la fotocatálisis	58
2.12.	Métodos solvotérmicos e hidrotermales	58
Capítulo III		61
3.	Metodología Experimental: Datos de mediciones y de aplicaciones fotocatalíticas	61
3.1.	Equipos de caracterización de los materiales	61
3.2.	Experimentos fotocatalíticos	63
3.2.1.	Mediciones de la degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes	63
3.2.2.	Estudios de bloqueadores de radicales	64
3.2.3.	Ciclos de reúso en la fotodegradación	64
3.2.4.	Degradación de un contaminante emergente	65
3.2.5.	Producción de hidrógeno (H ₂)	65
Capítulo IV		67
4.	Heterounión CeO ₂ @La ₂ Ti ₂ O ₇	67
4.1.	Síntesis de los fotocatalizadores	67
4.1.1.	Síntesis de CeO ₂	67
4.1.2.	Síntesis de La ₂ Ti ₂ O ₇ (LTO)	68
4.1.3.	Heterounión CeO ₂ @La ₂ Ti ₂ O ₇	68
4.1.4.	Deposición de nanopartículas	69
4.2.	Resultados y discusión	70
4.2.1.	Caracterización de la estructura	70
4.2.2.	Caracterización morfológica	72
4.2.3.	Análisis composicional (EDS)	76
4.2.4.	Espectroscopía Raman	78
4.2.5.	Propiedades ópticas	82
4.2.6.	Propiedades texturales	83
4.3.	Actividad fotocatalítica	85

4.3.1.	Degradación de contaminantes	85
4.3.2.	Estudios de bloqueadores de radicales	93
4.3.3.	Mecanismos de transferencia desde $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	94
4.3.4.	Generación de hidrógeno (H_2)	97
	Conclusiones	101
	Capítulo V	103
5.	Heterounión $\text{NPs-M}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOBr}$	103
5.1.	Síntesis de los fotocatalizadores	103
5.1.1.	Síntesis $\text{NPs-Ag}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	103
5.1.2.	Síntesis de BiOBr (BOB)	103
5.1.3.	Síntesis de heterounión $\text{NPs-M}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOBr}$	104
5.2.	Resultados y discusión	105
5.2.1.	Caracterización de la estructura	105
5.2.2.	Caracterización morfológica	107
5.2.3.	Espectroscopía Raman	109
5.2.4.	Propiedades ópticas	113
5.2.5.	Propiedades texturales	115
5.3.	Actividad fotocatalítica	116
5.3.1.	Degradación fotocatalítica de la Rodamina B	116
5.3.4.	Degradación fotocatalítica de una mezcla de tres colorantes	121
5.3.5.	Estudios de bloqueadores de radicales	122
5.3.6.	Mecanismo de transferencia de carga en $\text{NPs-Ag}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOBr}$	123
5.4.	Generación de hidrógeno (H_2)	126
	Conclusiones	129
	Capítulo VI	131
6.	Heterounión $\text{NPs-Ag}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@(\text{BiOCl})_x$	131
6.1.	Síntesis de los fotocatalizadores	131

6.1.1.	Heterounión NPs-Ag@La ₂ Ti ₂ O ₇ @(BiOCl) _x @(BiOBr) _(100-x)	131
6.2.	Resultados y discusión	133
6.2.1.	Caracterización de la estructura	133
6.2.2.	Caracterización morfológica	136
6.2.3.	Análisis composicional	137
6.2.4.	Espectroscopía Raman	138
6.2.5.	Propiedades ópticas	144
6.2.6.	Propiedades texturales	145
6.3.	Actividad fotocatalítica	147
6.3.1.	Degradación fotocatalítica – Rodamina B 30 ppm.	147
6.3.2.	Ciclos de reúso en la fotodegradación	150
6.3.4.	Actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes emergentes	152
6.3.5.	Estudio de agentes bloqueadores de radicales	153
6.3.6.	Mecanismos de transferencia desde 1:2(BOC ₂₅ @BOB ₇₅)	155
6.4.	Generación de hidrógeno (H ₂)	156
	Conclusiones	159
	Capítulo VII	161
7.	Discusión general	161
7.1.	Comparativa de eficiencia fotocatalítica - Degradación de Rodamina B	161
7.2.	Comparativa de eficiencia fotocatalítica en generación de hidrógeno (H ₂)	169
	Conclusiones generales	172
	APÉNDICE A	173
A.	Descripción de las Técnicas de Caracterización	173
A. 1	Difracción de Rayos X (XRD) - Técnica de caracterización estructural	173
A. 2	Espectroscopía Raman - Técnicas de composición / estructural	175
A. 3	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier - Técnicas de Composición	178

A. 4	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM/HRTEM) - Técnicas de caracterización morfológica y estructural	179
A. 5	Espectroscopía de Rayos X Dispersiva en Energía (EDS) - Técnica de Caracterización Elemental	181
A. 6	Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS) - Técnica de caracterización de Propiedad Óptica	183
A. 7	Adsorción-Desorción de N ₂ : Método BET y BJH - Técnica de caracterización de propiedades texturales	186
A. 8	Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	189
Apéndice B		191
B.	Técnicas de Caracterización: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	191
B.1	Heterounión: CeO ₂ @La ₂ Ti ₂ O ₇	191
B.2	Heterounión: NPs-Ag@La ₂ Ti ₂ O ₇ @BiOBr	192
B.3	Heterounión: La ₂ Ti ₂ O ₇ @BiOCl@BiOBr	193
Anexos		195
Referencias		201

Índice de figuras

Figura 2.1. Rutas de los contaminantes emergentes desde las fuentes hasta el medio ambiente	33
Figura 2.2. Efectos de las aguas residuales textiles en el medio	34
Figura 2.3. Molécula de la Rodamina B	36
Figura 2.4. Molécula del Azul de Metileno	37
Figura 2.5. Molécula de la Sulfadiazina	39
Figura 2.6. Molécula del acetaminofén	40
Figura 2.7. Etapas del proceso de fotocatalisis heterogénea	41

Figura 2.8. Generación de especies activas en un proceso fotocatalítico heterogéneo	42
Figura 2.9. Mecanismo general de la fotocatalisis para la producción de hidrógeno.....	44
Figura 2.10. Tipos de heterouniones.....	50
Figura 2.11. Estructura cristalina cúbica de CeO_2	53
Figura 2.12. Estructura cristalina monoclinica de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO).....	55
Figura 2.13. Estructuras cristalinas de BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).....	56
Figura 2.14. Procesos químicos y fisicoquímicos en la síntesis hidrotermal/solvotermal ...	60
Figura 3.1. Procedimiento y montaje experimental para degradación de contaminantes	64
Figura 3.2. Sistema de producción de H_2	66
Figura 4.1. Síntesis del oxido de cerio	67
Figura 4.2. Síntesis del titanato de lantano o HJ según corresponda	69
Figura 4.3. Decoración por fotodeposición	70
Figura 4.4. a) Patrón XRD de los materiales prístinos y las HJs $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con diferentes relaciones molares. b) Representación de la estructura cristalina de la HJ de $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ generado el software VESTA	71
Figura 4.5. Micrografia TEM de los semiconductores a bajo aumento	73
Figura 4.6. Micrografías TEM de la heterounión $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (2C:1L) sin y con NPs-Au: a, d) micrografías de bajo aumento. b, e) HR-TEM de las zonas resaltadas. c) espacio recíproco correspondiente a (b). f) TEM de campo oscuro de la muestra decorada con NPs-Au	76
Figura 4.7. Análisis EDS de la heterounión $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. a) Espectro del área mapeada. b) Distribución de lantano, oxígeno, cerio y titanio	77

Figura 4.8. Espectros Raman de los semiconductores puros y HJs preparados bajo diferentes proporciones molares	79
Figura 4.9. a) Espectros de absorción. b) Porcentaje de absorción de luz UV, visible y NIR. c) Propiedades ópticas para espectros de reflectancia de los materiales prístinos y heterouniones.....	83
Figura 4.10. Propiedades texturales de los fotocatalizadores de los materiales. a) Diámetro de poro. b) Volumen de poro. c) Área de superficie BET	85
Figura 4.11. a) Cambios espectrales UV-Vis de AM en función del tiempo por la acción de $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1C:2L). b) Actividades fotocatalíticas de los semiconductores en la degradación del Azul de Metileno (AM).....	86
Figura 4.12. a) Comportamiento cinético de pseudo primer orden para la degradación de AM de las muestras sintetizadas. b) Constante cinética (k)	86
Figura 4.13. a) Cambios espectrales UV-Vis de RB en función del tiempo. b) Actividades fotocatalíticas de los materiales prístinos y HJs para la degradación de RB.....	89
Figura 4.14. a) Curvas cinéticas de pseudo primer orden para $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, CeO_2 y heterouniones (1C:2L, 1C:1L, 2C:1L, 4C:1L) en la degradación de RB y b) constante cinética.....	90
Figura 4.15. a) Actividades fotocatalíticas de la heterounión (2C:1L) para múltiples degradaciones (MB y RB). b) Cambios espectrales UV-Vis de los colorantes a lo largo del tiempo. c) Cinética pseudo de primer orden.....	93
Figura 4.16. a) Cinética de fotodegradación del Azul de Metileno (AM) con la heterounión 2C:1L bajo irradiación solar simulada, en presencia de distintos bloqueadores de radicales (sin eliminador, BQ, TEOA e IPA). b) Constantes de velocidad (k, min^{-1}) que evidencian el efecto de cada eliminador sobre la eficiencia fotocatalítica	94
Figura 4.17. Pasos de transferencia de carga propuestos entre los diferentes componentes de la heterounión $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	96

Figura 4.18. a) Producción de hidrógeno (H_2) bajo irradiación UV en función del tiempo. b) Comparación de la tasa de evolución de H_2 para los materiales puros y la heterouniones con y sin la incorporación de metales nobles (NPs-Au, NPs-Ag)	98
Figura 4.19. a) Producción de hidrógeno (H_2) bajo irradiación de luz visible en función del tiempo. b) Comparación de la tasa de evolución de H_2 para los materiales puros y HJs con y sin la incorporación de metales nobles (NPs-Au, NPs-Ag).....	99
Figura 4.20. Representación esquemática del mecanismo de transferencia de carga propuesto en la heterounión $CeO_2@La_2Ti_2O_7$, que ilustra su papel en la generación de hidrógeno fotocatalítico	101
Figura 5.1. Síntesis del oxibromuro de bismuto o heterouniones según corresponda	105
Figura 5.2. Patrones XRD de los materiales puros y heterouniones con diferentes relaciones molares	106
Figura 5.3. Representación en VESTA de la heterounión NPs-Ag@ $La_2Ti_2O_7@BiOBr$	107
Figura 5.4. Micrografías TEM de a) $La_2Ti_2O_7$. b) $La_2Ti_2O_7@BiOBr$ (1:2). c) NPs-Ag@ $La_2Ti_2O_7@BiOBr$ (1:2), d) NPs-Au@ $La_2Ti_2O_7@BiOBr$ (1:2) y e) $BiOBr$ a bajo aumento	107
Figura 5.5. Micrografía de la heterounión NPs-Ag@1:2 con bajo aumento. b) Micrografía HR-TEM de la heterounión NPs-Ag@1:2 a mayor aumento. c) distancias interplanares, d) Análisis de transformada rápida de Fourier (FFT). Los tonos rojos marcan $La_2Ti_2O_7$, los tonos verdes $BiOBr$, los NPs-Ag azules	109
Figura 5.6. Espectros Raman de $La_2Ti_2O_7$, $BiOBr$ y heterouniones (2:1, 1:2, 1:4)	110
Figura 5.7. a) Absorbancia derivada de espectros de reflectancia. b) Porcentaje de absorción integrado de luz NIR UV, visible e infrarroja cercana.....	114
Figura 5.8. Gráficos de Tauc de $La_2Ti_2O_7$, $BiOBr$ y NPs-M@ $La_2Ti_2O_7@BiOBr$ (2:1, 1:2, 1:4).....	115

Figura 5.9. Resultados de: a) diámetro de poro. b) volumen de poro y c) área de BET del $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, BiOBr, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOBr}$ preparado en relación molar (1:2) y NPs- $\text{Ag}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOBr}$	116
Figura 5.10. Cambios espectrales UV-Vis de Rodamina B (RB) en función del tiempo de exposición a la luz NPs- $\text{Ag}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOBr}$ (2:1)	117
Figura 5.11. a) Espectros UV-Vis de la Rodamina B (RB) en función del tiempo bajo irradiación con NPs- $\text{Ag}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOBr}$ (2:1). b) Cinética de degradación de RB en presencia de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, BiOBr y heterouniones (M = Ag o Au) con distintas relaciones molares (2:1, 1:2, 1:4)	118
Figura 5.12. Adsorción del colorante RB en un tiempo oscuro y tamaño cristalino (D, nm) de las heterouniones (M = Ag, Au) en varias relaciones molares	119
Figura 5.13. a) Cinética de degradación de RB (30 ppm) en cinco ciclos de reutilización de heterounión NPs- $\text{Ag}@1:2$ como fotocatalizador. b) Constante cinética τ ($\tau = 1/\kappa$) de cada ciclo	120
Figura 5.14. Cinética de degradación de la sulfadiazina en presencia de NPs- $\text{Ag}@1:2$	121
Figura 5.15. a) Cambios espectrales UV-Vis de cromóforos durante la reacción fotocatalítica. b) Cinética de degradación de un colorante triple (RB, VC, AM) utilizando el fotocatalizador NPs- $\text{Ag}@1:2$	122
Figura 5.16. a) Cinética de fotodegradación con distintos bloqueadores de radicales. b) Variación del tiempo característico ($\tau = 1/\kappa$, min) en presencia de cada eliminador de radicales	123
Figura 5.17. Diagrama esquemático del mecanismo de transferencia de heterounión tipo esquema de estado sólido (NPs- $\text{Ag}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOBr}$) bajo irradiación solar simulada	126
Figura 5.18. a) La producción de hidrógeno (H_2) bajo irradiación de luz ultravioleta (UV). b) Comparación de la tasa de evolución de H_2 bajo luz UV entre los materiales puros y heterouniones con y sin incorporación de metales nobles (Ag, Au)	127

Figura 5.19. a) Generación de hidrógeno (H_2) durante la exposición a la luz visible. b) Comparación de la tasa de producción de H_2 de los semiconductores evaluados.....	128
Figura 6.1.1. Síntesis paso a paso de la HJ tipo tandem NPs-Ag@La ₂ Ti ₂ O ₇ @BiOC@BiOBr	133
Figura 6.1.2. a) Patrones de difracción de rayos X de los materiales puros y las HJs de interés. b) Representación teórica generada por VESTA de la estructura laminar por capas del LTO, BOC y BOB	134
Figura 6.1.3 Micrografía TEM de heterouniones 1:2(BOC ₂₅ @BOB ₇₅).....	137
Figura 6.1.4. a) Espectros EDS de la heterounión 1:2(BOC ₂₅ @BOB ₇₅). b) Cuantificación en % en peso. c) Mapeo de distribución elemental	138
Figura 6.1.5. Espectros Raman de La ₂ Ti ₂ O ₇ (LTO), BiOCl (BOC), BiOBr (BOB) y las respectivas heterouniones	139
Figura 6.1.6. Propiedades ópticas de LTO, BOC, BOB y sus heterouniones: a) espectros de reflectancia difusa UV-Vis. b) Energías de banda prohibida (teoría de Kubelka-Munk). c) Contribuciones de cada región espectral (UV a NIR)	145
Figura 6.1.7. Propiedades texturales de LTO, BOC y BOB	146
Figura 6.1.8. Cambios espectrales UV-Vis de Rodamina B (RB) en función del tiempo de exposición a la luz del semiconductor.....	147
Figura 6.1.9. a) Cinética competitiva y análisis comparativo de las constantes de tiempo (τ , min) y b) Constantes cinéticas (k , min ⁻¹) para la degradación de la Rodamina B a 30 ppm por diferentes fotocatalizadores.....	149
Figura 6.1.10. a) Cinética de los ciclos de reutilización del fotocatalizador 1:2(BOC ₂₅ @BOB ₇₅) para la degradación de la Rodamina B. b) Constante cinética (τ) después de múltiples ciclos	151

Figura 6.1.11. a) Espectros de absorción del Azul de Metileno (AM), Violeta Cristal (VC) y Rodamina B (RB) durante su degradación bajo luz visible. b) Constantes cinéticas (k , min^{-1})	152
Figura 6.1.12. Variaciones en la concentración de acetaminofén durante el proceso de degradación fotocatalítica utilizando un catalizador 1:2($\text{BOC}_{25}@\text{BOB}_{75}$)	153
Figura 6.1.13. Degradación de la Rodamina B (RB) en presencia de inhibidores de especies reactivas. a) Curvas cinéticas de degradación. b) Constantes cinéticas (τ , min).....	154
Figura 6.1.14. Diagrama de estructura de bandas del compuesto NPs- $\text{Ag}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOCl}@\text{BiOBr}$ y el mecanismo fotocatalítico propuesto para el proceso de degradación.....	156
Figura 6.1.15. a) Tasas de producción de hidrógeno (H_2) bajo irradiación UV para LTO, BOC y BOB. b) Comparación de las tasas de producción de H_2	157
Figura 6.1.16. a) Tasas de producción de hidrógeno (H_2) bajo excitación de luz visible. b) Comparación de las tasas de producción de hidrógeno bajo luz visible	158
Figura A.1. Planos de red cristalina a escala atómica.....	174
Figura A.2. Esquema de un difractómetro en configuración tipo Bragg-Brentano	175
Figura A.3. Interacción de energías entre la molécula y la fuente de luz	177
Figura A.4. Configuración instrumental del sistema de espectroscopía Raman	178
Figura A.5. Esquema de medición de espectroscopía FTIR.....	179
Figura A.6. Partes de un Microscopio de Electrónico de Trasmisión.....	181
Figura A.7. Representación de la interacción fotón–electrón en la muestra durante el análisis elemental por mapeo EDS	182
Figura A.8. Tipos de reflexión en una muestra particulada	184

Figura A.9. Instrumentación del equipo de UV-Vis	185
Figura A.10. Proceso de adsorción/desorción de moléculas en la superficie	187
Figura A.11. Clasificación de los bucles de histéresis.....	188
Figura A.12. Tipos de poros los materiales	189
Figura A.13. Esquema general de un espectrofotómetro UV-Visible.....	190

Índice de tablas

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de técnicas de tratamiento de agua	31
Tabla 2.2. Heterouniones reportadas en la literatura	50
Tabla 2.3. Características relevantes de BiOBr y BiOCl.....	57
Tabla 4.1. Datos del Refinamiento Rietveld para semiconductores puros $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y CeO_2	71
Tabla 4.2. Resumen morfológico de los materiales puros y heterouniones	74
Tabla 4.3. Modos Raman de la heterounión $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	80
Tabla 4.4. Comparativa de la degradación del Azul de Metileno	87
Tabla 4.5. Comparativa de la degradación de la Rodamina B.....	91
Tabla 5.1. Modos Raman de la heterounión $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOBr}$	111
Tabla 6.1.1. Resumen del análisis de Refinamiento de Rietveld para las muestras	135
Tabla 6.1.2. Modos Raman de la heterounión 1:2($\text{BOC}_{25}@\text{BOB}_{75}$).....	140

“El mayor peligro para nuestro planeta es creer que alguien más lo salvará.” – Robert Swan

Capítulo I

1. Introducción

1.1. Contexto y motivación del estudio

El agua es un recurso esencial para la vida, la producción agrícola, la industria y el mantenimiento de los ecosistemas. Sin embargo, su disponibilidad y calidad se han visto comprometidas por el crecimiento poblacional, la actividad industrial y el manejo deficiente de los recursos hídricos. A lo largo de la historia, las sociedades han buscado preservar la calidad del agua; no obstante, la magnitud y complejidad de los contaminantes actuales exceden las capacidades de los sistemas tradicionales de tratamiento [1], [2], [3].

En las últimas décadas, han surgido los llamados contaminantes emergentes, una categoría que incluye residuos farmacéuticos, hormonas, pesticidas, productos de cuidado personal, drogas ilícitas y compuestos industriales y agrícolas [2], [3], [4], [5]. Estos compuestos presentan alta estabilidad química, baja biodegradabilidad y efectos tóxicos potenciales para la salud humana y el ambiente; por lo mismo, a veces también se les conoce como contaminantes orgánicos persistentes. Su permanencia en aguas residuales, suelos y organismos acuáticos evidencia la insuficiencia de los métodos convencionales de tratamiento, como coagulación-floculación, filtración por membranas o procesos biológicos, los cuales resultan poco eficaces y pueden generar subproductos no deseados [6], [7], [8], [9].

La problemática es particularmente crítica en países en desarrollo, donde las aguas residuales son vertidas sin tratamiento adecuado. En México, solo el 40% de los municipios aplica algún tipo de tratamiento previo a la descarga o reutilización del agua, y únicamente el 57% de las

plantas opera de manera óptima [10], [11]. Como consecuencia, diversos compuestos farmacéuticos, como ibuprofeno, diclofenaco y carbamazepina, se han detectado en cuerpos de agua a concentraciones de 10 a 500 ng/L, tal como han reportado investigaciones locales [12]. Asimismo, industrias como la textil generan efluentes con colorantes sintéticos persistentes y tóxicos de forma latente, lo que agrava la afectación ambiental [11], [13].

Paralelamente, el modelo energético global basado en combustibles fósiles ha contribuido a la crisis climática mediante la emisión de gases de efecto invernadero, además de representar un recurso finito con disponibilidad decreciente [14]. En este contexto, la conversión de energía solar en hidrógeno mediante procesos fotocatalíticos surge como una estrategia sostenible que contribuirá a la transición energética que pueda prescindir de combustibles fósiles [15].

La fotocatalisis heterogénea se posiciona como una tecnología versátil para enfrentar simultáneamente dos retos globales: la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes y la generación de energía limpia [16]. Los semiconductores como TiO_2 , ZnO , WO_3 y Fe_2O_3 pueden activar reacciones redox bajo radiación solar, promoviendo la degradación de compuestos tóxicos o la producción de hidrógeno. Entre ellos, los semiconductores a escala nanométrica destacan por su estabilidad química, baja toxicidad y costo accesible, consolidándose como uno de los materiales más estudiados y eficaces para procesos fotocatalíticos avanzados [17], [18].

1.2. Problemática ambiental y necesidad de energías limpias

El acceso al agua potable y a fuentes de energía limpias constituye uno de los pilares del desarrollo sostenible. En 2010, la Organización de las Naciones Unidas reconoció el acceso al agua y al saneamiento como derechos humanos fundamentales [11], [19], [20]. A pesar de ello, más de 2.2 mil millones de personas carecen de acceso seguro al agua y alrededor de 3.5 mil millones no cuentan con servicios adecuados de saneamiento, de acuerdo con informes de la OMS, UNICEF y el Banco Mundial [19], [21], [22]. La falta de infraestructura provoca que más del 80 % de las aguas residuales se descarguen sin tratamiento, lo que

ocasiona enfermedades hídricas que afectan principalmente a regiones en desarrollo y generan millones de muertes cada año [19], [20], [21].

El vertimiento continuo de contaminantes químicos, incluidos metales pesados, colorantes y fármacos, altera las cadenas tróficas, deteriora los ecosistemas y compromete la seguridad alimentaria. Se estima que aproximadamente 2 millones de toneladas de aguas contaminadas son liberadas diariamente a cuerpos superficiales en todo el mundo [6], [22]. La persistencia y la resistencia de estos compuestos frente a los tratamientos convencionales subrayan la necesidad de tecnologías avanzadas para garantizar la disponibilidad de agua limpia.

Paralelamente, la creciente demanda energética global constituye un desafío adicional. En 2023, el consumo energético fue más del 80 % proveniente de combustibles fósiles (correspondientes a $622 \text{ EJ} = 10^{18} \text{ J}$), con el carbón, petróleo y gas natural representando aproximadamente el 81 % del consumo total [23]. En 2024, la demanda energética mundial aumentó un 2.2 % debido al mayor uso de aire acondicionado, la digitalización y la electrificación industrial. Las energías renovables, nucleares y de bajas emisiones aportaron cerca del 38 % del crecimiento de la oferta, superando a los combustibles fósiles [24].

El uso intensivo de combustibles fósiles es la principal fuente de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2 , CH_4 , N_2O), responsables del calentamiento global, la acidificación oceánica y fenómenos climáticos extremos [25]. Según el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC), limitar el aumento de temperatura global a 1.5°C requiere reducir las emisiones globales en un 45 % para el 2030 y alcanzar emisiones netas cero hacia 2050 [25], [26], [27].

En esta transición energética global, el hidrógeno (H_2) se perfila como un vector clave para la descarbonización. Su producción mediante procesos fotocatalíticos, utilizando agua y energía solar, permite obtener un combustible limpio, renovable y con alta densidad energética sin emitir contaminantes [15], [28]. Cuando se emplea en celdas de combustible, el hidrógeno genera únicamente agua como subproducto, lo que hace viable su integración en sistemas de transporte e industria sustentables.

La búsqueda de soluciones tecnológicas alineadas con la sostenibilidad global se enmarca en los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030 de la ONU, particularmente en el ODS 6 (Garantizar la disponibilidad y gestión sostenible del agua y el saneamiento), ODS 7 (Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todos), ODS 13 (Adoptar medidas urgentes frente al cambio climático), ODS 14 (Conservar los ecosistemas marinos y reducir la contaminación oceánica) y ODS 15 (Proteger la biodiversidad y los ecosistemas terrestres) [6], [29], [30]. En este contexto, el desarrollo de materiales fotocatalíticos eficientes que permitan, simultáneamente, la purificación del agua y la producción de hidrógeno constituye una estrategia innovadora para avanzar hacia una economía circular y baja en carbono.

1.3. Justificación del uso de fotocatalizadores en la degradación de contaminantes y producción de hidrógeno

El deterioro ambiental y la crisis energética representan dos de los retos globales más críticos del siglo XXI [25]. La dependencia prolongada de combustibles fósiles ha impulsado el desarrollo económico, pero también ha generado impactos severos como la degradación ambiental, la pérdida de biodiversidad y la emisión masiva de gases de efecto invernadero, con el CO₂ como principal contribuyente al cambio climático [18], [31], [32] y uno de los de mayor urgencia inmediata. En consecuencia, surge la necesidad de impulsar tecnologías limpias que reduzcan las emisiones y promuevan sistemas energéticos sostenibles.

En este escenario, el hidrógeno (H₂) se reconoce como un portador energético estratégico debido a su alta densidad energética, su carácter libre de emisiones en el punto de uso y su potencial para almacenamiento seguro [33]. No obstante, la producción convencional de H₂ continúa asociada a combustibles fósiles, generando emisiones de CO₂ [34], denominado hidrógeno gris, lo que ha motivado el desarrollo de rutas sostenibles basadas en recursos renovables [33], [35].

Entre estas alternativas, la división fotocatalítica del agua mediante energía solar destaca como una vía prometedora para la producción limpia de hidrógeno [26]. Este proceso convierte energía solar en energía química, lo que contribuye al desarrollo de sistemas

energéticos descarbonizados [36]. Su relevancia se ve reforzada por el interés global en tecnologías que integren la generación de energía sostenible y la mitigación del cambio climático.

Simultáneamente, la contaminación hídrica constituye otro desafío ambiental prioritario. Para 2050, casi 6 mil millones de personas podrían enfrentar limitaciones en el acceso al agua potable [6], [35]. Actividades agrícolas e industriales, especialmente las del sector textil, han liberado colorantes, fármacos, metales pesados y compuestos orgánicos persistentes, los cuales representan un riesgo significativo por su toxicidad y resistencia a los métodos convencionales de tratamiento [16], [37].

Métodos tradicionales como coagulación, adsorción, ósmosis inversa y tratamientos biológicos presentan limitaciones frente a contaminantes emergentes [7], [31], [38]. Asimismo, tecnologías avanzadas como electrodiálisis o filtración por membranas implican elevados costos [26]. Ante este panorama, la fotocatalisis heterogénea emerge como una alternativa eficiente y sostenible [26]. Este proceso, catalogado dentro de los procesos de oxidación avanzada (POA), emplea semiconductores activados por luz para generar especies reactivas de oxígeno (ERO) capaces de mineralizar contaminantes persistentes hasta productos inocuos [5], [13], [39]. Adicionalmente, permite la producción simultánea de hidrógeno, integrando la remediación ambiental y la generación de energía renovable.

Los óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2 , WO_3 y ZrO_2 se han empleado ampliamente como fotocatalizadores por su estabilidad, baja toxicidad y costo accesible [15], [40], [41]. Sin embargo, presentan limitaciones relacionadas con la rápida recombinación de portadores de carga y su limitada absorción en el rango visible del espectro solar, que representa menos del 52% de la radiación solar incidente [42], [43].

Para superar estas restricciones, se han desarrollado estrategias de modificación estructural y electrónica, como el dopaje, la deposición de metales, la sensibilización con colorantes y, en particular, la construcción de heterouniones (HJs) [44], [45]. Estas configuraciones mejoran la separación de cargas y aumentan la absorción de luz visible, lo que incrementa la eficiencia fotocatalítica [3]. Las HJs entre semiconductores han mostrado resultados

sobresalientes gracias a su sinergia interfacial, lo que favorece la generación de EROs, la degradación de contaminantes y la evolución del hidrógeno [41], [46]. El uso de nanomateriales con morfologías 0D, 1D y 2D ofrece ventajas adicionales, como una mayor área superficial, una mejor movilidad electrónica y una mayor estabilidad estructural [47], [48], [49], [50].

En este contexto, el presente estudio plantea el diseño y la síntesis de heterouniones con morfologías 0D, 1D y 2D mediante un método hidrotermal/solvotermal, optimizando las proporciones molares para maximizar su desempeño. Se realizará una caracterización estructural, morfológica, óptica y textural, así como la evaluación de su actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes emergentes (colorantes y fármacos) y la producción de hidrógeno. Con ello, se busca contribuir al desarrollo de materiales multifuncionales capaces de responder simultáneamente a la crisis energética y a la contaminación ambiental, promoviendo tecnologías alineadas con un futuro sostenible.

1.4. Planteamiento del problema

El uso intensivo de combustibles fósiles y la eficiencia limitada de los procesos actuales para eliminar contaminantes resilientes ejercen una presión significativa sobre los ecosistemas. Mientras los compuestos orgánicos persistentes continúan acumulándose en los cuerpos de agua, las emisiones de gases de efecto invernadero aumentan de manera sostenida, lo que acelera el deterioro ambiental global. Esta problemática exige el desarrollo de tecnologías innovadoras, sostenibles y económicamente viables que permitan, simultáneamente, la remediación ambiental y la transición hacia fuentes energéticas limpias y no contaminantes. En este contexto, la fotocatálisis heterogénea destaca como una alternativa viable por su simplicidad operativa, reproducibilidad y capacidad para utilizar la energía solar en la degradación de contaminantes orgánicos [51].

No obstante, los fotocatalizadores semiconductores convencionales (TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , Fe_2O_3 , CdS , WO_3 , entre otros) enfrentan limitaciones intrínsecas que obstaculizan su aplicación práctica. Entre las principales restricciones se encuentran la absorción de energía insuficiente en la región visible, el amplio ancho de banda prohibida (E_g), la baja eficiencia

de separación de cargas y la alta recombinación electrón–hueco [41], [46]. Como resultado, su desempeño opera principalmente bajo la radiación UV, que representa menos del 5% del espectro solar, y desaprovecha la luz visible (52%) y la radiación infrarroja (43%) [52], [53]. Estas limitaciones revelan la necesidad de desarrollar materiales fotocatalíticos más activos, estables y no tóxicos, con una respuesta efectiva a la luz solar natural.

Para superar estas barreras se han implementado diversas estrategias, como dopaje metálico y no metálico, sensibilización con colorantes, deposición de metales nobles, incorporación de puntos cuánticos y modificaciones estructurales y ópticas [45], [54]. Estas aproximaciones han demostrado mejorar la absorción de luz visible, disminuir la energía de E_g llevándolo hacia el visible y favorecer la separación de cargas, fuente de los agentes reactivos, aumentando así la eficiencia fotocatalítica [42]. Asimismo, se han estudiado variaciones en parámetros fisicoquímicos como tamaño de partícula, área superficial, cristalinidad, morfología y composición de fases que influyen directamente en la actividad fotocatalítica [55].

Entre las estrategias disponibles, la construcción de HJs semiconductoras ha adquirido relevancia dada su capacidad para combinar materiales con alineamientos de banda complementarios, facilitando una separación eficiente de cargas y minimizando la recombinación de portadores [42], [43]. Estas estructuras, como heterouniones tipo I, tipo II, p–n, tipo Z, tipo S o uniones Schottky, además, permiten ampliar la absorción hacia la región visible y potenciar las reacciones redox bajo irradiación solar, incrementando la eficiencia global del proceso [14].

Bajo estas consideraciones, el problema científico que guía esta investigación se centra en el diseño, la síntesis y la optimización de HJs semiconductoras de baja dimensión (1D y 2D) que mejoren la eficiencia fotocatalítica tanto en la degradación de contaminantes orgánicos como en la producción sustentable de hidrógeno. Se plantea emplear métodos de síntesis hidrotérmal, solvotérmal y de fotodeposición, ajustando las proporciones molares e incorporando nanopartículas metálicas nobles para maximizar la separación de cargas y la respuesta en el rango visible.

Con ello, este trabajo busca contribuir al desarrollo de materiales avanzados y multifuncionales capaces de superar los desafíos actuales de la contaminación hídrica y de la demanda energética. Su relevancia se alinea con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030, en particular los ODS 6 (agua limpia y saneamiento), 7 (energía asequible y no contaminante) y 13 (acción por el clima) [29].

1.5. Hipótesis

La síntesis de heterouniones semiconductoras novedosas, basadas en nanomateriales 1D y 2D, con variaciones sistemáticas en su composición, permitirá un acople electrónico efectivo que favorecerá la separación física entre los portadores de carga inicialmente fotoseparados. Como consecuencia, se incrementará significativamente la formación de especies radicalarias útiles para la degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes en cuerpos de agua y, a su vez, la producción sostenible de hidrógeno bajo irradiación solar.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Diseñar, sintetizar y caracterizar heterouniones novedosas basadas en materiales 0D, 1D y 2D para aplicaciones en procesos catalíticos utilizando la energía del espectro solar como fuente de estimulación.

1.6.2. Objetivos específicos

1. Diseñar, sintetizar y optimizar nanoestructuras basadas en óxidos metálicos 1D (CeO_2) y 2D ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, BiOBr , BiOCl) mediante métodos hidrotermales y solvotermales.
2. Fotodepositar nanopartículas metálicas como contactos óhmicos para mejorar la separación, el transporte y la transferencia de las cargas fotoinducidas.

3. Desarrollar heterouniones nanoestructuradas formadas por óxidos y nanopartículas metálicos previamente fotodepositadas, con el propósito de mejorar la separación, el transporte y la transferencia de cargas fotoinducidas.
4. Caracterizar las propiedades estructurales (XRD, Raman, HRTEM), químicas (EDS), texturales (BET), morfológicas (TEM) y ópticas (DRS) de los nanomateriales puros y de las heterouniones sintetizadas, con el fin de evidenciar la formación de las heterouniones y correlacionar dichas propiedades con el desempeño fotocatalítico.
5. Evaluar el desempeño fotocatalítico de los nanomateriales y heterouniones en la degradación de contaminantes orgánicos (colorantes y fármacos) bajo irradiación solar simulada, así como analizar su estabilidad, reutilización y el mecanismo de reacción mediante estudios con agentes bloqueadores (*scavengers*).
6. Investigar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la producción de hidrógeno (H_2) bajo irradiación UV o visible, determinando la eficiencia de conversión energética.

1.6.3. Sumario de actividades por realizar

1. Diseñar y sintetizar nanoestructuras basadas en óxidos metálicos con dimensionalidades 1D y 2D mediante el método hidrotermal/solvotermal, optimizando las condiciones de síntesis para obtener morfologías y tamaños controlados.
2. Diseñar y sintetizar heterouniones nanoestructuradas basadas en combinaciones de óxidos metálicos, orientadas a mejorar el transporte y la separación de cargas fotoinducidas.
3. Realizar la fotodeposición de nanopartículas metálicas (0D) entre las interfases de las heterouniones, actuando como contactos óhmicos, con el fin de favorecer la transferencia de cargas y promover un mecanismo tipo esquema Z.
4. Caracterizar la fase y la estructura cristalina de los nanomateriales y las heterouniones mediante XRD, espectroscopía Raman y HRTEM, a partir del análisis de los picos de

difracción, los modos vibracionales, las distancias interplanares y los parámetros estructurales.

5. Caracterizar la composición química de los nanomateriales y las heterouniones mediante espectroscopía Raman y EDS, identificando los modos vibracionales, la composición elemental y la distribución espacial de los elementos.
6. Caracterizar la morfología de los nanomateriales y de las heterouniones mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).
7. Caracterizar las propiedades ópticas de los nanomateriales y heterouniones mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), determinando la brecha de banda, el borde de absorción y el porcentaje de absorción en regiones espectrales, utilizando la teoría de Kubelka–Munk.
8. Caracterizar las propiedades texturales de los materiales sintetizados mediante fisisorción de N₂ (BET), evaluando el área superficial específica, el tamaño de poro y el volumen de poro.
9. Evaluar el desempeño fotocatalítico de los nanomateriales y las heterouniones en la degradación de colorantes y fármacos, bajo irradiación de luz solar simulada.
10. Realizar pruebas de ciclos de reuso en la heterounión con el mejor desempeño fotocatalítico, con el fin de evaluar su estabilidad estructural, eficiencia sostenida y durabilidad a lo largo de múltiples ciclos de operación.
11. Llevar a cabo un estudio de bloqueo (*scavengers*) de especies reactivas en la heterounión óptima, para identificar los principales agentes oxidantes y reductores involucrados en el mecanismo fotocatalítico y determinar la contribución de cada especie activa ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+).
12. Evaluar la actividad fotocatalítica de los nanomateriales y las heterouniones en la producción de hidrógeno (H₂) mediante irradiación UV o visible.

“Todo es más sencillo de lo que parece, pero no más sencillo de lo que es.” – Richard Feynman

Capítulo II

2. Marco teórico

2.1. Contaminantes emergentes y fotocátalisis como alternativa de tratamiento

Los contaminantes emergentes comprenden un grupo heterogéneo de sustancias químicas y microorganismos, sintéticos o naturales, que no se monitorizan rutinariamente y cuya presencia en el ambiente puede generar efectos adversos para los ecosistemas y la salud humana [5], [56]. Aunque algunos de ellos han estado presentes durante décadas, su persistencia, toxicidad y capacidad de bioacumulación han sido reconocidas recientemente, lo que ha incrementado la preocupación científica y regulatoria [3], [5], [22], [57].

De acuerdo con Stefanakis [58] los contaminantes emergentes pueden clasificarse en tres categorías: (i) sustancias introducidas recientemente al ambiente (por ejemplo, aditivos industriales); (ii) compuestos existentes desde hace tiempo, pero cuyo riesgo potencial fue identificado recientemente, como ciertos fármacos [56], y (iii) sustancias conocidas históricamente, como hormonas naturales o sintéticas, cuyo impacto negativo sobre organismos y seres humanos solo se evidenció en años recientes [22].

Su origen es diverso e incluye aguas residuales domésticas e industriales, efluentes hospitalarios, escorrentía agrícola y lixiviados de vertederos, generalmente en concentraciones del orden de $\mu\text{g/L}$ o ng/L [2], [13]. Entre los contaminantes emergentes más representativos destacan productos farmacéuticos, pesticidas, hormonas, colorantes, productos de cuidado personal, cianotoxinas y microorganismos patógenos, muchos de ellos

clasificados como disruptores endocrinos capaces de alterar procesos reproductivos, de crecimiento y de comportamiento en diversas especies [6], [13], [22].

El creciente número de contaminantes emergentes identificados se asocia tanto a la aparición continua de nuevas sustancias químicas como al avance de las técnicas analíticas para su detección [56]. En este sentido, los sistemas convencionales de tratamiento de agua, tanto biológicos como fisicoquímicos, han mostrado limitaciones. Aunque métodos como la degradación biológica, coagulación, adsorción, ozonización, electrooxidación, membranas y procesos con hipoclorito ofrecen remoción eficiente, suelen generar subproductos tóxicos, residuos secundarios o lodos que requieren tratamiento adicional, elevando costos y complejidad operativa [6], [9], [31]. La Tabla 2.1. resume las ventajas y desventajas de diversas técnicas aplicadas para la eliminación de colorantes como contaminantes emergentes [59].

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de técnicas de tratamiento de agua

Método	Ventajas	Desventajas
Oxidación química (H ₂ O ₂ , Fenton, ozono)	Aplicación sencilla; no aumenta volumen de lodos; alta eficiencia	Requiere activación; genera lodos (Fenton); vida media corta del ozono
Fotocatálisis / procesos fotoquímicos	Sin generación de lodos; reduce olores	Puede formar subproductos
Hipoclorito de sodio (NaOCl)	Rompe enlaces azo eficientemente	Forma aminas aromáticas
Electroquímica	Sin reactivos químicos; sin lodos	Alta tasa de flujo reduce eficiencia
Hongos de pudrición blanca	Enzimas degradan colorantes	Producción enzimática poco estable
Microorganismos (mezclas bacterianas)	Decoloración rápida (24–30 h)	Baja degradación de colorantes azo bajo condiciones aeróbicas
Biomasa microbiana adsorbente	Afinidad específica para ciertos colorantes	Ineficaz para todos los compuestos

Sistemas anaerobios	Degradan colorantes hidrosolubles	Generan metano y sulfuro de hidrógeno
Carbón activado	Alta eficiencia para muchos colorantes	Alto costo
Membranas	Elimina todos los tipos de colorantes	Concentrado de lodos
Intercambio iónico	Regeneración del adsorbente	No aplica a todos los colorantes
Irradiación	Alta eficiencia en laboratorio	Requiere mucho oxígeno
Coagulación electrocinética	Económica	Alta generación de lodos

Ante estas limitaciones, han cobrado relevancia los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), los cuales generan especies reactivas de oxígeno (ERO), particularmente radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), capaces de mineralizar contaminantes orgánicos bajo condiciones ambientales moderadas [60]. Entre ellos se incluyen ozonización, Fenton y foto-Fenton, electrooxidación, ultrasonido y procesos fotoasistidos [8], [31], [38].

Dentro de este grupo, la fotocatalisis heterogénea destaca como una tecnología especialmente eficiente para tratar contaminantes emergentes [61]. Este proceso utiliza oxígeno disuelto y energía solar o luz visible como fuentes de activación, sin necesidad de añadir reactivos químicos externos, lo que evita la formación excesiva de lodos y permite operar en condiciones suaves. Gracias a su capacidad para degradar y mineralizar compuestos orgánicos persistentes, representa una alternativa ambientalmente sostenible y de alto potencial para la protección de los cuerpos de agua y la mitigación de riesgos ecológicos y sanitarios [62].

2.2. Colorantes en aguas residuales

Las aguas residuales industriales representan una de las principales fuentes de contaminación química y biológica, debido a la presencia de sustancias como bacterias, pesticidas, lubricantes, fertilizantes y tintes sintéticos [5], [16]. Entre estos compuestos, los colorantes

destacan por su elevada persistencia y toxicidad, atribuidas a su compleja estructura molecular compuesta por grupos cromofóricos como C=O, C–N, C–C, NO₂ y N=N [63]. Su uso extensivo en las industrias textiles, papeleras, cosméticas, alimentarias, farmacéuticas y del cuero genera grandes volúmenes de efluentes coloreados, difíciles de eliminar mediante métodos convencionales [64], [65], [66]. La Figura 2.1 presenta un diagrama de flujo que muestra las rutas de entrada y dispersión de contaminantes emergentes en el medio ambiente, especialmente en el sistema hídrico.

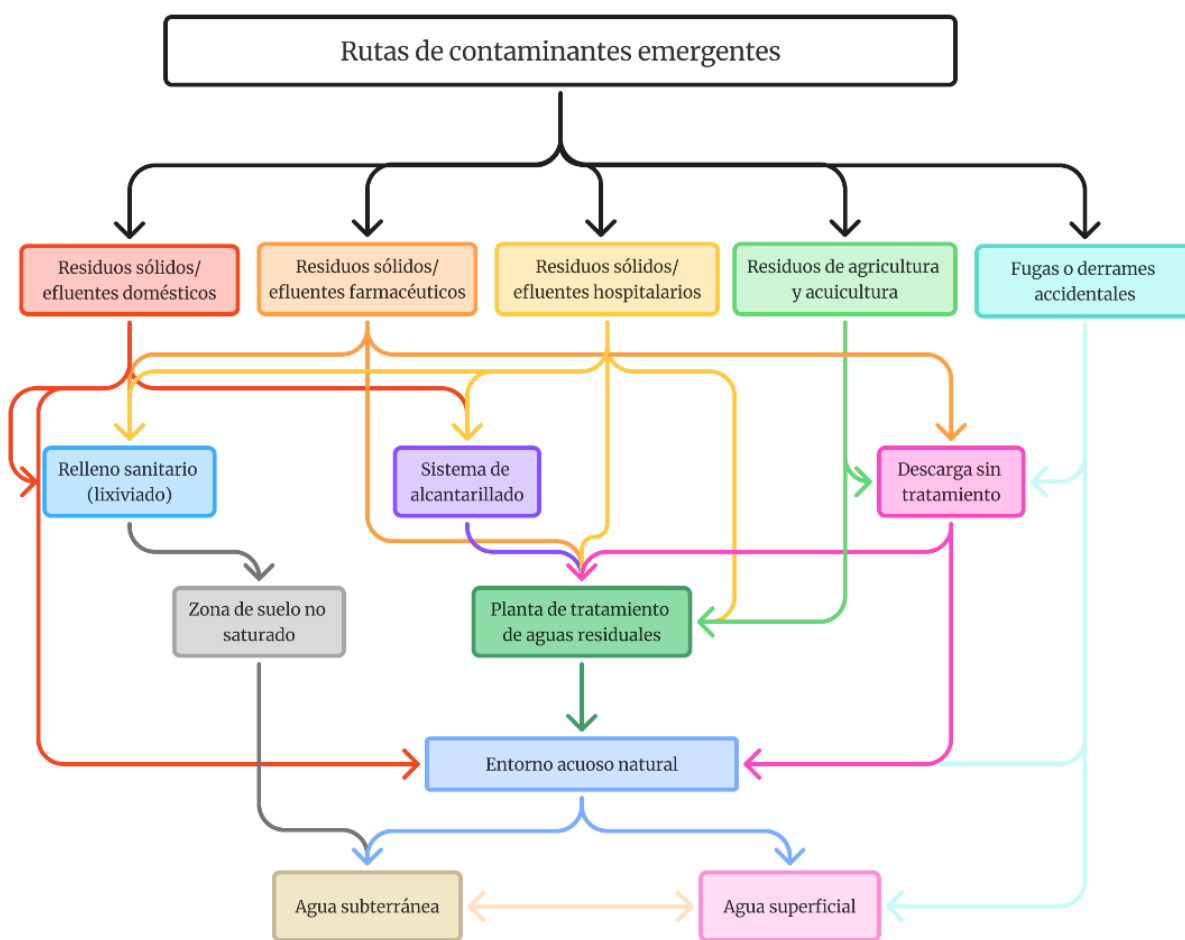


Figura 2.1. Rutas de los contaminantes emergentes desde las fuentes hasta el medio ambiente

Se estima que entre el 17 % y el 20 % de la contaminación del agua proviene de descargas de la industria textil y de teñido, afectando no solo la apariencia de los cuerpos de agua, sino también procesos ecológicos esenciales como la fotosíntesis, los ciclos biogeoquímicos y el

equilibrio ecológico [3], [62], [67]. La producción mundial anual de colorantes se aproxima a 7×10^5 toneladas, de las cuales aproximadamente el 12 % se pierde en el proceso productivo y hasta un 20 % se libera directamente al ambiente [64]. Estas descargas suelen encontrarse en rangos de ppt (ng/L) a ppb ($\mu\text{g/L}$), lo suficientes para reducir la penetración de luz solar y de oxígeno disuelto, afectando gravemente la vida acuática [6], [16], [68].

Además, muchos colorantes y sus subproductos presentan propiedades tóxicas, mutagénicas, genotóxicas y carcinogénicas [3], [69]. Su exposición puede ocasionar daños inmunológicos, respiratorios, circulatorios y neurológicos, así como irritación y efectos gastrointestinales. En condiciones anaerobias, algunos colorantes pueden transformarse en aminas aromáticas, compuestos altamente tóxicos y persistentes [60]. Incluso a bajas concentraciones, estos contaminantes pueden alterar significativamente la calidad visual del agua y el equilibrio ecológico. En la Figura 2.2 se muestran los efectos sobre el medio ambiente y la salud humana derivados de un tratamiento inadecuado de las aguas residuales vertidas en los cuerpos de agua.

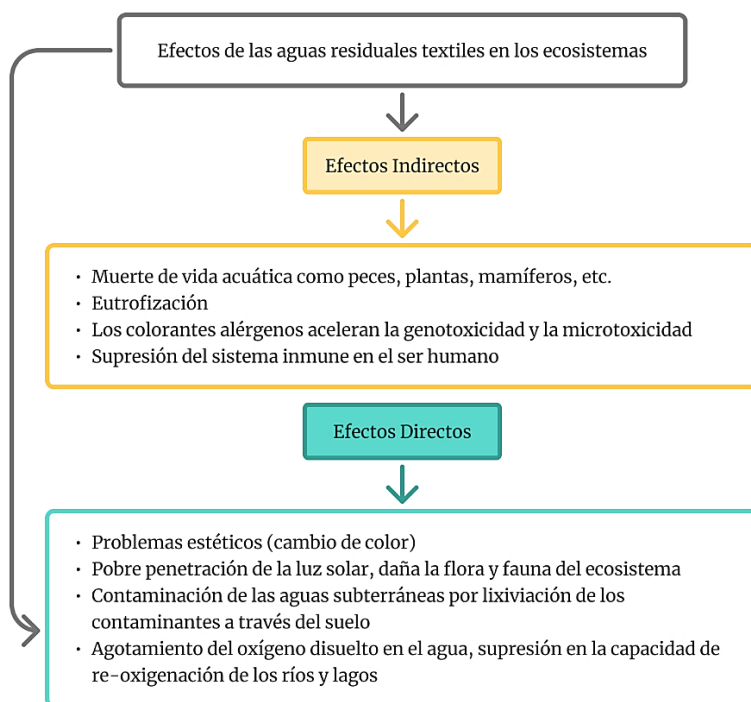


Figura 2.2. Efectos de las aguas residuales textiles en el medio

En la industria textil, se emplea aproximadamente entre el 10 % y el 12 % de colorantes como Thymol Blue, Black-T (EBT), Azul de Metileno (AM), Eriochrome Red 120, Carmín, Indigo Red, Rose Bengal, Victoria Blue y Rodamina B [54]. Su persistencia en organismos ha sido confirmada; por ejemplo, se detectó Rodamina B en ratas nutria durante 32 semanas después de su administración [70], lo cual evidencia su bioacumulación y su potencial daño ambiental.

Los colorantes están conformados principalmente por dos componentes estructurales: (i) cromóforos, responsables del color, y (ii) auxocromos, que intensifican dicho color mediante la donación o retiro de electrones [63]. Su clasificación depende de su estructura química y carga eléctrica, lo cual influye en propiedades como solubilidad y mecanismos de interacción durante procesos de adsorción y fotocátalisis [59], [71].

Entre los grupos más relevantes se encuentran los colorantes azoicos (~70 % de los utilizados industrialmente) [63], colorantes aniónicos como Rojo de Fenol (PR), Alizarina S (ARS), Rosa de Bengala (RB), Eosina Y (EY), Rojo Ácido 14 (AR14), Naranja Ácido 7 (AO7) y Naranja de Metilo (MO), caracterizados por grupos sulfonato y carboxilo [54], [72] y los colorantes catiónicos, como Safranina O (SO), Rodamina 6G (Rh6G), Rodamina B (RB), Violeta Cristal (VC), Verde de Malaquita (MG) y Azul de Metileno (AM), que presentan grupos funcionales con carga positiva en solución [54], [59], [72]. La diversidad estructural de estos compuestos determina su recalcitrancia y relevancia como moléculas modelo en estudios de remoción de contaminantes por técnicas avanzadas como la fotocátalisis [71], [73].

2.2.1. Rodamina B (RB)

La Rodamina B (RB) es un colorante catiónico de la familia de los xantenos, perteneciente al subgrupo de trifenilmetanos, con fórmula molecular $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ (Figura 2.3) y peso molecular de 479.02 g/mol [13], [74]. Presenta una estructura aromática heterocíclica con grupos carboxilo, amino y metilo, responsables de su fluorescencia y carga positiva en solución acuosa [70], [75]. Es altamente soluble en agua y solventes polares, con máxima emisión luminosa alrededor de 554 nm y emisión fluorescente verde-naranja [64], [74], [76].

Sus aplicaciones abarcan los campos textil, biomédico, hidrológico y tecnológico, incluyendo microscopía, técnicas láser, trazadores de agua, colorimetría y sensores ópticos [66], [70].

Sin embargo, su toxicidad, persistencia y resistencia a procesos convencionales de tratamiento han llevado a organismos como la USEPA (1998) y la EFSA (2004) a prohibir su uso en alimentos y trazado de aguas [70], lo que motiva el desarrollo de procesos avanzados para su degradación.

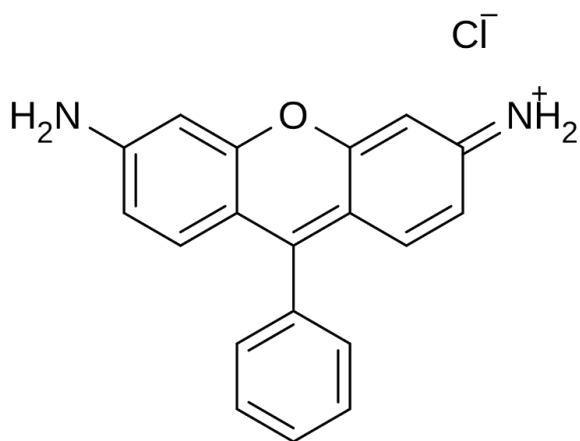


Figura 2.3. Molécula de la Rodamina B

2.2.2. Azul de Metileno (AM)

El Azul de Metileno (AM) pertenece a los derivados de la fenotiazina, con fórmula $C_{16}H_{18}ClN_3S$ y peso molecular de 319.85 g/mol [77], [78]. La Figura 2.4. presenta la estructura aromática; esta contiene grupos amino y tiofenilo que le confieren capacidad de interacción electrostática con superficies cargadas negativamente [79]. Es altamente soluble en agua, con máximo de absorción entre 660–670 nm y fluorescencia débil entre 680–700 nm [80].

Se emplea ampliamente en biomedicina, química analítica, hidrología y como molécula modelo en estudios de fotocatalisis [59], [77]. Si bien posee aplicaciones relevantes, su exposición puede provocar efectos agudos y crónicos, incluyendo metahemoglobinemia, necrosis tisular y posible carcinogenicidad [59]. Su persistencia ambiental y su resistencia a

tratamientos convencionales justifican su regulación y su estudio para su remoción mediante tecnologías avanzadas.



Figura 2.4. Molécula del Azul de Metileno

2.2.3. Fármacos

El uso extensivo de medicamentos en humanos y animales constituye una creciente preocupación ambiental, dado que estos compuestos han sido detectados en suelos, cuerpos de agua continentales y ecosistemas marinos [3], [37]. De acuerdo con [81], la liberación global de antibióticos al ambiente está principalmente asociada a su excreción por pacientes y animales, estimándose que entre 100 000 y 200 000 toneladas se consumen anualmente en el mundo. Características como su baja biodegradabilidad y la generación de metabolitos dificultan su eliminación mediante procesos convencionales de tratamiento de aguas, lo que favorece su permanencia en el ambiente y su acumulación en matrices acuáticas.

La interacción de los antibióticos con los ecosistemas es compleja y depende de parámetros como la solubilidad, las características del suelo, la capacidad de sorción, el pH, la humedad, el drenaje y la temperatura. En medios acuáticos, estos compuestos pueden alterar comunidades microbianas, inhibir funciones biológicas esenciales e inducir pérdida de funciones ecológicas [82].

La permanencia de los antibióticos en el ambiente está directamente relacionada con el desarrollo y la propagación de la resistencia bacteriana. La Organización Mundial de la Salud (OMS) destaca que la resistencia antimicrobiana representa una amenaza crítica para la salud pública global, incrementando mortalidad, hospitalizaciones y costos sanitarios [3], [31], [83]. La investigación médica orientada al desarrollo de nuevos antibióticos no avanza al

mismo ritmo que la velocidad con que las bacterias desarrollan resistencia, lo que agrava este problema global [83].

Los disruptores endocrinos, categoría que incluye productos farmacéuticos, sustancias de cuidado personal y compuestos industriales como solventes [61] poseen la capacidad de imitar hormonas naturales y alterar procesos biológicos [6], lo que agrava su impacto ambiental. Metabolitos de analgésicos, antisépticos y antibióticos han sido identificados como contaminantes difíciles de remover mediante métodos convencionales [2].

Si bien la industria farmacéutica ha contribuido significativamente al bienestar humano, el uso masivo de fármacos y la inadecuada gestión de residuos han provocado impactos ambientales relevantes, especialmente en ecosistemas acuáticos [56]. Se han reportado concentraciones de fármacos que varían desde microgramos hasta miligramos por litro en agua potable, superficial, subterránea y efluentes de plantas de tratamiento [2], [22], [37], debido a su toxicidad y a su resistencia a los tratamientos tradicionales [6], [22]. Sus efectos incluyen toxicidad crónica, bioacumulación, alteraciones endocrinas y la proliferación de bacterias resistentes [17].

Evidencias recientes indican la presencia de contaminantes emergentes en fuentes de agua y en redes de abastecimiento. En India, 57% de estudios reportaron pesticidas, 17% medicamentos, 15% productos de cuidado personal y 5% ftalatos [84]. En Italia, fármacos como docetaxel, cisplatino y fluorouracilo fueron detectados en 22 de 35 estaciones con concentraciones entre 5–683 ng/L [37]. Otros estudios han identificado carbamazepina en rangos de 6.0–59 ng/L en Europa [37].

Entre los antibióticos de mayor interés ambiental destacan las sulfonamidas, especialmente la sulfadiazina (SDZ), 4-amino-N-(pirimidin-2-il)bencenosulfonamida, con fórmula molecular $C_{10}H_{10}N_4O_2S$ (Figura 2.5) y masa molar de 250.28 g/mol [85]. Este antibiótico ha sido detectado en cuerpos de agua en concentraciones desde ng/L hasta mg/L, con valores entre 1.016 ng/L y 77 mg/L [86].

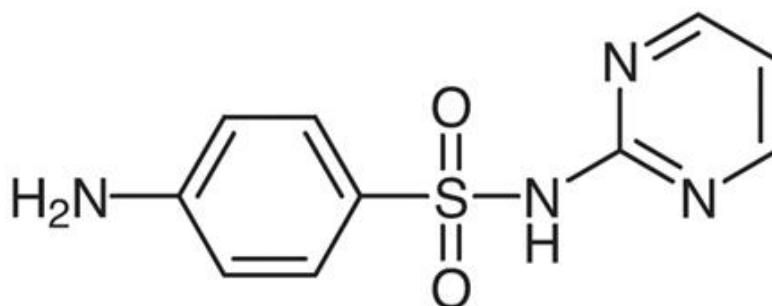


Figura 2.5. Molécula de la Sulfadiazina

Debido a su alta solubilidad, estabilidad química y baja metabolización, la SDZ persiste en ambientes acuáticos, favoreciendo la presencia de metabolitos [82] y promoviendo la resistencia bacteriana y la toxicidad en humanos, incluyendo daño hepático y anemia hemolítica. Hasta el 90% de los antibióticos administrados a animales de ganadería y acuicultura se excretan sin metabolizar, contribuyendo a la contaminación hídrica [87], [88]. Los tratamientos convencionales presentan baja eficiencia para su eliminación, mientras que métodos como cloración y ozonización pueden generar subproductos tóxicos [60].

Por otra parte, el acetaminofén (*N*-(4-hidroxifenil)acetamida), con fórmula química $C_8H_9NO_2$ también conocido como paracetamol (Figura 2.6), es uno de los analgésicos y antipiréticos más utilizados a nivel mundial [89], [90]. Se prescribe a pacientes con restricciones Anti-Inflamatorios No Esteroideos (AINEs) y forma parte de la escalera analgésica de la OMS [91]. Aunque es seguro en dosis terapéuticas, sobredosis puede causar necrosis hepática letal [92], [93]. Su elevado uso ha promovido su detección en efluentes de plantas de tratamiento y cuerpos de agua superficiales y subterráneos [94], generando riesgos ambientales acumulativos.

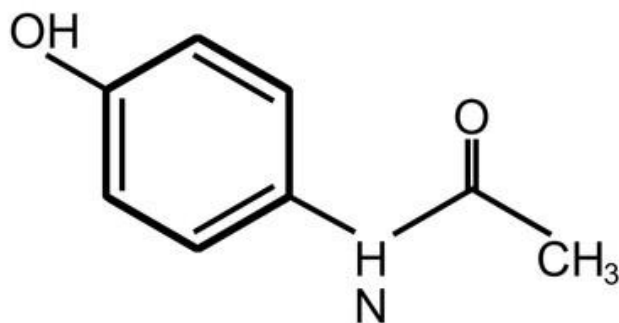


Figura 2.6. Molécula del acetaminofén

2.3. Fotocatálisis heterogénea en la degradación de contaminantes

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se reconocen como herramientas altamente eficientes para el tratamiento de aguas residuales; sin embargo, presentan limitaciones relacionadas con el costo energético, la generación de subproductos tóxicos y la complejidad operativa [3], [73]. Dentro de estos, la fotocatálisis heterogénea destaca como una tecnología prometedora tanto para la eliminación de contaminantes orgánicos como para la producción de energía limpia, mediante generación in situ de especies reactivas capaces de mineralizar contaminantes a CO_2 y H_2O o producir H_2 por fotorreducción [42].

Esta técnica ofrece ventajas relevantes como simplicidad operativa, bajo costo relativo, uso de radiación solar, ausencia de reactivos tóxicos y alta estabilidad catalítica [3]. Además, es considerada una tecnología verde que evita contaminación secundaria y posee aplicaciones en desinfección, reducción de metales pesados, conversión de CO_2 y producción de hidrógeno [95]. La fotocatálisis se define como una reacción química inducida por la radiación absorbida por un fotocatalizador, que permanece sin cambios al finalizar el proceso [33]. La Figura 2.7. ilustra el mecanismo fotocatalítico completo, desde la absorción de la luz hasta la desorción de los productos obtenidos.

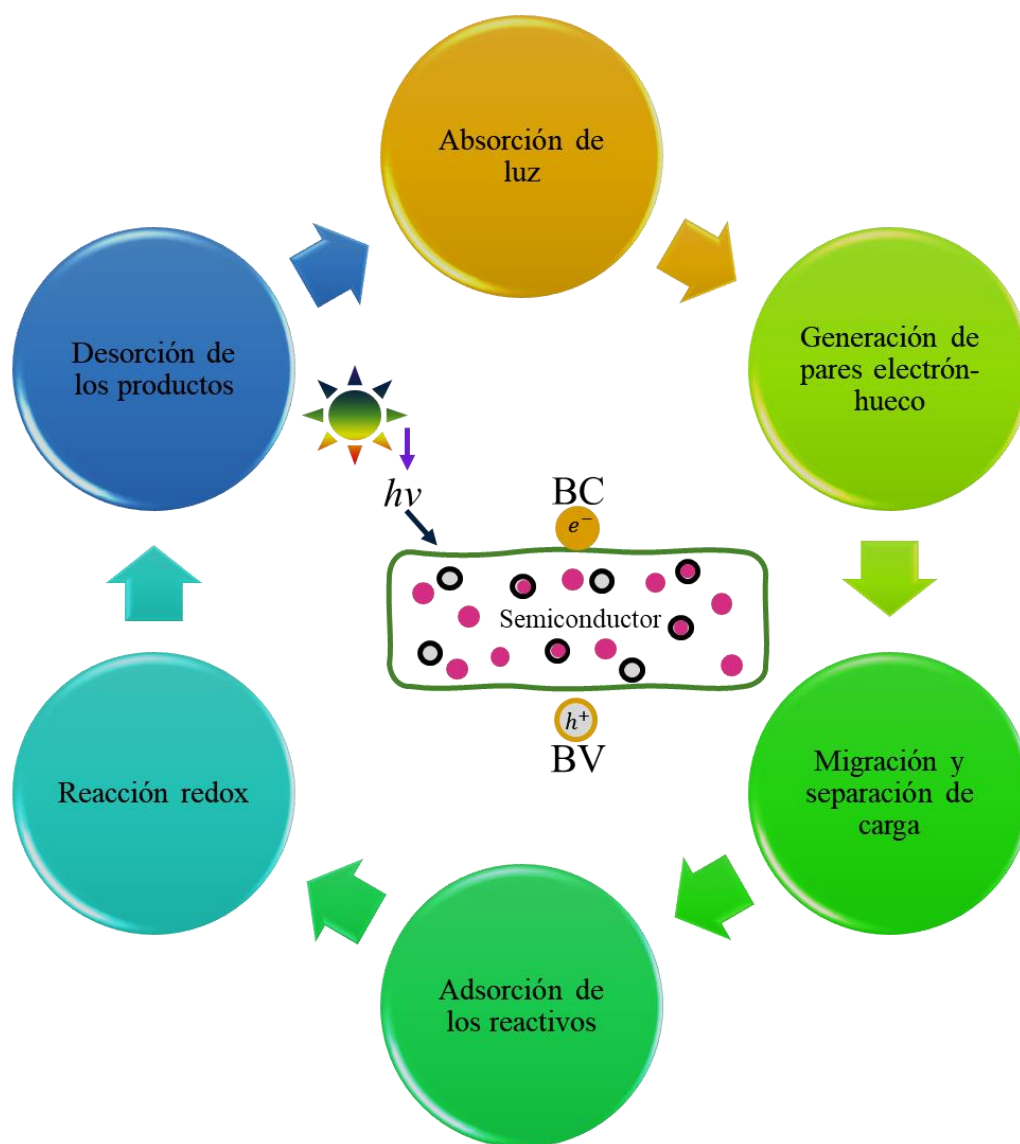


Figura 2.7. Etapas del proceso de fotocatalisis heterogénea

La estructura electrónica de un semiconductor está formada por la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía, separadas por un intervalo energético conocido como banda prohibida o *band gap* (E_g) [3], [96]. Cuando el semiconductor es irradiado con fotones cuya energía ($h\nu$) es igual o superior a E_g , los electrones presentes en la BV son promovidos a la BC, generando pares electrón-hueco (e^-/h^+).

Una vez generados, estos portadores de carga pueden seguir diferentes rutas: (i) Recombinarse, liberando la energía absorbida en forma de calor o fotoluminiscencia, (ii) Quedar atrapados en defectos estructurales o niveles intermedios del material o (iii) Migrar hacia la superficie del fotocatalizador, donde participan en reacciones de oxidación y reducción con especies adsorbidas. Este proceso es fundamental para los mecanismos de fotocatalisis heterogénea, ya que la separación eficiente y la movilidad de los pares e^-/h^+ determinan la actividad fotocatalítica del material [97], [98].

Los huecos oxidan moléculas adsorbidas formando radicales hidroxilos ($\bullet OH$), mientras que electrones reducen oxígeno generando radicales superóxidos ($\bullet O_2^-$) y peróxido de hidrógeno, que puede transformarse en $\bullet OH$ [99]. Estas especies reactivas degradan contaminantes orgánicos, generando productos inocuos; este proceso puede observarse en la Figura 2.8. No obstante, las recombinaciones e^-h^+ reducen la eficiencia fotocatalítica, por lo que se emplean estrategias para favorecer la separación de cargas y así reducir la tasa de recombinación de estos portadores. La eficiencia depende de la separación de cargas, el transporte superficial, la intensidad lumínica y las condiciones operativas, mientras que una adecuada agitación reduce las limitaciones difusivas.

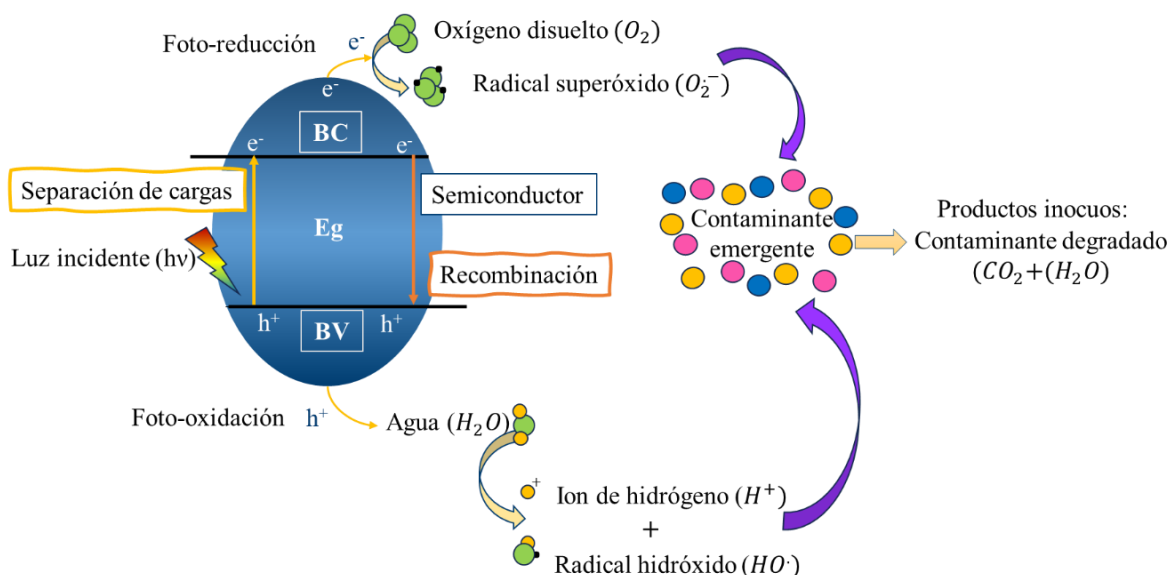


Figura 2.8. Generación de especies activas en un proceso fotocatalítico heterogéneo

2.4. Producción fotocatalítica de hidrógeno

El hidrógeno (H_2) se reconoce como una fuente de energía limpia y versátil, con potencial para actuar como vector energético y como medio de almacenamiento. Aunque existen diversas rutas de producción, eléctricas, biológicas, fotónicas y térmicas, la mayor parte del hidrógeno actual proviene de combustibles fósiles, lo que compromete su sostenibilidad. Tradicionalmente, se obtiene a partir de hidrocarburos mediante procesos como oxidación parcial y gasificación del carbón [25]. En este contexto, la división fotocatalítica del agua asistida por energía solar surge como alternativa prometedora para la generación sostenible de hidrógeno, convirtiendo energía solar en energía química almacenada en forma de H_2 [18].

La división del agua implica su descomposición en H_2 y O_2 mediante aporte energético, y puede realizarse mediante procesos electrolíticos, termoquímicos, fotobiológicos, fotoelectroquímicos o fotocatalíticos [100], [101], [102], [103]. Sin embargo, muchos de estos métodos requieren condiciones operativas severas o equipos complejos, lo que limita su escalabilidad. Por ejemplo, el método fotobiológico presenta baja eficiencia, alto costo, gran volumen operativo y generación considerable de residuos líquidos [25].

En la división fotocatalítica del agua, la etapa de oxidación es cinéticamente más lenta que la reducción, liberándose oxígeno más despacio que el hidrógeno; se ha reportado que la oxidación del agua es el paso limitante del proceso, ocurriendo en escalas de segundos, mientras que la recombinación del H_2 y O_2 sucede en 10^{-6} s [104]. El mecanismo general de la fotocatalisis para la producción de hidrógeno inicia con la absorción de radiación luminosa por parte del semiconductor (Ecuación 2.1), lo que induce la generación de pares e^-/h^+ (Ecuación 2.2). Posteriormente, estos portadores de carga se separan y migran hacia la superficie del fotocatalizador, donde ocurren dos semirreacciones redox: los electrones (e^-) reducen los protones para producir hidrógeno (Ecuación 2.3), mientras que los huecos (h^+) oxidan las moléculas de agua (Ecuación 2.4). Finalmente, la reacción global de la división del agua en ausencia de un agente sacrificante se describe mediante la Ecuación 2.5. Cuando está presente un compuesto orgánico que actúa como agente sacrificante, la reacción global

se representa de manera general en la Ecuación 2.6; el proceso descrito previamente se muestra en la Figura 2.9. [105], [106].

$$h\nu \geq E_g \quad \text{Ecuación 2.1}$$

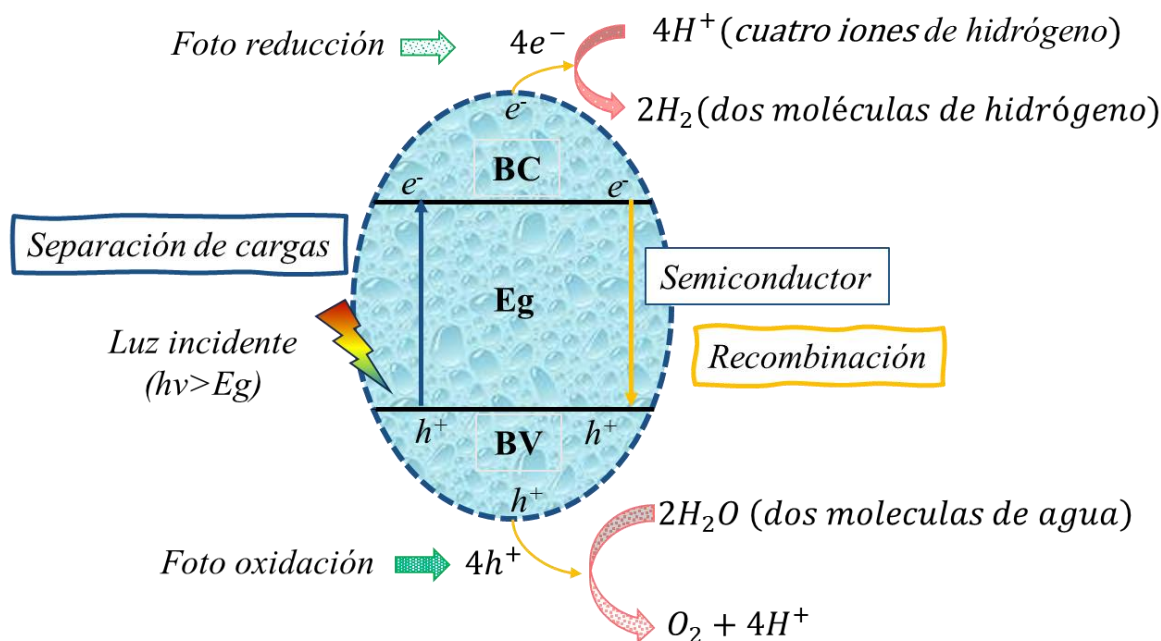
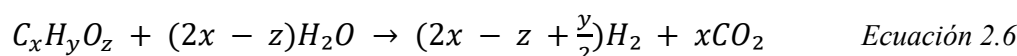
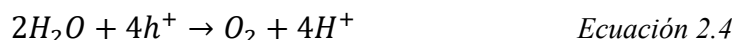
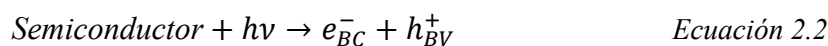


Figura 2.9. Mecanismo general de la fotocatalisis para la producción de hidrógeno

Agentes de sacrificio

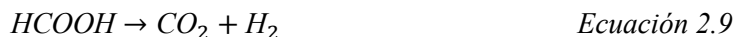
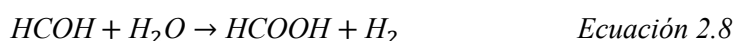
La eficiencia de la fotocatalisis para producir H₂ disminuye significativamente cuando se emplea agua pura, debido a la rápida recombinación del e⁻/h⁺ y a la reacción inversa entre H₂ y O₂ [45]. Para superar estas limitaciones, se utilizan agentes de sacrificio que donan electrones y anulan huecos en la banda de valencia, lo que inhibe la recombinación y favorece la reducción de protones en la banda de conducción [107]. Según su composición, los agentes

de sacrificio se clasifican en inorgánicos y orgánicos. Entre los compuestos orgánicos más empleados destacan los alcoholes de cadena corta, que, en mezclas agua–alcohol, muestran una elevada eficiencia en la generación de H_2 .

El metanol (CH_3OH) es uno de los agentes sacrificantes más empleados en estudios de fotocátalisis debido a su bajo potencial de oxidación (0.02 V vs. NHE), su reducido punto de ebullición y su elevada relación H/C, características que favorecen su rápida activación superficial bajo irradiación [108]. Durante su oxidación fotocatalítica, el metanol genera como subproductos principales formaldehído ($HCHO$), ácido fórmico ($HCOOH$) y dióxido de carbono (CO_2), además de trazas de metano, formiato de metilo, acetaldehído y éter dimetílico [109], [110]. Este comportamiento está directamente relacionado con su función como aceptor eficiente de huecos (h^+), lo que disminuye drásticamente la recombinación electrónica–hueco, prolonga la vida media de los portadores de carga y facilita su separación espacial, permitiendo que los electrones fotogenerados participen en la reducción superficial de protones para producir hidrógeno (H_2) [107]. Entre los intermediarios reportados, el formaldehído se ha identificado consistentemente como el producto dominante en las primeras etapas de oxidación [109].

El mecanismo de fotorreforma del metanol se desarrolla de forma escalonada mediante una secuencia de oxidaciones progresivas. En la primera etapa, el metanol adsorbido en la superficie del fotocatalizador sufre una deshidrogenación inicial que conduce a la formación de formaldehído ($HCOH$), liberándose simultáneamente una molécula de hidrógeno molecular (H_2) (Ecuación 2.7). Posteriormente, el formaldehído es oxidado en presencia de agua, dando lugar a ácido fórmico ($HCOOH$) y generando nuevamente H_2 como coproducto (Ecuación 2.8). Finalmente, el ácido fórmico se descompone en la etapa de mineralización, produciendo dióxido de carbono (CO_2) y una tercera molécula de hidrógeno (H_2) (Ecuación 2.9). Este mecanismo evidencia que en cada paso oxidativo se libera hidrógeno, lo que explica la elevada eficiencia del metanol para incrementar la producción de H_2 en sistemas fotocatalíticos.

Las reacciones globales que describen esta secuencia de oxidación escalonada son las siguientes [105]:



Este conjunto de transformaciones confirma que el metanol no sólo actúa como un agente sacrificante eficaz, sino también como un precursor reactivo cuya oxidación secuencial impulsa la generación sostenible de H_2 en sistemas fotocatalíticos basados en semiconductores.

2.5. Parámetros operativos que afectan la eficiencia fotocatalítica

La eficiencia del proceso fotocatalítico depende de múltiples factores operativos:

Dosis de catalizador: Una concentración adecuada maximiza los sitios activos; excesos provocan aglomeración y limitación de la penetración lumínica [3], [73], [111], [112].

Concentración inicial de contaminantes: Altas concentraciones pueden absorber o dispersar la luz antes de alcanzar la superficie activa, reduciendo la eficiencia [3], [113].

Intensidad y longitud de onda de la luz: Una mayor intensidad aumenta la generación de pares e^-/h^+ hasta alcanzar un punto donde predomina la recombinación [73], [112].

Oxígeno disuelto y oxidantes externos: El O_2 actúa como aceptor electrónico, disminuyendo la recombinación; oxidantes como H_2O_2 , O_3 o persulfatos pueden incrementar la degradación [111].

pH del medio: Determina la carga superficial respecto al pH_{pzc} , influyendo en la adsorción electrostática de especies iónicas [3], [73], [111].

Temperatura de reacción: Impacta la formación de radicales y reduce la recombinación [35], [111], [112].

Adsorción superficial: La interacción inicial entre contaminante y superficie catalítica bajo oscuridad controla el contacto efectivo entre fases [13], [59].

Secuestradores de radicales: permiten identificar especies reactivas clave ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, h^+ , e^- , H_2O_2) y esclarecer el mecanismo [3], [114].

Fotólisis directa: Algunos compuestos absorben fotones y se degradan sin catalizador; aunque menos eficiente, puede contribuir a la eliminación parcial de contaminantes [13].

Sensibilización: Cuando el colorante absorbe la radiación, transfiere electrones al catalizador, generando radicales que facilita la degradación [13].

2.6. Nanomateriales y sus Propiedades

El término *nano* proviene del griego *nanos* (“enano”) y se utiliza para describir dimensiones del orden de 10^{-9} m [115]. Durante las últimas décadas, la nanotecnología se ha consolidado como un eje fundamental de la ciencia e ingeniería de materiales, impulsada por las propiedades únicas que emergen cuando la materia se reduce a la nanoescala [49], [116].

Los nanomateriales se definen como aquellos que poseen al menos una dimensión inferior a 100 nm, pudiendo presentar morfologías esféricas, tubulares, laminares o irregulares, como partículas aisladas o en agregados. Su clasificación se realiza en función de la dimensionalidad [48], [115], [116], [117].

0D: nanopartículas de tres dimensiones dentro del rango nanométrico.

1D: nanovarillas, nanotubos y nanocables, con una dimensión nano y dos dimensiones superiores a 100 nm.

2D: nanoláminas o películas delgadas con dos dimensiones en nanómetros.

3D: nanocompuestos o estructuras jerárquicas construidas a partir de unidades nanométricas.

Las propiedades de los nanomateriales se determinan por efectos cuánticos y por su elevada relación área/volumen. La reducción de tamaño incrementa la proporción de átomos de superficie, lo que modifica significativamente sus propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y químicas. Entre sus características destacadas se encuentran la alta reactividad superficial, la dependencia entre su estructura, morfología, propiedades y los efectos de confinamiento cuántico [116], [118]. Estas particularidades los hacen altamente versátiles para aplicaciones como catálisis, sensores, nanoelectrónica, recubrimientos, adsorción y, especialmente, fotocátalisis ambiental para remoción de contaminantes y producción de energía limpia [118].

2.7. Heterouniones entre semiconductores

Los semiconductores se clasifican en elementales y compuestos, entre los que se incluyen los óxidos metálicos o calcogenuros, que presentan propiedades fotoactivas. Un semiconductor intrínseco, constituido únicamente por un elemento o compuesto puro, se comporta como aislante a 0 K debido a la ausencia de electrones libres en la banda de conducción; el nivel de Fermi se sitúa en la mitad de la brecha de energía (E_g) [51].

En los semiconductores extrínsecos, la incorporación de impurezas genera portadores mayoritarios: el dopaje con aceptores produce semiconductores tipo p (prevalencia de huecos), mientras que el dopaje con donantes produce materiales tipo n (prevalencia de electrones), desplazando el nivel de Fermi hacia la banda de valencia o la banda de conducción, según corresponda. En óxidos semiconductores, el tipo p puede originarse por oxidación parcial de cationes metálicos, mientras que el tipo n se asocia comúnmente con estados de oxidación elevados [42], [51].

Los semiconductores convencionales presentan limitaciones inherentes, como la rápida recombinación de pares electrón–hueco, la reducción de la eficiencia cuántica y la limitada absorción en el rango visible. Para superar estos desafíos, se han desarrollado estrategias

como el dopaje, la ingeniería de defectos, el control morfológico y, particularmente, la construcción de HJs, lo cual permite mejorar la separación de cargas y potenciar la actividad fotocatalítica [3], [119].

Una HJs corresponde a la interfaz entre dos o más semiconductores con estructuras de banda de valencia distintas, lo que genera acoplamiento electrónico y favorece la transferencia de portadores. Este efecto extiende la absorción hacia el visible y promueve una separación eficiente de cargas, mejorando procesos redox superficiales [120].

Se han estudiado sistemas basados en MoS_2 , AgBr , Ag_3PO_4 , In_2O_3 , Bi_2MoO_6 , Bi_2WO_6 , CdS , Bi_2S_3 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Fe_3O_4 , ZnO , entre muchos otros [121], [122], [123]. Métodos de síntesis incluyen hidrólisis, precipitación, procesos hidrotermales, calcinación, sonicación y microondas [3], [50], [121]. Las heterouniones pueden clasificarse según el mecanismo de transferencia de carga (Figura 2.10) [43], [121], [124], como sigue:

Tipo I: confinamiento de electrones y de huecos en el mismo semiconductor (eficiencia limitada).

Tipo II: separación escalonada de cargas, aunque con pérdida parcial de poder redox.

p–n: formación de un campo eléctrico interno que favorece la rápida separación de los portadores.

Schottky: interfaz semiconductor–metal que favorece el transporte unidireccional de electrones.

Esquema Z: concentra los portadores de carga en las bandas de mayor capacidad de óxido-reducción, favoreciendo la generación de especies reactivas. Las cargas ubicadas en bandas de menor potencial redox se recombinan.

Esquema S: retiene electrones y huecos de alta energía mediante la recombinación selectiva en la interfaz.

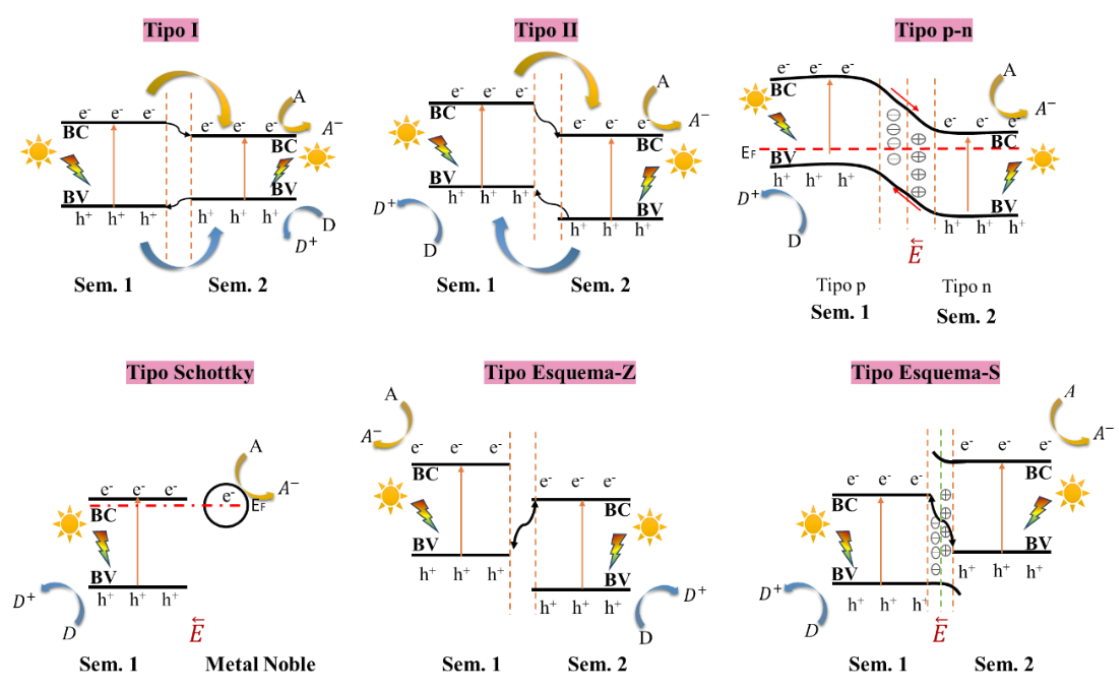


Figura 2.10. Tipos de heterouniones

Se ha demostrado que las configuraciones tipo Esquema S y Esquema Z pueden superar las limitaciones energéticas de las heterouniones tipo II, manteniendo al mismo tiempo fuertes capacidades redox. La Tabla 2.2 presenta diversas HJs reportadas en la literatura, lo que evidencia que el diseño controlado de estas estructuras es fundamental para optimizar la separación de cargas, ampliar la absorción en el rango espectral y mejorar la eficiencia en la conversión de energía solar para aplicaciones ambientales.

Tabla 2.2. Heterouniones reportadas en la literatura

Heterounión (HJs)	Tipo de HJs	Aplicación	Referencia
$\text{g-C}_3\text{N}_5/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$	Esquema S	Degradación de violeta cristal	[125]
$\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$	Esquema Z	Degradación de azul de metileno	[126]

$\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Mo}(\text{S},\text{O})_{3-x}\cdot 0.34\text{H}_2\text{O}$	Tipo I	Degradación de AM, MO y RB	[127]
$\text{Sm}_6\text{WO}_{12}/\text{g-C}_3\text{N}_4$	Tipo II	Degradación de Levofloxacin	[128]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$	Esquema Z	Degradación de p-nitrofenol y metilparabeno	[129]
TaON/BiOBr	Esquema S	Degradación de antibióticos	[130]
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{CoS}$	Esquema Z	Degradación de Levofloxacin	[131]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$	Esquema Dual S	Degradación de Azul de metileno	[132]
$\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$	p-n	Degradación de Tetraciclina	[133]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Ag}_2\text{WO}_4@\text{Ag}_2\text{S}$	p-n	Degradación de Azul de metileno	[134]

2.8. Marco teórico y antecedentes del CeO_2

El dióxido de cerio (CeO_2 , Figura 2.11), comúnmente denominado ceria, es un semiconductor de óxido metálico que ha recibido atención significativa por sus propiedades estructurales, electrónicas y fisicoquímicas excepcionales. Entre sus características más relevantes se destacan estructura cristalina cúbica de grupo espacial $\text{Fmm}\bar{3}$ (#225), alta energía de banda prohibida (E_g), elevado índice de refracción, amplia transparencia óptica en la región visible, buena estabilidad térmica y química, así como una gran capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno [135], [136]. Estas propiedades están estrechamente relacionadas con la facilidad del material para alternar entre los estados de oxidación Ce^{4+} y Ce^{3+} , proceso que induce la formación de vacancias de oxígeno en la red cristalina [137], [138], [139], [140].

La presencia de estas vacancias desempeña un papel esencial en su actividad catalítica y fotocatalítica, pues favorece el transporte electrónico y la movilidad de cargas. Gracias a ello, el CeO_2 ha demostrado ser un material versátil con aplicaciones en múltiples áreas

tecnológicas, como recubrimientos anticorrosivos, electrolitos conductores de oxígeno en celdas de combustible de óxido sólido, procesos de pulido óptico industrial y la fabricación de películas delgadas y dispositivos funcionales avanzados [139], [140], [141].

En el campo de la fotocatalisis, el CeO_2 se considera un material prometedor debido a su estabilidad química, baja toxicidad, abundancia relativa y posiciones energéticas de banda favorables en comparación con el TiO_2 , que constituye el material de referencia en este ámbito; su E_g varía típicamente entre 2.6 y 3.4 eV según el método de síntesis y las condiciones estructurales del material [137], [139], [142]. Entre las técnicas más empleadas para la obtención de óxido de cerio nanométrico se encuentran los métodos sol-gel, coprecipitación, síntesis hidrotérmica y solvotérmica, hidrólisis forzada, así como rutas asistidas por microondas, micelas inversas y métodos sonoquímicos [143], [144].

Esto ha permitido su aplicación en la degradación de colorantes orgánicos, fenoles, pesticidas y contaminantes emergentes, así como en la producción de hidrógeno mediante procesos fotoasistidos con luz ultravioleta e incluso visible cuando se introducen defectos o elementos dopantes [140], [145], [146]. Asimismo, la formación de heterouniones tipo $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{CeO}_2/\text{BiVO}_4$ y sistemas ternarios ha demostrado mejorar significativamente la separación de pares electrón-hueco y expandir la respuesta espectral hacia el rango visible [137], [139], [147].

A pesar de sus múltiples ventajas, el CeO_2 puro presenta limitaciones asociadas a la recombinación electrónica rápida y a la absorción restringida al rango UV del espectro solar [140], [148]. Por ello, estudios recientes se centran en la ingeniería de defectos, el dopaje con metales y no metales, así como en el diseño de nanoarquitecturas controladas para maximizar su desempeño fotocatalítico.

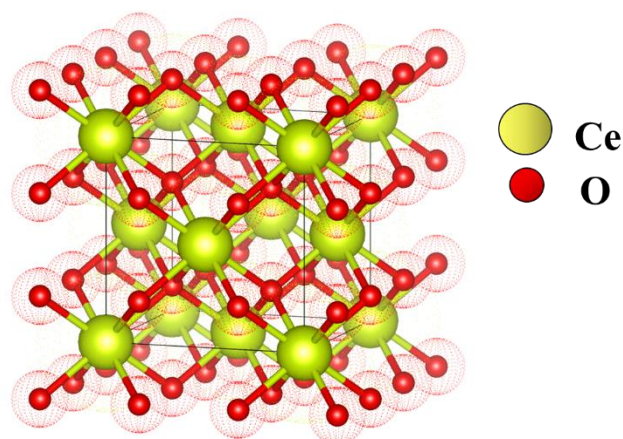


Figura 2.11. Estructura cristalina cúbica de CeO_2

2.9. Marco teórico y antecedentes del $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO)

El dititanato de lantano ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LTO) es un miembro representativo de la familia de perovskitas en capas y uno de los óxidos más investigados dentro de los titanatos de tierras raras debido a su estructura monoclinica con grupo espacial $P2_1$ (Figura 2.12) [135], [149]. Su arquitectura cristalina está compuesta por capas distorsionadas de tipo perovskita, orientadas paralelas al plano (110), entre las cuales se alojan iones La^{3+} con coordinaciones variables (7, 8 o 9), lo que induce distorsiones estructurales y modifica las propiedades electrónicas del material. La celda unitaria integra cuatro octaedros TiO_6 conectados por esquinas y separados por capas de lantano a lo largo del eje c, formando cadenas continuas en las direcciones a y b [150].

Esta configuración laminar confiere al LTO alta estabilidad térmica, baja toxicidad y un conjunto de propiedades ópticas, eléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas relevantes [135], [151], [152]. La estructura en capas también favorece la movilidad de portadores de carga, aspecto crucial para aplicaciones fotocatalíticas y optoelectrónicas. No obstante, modificaciones estructurales mediante sustitución parcial del catión lantánido pueden alterar la simetría y estabilidad del sistema, modificando su comportamiento electrónico [153], [154], [155], [156], [157]

El $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ es un semiconductor tipo n con una E_g amplia (3.4–4.0 eV), dependiente del método de síntesis y la morfología, lo cual restringe su absorción a la región ultravioleta (>400 nm) [156], [158], [159], [160]. Aunque este factor limita su eficiencia bajo luz solar directa, su gran estabilidad térmica (punto de fusión $\sim 1790^\circ\text{C}$) y su robustez química lo posicionan como material atractivo para aplicaciones demandantes [161].

Adicionalmente, el LTO exhibe interesantes propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, con una temperatura de Curie cercana a 1500°C y una elevada coercitividad ($\sim 45\text{ kV/cm}$), características que lo hacen adecuado para dispositivos de alta temperatura, sensores, transductores y memorias ferroeléctricas [152], [162], [163].

En el campo de la fotocatalisis, el LTO ha demostrado capacidad para la fotodisociación del agua hacia H_2 y O_2 , la degradación de contaminantes orgánicos y la reducción de CO_2 , posicionándolo como candidato prometedor para tecnologías de energía limpia y remediación ambiental [156], [164], [165]. Se ha reportado su síntesis mediante diversos métodos, tales como reacción en estado sólido, sal fundida, descomposición organometálica, métodos poliméricos, precipitación homogénea, termólisis, síntesis hidrotermal, sol-gel y coprecipitación [164], [166].

Sin embargo, su desempeño fotocatalítico puede verse limitado por su gran tamaño cristalino, baja área superficial, limitada movilidad de portadores y elevada tasa de recombinación electrón–hueco [167]. Para superar estas restricciones, se han explorado estrategias como dopaje con metales y no metales, deposición de nanopartículas de metales nobles y formación de heterouniones semiconductoras, las cuales han llevado el umbral de absorción hacia el visible y han mejorar la separación eficiente de cargas fotogeneradas [168]. Las morfologías reportadas incluyen nanopartículas, nanovarillas, estructuras tipo diente de león y nanoláminas, mientras que en HJs reportadas se incluyen CdS/LTO/NiS_2 , $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{In}_2\text{S}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, todas con mejoras significativas en actividad fotocatalítica [161], [169], [170], [171].

En síntesis, aunque la actividad fotocatalítica intrínseca del $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se ve limitada por su amplia banda prohibida y la recombinación de cargas, su estabilidad, durabilidad y

versatilidad funcional lo convierten en un material de interés estratégico para aplicaciones avanzadas en energía y medio ambiente, cuando se modifica mediante ingeniería estructural y la formación de heterouniones.

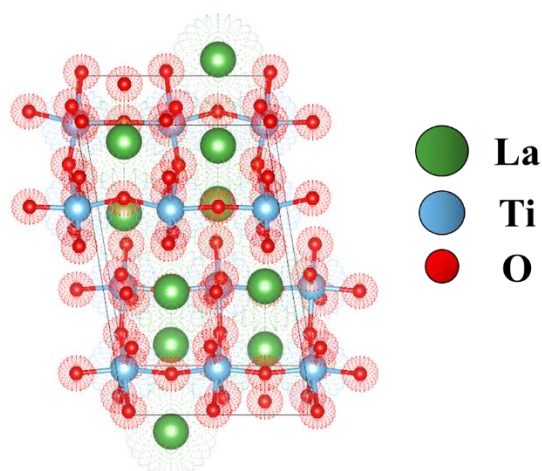


Figura 2.12. Estructura cristalina monoclinica de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO)

2.10. Marco teórico y antecedentes del BiOX (X = Br, Cl)

Los oxihaluros de bismuto (BiOX) han recibido creciente atención en los últimos años debido a su estructura cristalina laminar distintiva y a sus sobresalientes propiedades fotocatalíticas, en particular en la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales. Sin embargo, el BiOX puro (X = Br, Cl) presenta limitaciones asociadas a su capacidad de absorción de luz visible y a una tasa relativamente alta de recombinación de pares electrón-huecos fotogenerados [172]. En asociación con HJs, con materiales como Bi_2O_3 , Bi_2WO_6 , BiVO_4 y Bi_2MoO_6 , los BiOX han demostrado aplicaciones relevantes en procesos energéticos y ambientales.

Los oxihaluros de bismuto (BiOX, X = Cl, Br) destacan por su estructura estratificada y su banda prohibida relativamente estrecha, factores que favorecen la separación eficiente de los portadores de carga y, en consecuencia, una mayor actividad fotocatalítica [173]. La estructura del BiOX es del tipo matlockita (PbFCl) [174]. En esta fase, los átomos de Bi se coordinan mediante enlaces covalentes a cuatro oxígenos, mientras que las interacciones con los aniones haluro son más débiles [175] se presentan en capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ intercaladas con los

aniones de haluro (X^-), unidas mediante interacciones de van der Waals. Esta configuración genera campos eléctricos internos bajo irradiación UV o visible, lo que favorece la separación de cargas y disminuye la recombinación de electrones y huecos [173].

El BiOX es un semiconductor tipo p con estructura laminar ordenada en la dirección [001], donde las unidades $[Bi-O-Bi]$ se intercalan con aniones haluro formando láminas $[X-Bi-O-Bi-X]$ [175], como se muestra en la Figura 2.13. Esta arquitectura facilita la migración de cargas generadas por fotogeneración hacia la superficie, lo que reduce su recombinación y se traduce en una mayor eficiencia fotocatalítica. Además, la capacidad de respuesta a la luz visible, junto con la abundancia, bajo costo y toxicidad reducida del bismuto, hace de estos materiales candidatos atractivos para aplicaciones ambientales e industriales [172].

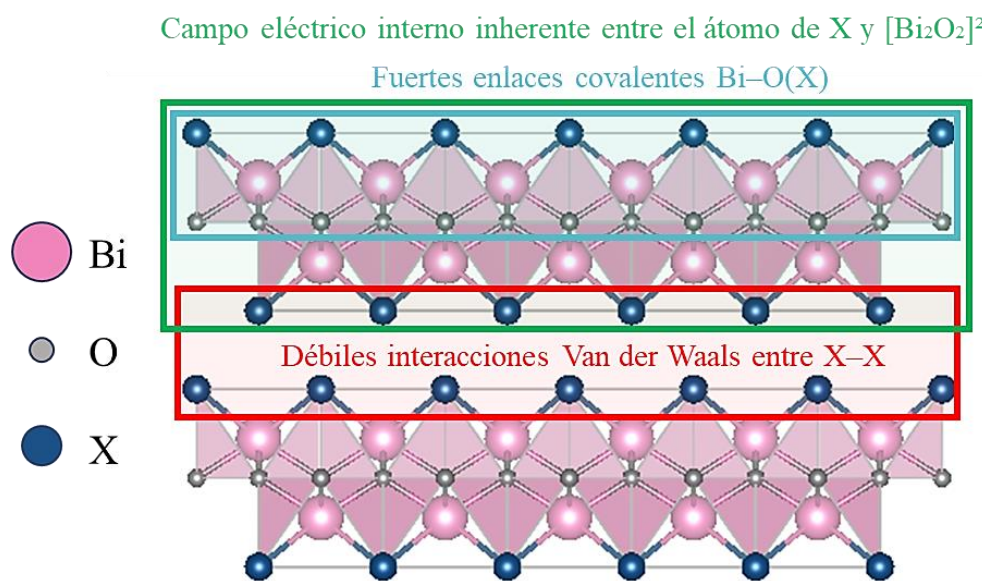


Figura 2.13. Estructuras cristalinas de BiOX ($X = Cl, Br$)

Para superar estas limitaciones, se han explorado diversas estrategias de modificación estructural y electrónica, tales como la formación de HJs, el dopaje con metales o no metales, y la decoración con nanopartículas de metales nobles, con el fin de ajustar el ancho de banda y aumentar la eficiencia en la separación de cargas [173].

Entre los métodos sintéticos reportados para la obtención de BiOCl (BOC) y BiOBr (BOB) se encuentran la hidrólisis, síntesis hidrotermal y solvotermal, coprecipitación y electrohilado

[173], [176], [177], [178], [179]. Las rutas hidrotermal y solvotermal se utilizan ampliamente debido a su capacidad para controlar la morfología, la cristalinidad y la fase cristalina en condiciones de síntesis suaves y controladas. Los materiales BiOX (X = Cl, Br) han mostrado un amplio potencial en la remediación ambiental, la generación de energía limpia, la desinfección, la fabricación de sensores y otras aplicaciones tecnológicas, consolidándose como una alternativa versátil para el desarrollo de tecnologías sostenibles [64], [172], [173]. En la Tabla 2.3 se presenta un comparativo de las características relevantes de BiOBr y BiOCl para aplicaciones fotocatalíticas.

Tabla 2.3. Características relevantes de BiOBr y BiOCl

Propiedad / Característica	BiOBr	BiOCl
Banda prohibida (Eg)	~2.6 eV (visible)	~3.2 eV (UV)
Actividad espectral	Luz visible	Luz ultravioleta
Movilidad y separación de cargas	Buena separación; mejora con dopaje y heterouniones	Buena, pero mayor recombinación bajo UV
Estabilidad	Alta	Muy alta, mínima fotocorrosión
Ventaja principal	Alta eficiencia bajo luz visible	Excelente estabilidad y separación de carga
Limitación	Recombina e^-/h^+ bajo UV	Baja absorción de luz visible
Morfología típica	Nanohojas, micro/nanoflores	Nanoplacas, micro/nanoflores
Contaminantes degradados comunes	Colorantes y fármacos (RB, MO, ciprofloxacina, ibuprofeno)	Colorantes y moléculas persistentes (RB, MO, PFOA, BPA)
Heterouniones reportadas	GO–BiOBr, BiOBr/C ₃ N ₄ , Pt– BiOBr, Bi ₂ WO ₆ /BiOBr	BiOI/BiOCl, BiOCl/g-C ₃ N ₄ , Ag/AgVO ₃ /BiOCl

2.11. Nanopartículas en la fotocatalisis

Las nanopartículas de metales nobles como plata (Ag) y oro (Au) mejoran significativamente los sistemas fotocatalíticos gracias a la resonancia de plasmones superficiales (RPS), la cual facilita la absorción de luz visible y promueve la separación eficiente de pares electrón-hueco, aumentando así la actividad fotocatalítica [78]. Además de su comportamiento plasmónico, estos nanometales actúan como cocatalizadores, contribuyendo a la transferencia y al transporte de carga, estabilizando el fotocatalizador principal y favoreciendo la generación de especies reactivas.

Los cocatalizadores se clasifican principalmente en metales nobles (Au, Ag, Pt); estos elementos presentan centros de acumulación electrónica y promotores de absorción en el visible vía RPS. Otra variación son los óxidos metálicos (MnO_x , CoO_x , NiO); estos actúan como atrapadores de huecos y generadores de sitios catalíticos activos. En conjunto con los cocatalizadores, estos materiales incrementan la eficiencia fotocatalítica al inhibir la recombinación del par e^-h^+ , mejorar la dinámica de transferencia electrónica y reforzar la estabilidad del sistema.

2.12. Métodos solvotérmicos e hidrotermales

El término “hidrotermal” fue utilizado por primera vez en 1792 por el geólogo británico Sir Roderick Murchison para describir la formación de minerales en soluciones acuosas calientes derivadas del enfriamiento magmático [180]. En la actualidad, este método constituye una de las rutas más empleadas para la obtención de materiales funcionales avanzados, debido a su capacidad para controlar con precisión propiedades estructurales y morfológicas, tales como la fase cristalina, el tamaño y la distribución de las partículas, la morfología, la pureza y el grado de aglomeración [180], [181].

La síntesis hidrotermal utiliza agua como solvente en condiciones de alta temperatura y presión, particularmente en su modalidad suave, donde se emplean condiciones subcríticas que favorecen la obtención de materiales de alta pureza, homogeneidad y control estructural, lo que mejora sus propiedades físicas y funcionales. En contraste, la síntesis solvotérmica

comparte el mismo principio de operación, pero emplea solventes orgánicos como metanol, etilenglicol o glicerol en lugar de agua [182], [183].

La elección del solvente orgánico no solo permite operar a temperaturas superiores, sino que también controla la dirección del crecimiento cristalino y modifica la solubilidad y reactividad de los precursores, permitiendo obtener materiales con estructuras específicas [115], [180], [182]. Tanto en la síntesis solvotérmica como en la hidrotermal, la solución precursora se somete a tratamiento térmico en una autoclave sellada, donde se generan condiciones subcríticas o supercríticas que favorecen reacciones heterogéneas, difíciles de alcanzar en condiciones ambientales [178].

En métodos subcríticos, las reacciones ocurren entre 100 y 240 °C con presiones superiores a 100 kPa, condiciones adecuadas para aplicaciones industriales y de laboratorio [182], [183]. En contraste, los procesos supercríticos pueden alcanzar temperaturas cercanas a 1000 °C y presiones entre 0.3 y 0.5 GPa, en las que los solventes adquieren propiedades únicas que permiten obtener estructuras cristalinas no accesibles mediante rutas convencionales [180], [182]. En condiciones experimentales típicas, las síntesis se llevan a cabo a temperaturas de hasta aproximadamente 250 °C, con un porcentaje de llenado entre 50 % y 80 %, lo cual genera presiones autógenas en el rango de 0.02 a 0.3 GPa [184].

Durante estos procesos se llevan a cabo etapas como la disolución, la hidrólisis, la nucleación, el crecimiento y la maduración del producto. En la Figura 2.14. se muestra de manera detallada el procedimiento paso a paso del método de síntesis [180].

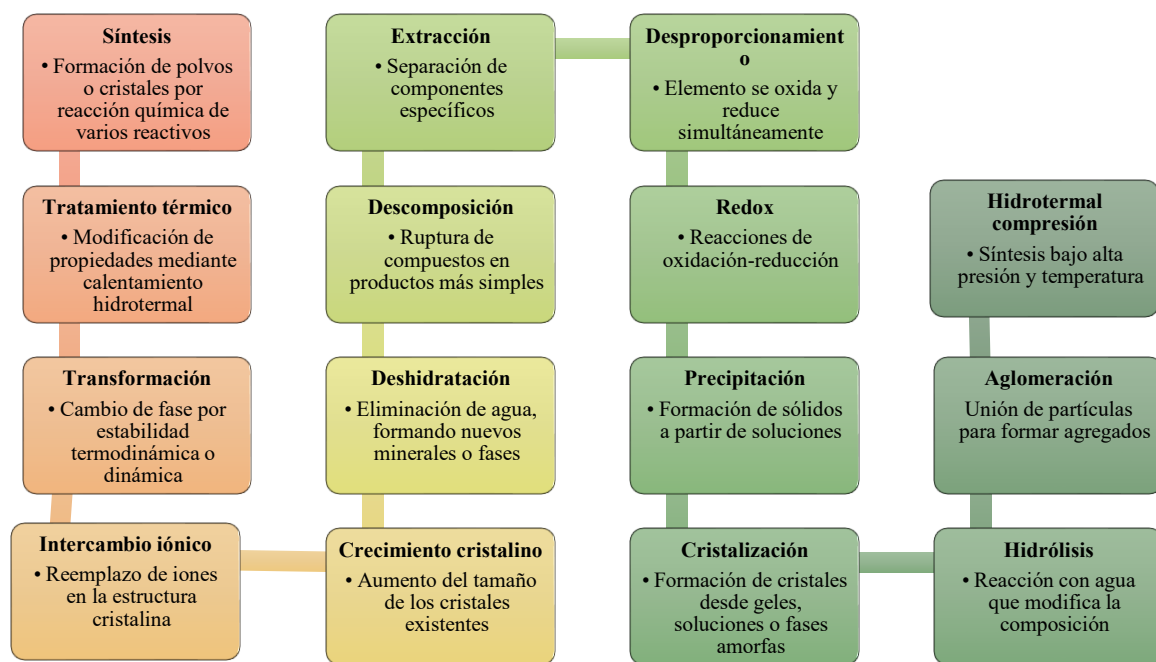


Figura 2.14. Procesos químicos y fisicoquímicos en la síntesis hidrotermal/solvotermal

La principal ventaja de estos métodos radica en su capacidad para ajustar la reactividad, acelerar las cinéticas de reacción y modificar el potencial redox del sistema químico, lo que permite sintetizar una amplia variedad de materiales, incluyendo zeolitas, compuestos híbridos, MOF, cerámicas y materiales magnéticos [180]. El agua destaca como el solvente más común debido a su bajo costo, seguridad operativa y propiedades favorables a altas temperaturas y presiones. En conjunto, los métodos solvotérmico e hidrotermal permiten controlar con precisión las propiedades físicas, químicas y morfológicas de los materiales obtenidos, consolidándose como herramientas versátiles y altamente eficientes para la síntesis de nanomateriales funcionales.

“La ciencia nunca resuelve un problema sin crear otros diez.” – George Bernard Shaw

Capítulo III

3. Metodología Experimental: Datos de mediciones y de aplicaciones fotocatalíticas

3.1. Equipos de caracterización de los materiales

✓ Las mediciones de XRD se realizaron en un Empyrean Panalytical, con rayos X de Cu K-alfa, de 1.5418 Å, y una resolución de 0.0001°. Se utilizó un detector proporcional. La potencia del generador era de 40 kV y 30 mA. Los estudios de XRD se realizaron con un tamaño de paso de 0.01° y un tiempo por paso de 2 s, en el rango de 2θ de 10 a 90°. La identificación de fases se realizó mediante la base de datos cristalográfica PDF-4+ y el programa PANalytical HighScore Plus. La cuantificación de fases y los refinamientos estructurales se realizaron mediante el método de Rietveld.

✓ El cálculo del tamaño del cristalito $\langle D \rangle$ (nm) se obtuvo utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.1), donde K es la constante de Scherrer (≈ 0.9), λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å), β es la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) en radianes, y θ es la posición angular de los picos en radianes.

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

✓ Las morfologías de las muestras se caracterizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEM JEOL 2100, que funciona con un voltaje de aceleración de 200 kV, 100 microamperios de corriente. Las muestras se prepararon dispersando una pequeña porción de polvo sintetizado en etanol y colocando una gota sobre una rejilla de encaje de carbono de TEM.

✓ Las mediciones Raman de las muestras se realizaron en un espectrómetro Horiba XploRA Plus Micro Raman acoplado a un microscopio óptico Olympus BX41, equipado con dos láseres de estado sólido, de longitud de onda de 532 y 785 nm, con filtros de densidad de

0.1, 1, 10, 25, 25 y 100% y una resolución espectral de 1.2 cm^{-1} /píxel con el láser verde (532 nm), 2400 I/mm y 0.6 cm^{-1} /píxel @735 nm, 1800 I/mm. Las condiciones de rejilla del espectrómetro son de 600, 1200, 1800 y 2400 I/mm (ranuras/mm), la resolución espectral era de 0.8 cm^{-1} por píxel.

✓ La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (Smart iTR diamond ATR) se realizó con un espectrómetro FT-IR (Nicolet 6700, Thermo Scientific). Los datos se recolectaron en un rango espectral de 525 a 2000 cm^{-1} , con una resolución espectral de 0.4 cm^{-1} , y se realizaron a temperatura ambiente. El análisis de las regiones de la banda espectral se realizó con el software OMNIC E.S.P.5.1 (Nicolet). Para las mediciones, se aplicaron aproximadamente 70 mg de polvo sintetizado sobre la superficie del cristal de diamante ATR.

✓ Las mediciones de reflectancia difusa se realizaron en Shimadzu 3600 plus equipado con una esfera integradora ISR-603 con una resolución de 0.1 nm, la medición se realizó en un rango de 200 a 1200 nm.

✓ Las propiedades texturales (área superficial específica BET) de los materiales se midieron mediante fisisorción de nitrógeno (N_2) a 77 °K utilizando el analizador ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, EE. UU.). Se empleó una cantidad de 100 mg de cada muestra, que se degasificó a 130 °C durante ocho horas al vacío (presión $\approx 10^{-2} \text{ Pa}$). Además, la distribución del tamaño de los poros se calculó mediante el método BJH.

✓ Las mediciones de absorbancia de los contaminantes fotocatalíticos (como colorantes) se realizaron en un espectrofotómetro Agilent Cary 60 UV-Vis, operando en el rango de 200–800 nm. El equipo emplea un sistema óptico de doble haz con monocromador de tipo Czerny-Turner y una lámpara de xenón pulsada, lo que garantiza alta estabilidad y precisión. El haz tiene dimensiones aproximadas de $1.5 \times 1.0 \text{ mm}$ y se utilizó una cubeta de cuarzo de 1000 μL para el análisis de pequeños volúmenes, compatible con micro cubetas y sondas de fibra óptica.

3.2. Experimentos fotocatalíticos

3.2.1. Mediciones de la degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes

La actividad catalítica de los semiconductores, tanto en materiales puros como en HJs con diferentes relaciones molares, se evaluó midiendo las tasas de decoloración de colorantes en soluciones acuosas y durante una purga de aire burbujeante. En la Figura 3.1. se presenta un experimento de degradación típico, se agregaron 0.250 g de polvos de catalizador a un tubo de cuarzo que contenía 250 mL de solución del colorante empleado. Las suspensiones se agitaron durante 30 min en la oscuridad para asegurar un equilibrio de adsorción-desorción en la superficie del material fotocatalítico. Al final del tiempo de oscuridad, se encendieron tres lámparas LED blancas de 50 W de iluminación cada una y una lámpara UV portátil de 0.81 W (Pen-Ray 250 nm) para iniciar la cinética de degradación.

En intervalos de tiempo específicos (0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 y 150 minutos), se extrajeron alícuotas en suspensión y se centrifugaron de inmediato para separar el sólido. Las muestras obtenidas de los procesos fotocatalíticos, específicamente los sobrenadantes, se analizaron mediante el registro de las variaciones de absorbancia en los cromóforos característicos de cada colorante, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Agilent Technologies Cary 60).

En los estudios cinéticos de degradación de los colorantes evaluados, el análisis se realizó considerando un modelo de primer orden pseudo. Para describir el comportamiento de la reacción, se emplearon dos aproximaciones: la Ecuación (3.2), utilizada para ajustar datos con una tendencia lineal, y la Ecuación (3.3), aplicada cuando la cinética mostró un comportamiento exponencial.

$$-l n \left(\frac{C(t)}{C_0} \right) = kt, \quad k = \text{min}^{-1} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-kt} = e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \text{min} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde $C(t)$ representa la concentración del colorante en función del tiempo de iluminación t ; C_0 es la concentración inicial; k es la constante cinética de reacción; y τ es la constante de tiempo característica del proceso.

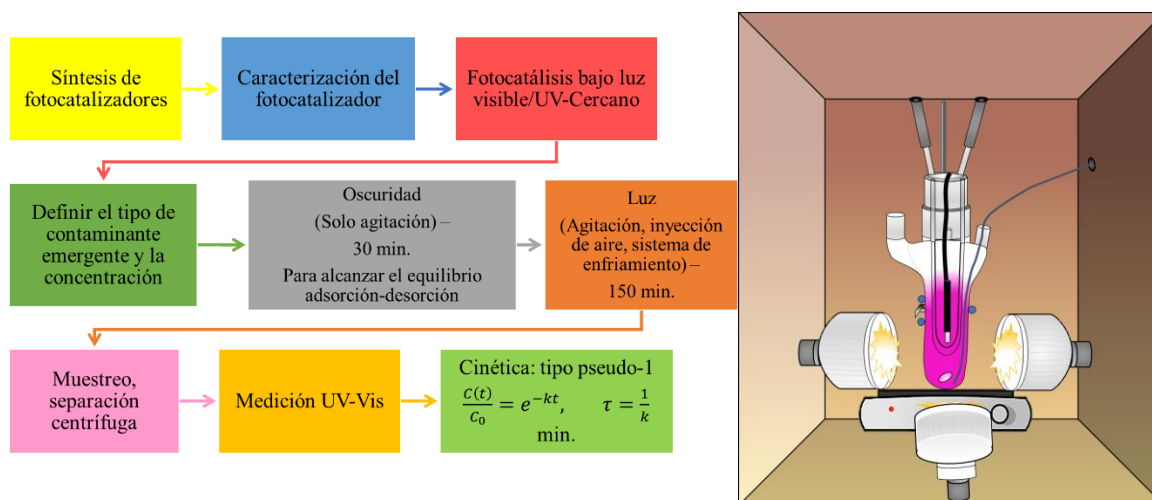


Figura 3.1. Procedimiento y montaje experimental para degradación de contaminantes

3.2.2. Estudios de bloqueadores de radicales

Los estudios de bloqueadores de radicales se realizaron durante la degradación de la Rodamina B (RB) con una concentración inicial de $C_0 = 30$ ppm, empleando el semiconductor sintetizado como catalizador. Para la inhibición de vacancias de banda de valencia (h_{BV}^+), se utilizó trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$) a una concentración de 1.0 mM (33 mL en 250 mL). El radical superóxido (O_2^-) se bloqueó mediante benzoquinona ($C_6H_4O_2$) a 0.2 mM (6.0 mg en 250 mL), mientras que los radicales hidroxilos (OH^\cdot) se inhibieron utilizando alcohol isopropílico (C_3H_7OH) a 0.1 mM (1.92 mL en 250 mL).

3.2.3. Ciclos de reúso en la fotodegradación

Para evaluar la estabilidad de las HJs con la mayor actividad fotocatalítica, se realizaron como mínimo cuatro ciclos consecutivos de reutilización del fotocatalizador en la degradación de Rodamina B (RB, $C_0 = 30$ ppm) bajo irradiación solar simulada. Tras cada ciclo, el semiconductor se recuperó mediante centrifugación, se lavó con agua desionizada,

se secó a 80 °C y se pulverizó en un mortero de ágata antes de su reutilización en el siguiente ciclo.

3.2.4. Degradación de un contaminante emergente

Se evaluó la aplicabilidad del fotocatalizador en la degradación de contaminantes emergentes resilientes, específicamente sulfadiazina, con una concentración inicial de $C_0 = 30$ mg/L. La cinética de degradación se monitoreó mediante un sistema HPLC (Waters e2695) equipado con detector UV y columna Nova-Pack C18.

3.2.5. Producción de hidrógeno (H_2)

La generación fotocatalítica de H_2 se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio de 5.5 cm de diámetro y un volumen de solución de 200 mL. En el experimento de luz ultravioleta (UV), se utilizó un tubo de cuarzo concéntrico que alberga una lámpara de mercurio de alta presión Pen-Ray (con una longitud de onda de 254 nm y una intensidad de 2.2 mW / cm²). Se agregan entre 25 mg de fotocatalizador y 200 mL de una solución de metanol y agua (en una proporción de 1:1 V / V). Previamente, la solución se purgaba con un flujo de nitrógeno de 80 mL/min durante 15 minutos para eliminar el oxígeno disuelto y garantizar condiciones anaeróbicas durante el proceso fotocatalítico, manteniendo una presión de nitrógeno de 200 kPa. Posteriormente, el reactor se conectó a un sistema cerrado de circulación de gas y se sometió a agitación e irradiación.

La producción de H_2 se midió utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8 con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna de tamiz molecular de 5 Å, lo anterior es esquematizado en la Figura 3.2. Las mediciones de la concentración de hidrógeno en el reactor se tomaron cada hora durante 5 horas. En el experimento de luz visible, las condiciones experimentales se mantuvieron constantes, excepto por el aumento de la masa del fotocatalizador a 15 mg para facilitar la recopilación de datos. Además, la lámpara de luz UV fue reemplazada por cuatro lámparas LED, con un total de 16 W, que emiten luz visible a una longitud de onda de $\lambda_{Max} = 450$ nm.

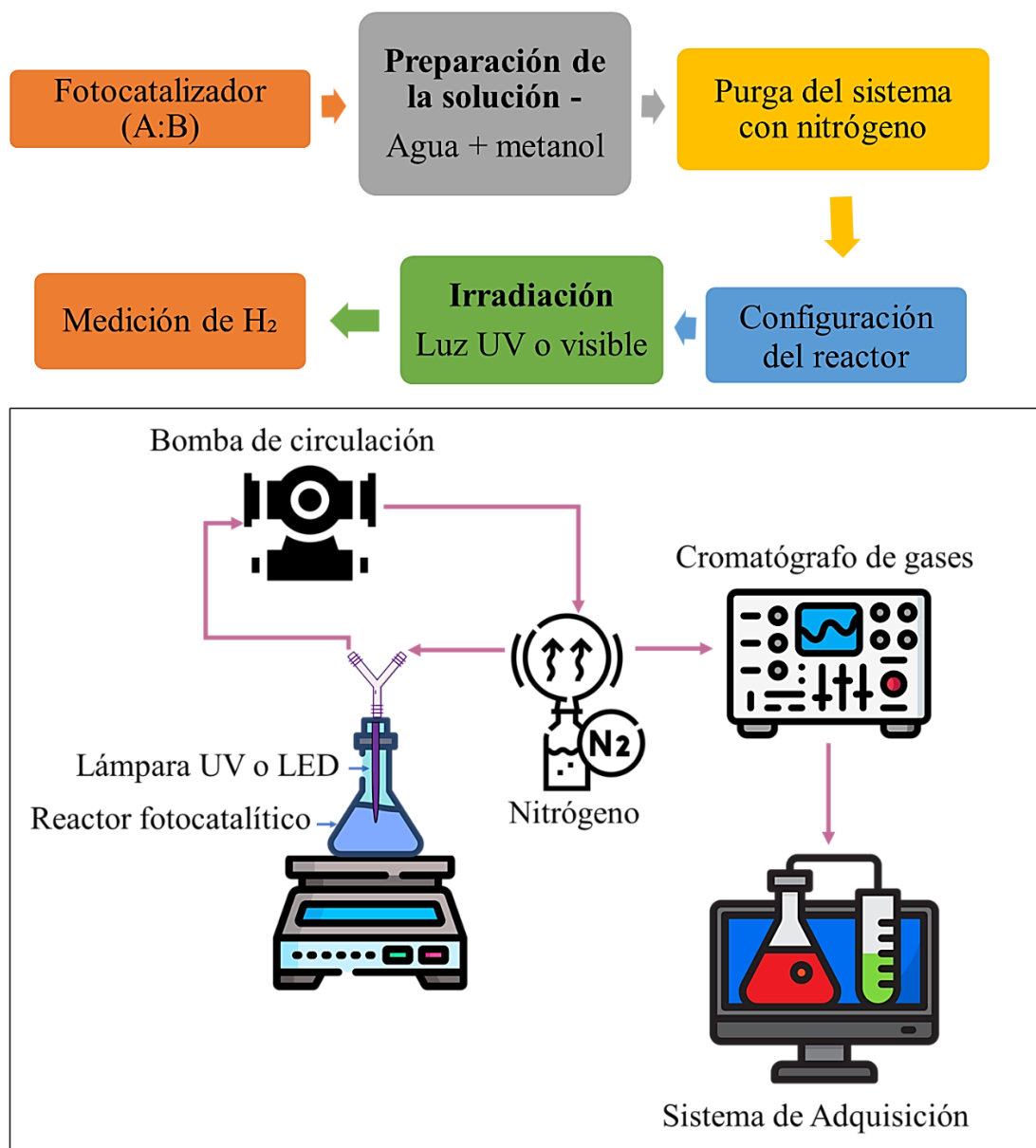


Figura 3.2. Sistema de producción de H_2

“Nada hay en la vida que temer, solo hay que comprender.” – Marie Curie

Capítulo IV

4. Heterounión CeO₂@La₂Ti₂O₇

4.1. Síntesis de los fotocatalizadores

4.1.1. Síntesis de CeO₂

La síntesis de nanotubos de CeO₂ se presenta en la Figura 4.1, donde se pesan 2.26 g de nitrato de cerio hexahidratado (Ce (NO₃)₃·6H₂O, Sigma Aldrich, 99.999%) y se disuelven en 20 mL de agua desionizada (H₂O). La solución resultante de Ce (NO₃)₃·6H₂O se mantiene en constante agitación y se añade a 60 mL de NaOH a una concentración de 10 M. La dispersión obtenida se transfirió a una autoclave de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón, de 130 mL de capacidad. Luego, la autoclave se selló y se calentó a 130 °C durante 48 horas. Después de este proceso, la autoclave se enfrió naturalmente hasta que alcanzó la temperatura ambiente. El producto obtenido se dispersó y se lavó repetidamente hasta lograr la neutralidad. El sólido resultante se secó a 80 °C durante 12 horas; posteriormente, se trituró y se etiquetó como CeO₂.

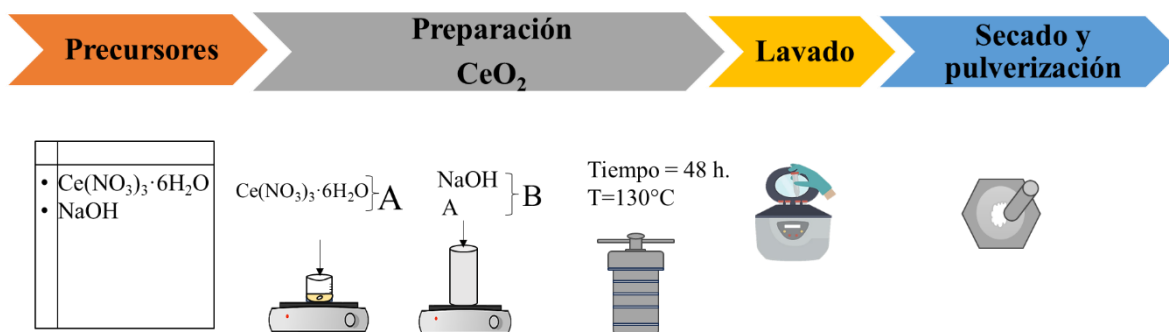


Figura 4.1. Síntesis del óxido de cerio

4.1.2. Síntesis de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO)

La síntesis de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se realizó mediante el método hidrotermal. En la primera etapa, se disolvieron 0.783 g de hidróxido de lantano ($\text{La}(\text{OH})_3$, Sigma-Aldrich, 99.99%) en una mezcla de ácido nítrico (HNO_3) y agua desionizada (H_2O) en proporción 50/50 V/V. Después de evaporar el exceso de ácido nítrico hasta la cristalización, la solución dio lugar a $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Estos cristales se disolvieron en 40 mL de H_2O , a los que se añadieron 1982 μL de titanio IV bis dihidróxido (lactato de amonio) ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8$, Sigma-Aldrich, 50% en agua), formando así la "Solución A".

Simultáneamente, se preparó la "Solución B" mezclando 4.32 g de NaOH con 60 mL de H_2O . Posteriormente, la "Solución B" se incorporó a la "Solución A" bajo una intensa agitación magnética, lo que resultó en la transformación de las soluciones claras ($A + B$) en una dispersión blanca. Esta dispersión se transfirió a una autoclave hidrotermal revestida con teflón y se calentó a 220 °C durante 24 horas. Al final del proceso, se obtuvo titanato de lantano ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) en forma sólida, blanco, que se lavó repetidamente hasta que el pH del sobrenadante alcanzó 7.0. Finalmente, LTO se secó a 80 °C en un horno durante 12 horas y se molió.

4.1.3. Heterounión $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

La síntesis de la heterounión (HJ) de $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se lleva a cabo de la misma manera que la de LTO (Figura 4.2), mediante la adición de la cantidad requerida de nanotubos de CeO_2 a la "Solución A" para lograr la relación molar deseada. Para evaluar el efecto de la composición sobre las propiedades de la HJ, se prepararon cuatro muestras con relaciones $\text{CeO}_2:\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (C:L) de 4:1, 2:1, 1:1 y 1:2. Estas designaciones corresponden directamente al número de moles de CeO_2 en relación con $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, lo que permite una comparación sistemática de la influencia de cada proporción en el comportamiento del material.

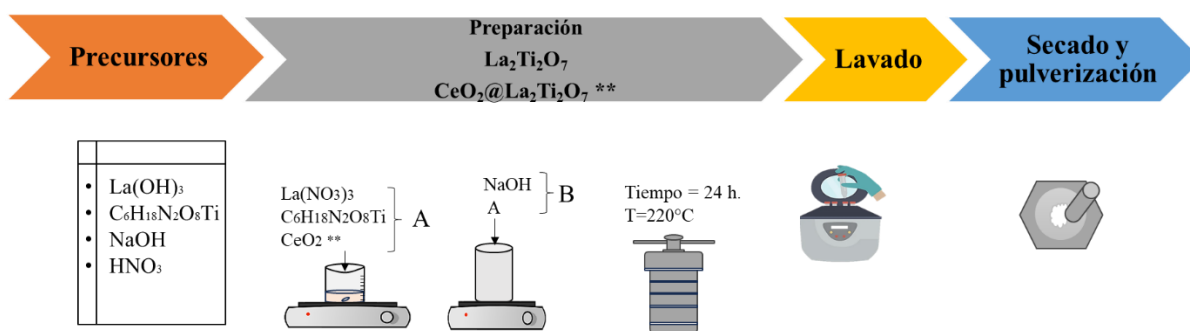


Figura 4.2. Síntesis del titanato de lantano o HJ según corresponda

4.1.4. Deposición de nanopartículas

La deposición de nanopartículas de plata u oro (NPs-Ag o NPs-Au) en la superficie de la heterounión $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, con diferentes relaciones molares entre los materiales, se logró mediante fotodeposición *in situ* del metal noble bajo irradiación de luz ultravioleta. La Figura 4.3. representa el procedimiento iniciando con la dispersión 0.4 g de la HJ en una solución acuosa con un volumen de 0.4 L, que contenía agua y metanol como agentes de sacrificio. A esta mezcla se le añadió el 1.0 % en peso de la sal del reactivo de metales nobles a utilizar (AgNO_3 o HAuCl_4). Después de la adición, la suspensión se agitó durante 15 minutos y se ajustó al pH básico antes de la exposición a la luz ultravioleta (UV Pen-Ray, 254 nm) durante 15 minutos.

El precipitado resultante se denomina $\text{NPs}@\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{NPs}@\text{C:L}$), donde las "NPs" representan las nanopartículas de metales nobles empleadas, que pueden variar entre plata (NPs-Ag) y oro (NPs-Au), y C:L representa la relación molar entre los semiconductores CeO_2 y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. El producto final se lavó tres veces con agua desionizada, recuperándolo en cada ciclo de lavado mediante centrifugación, y luego se realizó un ciclo final con alcohol. Finalmente, el material obtenido se secó durante 2 horas a 80°C .



Figura 4.3. Decoración por fotodeposición

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Caracterización de la estructura

La técnica XRD es esencial para confirmar la formación y pureza de las fases cristalinas en los materiales sintetizados (Información detallada de la técnica en Apéndice A.1). Su análisis permite verificar si CeO_2 y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se obtuvieron correctamente, identificar posibles fases secundarias y evaluar cambios estructurales derivados de la interacción entre ambas fases en las heterouniones. La Figura 4.4.a) presenta los patrones de difracción para los materiales puros CeO_2 , $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y la heterounión $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con diferentes relaciones molare 4C:1L, 2C:1L, 1C:1L y 1C:2L, donde el primer número se refiere al óxido de cerio (C) y el segundo al titanato de lantano (L).

Los picos de difracción observados en las HJs ubicados alrededor de $2\theta = 26.6^\circ, 28.4^\circ, 33.0^\circ, 47.2^\circ, 56.3^\circ, 58.9^\circ, 69.2^\circ, 76.5^\circ, 78.8^\circ$ y 88.1° , concuerdan consistentemente con la estructura cristalina cúbica de CeO_2 (Carta PDF - 00-067-0121, grupo espacial $\text{Fmm}\bar{3}$ (#225). Estos picos se correlacionan con los planos cristalinos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) y (422), respectivamente. En relación con los picos asociados a la estructura de perovskita $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en su fase monoclinica (Carta PDF - 01-070-0903, grupo espacial $\text{P}2_1$, #4), estos se registraron a $2\theta = 21.3^\circ, 23.1^\circ, 28.2^\circ, 29.7^\circ, 32.7^\circ, 39.8^\circ, 42.5^\circ, 47.23^\circ, 55.0^\circ$ y 57.8° , con índices de Miller de (021), (200), (040), (211), (002), (320), (060), (302), (430) y (223), respectivamente. Los patrones de difracción revelan que, con el aumento gradual del contenido de CeO_2 , la intensidad de los picos relacionados con LTO en la HJ disminuye.

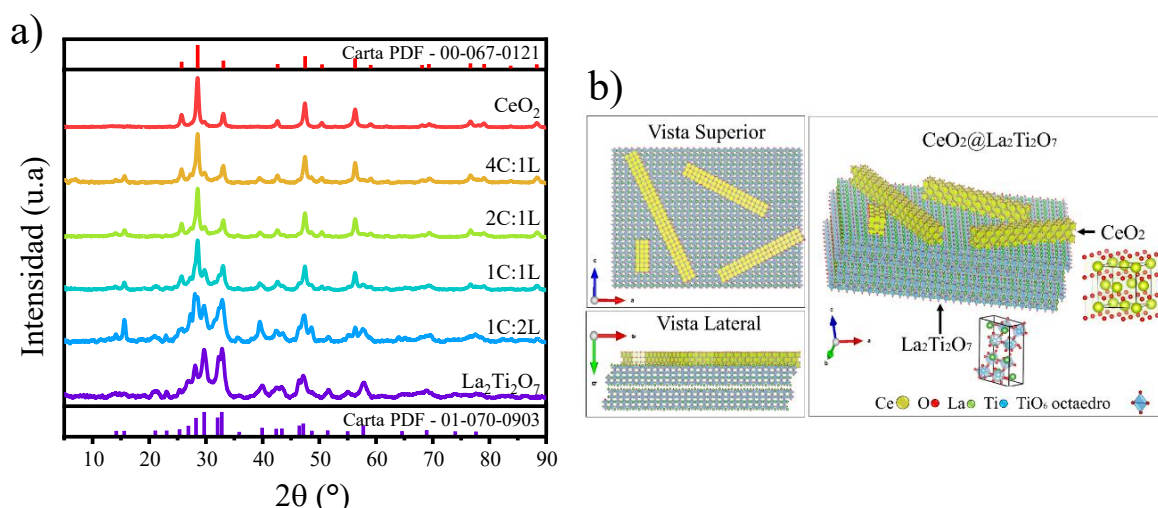


Figura 4.4. a) Patrón XRD de los materiales prístinos y las HJs $\text{CeO}_2@ \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con diferentes relaciones molares. b) Representación de la estructura cristalina de la HJ de $\text{CeO}_2@ \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ generado el software VESTA

Los picos observados en el XRD están bien definidos e indican una alta cristalinidad en las muestras. No se identificaron picos distintos de los correspondientes a los materiales puros, lo que sugiere la ausencia de compuestos no deseados en las muestras preparadas. Los parámetros de la red se obtuvieron mediante el refinamiento de Rietveld (Tabla 4.1), y el tamaño del cristalito se estimó mediante la fórmula de Scherrer (Ecuación 3.1) para CeO_2 y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Estos valores son consistentes con investigaciones previas reportadas en la literatura científica [185], [186]. La Figura 4.4.b) muestra una representación esquemática de la morfología propuesta de los nanotubos de sección transversal cuadrada y las nanoláminas de la celda unitaria de CeO_2 y LTO, respectivamente. El pico de mayor intensidad de las nanopartículas de Au o Ag, ubicado alrededor de 38.2° y correspondiente al plano cristalino (111), no es observable debido a la baja concentración del metal en la heterounión.

Tabla 4.1. Datos del Refinamiento Rietveld para semiconductores puros $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y CeO_2

Parámetros de red	de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	CeO_2	Referencia:
			Carta PDF-01-070-0903
			Carta PDF -00-067-0121

			La ₂ Ti ₂ O ₇	CeO ₂
Celda unitaria				
a (Å)	7.790(3)	5.424(7)	7.81	5.44
b (Å)	5.541(3)	5.424(7)	5.55	5.44
c (Å)	13.046(9)	5.424(7)	13.01	5.44
α (°)	90	90	90	90
β (°)	98.8(1)	90	98.6	90
γ (°)	90	90	90	90
V(Å ³)	556.54	159.59	555.96	159.61
Tamaño del cristalito (nm)	13.25	8.09	15.9	8

4.2.2. Caracterización morfológica

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es fundamental para el análisis detallado de nanomateriales semiconductores, ya que permite visualizar directamente la morfología, el tamaño de partícula y su distribución (Descripción completa de la técnica, véase el Apéndice A.4). En esta investigación, el TEM resulta especialmente relevante porque confirma la morfología real de las heterouniones y muestra cómo se integran $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y CeO_2 a nanoescala.

En las Figuras 4.5.a)-f), las micrografías revelan la morfología de nanohojas y nanotubos en materiales puros, como $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y CeO_2 , respectivamente. Destaca la diversidad de tamaños de las nanohojas, exhibiendo características notables como su delgadez, suavidad superficial y bordes irregulares, como se ha observado y reportado en otras investigaciones que utilizaron el método hidrotermal [169], [187]. Además, los nanotubos presentan una morfología cilíndrica con variaciones en sus diámetros y longitudes. Una vez más, estas observaciones son consistentes con investigaciones anteriores que utilizaron métodos de síntesis como los utilizados en esta investigación [188], [189].

Las figuras 4.5.b) a 4.5e) muestran micrografías que corroboran la coexistencia de nanohojas y nanotubos en la heterounión $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, con diferentes proporciones molares y una distribución homogénea entre ambos materiales. Este análisis morfológico contribuye a comprender las propiedades nanoestructurales relevantes para la respuesta fotocatalítica en semiconductores sinterizados. Para facilitar la comparación entre las nanoestructuras observadas, en la Tabla 4.2. se describen y resumen las principales características morfológicas de los materiales puros y de las heterouniones analizadas.

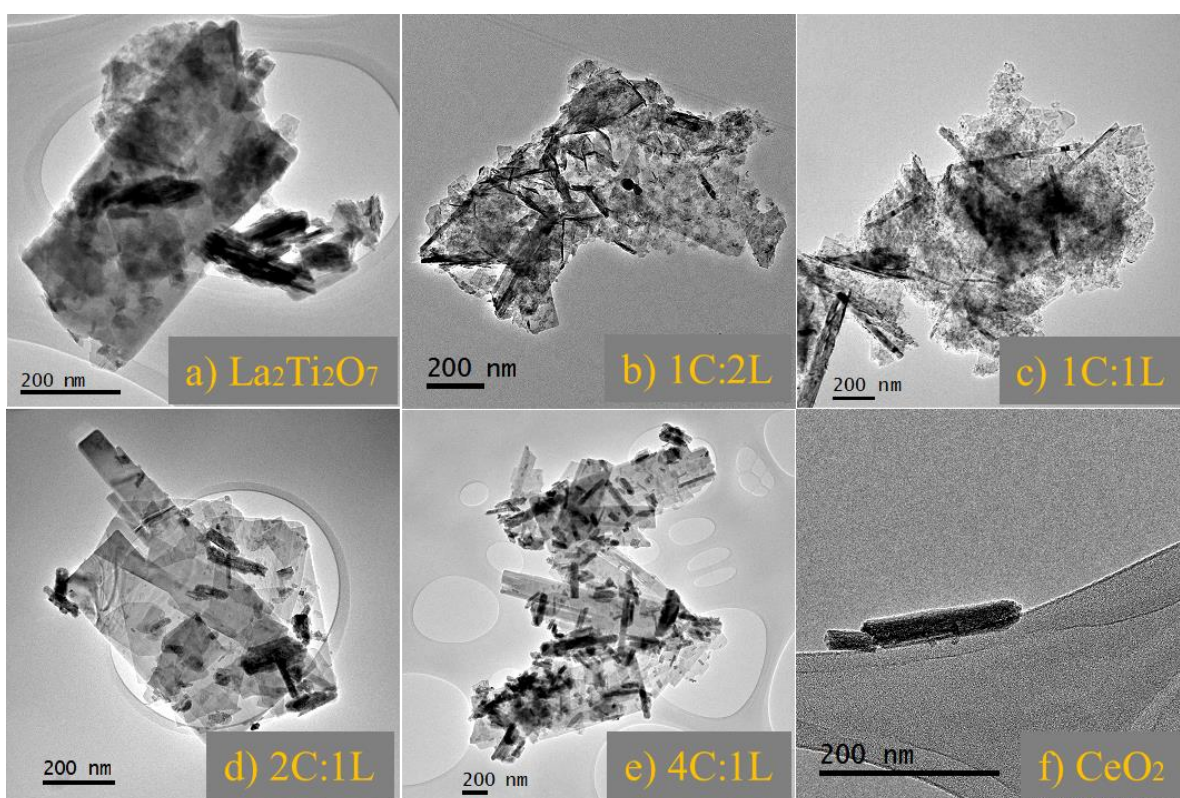


Figura 4.5. Micrografía TEM de los semiconductores a bajo aumento

Tabla 4.2. Resumen morfológico de los materiales puros y heterouniones

Heterounión / Material	Nanoestructura	Características morfológicas observadas por TEM
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Nanohojas	<ul style="list-style-type: none"> • Estructuras delgadas • Superficie suave • Bordes irregulares • Variación notable en tamaño
CeO_2	Nanotubos	<ul style="list-style-type: none"> • Morfología cilíndrica • Variaciones en diámetro y longitud • Paredes bien definidas
$\text{CeO}_2@ \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Coexistencia proporcional de nanotubos sobre las nanohojas	<ul style="list-style-type: none"> • Distribución homogénea de ambas nanoestructuras • Interfaz visible entre nanotubos y nanohojas • Variación en la densidad relativa de nanohojas/nanotubos según la proporción • Estructura mixta estable

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) es esencial para el análisis estructural a escala atómica, ya que permite medir distancias interplanares (d-spacing) e identificar orientaciones cristalinas. En esta investigación, el HRTEM resulta relevante porque confirma la estructura de los compuestos formados y evidencia la unión íntima entre CeO_2 y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, lo que valida la correcta formación de la heterounión.

En la Figura 4.6.a) se presentan micrografías de baja resolución de la heterounión $\text{CeO}_2@ \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, que permiten visualizar la morfología de la HJ. En contraste, para lograr una caracterización detallada a nivel atómico, se muestran las Figuras 4.6.b) y 5.6.c), en las que se utilizó HR-TEM junto con la transformada rápida de Fourier (FFT), respectivamente, para revelar la información cristalográfica en las micrografías de TEM.

Se revelan las franjas reticulares resueltas de CeO_2 y de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Figura 4.6.b) y se resalta el espacio recíproco obtenido a partir de la transformada rápida de Fourier de los datos de las

imágenes FFT (Figura 4.6.c). Las distancias interplanares de aproximadamente 3.1 Å y 2.7 Å (líneas sombreadas en verde) están asociadas con los planos de difracción (111) y (200) de CeO_2 , respectivamente [190]. Por otro lado, las franjas reticulares de 3.2 Å y 2.7 Å (líneas sombreadas en azul) corresponden a los espaciamentos reticulares de los planos (040) y (002) de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, respectivamente [187]. Estos hallazgos confirman la buena calidad cristalina y la coexistencia de la HJ compuesta por CeO_2 y LTO.

La Figura 4.6.d) presenta la micrografía de baja resolución de la heterounión $\text{CeO}_2@ \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (2:1) decorada con NPs-Au. El área seleccionada (cuadro naranja) muestra la técnica de Microscopia de Alta Resolución (HR-TEM) para determinar las distancias interplanares de las NPs-Au y confirmar su presencia. Los resultados obtenidos en la Figura 4.6.e) muestran el patrón de las NPs-Au con una distancia interplanar de 0.23 nm, asociado al plano (111), el más intenso en las nanopartículas de metal dorado. Además, se determinó una distancia de 0.27 nm asociada al plano (200) de CeO_2 .

En la misma área que en la Figura 4.6.d), se aplica la técnica de campo oscuro. La Figura 4.6.f) muestra las NPs-Au con diferentes variaciones de contraste TEM, lo que coincide con los hallazgos informados en [191], donde se indica que la variación de contraste en la técnica de campo oscuro para una sola partícula cristalina se debe a una alta tensión en el grano. Estas deformaciones alteran el comportamiento de difracción de electrones, lo que se traduce en cambios de contraste en la micrografía. Sin embargo, a pesar de estas cepas, la morfología cuasi-esférica de las NPs-Au se observa en torno a los nanotubos de CeO_2 y en las nanohojas de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

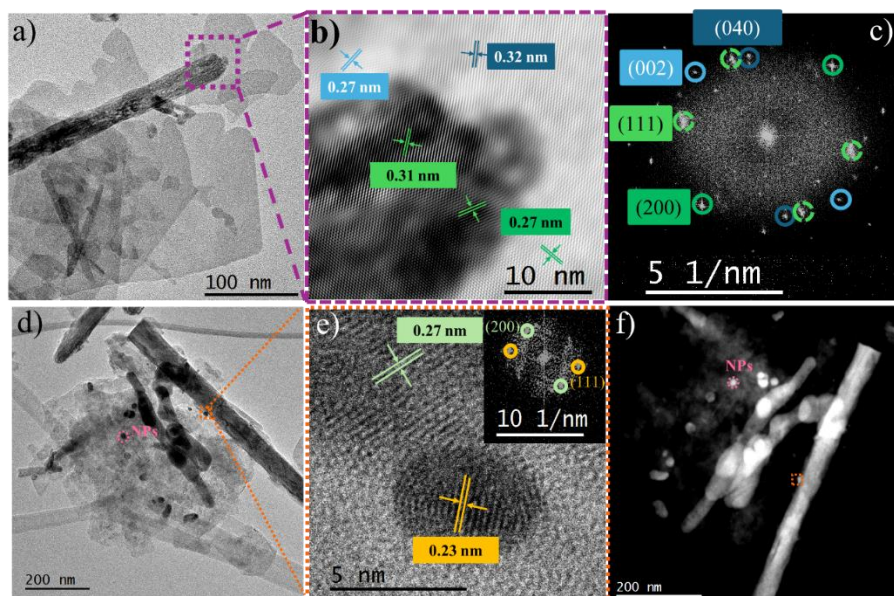


Figura 4.6. Micrografías TEM de la heterounión $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (2C:1L) sin y con NPs-Au: a, d) micrografías de bajo aumento. b, e) HR-TEM de las zonas resaltadas. c) espacio recíproco correspondiente a (b). f) TEM de campo oscuro de la muestra decorada con NPs-Au

4.2.3. Análisis composicional (EDS)

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) es fundamental para la caracterización elemental, pues permite identificar y semi-cuantificar los elementos presentes (Detalles específicos de la técnica pueden consultarse en el Apéndice A.5). En esta investigación, EDS estima el porcentaje de los elementos Ce, La, Ti y O, y mediante mapeo químico evalúa la uniformidad elemental en las heterouniones $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, permitiendo detectar segregaciones o posibles impurezas.

La Figura 4.7.a) muestra la región bajo análisis (insertar en la Figura 4.7.a) para el mapeo de Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS, por sus siglas en inglés) y el análisis cuantitativo de los elementos presentes en el área. El diagrama de barras que acompaña a la figura destaca la presencia significativa de lantano, oxígeno, cerio y, en menor medida, titanio. En la Figura 4.7.b), se presenta un análisis más cualitativo que confirma la presencia de los elementos (Ce, La, O y Ti) en la micrografía analizada de la HJ $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, donde se omiten el carbono y el cobre de la rejilla de retención. Las

imágenes de mapeo elemental indican una distribución homogénea de los elementos químicos mencionados, lo que sugiere la presencia de nanotubos de CeO_2 en las nanoláminas de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Estos resultados refuerzan la evidencia de un contacto íntimo entre los materiales prístinos CeO_2 y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ para formar la HJ deseada.

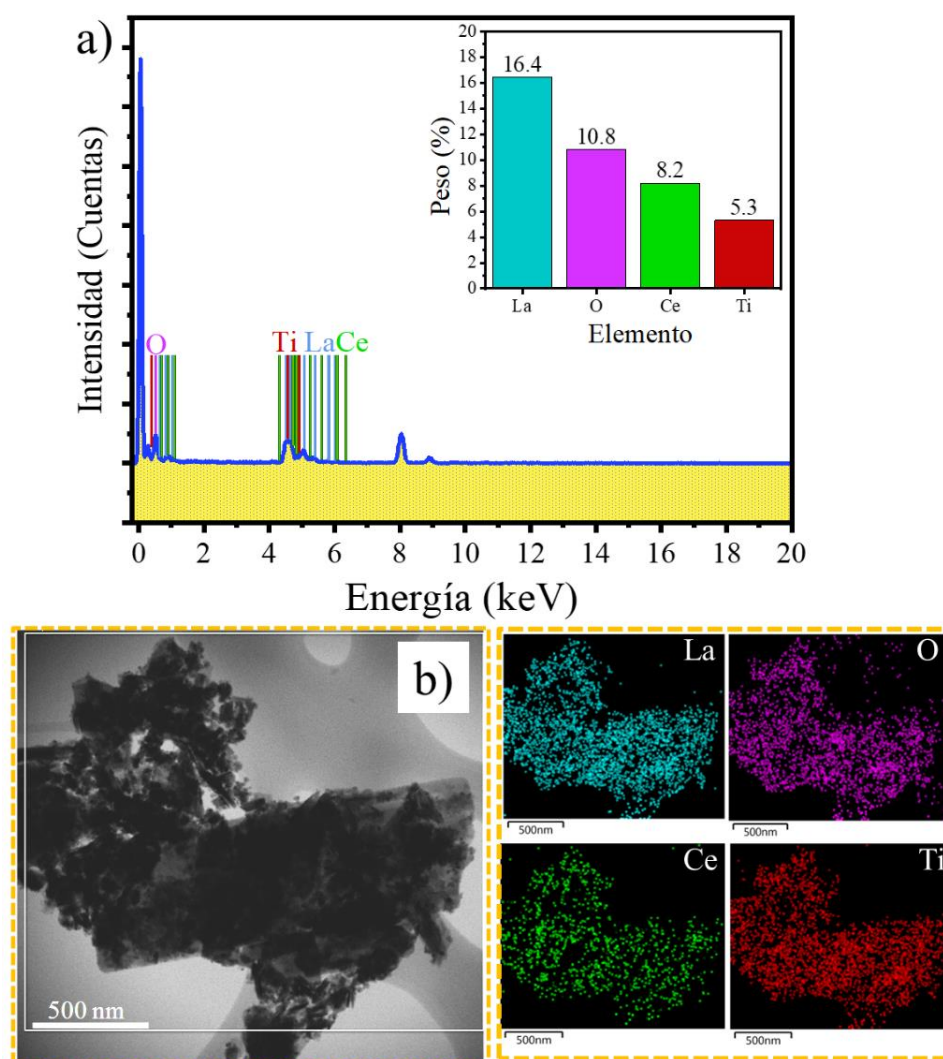


Figura 4.7. Análisis EDS de la heterounión $\text{CeO}_2@ \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. a) Espectro del área mapeada. b) Distribución de lantano, oxígeno, cerio y titanio

4.2.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es clave para caracterizar nanomateriales semiconductores por su sensibilidad a los modos vibracionales asociados al enlace químico y a distorsiones locales que no se detectan mediante XRD. En esta investigación, Raman permite identificar información estructural como tensiones internas, defectos y posibles fases amorfas de los compuestos bases, así como evaluar cómo la interacción interfacial entre CeO₂ y La₂Ti₂O₇ modifica los modos vibracionales (La información detallada de la técnica se presenta en el Apéndice A.2). Los corrimientos y nuevos fonones observados proporcionan evidencia directa de la formación de la heterounión y de la reorganización local de los enlaces en la interfaz.

El espectro se midió en el rango de 50 a 900 cm⁻¹. La Figura 4.8. muestra el fonón primario de CeO₂, ubicado alrededor de 457 cm⁻¹, que está asociado con el modo de vibración intrínseca F_{2g} de la estructura cristalina de fluorita [192]. Este modo de vibración es la señal del estiramiento simétrico de los ocho átomos de oxígeno alrededor de los iones Ce⁴⁺ y juega un papel crucial en el mantenimiento de la simetría tetraédrica de la molécula [192]. En particular, este fonón es independiente de la masa del átomo de cerio, ya que su origen se debe únicamente al movimiento de los átomos de oxígeno. Además, este modo de vibración es susceptible a posibles trastornos en la subred de oxígeno, que pueden deberse a factores térmicos, dopaje o variaciones en el tamaño del grano. En la heterounión, se observa que este fonón es predominante cuando la proporción de nanotubos de CeO₂ es mayor, como cabría esperar. Además, se observa un corrimiento hacia longitudes de onda más altas en este modo, lo que sugiere cambios en la tensión reticular, el confinamiento de fonones y la relajación [192], [193].

A bajas frecuencias, entre 60 y 450 cm⁻¹, La₂Ti₂O₇ (LTO) exhibe vibraciones de átomos más pesados, típicamente atribuidas al enlace La-O. En el rango de 460 a 601 cm⁻¹, se observan modos de intensidad similares relacionados con el estiramiento de los átomos de Ti-O; sin embargo, algunas de estas bandas pueden ser el resultado de movimientos más complejos que involucran cationes La³⁺-Ti⁴⁺. Finalmente, está presente el fonón característico de los

perovskitas, asignado a la vibración del octaedro distorsionado $[\text{TiO}_6]$, ubicado alrededor de 787 cm^{-1} [194], [195].

A partir del ajuste del espectro, se observa la formación de dos fonones alrededor de 85 y 143 cm^{-1} de intensidades media y débil, respectivamente, que están directamente relacionados con la HJ formada entre los semiconductores CeO_2 y LTO. Estos deben originarse a partir de las vibraciones de los átomos unidos a través de los dos lados opuestos de la interfaz entre ambos materiales. La Figura 4.8. y la Tabla 4.3. muestran los 24 fonones obtenidos para el compuesto $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, seis para CeO_2 y dos relacionados con la formación de heterouniones, junto con la intensidad y la ubicación de cada desplazamiento de fonones.

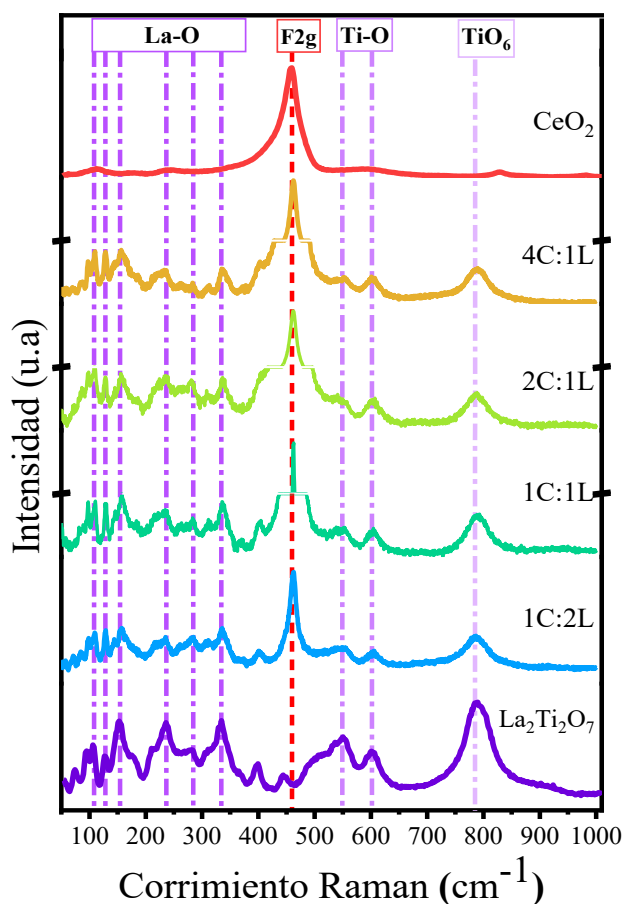


Figura 4.8. Espectros Raman de los semiconductores puros y HJs preparados bajo diferentes proporciones molares

Tabla 4.3. Modos Raman de la heterounión $\text{CeO}_2@La_2Ti_2O_7$

Modo / Muestra	Intensidad	$La_2Ti_2O_7$	$La_2Ti_2O_7$	$CeO_2@La_2Ti_2O_7$ (1:2)	$CeO_2@La_2Ti_2O_7$ (1:1)	$CeO_2@La_2Ti_2O_7$ (2:1)	$CeO_2@La_2Ti_2O_7$ (4:1)
Heterouniones	Fuerte			85.2	85.2	85.2	85.2
Vibraciones La–O	Muy débil	94.9		98.1	97.5	97.4	97.6
Vibraciones La–O	Débil	106.7		105.8	106.7	104.3	104.3
CeO_2	Fuerte		110.8	110	110.7	109.4	109.7
Vibraciones La–O	Fuerte	127.7		128.4	128.9	128.2	128.1
Heterouniones	Débil			143.8	144.1	144.3	143.5
Vibraciones La–O	Fuerte	152.3		156.6	157.6	157.5	156.5
Vibraciones La–O	Muy débil	167.2		168.3			165.9
Vibraciones $CeO_2/La-O$	Muy débil	177.1	175.8		181.1	182.6	180.2
Vibraciones La–O	Débil	211.1		219.2	218	218.1	220.1
Vibraciones La–O	Débil	234.7		235.5	236.2	235.7	235.7
Vibraciones La–O	Muy débil	265.6		262.3	264.1	261.3	264.2
Vibraciones La–O	Media	281.8		282.4	283.3	281.6	284.2

Vibraciones Ti–O y La–O	Débil	310.5		310.4	311.5	310.7	311.1
Vibraciones Ti–O y La–O	Fuerte	333.5		336.3	337.2	335.3	335.6
Vibraciones Ti–O y La–O	Débil	347.9				343.7	344.4
CeO ₂	Débil		402.4	401.7	400.8	402.8	401.9
CeO ₂	Muy débil		433.2	426.7	426.4	433	427.5
Vibraciones Ti–O y La–O	Fuerte	445.4		446.3	448.1	450.3	446.8
F _{2g} (CeO ₂)	Fuerte		458.8	461.8	462.1	462	462.2
Vibraciones Ti–O y La–O / CeO ₂	Muy débil	489.9	481.5	487.3	478.5	477.4	480.9
Vibraciones Ti–O y La–O	Muy débil	510		516.4			513.7
Vibraciones Ti–O	Muy débil	533.5			539.1	536.8	
Vibraciones Ti–O	Fuerte	552.8		548.2	555.1	554.8	549.4
Vibraciones Ti–O	Fuerte	602.4		604.4	604.7	603.7	603
Vibraciones del octaedro distorsionado [TiO ₆]	Fuerte	790.2		786.6	789.8	787.5	789

4.2.5. Propiedades ópticas

La espectroscopía UV–Vis es esencial para evaluar el comportamiento óptico de semiconductores, ya que permite determinar la energía de banda prohibida y las transiciones electrónicas, sensibles a efectos de confinamiento, tensiones estructurales e interacciones interfaciales (El procedimiento completo de la técnica se describe en el Apéndice A.6). En esta investigación, la comparación entre materiales prístinos y heterouniones permite correlacionar los cambios en E_g con la mejora en el aprovechamiento de luz UV/visible, vinculando directamente las propiedades electrónicas con el desempeño fotocatalítico del material.

Se empleó espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) UV-vis para investigar las modificaciones ópticas de la formación de la heterounión $\text{CeO}_2@ \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Las Figuras 4.9.a) y 4.9.b) muestran el comportamiento de la absorbancia óptica de las muestras puras y HJs sintetizadas. El CeO_2 y el LTO exhiben bordes de absorción de luz alrededor de 349 y 406 nm en la región UV, es decir, 3.55 y 3.05 eV, respectivamente. Por otra parte, las heterouniones muestran una mejora en sus propiedades ópticas, con bordes de absorción de luz de 421, 432, 418 y 426 nm para las proporciones 1C:2L, 1C:1L, 2C:1L y 4C:1L, respectivamente. Estos resultados indican un efecto sinérgico entre ambos materiales, con un desplazamiento hacia la zona NIR en el borde de absorción óptica a mayores proporciones de óxido de cerio.

La banda prohibida (E_g) de los semiconductores se determinó procesando los datos obtenidos por DRS utilizando la fórmula de Kubelka-Munk (4) [142] y el gráfico de Tauc obtenido de las Ecuación (A.3) - (A.4) [196]. Investigaciones previas definen CeO_2 y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con valores de transición indirecta y E_g similares a los obtenidos en este estudio [168], [197].

Para las HJs formadas en diferentes proporciones molares, se observa en la Figura 4.9.c) un efecto sinérgico en el aumento de la cantidad de luz incidente absorbida ya que sus valores mínimos requeridos para la excitación disminuyen en comparación con los materiales puros, como se indica a continuación: 1C:2L, 1C:1L, 2C:1L y 4C:1L, con valores de 2.94, 2.87, 2.96 y 2.91 eV, respectivamente, todos ellos debajo de los umbrales ópticos del CeO_2 y el

LTO, de 3.05 y 3.55 eV respectivamente. El porcentaje de luz UV, Vis y NIR absorbida se calcula siguiendo el método descrito en [198].

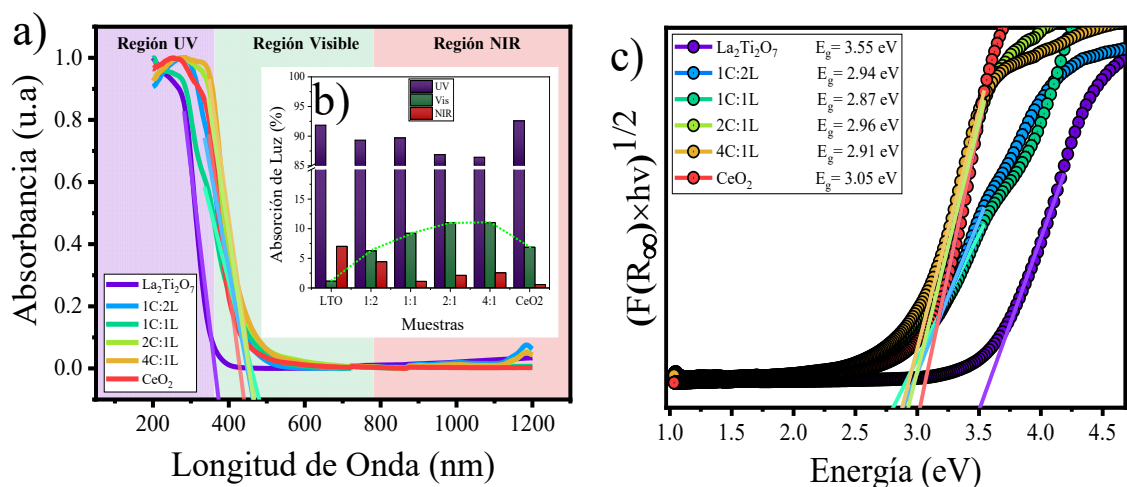


Figura 4.9. a) Espectros de absorción. b) Porcentaje de absorción de luz UV, visible y NIR. c) Propiedades ópticas para espectros de reflectancia de los materiales prístinos y heterouniones

4.2.6. Propiedades texturales

El análisis BET, basado en la fisisorción de N_2 , es crucial para evaluar las propiedades texturales de materiales nanométricos, permitiendo determinar el área superficial específica y la porosidad (Una explicación ampliada de la técnica se encuentra en el Apéndice A.7). En esta investigación, su importancia radica en que la actividad fotocatalítica de las heterouniones $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ depende directamente de la accesibilidad a los sitios activos y de la eficiencia en la difusión y adsorción de especies durante la reacción.

La Figura 4.10. proporciona un análisis detallado de las características de textura de los materiales fotocatalíticos estudiados, incluidos los siguientes parámetros: área de superficie, volumen de poros y distribución del tamaño de los poros de los compuestos prístinos y HJs. Este análisis se llevó a cabo mediante isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno. Los cálculos de área de superficie específica utilizando la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET) revelaron valores de 76.9 y 29.3 m^2/g para $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y CeO_2 , respectivamente. Sorprendentemente, se demostró que las heterouniones 1C:2L y el 2C:1L tenían áreas de

superficie similares, ambas alrededor de 45 m²/g, a pesar de las diferencias en los materiales individuales. Este hallazgo sugiere una interacción significativa entre los componentes de las HJs.

En cuanto al volumen de poro, se observaron valores que oscilaron entre 0.536 y 0.204 m³/g, mostrando una tendencia a disminuir con mayor contenido de CeO₂. La distribución del tamaño de los poros reveló una reducción en su tamaño en comparación con los materiales puros y con la heterounión 2C:1L. Por el contrario, la heterounión 1C:2L se destacó por un diámetro de poro notablemente diferente. A pesar de las tendencias observadas en el área superficial, el volumen de poros y la formación de mesoporos en todas las muestras, los parámetros de textura no parecen ser el factor crítico para mejorar la actividad fotocatalítica. Esto implica que otros aspectos físicos, como los factores estructurales y composicionales, desempeñan un papel más importante.

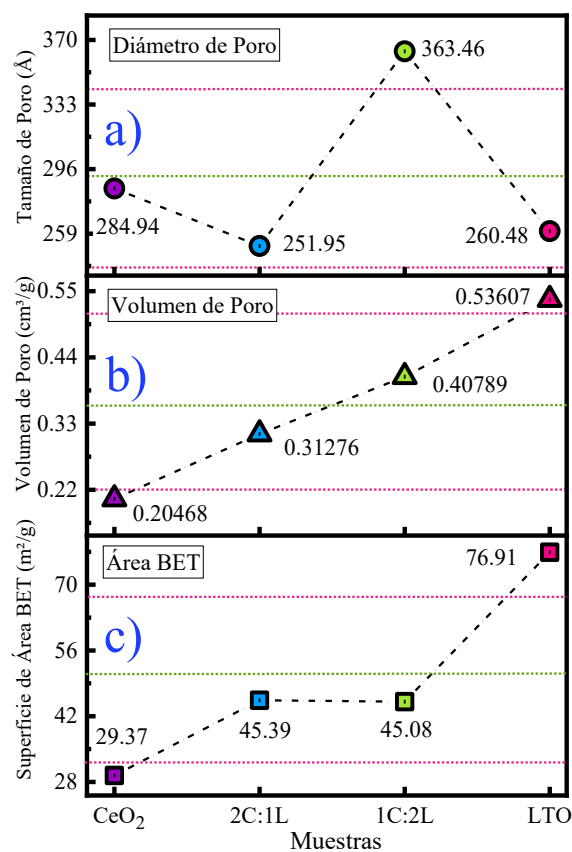


Figura 4.10. Propiedades texturales de los fotocatalizadores de los materiales. a) Diámetro de poro. b) Volumen de poro. c) Área de superficie BET

4.3. Actividad fotocatalítica

4.3.1. Degradación de contaminantes

4.3.1.1. Degradación del Azul de Metileno a 10 ppm

La Figura 4.11.a) muestra la cinética de la respuesta fotocatalítica de los materiales sintetizados, determinada mediante espectroscopía UV-Vis en fase líquida. Esta técnica permitió monitorear la absorbancia del cromóforo característico del Azul de Metileno (AM), localizado a 664 nm, en función de su concentración disuelta en agua.

La Figura 4.11.b) muestra los resultados de la investigación sobre la degradación fotocatalítica de AM por exposición a la luz solar simulada durante 150 minutos. La figura detalla las tasas de degradación a lo largo del tiempo, comenzando después de un período inicial de 30 minutos de equilibrio de adsorción/desorción en la oscuridad para cada fotocatalizador. Inicialmente, se evaluó la respuesta del colorante a la degradación causada por el efecto de la luz (fotólisis), confirmando así la inestabilidad de esta molécula; en esta fase inicial, se logró una degradación del 23.5%.

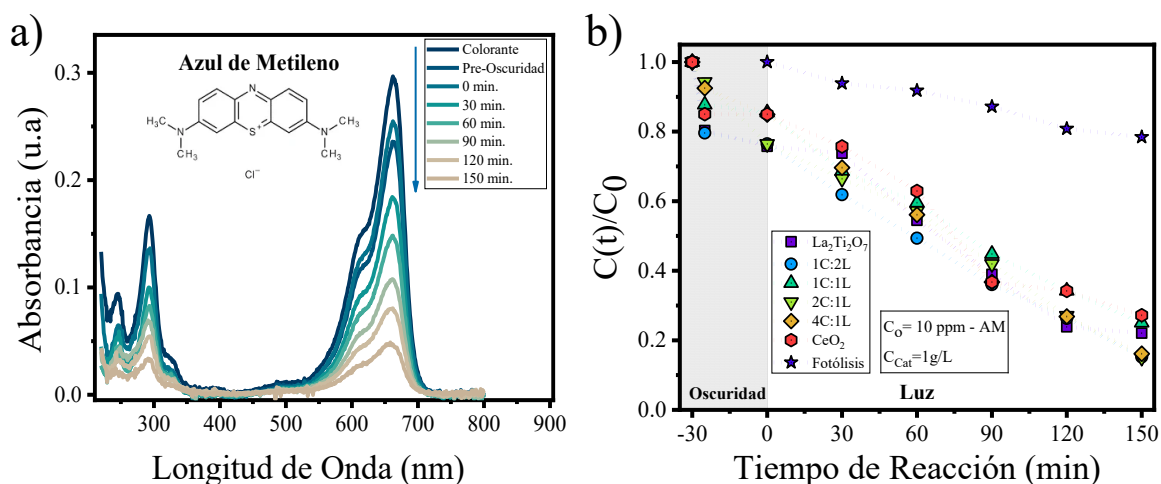


Figura 4.11. a) Cambios espectrales UV-Vis de AM en función del tiempo por la acción de $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1C:2L). b) Actividades fotocatalíticas de los semiconductores en la degradación del Azul de Metileno (AM)

La cinética de la reacción de degradación de AM se analizó utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood, ajustado a una cinética de pseudo-primer orden, como se presenta en la Figura 4.12.a). Las constantes de velocidad (k) obtenidas fueron $0.00927 \pm 0.0014 \text{ min}^{-1}$, $0.00832 \pm 0.0012 \text{ min}^{-1}$, $0.01098 \pm 7.746 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $0.00928 \pm 4.985 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $0.00991 \pm 0.0017 \text{ min}^{-1}$ y $0.01104 \pm 8.973 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para LTO puro, CeO_2 puro y las heterouniones 1C:2L, 1C:1L, 2C:1L y 4C:1L, respectivamente.

Es importante destacar que la heterounión $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (4C:1L) exhibió el valor más alto de k , demostrando la mayor actividad fotocatalítica en la degradación, seguida de la heterounión 1C:2L. Aunque una mayor cantidad de nanotubos no garantiza automáticamente una mayor tasa de degradación, debido a la influencia de diversos factores estructurales y electrónicos, sí contribuye de forma significativa a la transferencia eficiente de carga entre nanotubos y nanoláminas, facilitando la reacción de oxidación del Azul de Metileno durante el proceso de degradación de contaminantes. Estos resultados se resumen gráficamente en la Figura 4.12.b).

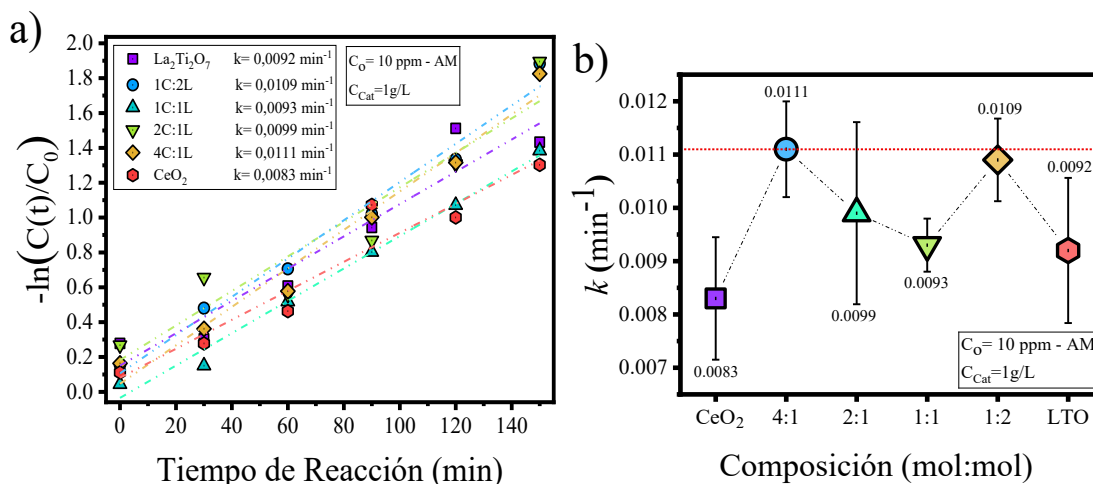


Figura 4.12. a) Comportamiento cinético de pseudo primer orden para la degradación de AM de las muestras sintetizadas. b) Constante cinética (k)

En la Tabla 4.4. se presentan los resultados obtenidos en la degradación del colorante Azul de Metileno (AM) mediante los semiconductores sintetizados. Las heterouniones CeO₂@La₂Ti₂O₇ en proporciones 1:2 y 2:1 mostraron la mayor eficiencia fotocatalítica (85%), siendo la composición 1C:2L la que alcanzó la constante de velocidad más alta ($1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) y, por tanto, el tiempo de degradación más corto ($\tau = 91 \text{ min}$). Los materiales individuales CeO₂ y La₂Ti₂O₇ presentaron una actividad inferior, evidenciando el efecto sinérgico generado por la formación de HJs, que mejora la separación de pares electrón-hueco y la transferencia de carga entre nanotubos y nanoláminas, optimizando la captación de luz y la generación de especies reactivas.

Los resultados cinéticos confirman esta tendencia: las heterouniones 2C:1L y 1C:2L exhibieron las mayores tasas de degradación (84.8% y 85%), mientras que las proporciones 1C:1L y 4C:1L mostraron eficiencias ligeramente menores (74.9% y 83.9%), atribuibles a una separación menos eficiente de las cargas fotogeneradas.

Tabla 4.4. Comparativa de la degradación del Azul de Metileno

AM - 10 ppm				Comparación de resultados con respecto a la mejor heterounión (2:1)	
Fotocatalizador	Eficiencia fotocatalítica (%)	Constante de velocidad k (min^{-1})	Constante de tiempo τ ($\tau = 1/k$, min)	Aumento de la eficiencia de degradación (%)	Mejora en la constante de velocidad (%)
La ₂ Ti ₂ O ₇	76	9.7E-03	103	10	14
1:2	85	1.1E-02	91	-	-
1:1	75	9.1E-03	109	12	20
2:1	85	9.7E-03	103	0	13
4:1	84	1.1E-02	92	1	1
CeO ₂	73	8.1E-03	124	14	37

4.3.1.2. Degradación de la Rodamina B 10 ppm.

La degradación fotocatalítica y la disminución de la intensidad del cromóforo de la RB (554 nm) se monitorean mediante espectroscopía UV-Vis, como se ilustra en la Figura 4.13.a). La Figura 4.13.b). presenta el rendimiento fotocatalítico en la degradación de RB a una concentración de 10 ppm bajo irradiación solar simulada en presencia de los materiales sintetizados.

La degradación de RB se evaluó tanto en presencia como en ausencia de fotocatalizadores, revelando que la degradación máxima a través de la fotólisis es del 11.6%, lo que confirma la estabilidad de este colorante frente a la luz. El protocolo experimental se llevó a cabo con un período de oscuridad inicial para alcanzar el equilibrio de desorción/adsorción del fotocatalizador antes de iniciar la fase de luz. Se observa que los materiales puros exhibieron una baja degradación de RB, alcanzando solo 38.4% y 16.8% para CeO_2 y LTO, respectivamente. Sin embargo, debido a la formación de la heterounión, es evidente una mejora significativa en el rendimiento catalítico para la degradación de RB. Las heterounión de $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, con diferentes relaciones molares 1C:2L, 1C:1L, 2C:1L y 4C:1L, lograron rendimientos del 42.0%, 14.4%, 70.8% y 64.3%, respectivamente. Este comportamiento de la degradación máxima de RB es muy similar a lo reportado anteriormente con esta HJ, aunque empleando concentraciones de colorante más altas [199].

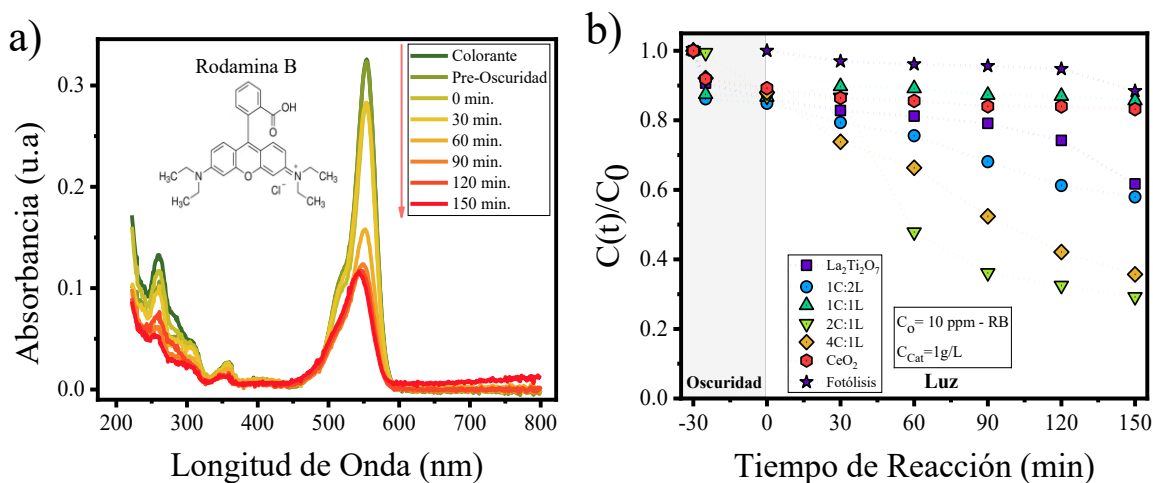


Figura 4.13. a) Cambios espectrales UV-Vis de RB en función del tiempo. b) Actividades fotocatalíticas de los materiales prístinos y HJs para la degradación de RB

La curva cinética se ajusta al modelo pseudo primer orden para la fotodegradación de RB, como se muestra en la Figura 4.14.a). Las constantes de velocidad (k) obtenidas de las muestras preparadas para la degradación son $0.00193 \pm 4.603 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $0.00266 \pm 1.565 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $0.00016 \pm 1.343 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $0.00825 \pm 0.0013 \text{ min}^{-1}$, $0.00613 \pm 2.916 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ y $0.00043 \pm 7.462 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, correspondientes a La₂Ti₂O₇, 1C:2L, 1C:1L, 2C:1L, 4C:1L y CeO₂. La Figura 4.14.b) muestra que el valor k más alto corresponde a la heterounión con una relación de 2C:1L, lo que indica una clara diferencia en el rendimiento en comparación con los otros fotocatalizadores. Esta heterounión es 4.3 veces más eficiente en el desempeño fotocatalítico que el LTO y 20.5 veces más que el CeO₂, los dos materiales prístinos.

Estos resultados confirman de manera concluyente la existencia de la heterounión entre nanotubos y nanoláminas, y su sinergia en el desempeño fotocatalítico, apoyada tanto por las caracterizaciones realizadas como por la mejora eficiente en el rendimiento fotocatalítico. El proceso oxidativo mostró un mayor rendimiento cuando los fotocatalizadores tienen una mayor proporción de CeO₂ en nanotubos, facilitando así una separación más efectiva de las cargas entre los portadores de carga y las nanoláminas de La₂Ti₂O₇. Es crucial señalar que, aunque la presencia de un exceso de nanotubos mejora la degradación, un exceso de estos puede ser subóptimo ya que podría generar problemas adicionales, como la limitación de la absorción de luz por parte de las nanohojas y la formación de aglomeraciones que pueden conducir a contactos ineficaces entre ambas morfologías.

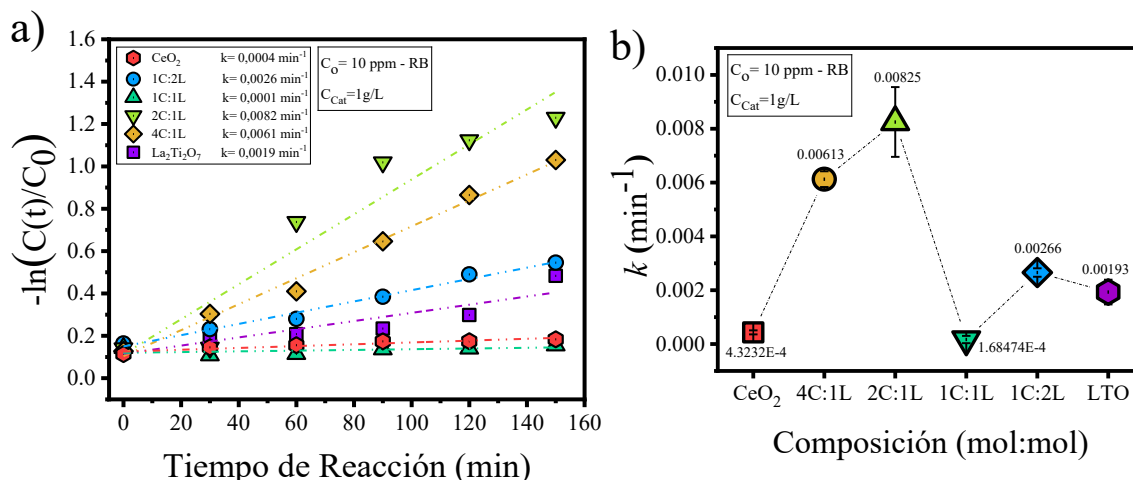


Figura 4.14. a) Curvas cinéticas de pseudo primer orden para $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, CeO_2 y heterouniones ($1\text{C}:2\text{L}$, $1\text{C}:1\text{L}$, $2\text{C}:1\text{L}$, $4\text{C}:1\text{L}$) en la degradación de RB y b) constante cinética

De manera análoga, en la Tabla 4.5. se exhiben los resultados obtenidos para cada fotocatalizador evaluado ahora para el caso de la degradación de la Rodamina B (RB), a una concentración de 10 ppm. Se comparó el rendimiento fotocatalítico de la mejor HJ (relación 2:1), logrando una eficiencia de degradación del 71%. Este valor se consideró como la referencia del 100% para fines comparativos. Entre los materiales analizados, la heterounión $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (2:1) nuevamente, destaca por lograr un notable equilibrio entre alta eficiencia fotocatalítica y cinética de reacción favorable. Esto se refleja en su alta velocidad constante y en la reducción significativa del tiempo de degradación.

Estos hallazgos corroboran que la relación 2:1 promueve una sinergia óptima entre CeO_2 y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, que debe corresponder a una separación más eficiente de las cargas fotogeneradas, una mayor generación de especies reactivas y/o una mayor interacción superficial entre los componentes. Juntos, estos factores contribuyen a una mejora sustancial en la actividad fotocatalítica del sistema.

Tabla 4.5. Comparativa de la degradación de la Rodamina B

RB – 10 ppm				Comparación de resultados con respecto a la mejor heterounión (2:1)	
Fotocatalizador	Eficiencia fotocatalítica (%)	Constante de velocidad k (min ⁻¹)	Constante de tiempo τ (t = 1/k, min)	Aumento de la eficiencia de degradación (%)	Mejora de la constante de velocidad (%)
LTO	38	1.9x10 ⁻³	538	46	385
1:2	39	3.0 x 10 ⁻³	337	45	204
1:1	14	3.0x10 ⁻³	337	80	204
2:1	71	9.0x10 ⁻³	111	-	-
4:1	64	5.5x10 ⁻³	183	10	66
CeO ₂	14	2.2x10 ⁻⁴	4603	80	4057

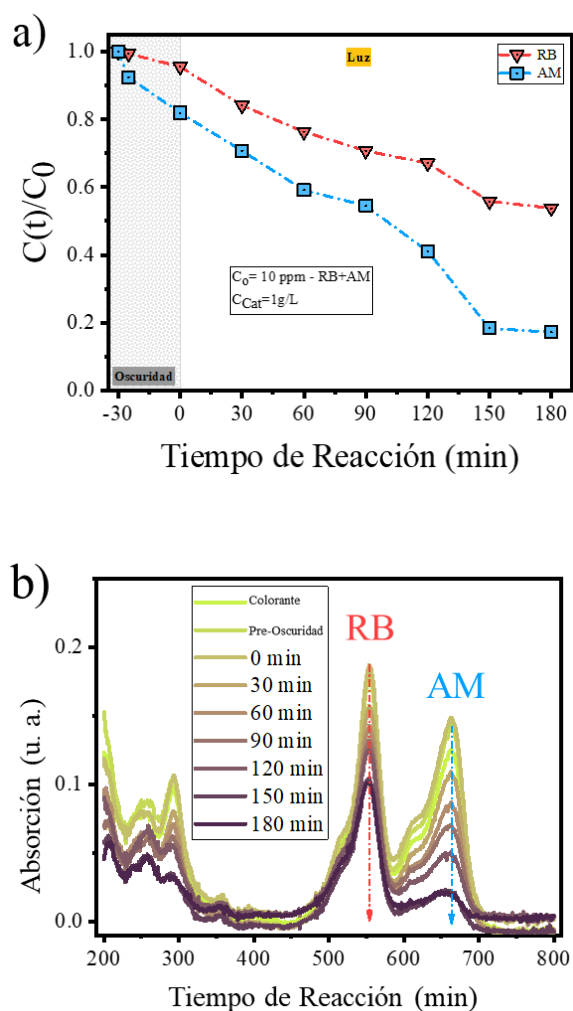
4.3.1.3. Degradación de dos colorantes (RB y AM)

Se realizaron pruebas para simular un escenario más realista de los efluentes generados al final de los procesos industriales, como en la industria textil. La propuesta consistió en la degradación simultánea de dos colorantes mediante luz solar simulada (luz visible + UV), con un pequeño aporte de luz UV, utilizando la heterounión CeO₂@La₂Ti₂O₇ (2C:1L) como fotocatalizador. El experimento se llevó a cabo con una solución de concentraciones iguales del colorante catiónico AM y el colorante aniónico RB, agregando una concentración total de 10 ppm.

La degradación fotocatalítica de los dos colorantes se muestra en la Figura 4.15.a), evidenciando la disminución de la concentración de colorante a medida que pasa el tiempo. Se observó que el colorante AM presentó menor resistencia a la degradación, alcanzando el 80% de degradación, mientras que el RB alcanzó el 50% después de 150 min. En la Figura 4.15.b) se puede observar el espectro de absorbancia relacionado con la intensidad de las dos

señales correspondientes a los cromóforos de AM y RB, ubicados a 664 y 554 nm, respectivamente. La Figura 4.15.c) expone el modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo primer orden que proporciona los valores de las constantes cinéticas; $k = 0.0031 \pm 0.00001 \text{ min}^{-1}$ se obtuvo para RB y $k = 0.0088 \pm 0.0013 \text{ min}^{-1}$ para AM.

Además, estos hallazgos son prometedores para la aplicabilidad de estos materiales para la degradación de contaminantes emergentes, como RB y AM, o similares generados por diversas industrias. Cabe destacar que agregar nanopartículas a la superficie de la HJs no mejoró el rendimiento. En cambio, disminuyó la actividad de los procesos de oxidación durante la degradación de los colorantes anteriores en comparación con la misma sin decorar.



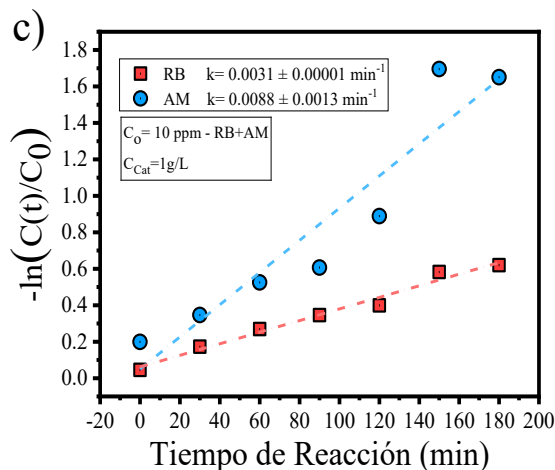


Figura 4.15. a) Actividades fotocatalíticas de la heterounión (2C:1L) para múltiples degradaciones (MB y RB). b) Cambios espectrales UV-Vis de los colorantes a lo largo del tiempo. c) Cinética pseudo de primer orden

4.3.2. Estudios de bloqueadores de radicales

El estudio de bloqueadores está ampliamente documentado en la literatura como una herramienta clave para comprender y proponer mecanismos de transferencia de carga, utilizando bloqueadores como se muestra en [174], [189], [200], [201]. El estudio de las especies activas involucradas en la cinética de degradación se llevó a cabo utilizando Azul de Metileno (AM) como contaminante modelo y el fotocatalizador optimizado de CeO₂@LTO en una proporción de 2C:1L. Para identificar las especies reactivas responsables del proceso de degradación, se utilizaron tres eliminadores: benzoquinona (BQ) para bloquear los radicales superóxidos ($O_2^{\cdot-}$), trietanolamina (TEOA) para agujeros fotogenerados (h_{BV}^+) e isopropanol (IPA) para radicales hidroxilos (HO^{\cdot}).

La Figura 4.16.a) muestra la cinética de degradación de la heterounión 2C:1L en presencia de los diferentes bloqueadores. Las constantes de velocidad (k , min⁻¹), resumidas en la Figura 4.16.b) indican que el proceso es impulsado principalmente por la generación de superóxido ($O_2^{\cdot-}$) y radicales hidroxilos (HO^{\cdot}), durante la reacción de fotooxidación. En particular, la presencia de TEOA, que bloquea la activación de los agujeros fotogenerados, mejora un poco

la eficiencia de degradación. Esta Figura también ilustra la influencia de cada eliminador en las constantes de tasa de degradación

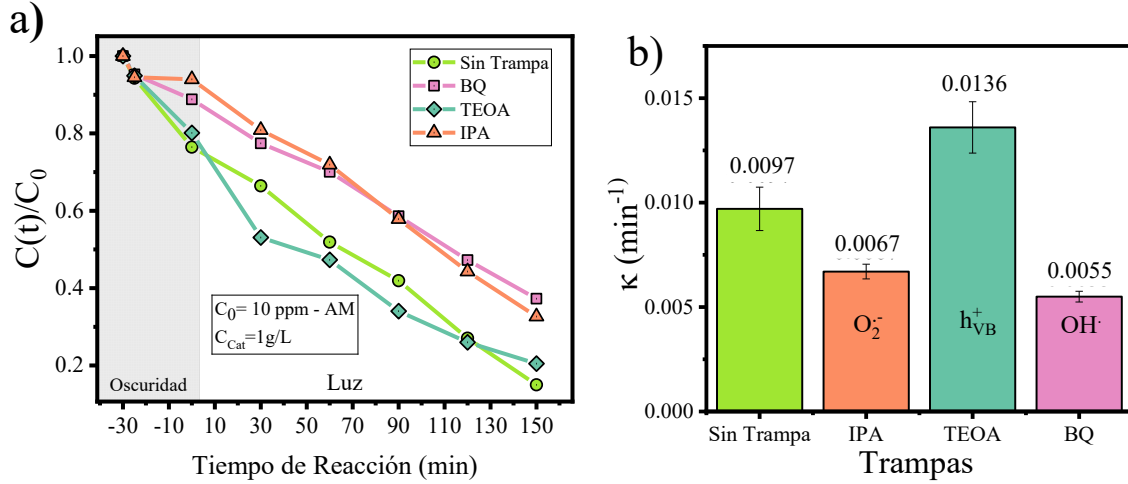


Figura 4.16. a) Cinética de fotodegradación del Azul de Metileno (AM) con la heterounión 2C:1L bajo irradiación solar simulada, en presencia de distintos bloqueadores de radicales (sin eliminador, BQ, TEOA e IPA). b) Constantes de velocidad (k , min⁻¹) que evidencian el efecto de cada eliminador sobre la eficiencia fotocatalítica

4.3.3. Mecanismos de transferencia desde CeO₂@La₂Ti₂O₇

A partir de los valores calculados previamente para las brechas de energía (E_g) de CeO₂ y LTO, 3.05 y 3.55 eV, respectivamente, las Ecuaciones (4.1) - (4.2) permiten calcular las posiciones de la banda de conducción (E_{BC}) y la banda de valencia (E_{BV}) de los semiconductores, y en relación con el nivel normal del electrodo de hidrógeno (NHE) [202]:

$$E_{BV} = 0.5E_g - E_e + X \quad \text{Ecuación 4.1}$$

$$E_{BC} = E_g + E_{BV} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

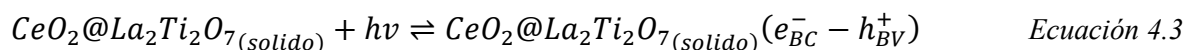
Donde χ es la electronegatividad absoluta del semiconductor, reportada para CeO₂ y La₂Ti₂O₇ como 5.56 eV y 5.54 eV [137], [171], respectivamente. E_e es la energía del electrón libre en la escala NHE (aproximadamente 4.5 eV), y E_g es la banda prohibida calculada de los fotocatalizadores puros. De acuerdo con las ecuaciones mencionadas anteriormente, se

encontró que las posiciones de banda de E_{BC} y E_{BV} de CeO₂ eran de 5.63 eV y 2.58 eV, respectivamente. Para La₂Ti₂O₇, los potenciales E_{BC} y E_{BV} se determinaron como 6.36 eV y 2.81 eV, respectivamente.

El uso de la iluminación solar y de una banda prohibida reducida permite la excitación simultánea de CeO₂ y La₂Ti₂O₇, generando pares electrón-hueco. En este proceso, los electrones excitados (e⁻) de CeO₂ se acumulan en el borde de la banda de conducción (E_{BC}) de LTO y posteriormente reaccionan con oxígeno molecular (O₂) para formar especies reactivas importantes, como superóxidos O₂⁻ y peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Además, el O₂⁻ de la solución reacciona con H⁺ para generar una especie menos reactiva como el radical hidroperoxilo (HO₂•). Esta especie, a su vez, produce más peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular, que eventualmente formarán •OH, una especie altamente oxidante que degradará la molécula de tinte en productos oxidados.

Al mismo tiempo, los agujeros (h⁺) generados en La₂Ti₂O₇ se difunden en el borde de la banda de valencia (E_{BV}) del CeO₂, oxidando no solo las moléculas del colorante, sino también reaccionando con el agua (H₂O) para generar especies altamente reactivas y oxidativas, como los radicales hidroxilo (•OH) y el catión hidrógeno (H⁺_{agua}). Este proceso contribuye significativamente a la degradación de los tintes, transformándolos en moléculas menos tóxicas y más respetuosas con el medio ambiente.

Junto con la Figura 4.17. y las Ecuaciones (4.3) - (4.10), se propone un mecanismo de transferencia de carga de la CeO₂@La₂Ti₂O₇ de heteroestructura sintetizada, basado en observaciones realizadas por los informes [203], [204], para el proceso de oxidación en la degradación del tinte. Este mecanismo destaca la difusión y separación optimizadas de los portadores de carga. Esto reduce significativamente el proceso de recombinación y mejora sustancialmente la respuesta fotocatalítica en comparación con los materiales individuales durante la degradación del tinte bajo irradiación solar simulada.



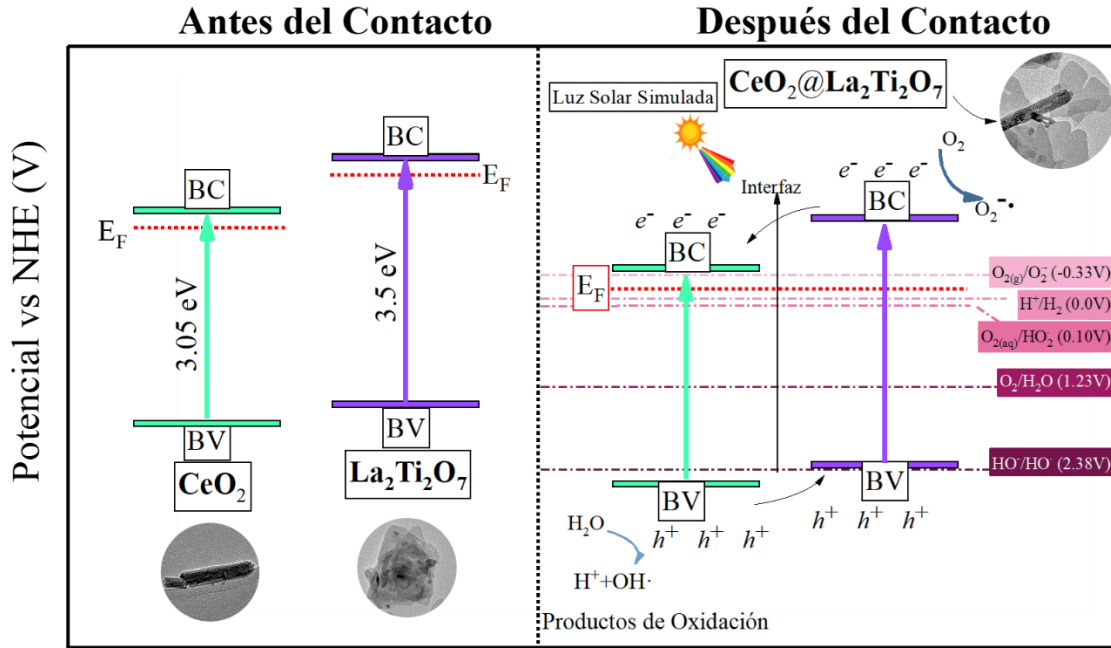
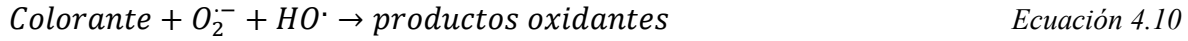
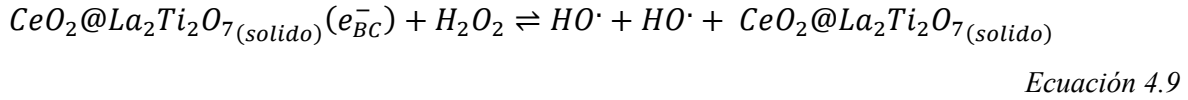
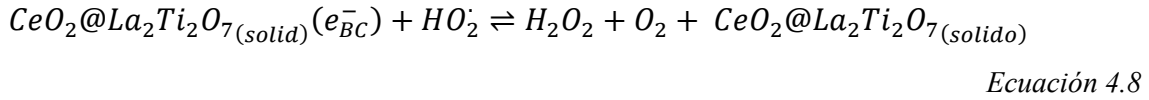
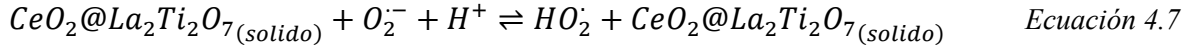
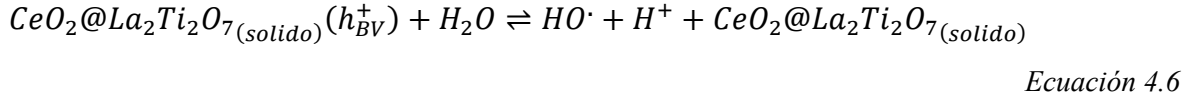
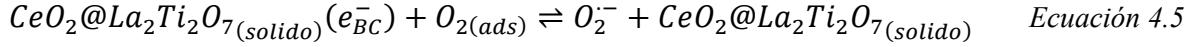


Figura 4.17. Pasos de transferencia de carga propuestos entre los diferentes componentes de la heterounión CeO₂@La₂Ti₂O₇

4.3.4. Generación de hidrógeno (H_2)

La generación de hidrógeno fotocatalítico a partir de soluciones de metanol y agua se evaluó con diferentes fotocatalizadores (1C:2L y 2C:1L) bajo irradiación ultravioleta (UV) y luz visible. Estas heterouniones (HJs) se modificaron superficialmente con nanopartículas de metales nobles, como plata y oro, y posteriormente se evaluaron y compararon en función de su capacidad para generar hidrógeno. Las composiciones 1C:2L y 2C:1L fueron seleccionadas para las pruebas de generación de hidrógeno, ya que mostraron el mejor rendimiento en la degradación del colorante, lo que sirvió como criterio clave para identificar los materiales con mayor potencial para la producción de hidrógeno fotocatalítico.

En la Figura 4.18.a-b) se presentan los resultados para los materiales preparados, se observa que la actividad de la HJ con una relación molar 1C:2L ($1344 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) es mayor en un factor de 1.5 que la suma de los materiales no modificados ($677 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ para CeO_2 y $206 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ para $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). El uso de nanopartículas metálicas aumenta la producción de hidrógeno a 1609 y $1857 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ para $\text{NPs-Ag}@1\text{C}:2\text{L}$ y $\text{NPs-Au}@1\text{C}:2\text{L}$, respectivamente. A partir de estos resultados, se evidencia que las HJs con y sin decoración, son las más efectivas para catalizar la evolución fotocatalítica del hidrógeno a partir de soluciones de agua-metanol.

Por otra parte, cuando la heterounión de estos materiales se forma en una proporción de 2C:1L y se evalúa, esta actividad aumenta hasta $1695 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, un aumento de un factor de 8.2 y 2.5 con respecto a los materiales puros de LTO y CeO_2 . Estos resultados evidencian una interacción sinérgica entre ambos materiales, cuya fotoactividad resultó ser más del doble de la suma de las actividades individuales de los compuestos no modificados. Esto demuestra una alta eficiencia en la transferencia de carga superficial.

Al incorporar nanopartículas de plata (NPs-Ag) sobre la heterounión 2C:1L ($\text{NPs-Ag}@2\text{C}:1\text{L}$), la fotoactividad de hidrólisis se incrementó en un factor de 1.2 respecto a la HJ sin nanopartículas, alcanzando una tasa de $2049 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. En el caso de la heterounión modificada con nanopartículas de oro ($\text{NPs-Au}@2\text{C}:1\text{L}$), la tasa aumentó a 2469

$\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, lo que representa una mejora aún mayor, equivalente a un factor de 1.4 frente a la muestra sin modificación metálica.

Asimismo, diversos estudios han demostrado que la incorporación de nanopartículas metálicas sobre la superficie de las HJs desempeña un papel determinante como agente sensibilizador, al facilitar la inyección de electrones hacia la banda de conducción de los materiales que las componen, lo que se traduce en una mejora significativa de la actividad fotocatalítica. De acuerdo con lo reportado en [205], la deposición de metales nobles sobre la superficie de los semiconductores favorece la transferencia eficiente de electrones, reduce la recombinación de los portadores de carga y, en consecuencia, incrementa la fotoactividad del sistema. Además, la resonancia de plasmones superficiales de las nanopartículas de oro en la región visible contribuye de manera notable a optimizar la eficiencia fotocatalítica.

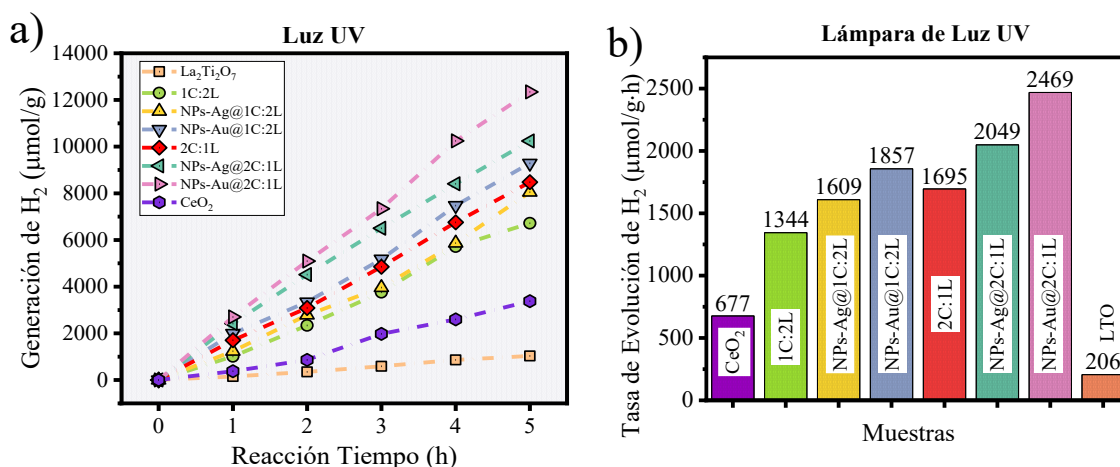


Figura 4.18. a) Producción de hidrógeno (H_2) bajo irradiación UV en función del tiempo. b) Comparación de la tasa de evolución de H_2 para los materiales puros y la heterouniones con y sin la incorporación de metales nobles (NPs-Au, NPs-Ag)

Las Figuras 4.19.a-b) ilustran la fotoactividad de la generación de hidrógeno bajo luz visible, demostrando que todas las HJs exhiben un rendimiento superior en comparación con los materiales puros LTO ($21 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) y CeO_2 ($23 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), destacando el efecto sinérgico de estos sistemas fotocatalíticamente activos. Las HJs decoradas con nanopartículas metálicas, NPs-Au@1C:2L ($193 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) y NPs-Ag@1C:2L ($155 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$),

mostraron incrementos de 2.7 y 2.2, respectivamente, en comparación con la heterounión 1C:2L sin decoración metálica ($70 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$).

La heterounión con una relación 2C:1L presenta una mayor tasa de generación de hidrógeno ($103 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) que los materiales puros. Además, la incorporación de nanopartículas metálicas mejoró aún más la fotoactividad. Específicamente, las tasas de generación de hidrógeno para NPs-Au@2C:1L ($203 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), NPs-Ag@2C:1L ($177 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) representaron aumentos de 1.9 y 1.7 veces, respectivamente, en comparación con las HJs sin decorar.

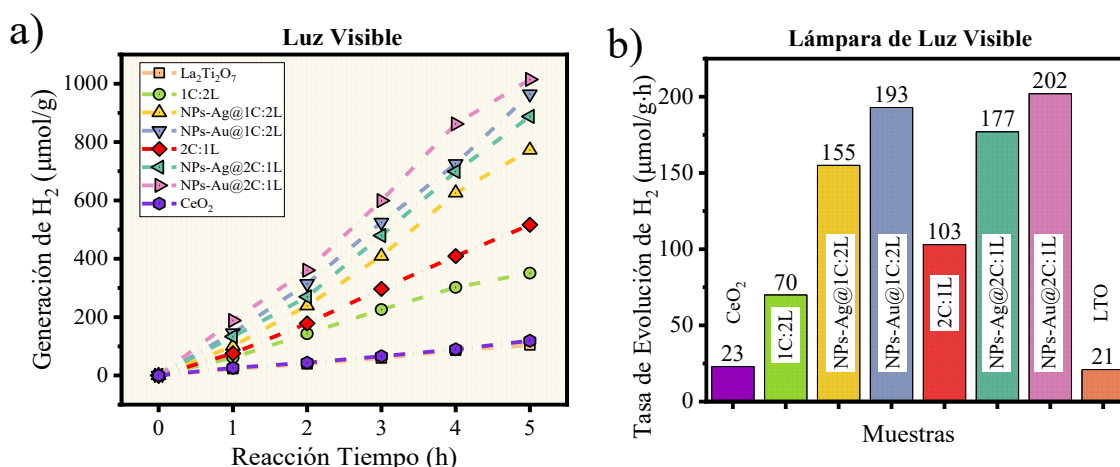


Figura 4.19. a) Producción de hidrógeno (H_2) bajo irradiación de luz visible en función del tiempo.

b) Comparación de la tasa de evolución de H_2 para los materiales puros y HJs con y sin la incorporación de metales nobles (NPs-Au, NPs-Ag)

La Figura 4.20. y las Ecuaciones (4.11) - (4.14) muestran el esquema propuesto para la generación de hidrógeno mecanismo en la superficie del fotocatalizador basado en $\text{CeO}_2@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. El proceso comienza con la excitación de la HJ por luz UV o LED, lo que genera pares electrón-hueco ($e^- \cdot h^+$). Los electrones generados en la banda de conducción se transfieren a la superficie del fotocatalizador, el electrón en la banda de conducción reduce los protones (H^+) para formar gas hidrógeno H_2 . Simultáneamente, el metanol (CH_3OH), actuando como agente de sacrificio, sufre oxidación directa por los h^+ , produciendo radicales

intermedios, iones de hidrógeno y aldehídos, que pueden descomponerse aún más en dióxido de carbono (CO₂) y agua.

La eficiencia de la evolución del H₂ fotoinducido se mejora significativamente con metanol debido a su potencial más negativo y su capacidad para inhibir la recombinación de carga. En una solución de metanol, esta molécula actúa principalmente como doante de electrones, mientras que el agua sirve como aceptor de electrones para la producción de hidrógeno. La adición de especies donantes de electrones que reaccionan irreversiblemente con los agujeros ha demostrado ser una estrategia eficaz para aumentar la tasa de generación de H₂ [107], [206].

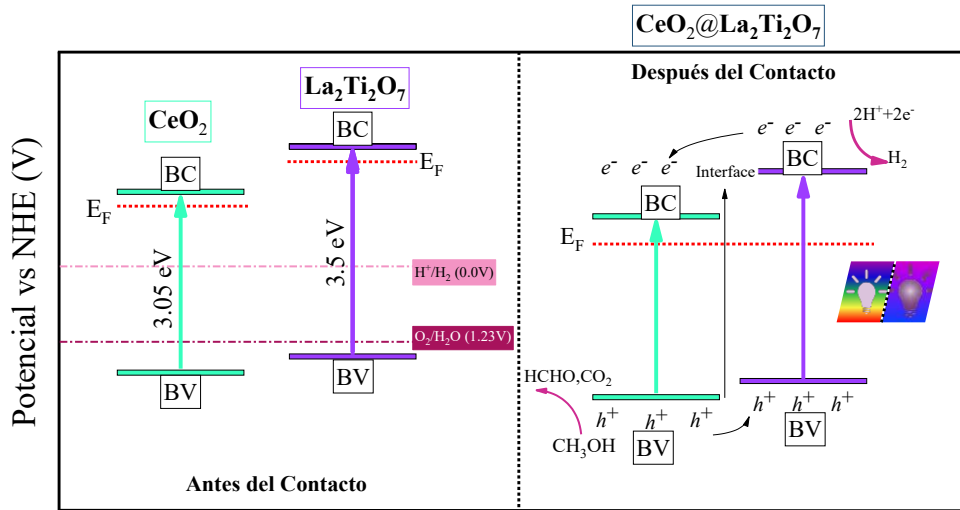
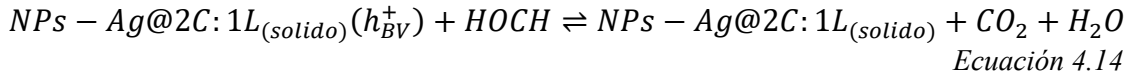
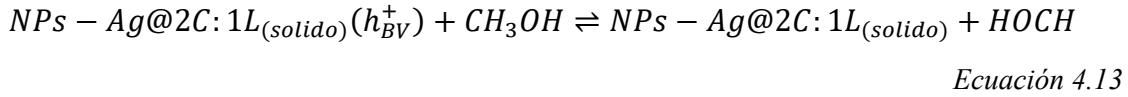
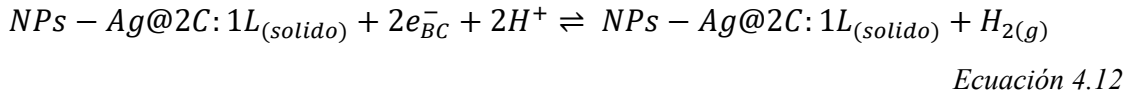
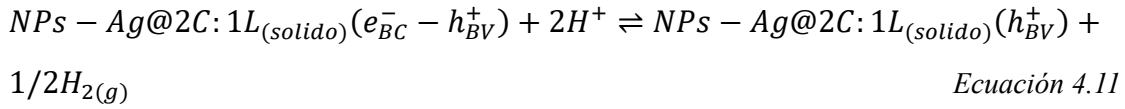


Figura 4.20. Representación esquemática del mecanismo de transferencia de carga propuesto en la heterounión $\text{CeO}_2@ \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, que ilustra su papel en la generación de hidrógeno fotocatalítico

Conclusiones

En este estudio se sintetizaron heterouniones $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@ \text{CeO}_2$ mediante un método hidrotermal controlado, modulando las proporciones molares entre ambos óxidos. La variación composicional produjo cambios significativos en las propiedades ópticas, estructurales, texturales y morfológicas de los materiales obtenidos. El análisis por TEM confirmó la presencia de morfologías laminares características de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y de nanotubulares asociadas a CeO_2 , así como la coexistencia de ambos materiales en la heteroestructura. Los análisis de XRD y HR-TEM corroboraron una elevada cristalinidad, mientras que la espectroscopía Raman reveló dos bandas adicionales a 85 y 143 cm^{-1} , atribuidas probablemente a modos vibracionales interfaciales entre ambos semiconductores, además de los fonones característicos reportados para los compuestos puros.

En términos fotocatalíticos, la HJs con relación molar 2C:1L presentó el mejor desempeño en la degradación de Rodamina B (RB), alcanzando una constante cinética $k = 0.00825 \pm 0.0013 \text{ min}^{-1}$ ($\tau = 121.21 \text{ min}$). En contraste, la composición 1C:2L mostró la mayor eficiencia en la degradación de azul de metileno (AM), con $k = 0.01098 \pm 7.75 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ($\tau = 91.07 \text{ min}$). Ambas HJs evidenciaron un marcado efecto sinérgico en la degradación simultánea de mezclas de colorantes (AM + RB), superando ampliamente la actividad de sus componentes individuales.

La incorporación de nanopartículas metálicas (Au y Ag, 1 % p/p) sobre las heterouniones $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@ \text{CeO}_2$ incrementó sustancialmente la producción fotocatalítica de hidrógeno (H_2) bajo irradiación UV. Las configuraciones NPs-Au@2C:1L y NPs-Au@1C:2L alcanzaron tasas de 2469 y 1857 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente, mientras que NPs-Ag@2C:1L y NPs-Ag@1C:2L alcanzaron 2049 y 1609 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente. Estos valores representan mejoras de hasta 9.9 veces respecto a los materiales no decorados. Bajo iluminación visible, las HJs también mantuvieron una alta fotoactividad, con incrementos de 4.9 veces (2C:1L) y 3.3 veces (1C:2L) comparadas con los semiconductores prístinos. La

adición de nanopartículas metálicas amplificó aún más el rendimiento, con mejoras adicionales de 1.9 y 2.7 veces, respectivamente.

En conjunto, los resultados demuestran que las heterouniones $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{CeO}_2$, sin modificación, exhiben un rendimiento superior en la degradación de contaminantes emergentes en comparación con los óxidos individuales. Asimismo, las HJs decoradas con nanopartículas de Au y Ag muestran un efecto sinérgico marcado que promueve una separación más eficiente de las cargas fotogeneradas, reduce la recombinación electrón-hueco y optimiza la transferencia interfacial de electrones. Estos hallazgos consolidan a las HJs modificadas como sistemas fotocatalíticos altamente prometedores para aplicaciones en la remediación ambiental y en la producción sostenible de hidrógeno.

*“Dios no juega a los dados con el universo.” – Albert
Einstein*

Capítulo V

5. Heterounión NPs-M@La₂Ti₂O₇@BiOBr

5.1. Síntesis de los fotocatalizadores

5.1.1. Síntesis NPs-Ag@La₂Ti₂O₇

Se empleó el método hidrotermal para sintetizar el compuesto La₂Ti₂O₇ (LTO), siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo anterior. En resumen, el hidróxido de lantano se disolvió en una mezcla de ácido nítrico y agua, lo que dio lugar a la formación de La(NO₃)₃·xH₂O. Posteriormente, esta solución se combinó con una disolución de dihidróxido bis de titanio(IV) (lactato de amonio) y se ajustó el pH con NaOH, obteniéndose una dispersión de aspecto lechoso. La mezcla resultante se sometió a tratamiento hidrotermal en una autoclave revestida con teflón a 220 °C durante 24 h. Finalmente, el producto se lavó, se secó y se molió hasta obtener un polvo blanco fino.

Las nanopartículas de plata (Ag) o de oro (Au) se depositaron posteriormente sobre la superficie del LTO mediante fotodeposición in situ bajo irradiación UV, siguiendo el procedimiento de decoración descrito en el capítulo previo.

5.1.2. Síntesis de BiOBr (BOB)

Para un gramo de BiOBr se vierte en un matraz de 50 mL de alcohol isopropílico donde posteriormente se agrega 1.017 g de nitrato de bismuto pentahidratado (Bi(NO₃)₃·5H₂O Sigma Aldrich, 98%), dando lugar a la formación de "Solución-A". Para la "Solución-B", se agregaron 0.247 g de bromuro de potasio (KBr, Sigma Aldrich, 99%) a 50 mL de polietilenglicol (H(OCH₂CH₂)_nOH, n≈200, Sigma Aldrich, anhidro, 99.8%). La mezcla

(KBr+H(OCH₂CH₂)_nOH) se sonicó hasta que se disolvieron todos los sólidos. A continuación, se agregó la "Solución-B" a la "Solución-A" mientras se mantenía la agitación magnética. La adición de "Solución-B" hizo que la sustancia se volviera lechosa. Una vez finalizado el proceso de goteo, la mezcla se agitó durante 30 min, y luego se transfirió a una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón (120 mL) y se colocó en un horno a 130 °C durante 12 h. El sólido resultante se lavó tres veces con agua desionizada y tres veces con isopropanol y luego se secó en un horno a 80 °C. Se trituroó en un mortero de ágata, se almacenó en un recipiente protegido de la luz y se etiquetó como la muestra.

5.1.3. Síntesis de heterounión NPs-M@La₂Ti₂O₇@BiOBr

Para la síntesis del método solvotérmico, se utilizaron 2.55×10^{-3} moles de NPs-M@La₂Ti₂O₇ como plataforma para la nucleación de BiOBr. Adicionalmente, estos se mezclaron con 2.55×10^{-3} moles de nitrato de bismuto pentahidratado (Bi(NO₃)₃·5H₂O Sigma Aldrich, 98%) en 50 mL de isopropanol, dando lugar a la formación de "Solución-A". Para la "Solución-B", se agregaron 2.55×10^{-3} moles de bromuro de potasio (KBr, Sigma Aldrich, 99%) a 50 mL de polietilenglicol (H(OCH₂CH₂)_nOH, n≈200, Sigma Aldrich, anhidro, 99.8%). La mezcla (KBr+H(OCH₂CH₂)_nOH) se sonicó hasta que se disolvieron todos los sólidos.

A continuación, se agregó la "Solución-B" a la "Solución-A" mientras se mantenía la agitación magnética. La adición de "Solución-B" hizo que la sustancia se volviera lechosa. Una vez finalizado el proceso de goteo, la mezcla se agitó durante 30 min, y luego se transfirió a una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón (120 mL) y se colocó en un horno a 130 °C durante 12 h. El sólido resultante se lavó tres veces con agua desionizada y tres veces con isopropanol y luego se secó en un horno a 80 °C. Se trituroó en un mortero de ágata, se almacenó en un recipiente protegido de la luz y se etiquetó como la muestra NPs-M@La₂Ti₂O₇@BiOBr (1:1).

Para investigar las propiedades estructurales, morfológicas y fotocatalíticas en función de la relación molar entre los semiconductores NPs-M@La₂Ti₂O₇ y BiOBr, se repitió la síntesis con proporciones molares de 2:1, 1:2 y 1:4 entre los semiconductores LTO y BOB para la

formación de heterouniones. Como control, se preparó BiOBr puro mediante la misma metodología (Figura 5.1).

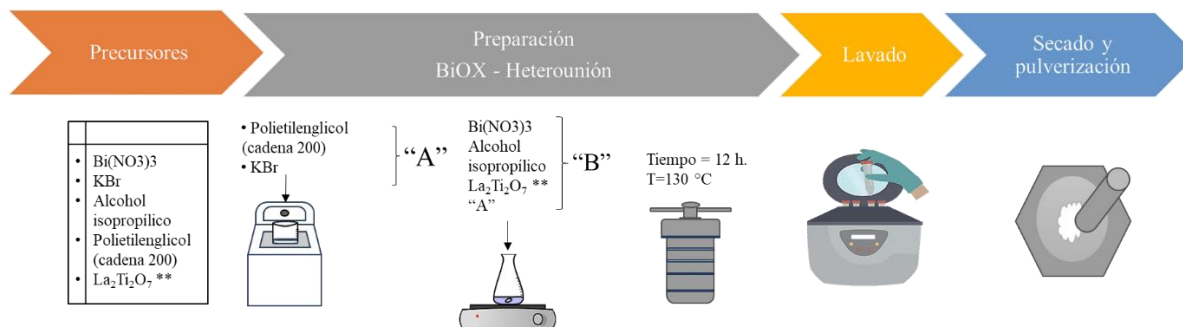


Figura 5.1. Síntesis del oxibromuro de bismuto o heterouniones según corresponda

5.2. Resultados y discusión

5.2.1. Caracterización de la estructura

La estructura cristalina de los materiales fotocatalíticos sintetizados se analizó utilizando la técnica de Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para polvos. Se realizaron refinamientos de Rietveld para verificar la estructura. En la Figura 5.2., se observan los picos de difracción correspondientes a las heterouniones La₂Ti₂O₇@BiOBr. Estos picos coinciden con las fases puras de los materiales desnudos (BOB y LTO), lo que sugiere que no hay impurezas ni otras fases presentes en las HJs. Los picos de difracción característicos tanto de BiOBr como del La₂Ti₂O₇ se indexaron a partir de las cartas cristalográficas Tarjeta PDF - 01-070-0903 y Tarjeta PDF - 04-002-3609, respectivamente.

El patrón de difracción de BiOBr presenta picos observables a $2\theta = 10.9^\circ, 25.53^\circ, 32.41^\circ, 46.43^\circ, 50.49^\circ, 57.25^\circ, 67.79^\circ$ y 76.97° , correspondientes a los planos cristalinos (001), (011), (110), (020), (014), (122), (220) y (130) en su fase tetragonal, respectivamente. Por el contrario, como se mostró previamente, el patrón de difracción del La₂Ti₂O₇ puro exhibe picos predominantes en $2\theta = 23.01^\circ, 28.20^\circ, 30.03^\circ, 32.77^\circ$ y 33.09° , que corresponden a los planos cristalinos (200), (004), (211), (020) y (212) en su fase monoclinica, respectivamente.

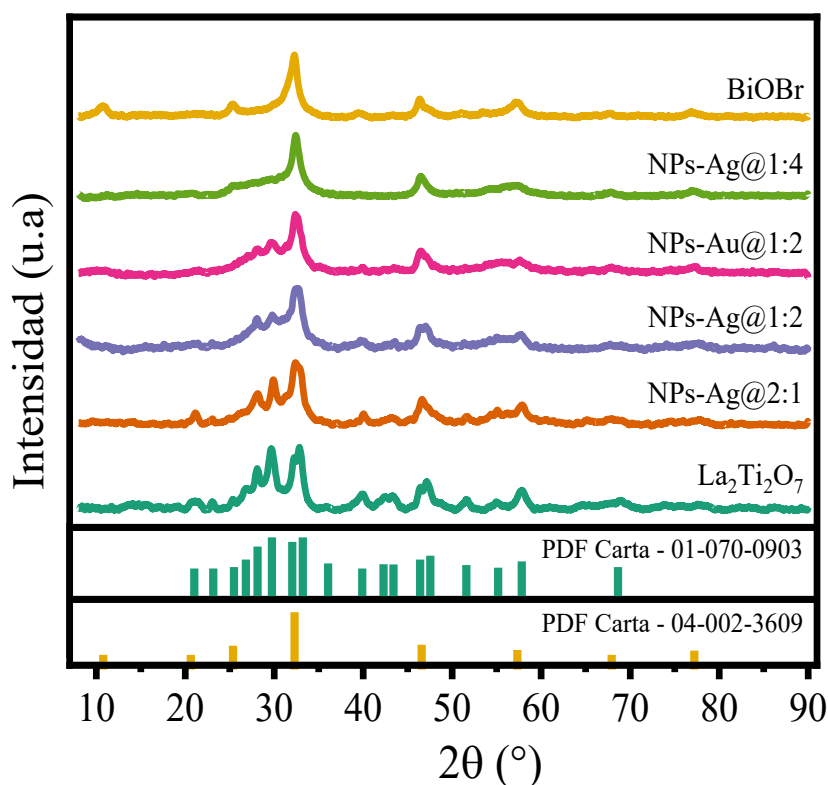


Figura 5.2. Patrones XRD de los materiales puros y heterouniones con diferentes relaciones molares

A partir del refinamiento de Rietveld, se confirmó que la estructura tetragonal de BOB pertenece al grupo espacial P4/nmm (#129). Los parámetros de la celda unitaria son $a = 3.936$ (4) Å, $b = 3.936$ (4) Å, $c = 8.03$ (3) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, con volumen de celda $V = 124.42$ Å³. El refinamiento de Rietveld proporcionó los parámetros de celda unitaria de LTO, como una estructura monoclinica, grupo espacial P21 (#4) con parámetros celulares $a = 7.790$ (3) Å, $b = 5.541$ (3) Å, $c = 13.046$ (9) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.1$ (1) °, $\gamma = 90^\circ$ y volumen celular $V = 556.54$ Å³, estos resultados coincidieron con los datos informados anteriormente [207], [208]. La Figura 5.3. proporciona una reconstrucción ilustrativa de las heterouniones NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr, mostrando la configuración laminar en láminas atómicas paralelas de La₂Ti₂O₇ y BiOBr, junto con la intercalación de las NPs-Ag entre los dos compuestos, donde se espera que las NPs-M influyan en el rendimiento de la unión.

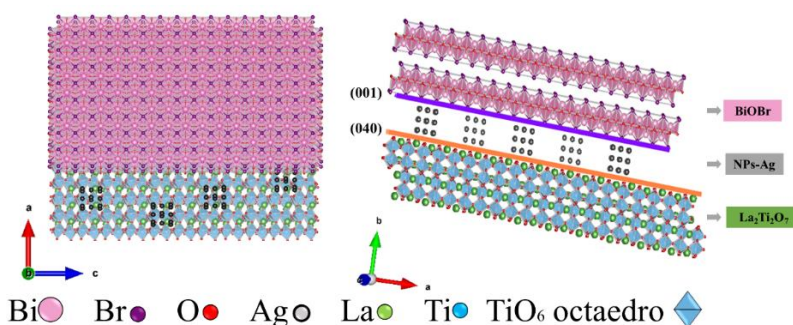


Figura 5.3. Representación en VESTA de la heterounión NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr

5.2.2. Caracterización morfológica

Se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) para corroborar la morfología de las HJs. Las Figuras 5.4.a) y 5.4.e) muestran micrografías de los materiales originales, se observa la morfología característica de la nanohoja La₂Ti₂O₇ y las láminas en forma de flor de BiOBr [194], [198], [199], [209]. Las micrografías con bajo aumento (Figuras 5.4.b), 5.4.c) y 5.4.d)) exhiben claramente la presencia de ambos materiales en las HJs (1:2).

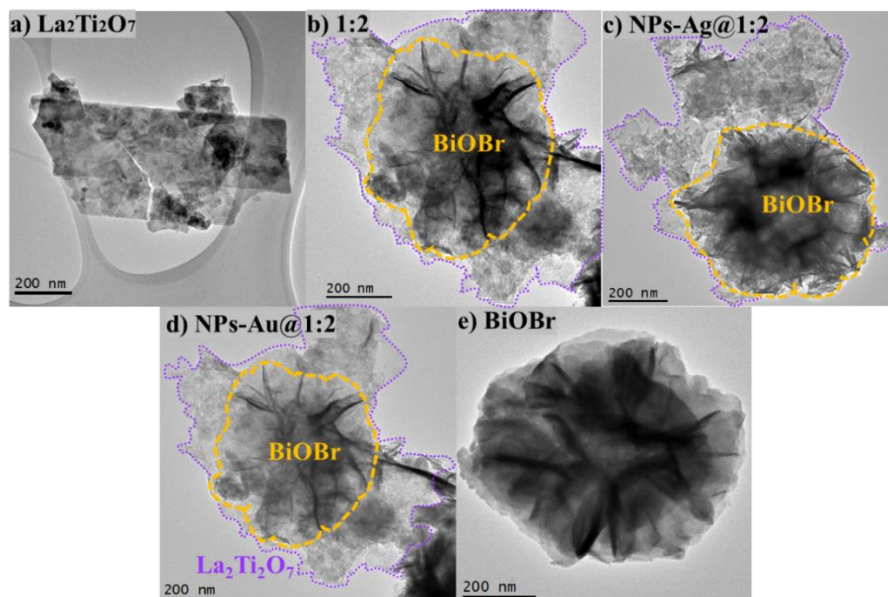


Figura 5.4. Micrografías TEM de a) La₂Ti₂O₇. b) La₂Ti₂O₇@BiOBr (1:2). c) NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr (1:2), d) NPs-Au@La₂Ti₂O₇@BiOBr (1:2) y e) BiOBr a bajo aumento

En la Figura 5.5., se presentan micrografías TEM de alta resolución (HRTEM) y análisis de transformada rápida de Fourier (FFT) de NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr 1:2 (NPs-Ag@1:2). La Figura 5.5.a) muestra una micrografía de baja resolución de la heterounión NPs-Ag@1:2. Las Figuras 5.5.b) y 5.5.c) son ampliaciones utilizadas junto con el análisis FFT (Figura 5.5.d)) para investigar las características cristalinas de NPs-Ag@1:2. En la Figura 5.5.c), se resaltaron las franjas rojas de la red correspondientes a LTO.

La distancia interplanar de 0.32 nm corresponde a los planos (040) del LTO, que presentan las intensidades de reflexión más altas. Las franjas de red verdes con distancias interplanares de 0.28 nm y 0.27 nm están asociadas con planos de electrones más densos en la estructura BOB, específicamente los planos (102) y (110), respectivamente. Además, en la micrografía se identificaron franjas relacionadas con nanopartículas de plata (NPs-Ag) con distancias interplanares de 0.23 nm, correspondientes al plano más intenso de NPs-Ag (111), como se indica en azul.

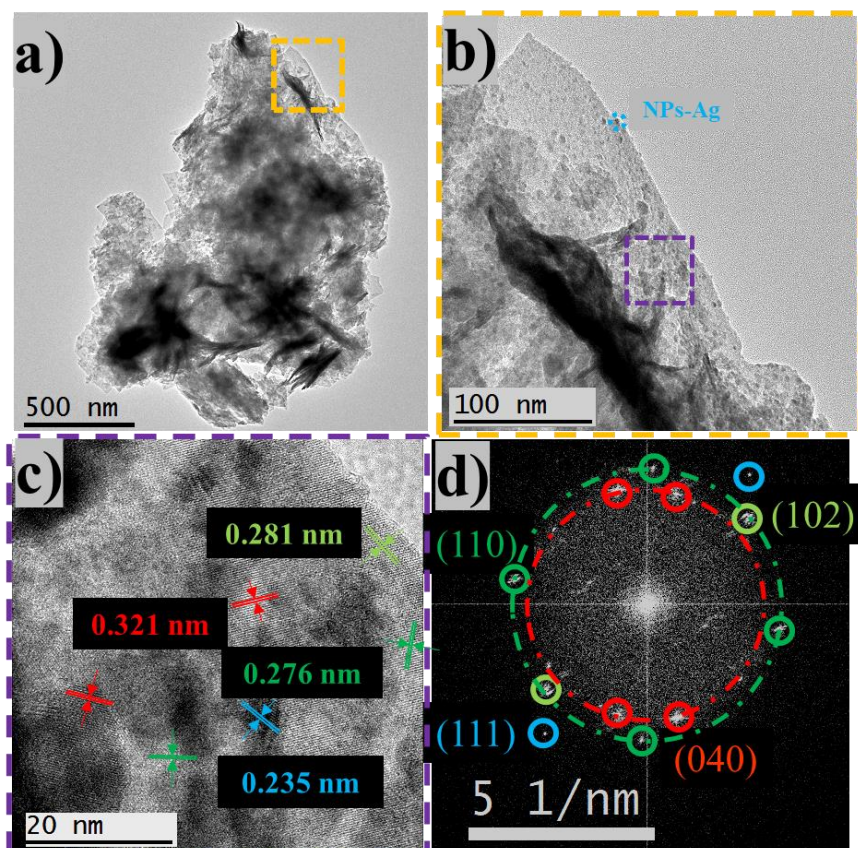


Figura 5.5. Micrografía de la heterounión NPs-Ag@1:2 con bajo aumento. b) Micrografía HR-TEM de la heterounión NPs-Ag@1:2 a mayor aumento. c) distancias interplanares, d) Análisis de transformada rápida de Fourier (FFT). Los tonos rojos marcan La₂Ti₂O₇, los tonos verdes BiOBr, los NPs-Ag azules

El análisis HR-TEM en combinación con los patrones FFT que se muestran en la Figura 5.6.c) y 5.6.d) reveló facetas ($\{102\}$ y $\{110\}$) asociadas con nanoláminas tetragonales de BiOBr. La faceta $\{110\}$ presenta un fuerte campo eléctrico interno (IEF), lo que mejora la separación de los pares $h_{BV}^+ - e_{BC}^-$ [122], [210]. Además, la faceta $\{102\}$ tiene una banda prohibida más baja debido a estados de superficie específicos, lo que conduce a una inyección de electrones más eficiente, un mayor potencial redox de agujero y una mayor absorción de longitud de onda [122], [210]. Estos hallazgos resaltan las propiedades fotocatalíticas mejoradas de $\{102\}$ facetas por la formación de HJs.

5.2.3. Espectroscopía Raman

Raman se midió en los materiales aislados, La₂Ti₂O₇ y BiOBr, así como en las HJs. Los compuestos individuales sirven como puntos de referencia para comparar los espectros Raman de las heterouniones NPs-M@La₂Ti₂O₇@BiOBr preparadas con diferentes relaciones molares (2:1, 1:2, 1:4) y de NPs de Ag o Au como contacto óhmico.

La caracterización Raman se presenta en la Figura 5.6. dividida en dos secciones para observar con mayor detalle los modos en las que HJs o las modificaciones derivadas de la interacción de los dos materiales. En la primera sección (Figura 5.6.a)), se destacan los modos vibratorios característicos de BiOBr (BOB), con cambios de frecuencia identificados en 55 (A_{1g}), 94 (A_{1g}), 124 (E_g), 157 (E_g) y 375 cm^{-1} (B_{1g}), con A_{1g} , E_g , B_{1g} atribuidos al estiramiento interno de los enlaces Bi-Br, Bi-Br-O y oxígeno (O), respectivamente [207], [211].

Las bandas Raman relacionadas con el compuesto La₂Ti₂O₇ se observan en las mismas posiciones descritas anteriormente: entre 60 y 450 cm^{-1} , asociadas a las vibraciones La-O, y entre 460 y 601 cm^{-1} , correspondientes a Ti-O. El modo de mayor frecuencia, a 792 cm^{-1} , se atribuye a la vibración del octaedro [TiO₆] distorsionado. En las heterouniones (M = Ag, Au)

se observan los modos característicos de los compuestos puros; sin embargo, las señales de BOB enmascaran las bandas de LTO, lo que provoca su atenuación o desaparición en el espectro. Los espectros de HJs muestran los modos característicos de los materiales puros. Sin embargo, las señales de BiOBr enmascaran las bandas de La₂Ti₂O₇, lo que conduce a una disminución significativa e incluso a la desaparición de los fonones de LTO en el espectro.

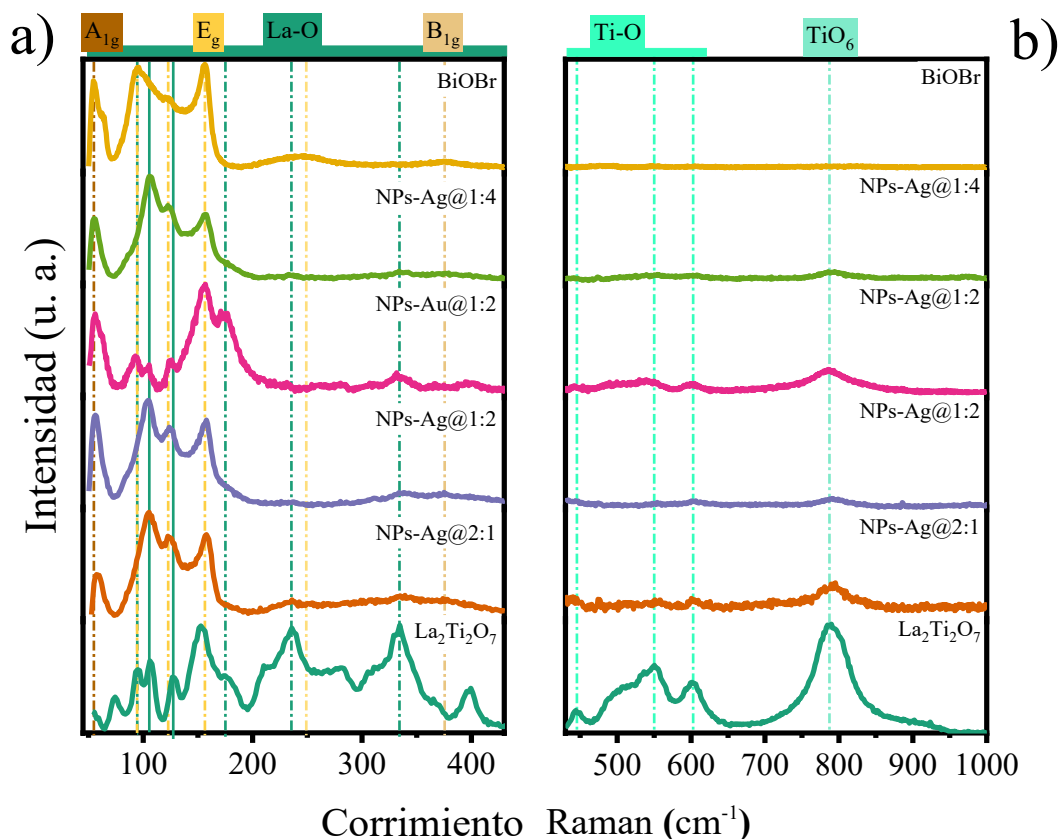


Figura 5.6. Espectros Raman de La₂Ti₂O₇, BiOBr y heterouniones (2:1, 1:2, 1:4)

A través de la deconvolución espectral de cada muestra, se identificaron dos modos distintivos a aproximadamente 140 y 723 cm⁻¹. Estos modos se observaron exclusivamente en las HJs. Esto sugiere con fuerza que estos modos corresponden a enlaces entre átomos adyacentes en ambos lados de la interfaz, lo que indica el acoplamiento real entre los compuestos constituyentes. En particular, el primer modo mencionado está presente

exclusivamente en HJs decoradas con plata, mientras que el segundo modo a 723 cm⁻¹ se observa en todas las heterouniones.

La resonancia de plasmones superficiales (RPS) generada por nanopartículas Au en las heterouniones NPs-Au@La₂Ti₂O₇@BiOBr (1:2) (NPs-Au@1:2) mejora significativamente los modos de La₂Ti₂O₇ ubicados en aproximadamente 106, 179, 280, 397, 445, 552, 602 y 790 cm⁻¹. Estos modos son observables debido a la longitud de onda del láser de excitación de 785 nm, que coincide con el amplio perfil de resonancia de los plasmones de las nanopartículas de Au; los modos determinados en estos materiales se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Modos Raman de la heterounión La₂Ti₂O₇@BiOBr

Modos/Muestras	Intensidad	BiOBr [207], [211]	La ₂ Ti ₂ O ₇ [162], [194], [212]	La ₂ Ti ₂ O ₇ @BiOBr (Relación molar de La ₂ Ti ₂ O ₇ :BiOBr)			
				2:1	1:2	1:4	
				NPs-Ag	NPs-Ag	NPs-Au	NPs-Ag
Alg (modo de estiramiento externo Bi-Br)	Fuerte	55.4		56.9	56.2	57.9	55.1
BiOBr (modo de estiramiento Bi-Br)	Muy débil	63.3		61.4	60.4	60.9	62.2
Por ejemplo, (Bi-Br-O)	Fuerte	93.7		93.2	88.9	90.2	91.3
Vibraciones La-O	Muy débil		95.0			96.4	
Vibraciones La-O	Débil	105.1		102.7		105.3	
/ Alg (modo de estiramiento externo Bi-X)	Fuerte		106.8	109.8	103.8	108.4	106.0
BiOX	Débil	124.2		124.9	124.7	126.4	

Vibraciones La-O	Fuerte		127.8			129.3	124.1
Heterounión	Débil			140.7	138.8		139.3
Por ejemplo, (BiOX) (modo de estiramiento interno Bi-X)	Débil	146.5		150.0	148.8	146.4	148.3
Vibraciones La-O	Fuerte	156.8					
/ E (Bi-Br-O)	Fuerte		152.3	156.6	157.7	158.8	157.4
Vibraciones La-O	Muy débil		167.2				
Vibraciones La-O	Medio		177.1	177.5	177.6	178.2	177.1
Vibraciones La-O	Débil		211.2	220.7			216.3
Vibraciones La-O	Débil	231.0					
/ BiOX	Fuerte		234.7	235.3	235.4	234.7	235.4
BiOX	Muy débil	250.8		256.2		265.2	
Vibraciones La-O	Medio		281.9	298.9		283.1	
Vibraciones Ti-O y La-O	Débil		310.6		309.3	311.6	
Vibraciones Ti-O y La-O	Fuerte		333.6	337.4	336.6	336.6	336.4
Vibraciones Ti-O y La-O	Débil		366.9				
E(Bi-Br-O) / B1g (Movimientos de átomos de O BiOBr)	Débil	375.4		378.9	375.3	371.2	378.6
Vibraciones Ti-O y La-O	Fuerte		397.9			401.0	
Vibraciones Ti-O y La-O	Fuerte		445.4		421.1	444.9	
Vibraciones Ti-O y La-O	Débil		510.0	516.6		502.2	

Vibraciones Ti-O	Débil		533.6				
Vibraciones Ti-O	Fuerte		552.8	553.5	554.2	544.5	552.5
Vibraciones Ti-O	Fuerte		602.4	604.1	606.8	603.7	605.5
Heterounión			722.4	719.5	724.0	725.2	728.8
Vibración octaédrica distorsionada [TiO ₆]	Fuerte		790.3	794.8	791.7	789.2	791.6
O Vibraciones	Medio		896.7			888.4	902.1
O Vibraciones	Débil		1072.7	832.7	982.5	952.8	975.6

5.2.4. Propiedades ópticas

El rendimiento fotocatalítico de los materiales está intrínsecamente relacionado con factores como su capacidad de absorción de luz y la energía de banda prohibida vinculada a la estructura electrónica. Al transformar los datos de reflectancia (R) obtenidos por Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS, por sus siglas en inglés), se estiman los límites de absorción de luz correspondientes para las HJs, como se ilustra en la Figura 5.7.a) Se observó que LTO exhibe un borde de absorción en la región ultravioleta, específicamente a una longitud de onda de 353 nm. Por otro lado, BOB mostró una fuerte absorción en la región de luz visible, con bordes de absorción de alrededor de 432 nm. Es importante destacar que los bordes de absorción de las heterouniones experimentan un cambio hacia longitudes de onda más largas (región visible) a medida que aumenta la relación molar de BiOBr en comparación con La₂Ti₂O₇. Además, se observó la presencia de un hombro durante NPs-Au@La₂Ti₂O₇@BiOBr debido al efecto plasmón superficial a alrededor de 530 nm, logrando el mayor aumento en el porcentaje de absorción en la región visible. Esto indica que las AuNP originan una capacidad de HJ mejorada para la adsorción de luz visible en comparación con las NPs-Ag, como se puede ver en la Figura 5.7.b).

La energía de banda prohibida (E_g) de los semiconductores indirectos prístinos LTO y BOB obtenida del análisis del gráfico de Tauc descrito en la Ecuación (A.3) - (A.4) fue de 3.55 y

2.83 eV, respectivamente. Además, se determinó el E_g de las NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr HJs en diferentes relaciones molares (2:1, 1:2, 1:4), obteniendo bandas prohibidas de 3.03 eV, 3.12 eV y 2.8 eV, respectivamente; mientras que la heterounión NPs-Au@La₂Ti₂O₇@BiOBr 1:2 (NPs-Au@1:2) exhibe dos umbrales de absorción, alta energía con $E_g = 3.23$ eV y un inicio secundario de transiciones en $E_{RPS} = 2.33$ eV influenciado por el RPS de las NPs-Au.

La reducción en la energía de E_g de NPs-Au@1:2 en comparación con LTO sugiere que la HJ sintetizada exhibe una respuesta significativa tanto a la luz ultravioleta como a la luz visible. Esta reducción destaca la menor contribución de la E_g de BOB a la absorción general del compuesto, así como la contribución de la resonancia de plasmones de superficie (RPS) de NPs-Au.

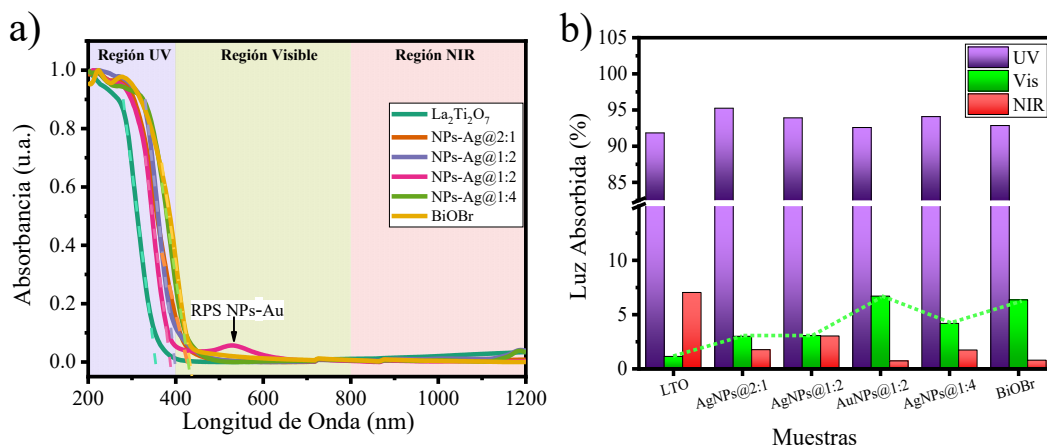


Figura 5.7. a) Absorbancia derivada de espectros de reflectancia. b) Porcentaje de absorción integrado de luz NIR UV, visible e infrarroja cercana

La Figura 5.8. presenta los valores de las brechas de banda indirectas (E_g) se obtuvieron a partir de la extrapolación de la región lineal en el gráfico de Tauc y la determinación del punto de intersección de la línea tangente con el eje $h\nu$ (energías de fotones).

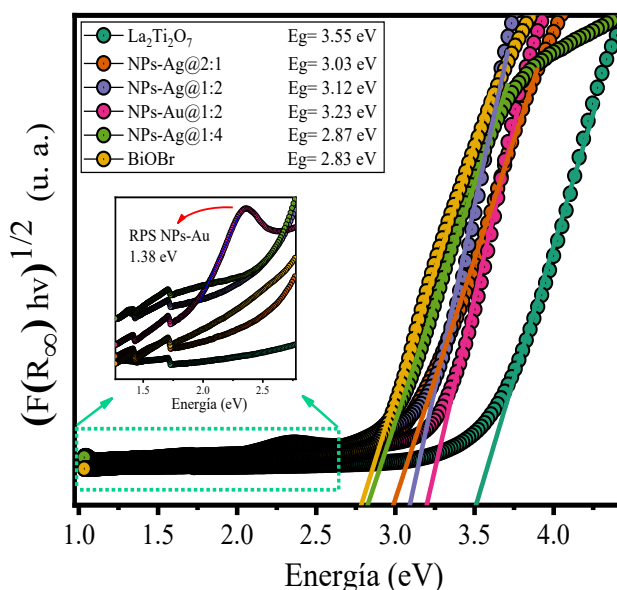


Figura 5.8. Gráficos de Tauc de La₂Ti₂O₇, BiOBr y NPs-M@La₂Ti₂O₇@BiOBr (2:1, 1:2, 1:4)

5.2.5. Propiedades texturales

La Figura 5.9. presenta los parámetros texturales del La₂Ti₂O₇@BiOBr y sus variantes, incluyendo la heterounión (1:2) y la decorada con NPs-Ag, seleccionada por su mejor desempeño fotocatalítico en la degradación de RB. Los parámetros analizados, área BET, volumen y diámetro de poro, son consistentes con valores reportados para estructuras similares [213]. Tras la decoración con Ag, el área BET se reduce de 58 a 29 m²/g, aproximadamente a la mitad. El análisis BET se realizó en el rango $P/P_0 = 0.05-0.3$, y el volumen de poro se obtuvo en $P/P_0 \approx 1$. Aunque La₂Ti₂O₇ presentan mayores valores de área, volumen y diámetro de poro, la muestra NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr valores que favorecen la adsorción de moléculas y mejoran su actividad fotocatalítica.

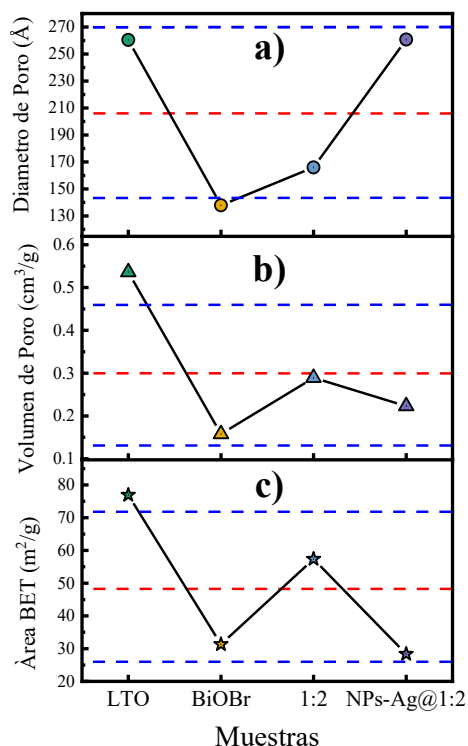


Figura 5.9. Resultados de: a) diámetro de poro. b) volumen de poro y c) área de BET del La₂Ti₂O₇, BiOBr, La₂Ti₂O₇@BiOBr preparado en relación molar (1:2) y NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr

5.3. Actividad fotocatalítica

5.3.1. Degradación de fotocatalítica de la Rodamina B

La Figura 5.10. muestra la evolución de los espectros de absorción durante la fotodegradación de Rodamina B (RB) a una concentración de 30 mg/L, bajo irradiación en la heterounión NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr (1:2). La banda característica de la RB, ubicada en 554 nm, disminuye progresivamente hasta desaparecer, evidenciando una degradación completa del colorante. Durante el proceso, se observan desplazamientos hacia el azul (de 554 a 497 nm) del cromóforo, asociados a la ruptura de las estructuras conjugadas del colorante por acción de las especies reactivas de oxígeno (ROS) generadas en la superficie del fotocatalizador bajo irradiación luminosa.

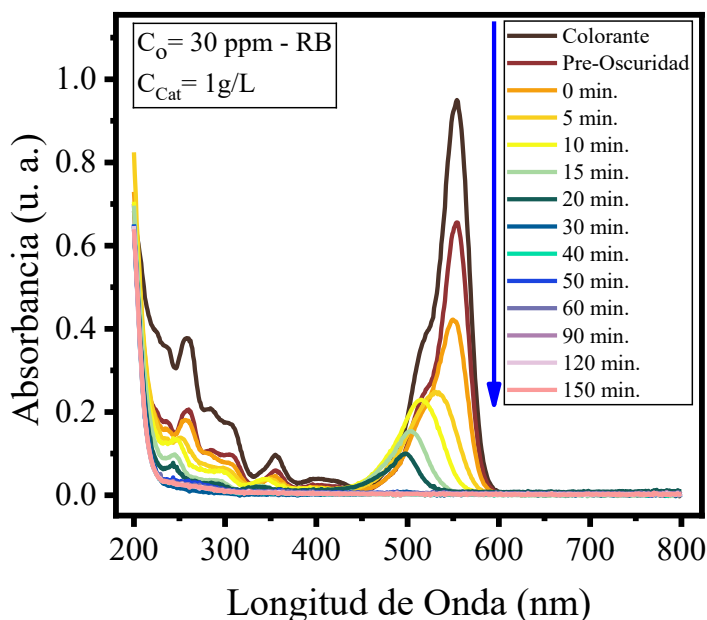


Figura 5.10. Cambios espectrales UV-Vis de Rodamina B (RB) en función del tiempo de exposición a la luz NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr (2:1)

La Figura 5.11. presenta las cinéticas de degradación de Rodamina B (RB) bajo luz solar simulada (luz LED (visible) + UV) empleando distintas relaciones molares La₂Ti₂O₇@BiOBr. Las heterouniones fueron diseñadas para operar bajo un esquema Z de estado sólido, comparándose con los materiales base. La fotólisis sin catalizador redujo la concentración de RB solo en 1.46%, mientras que el La₂Ti₂O₇ puro alcanzó 6.97% de degradación. En cambio, la heterounión NPs-Ag@La₂Ti₂O₇ Schottky mostró una eficiencia del 26.32% tras 150 minutos de irradiación, evidenciando una mejor separación de portadores.

Entre las heterouniones NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr (2:1, 1:2, 1:4), la de relación 1:2 exhibió la mayor actividad ($\tau = 4.79 \pm 0.935$ min; $\kappa = 0.208$ min⁻¹), superando a BiOBr ($\tau = 7.34 \pm 0.831$ min; $\kappa = 0.136$ min⁻¹) en un 34.75%, y a la heterounión sin contacto óhmico en un 51.43%. De manera similar, la NPs-Au@1:2 presentó un desempeño ligeramente menor ($\tau = 5.64 \pm 0.765$ min; $\kappa = 0.177$ min⁻¹).

Estos resultados confirman la cooperación sinérgica entre los semiconductores 2D y las nanopartículas metálicas (NPs-M) como contactos óhmicos, favoreciendo la transferencia electrónica y la separación de portadores fotogenerados, lo que mejora notablemente la eficiencia fotocatalítica del sistema de heterounión de esquema Z en estado sólido.

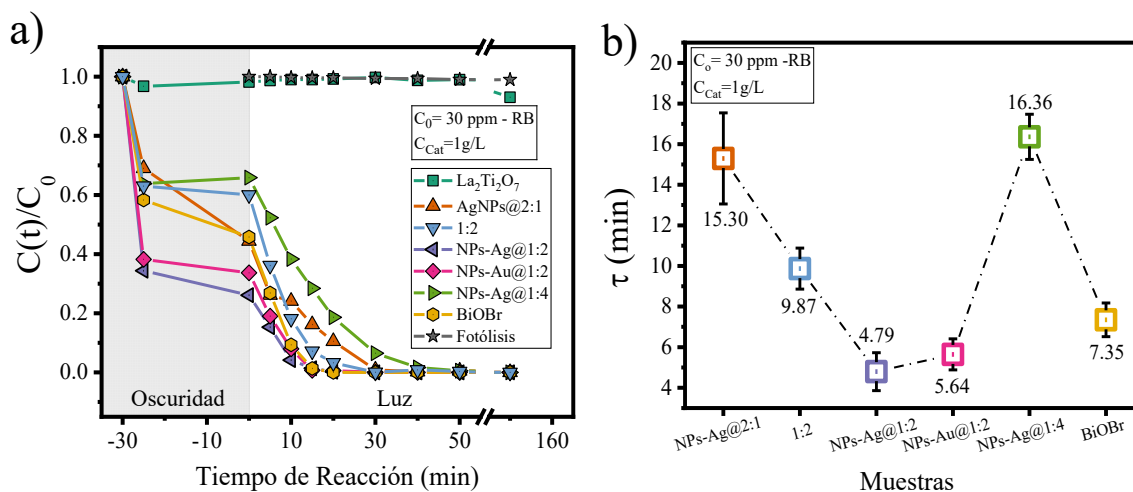


Figura 5.11. a) Espectros UV-Vis de la Rodamina B (RB) en función del tiempo bajo irradiación con NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr (2:1). b) Cinética de degradación de RB en presencia de La₂Ti₂O₇, BiOBr y heterouniones (M = Ag o Au) con distintas relaciones molares (2:1, 1:2, 1:4)

La Figura 5.12. muestra la respuesta de los catalizadores durante el período de oscuridad (30 min) para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción, evidenciando diferencias notables entre las muestras. Se observó una correlación directa entre la curva de adsorción y el tamaño de cristalito calculado mediante la Ecuación (3.1), tanto para las heterouniones con y sin NPs-M. Las heterouniones NPs-M@1:2 (M= Au o Ag) presentaron la mayor capacidad de adsorción de RB, atribuida a sus propiedades superficiales mejoradas, incluyendo un menor tamaño de cristalito, la presencia de nanopartículas metálicas y una mayor relación superficie/volumen, lo que potencia la adsorción en comparación con las demás muestras.

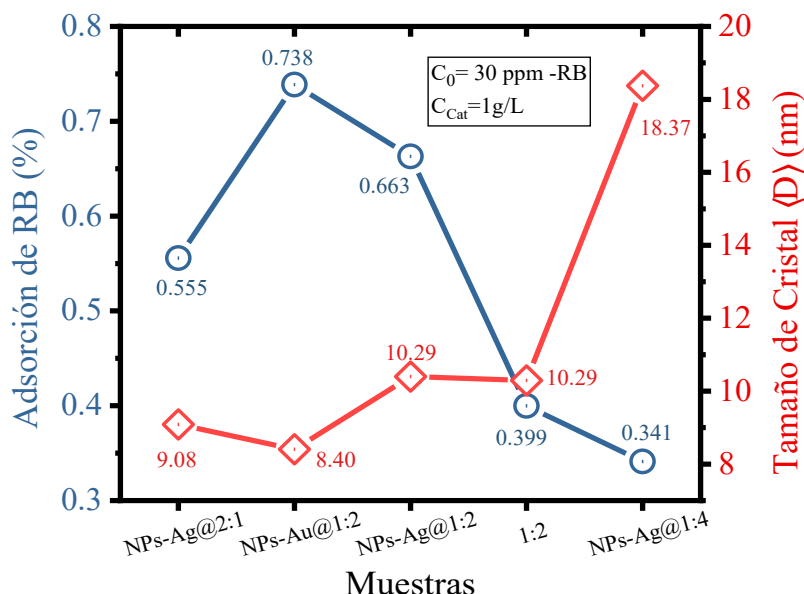


Figura 5.12. Adsorción del colorante RB en un tiempo oscuro y tamaño cristalino (D , nm) de las heterouniones ($M = Ag, Au$) en varias relaciones molares

5.3.2. Ciclos de reuso en la fotodegradación

La estabilidad de un fotocatalizador en el proceso general de fotodegradación es un tema de gran interés para evaluar su viabilidad en aplicaciones de la vida real. Por esta razón, el rendimiento de la heterounión NPs-Ag@1:2, que previamente mostró la mejor respuesta fotocatalítica en la degradación de RB a una concentración inicial de 30 ppm, se evaluó en cinco evaluaciones sucesivas.

En la Figura 5.13.a) se observa una disminución de aproximadamente 20% en la capacidad de adsorción durante la etapa de adsorción-desorción, atribuida a residuos de ciclos anteriores que ocuyen parcialmente las superficies activas del material. No obstante, el fotocatalizador mantuvo la degradación completa del colorante en 150 minutos en todos los ensayos, lo que evidencia su alta estabilidad. La Figura 5.13.b) muestra la evolución de la constante cinética (τ), que aumentó ligeramente y se estabilizó a partir del cuarto ciclo ($\tau \approx 12$ min; $\tau_{prom} = 9.6$ min). Estos resultados confirman la eficiencia y la reutilizabilidad del material, lo que respalda su viabilidad para aplicaciones de tratamiento de aguas residuales.

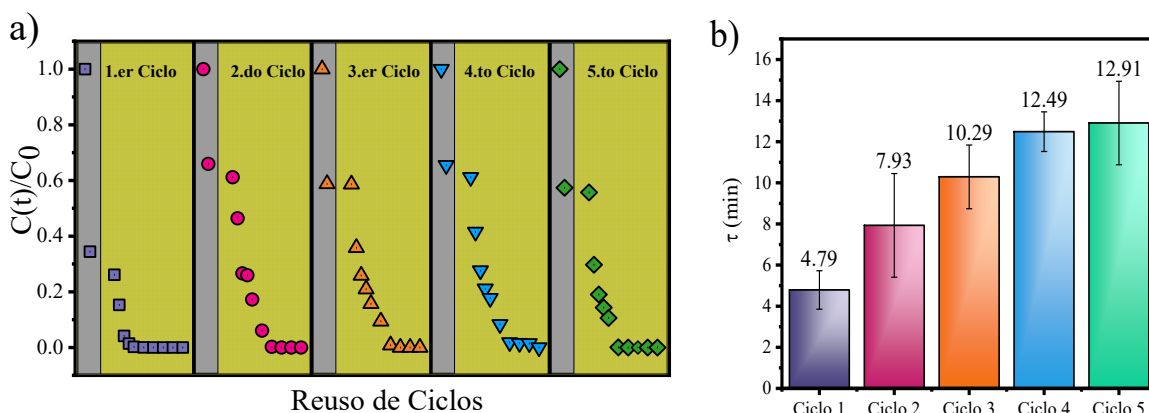


Figura 5.13. a) Cinética de degradación de RB (30 ppm) en cinco ciclos de reutilización de heterounión NPs-Ag@1:2 como fotocatalizador. b) Constante cinética τ ($\tau = 1/\kappa$) de cada ciclo

5.3.3. Actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes emergentes

La sulfadiazina (SDZ) es un antibiótico del grupo de las sulfonamidas se empleó en este estudio como molécula modelo de contaminante emergente. La Figura 5.14. muestra la cinética de su degradación en presencia de la heterounión NPs-Ag@1:2 bajo luz solar simulada (luz visible (150 W) y UV (0.84 W, $\lambda_{\max} = 250$ nm)).

En oscuridad (región I), se observó una ligera adsorción física ($\sim 7.4\%$) del antibiótico sobre la superficie del fotocatalizador. En luz visible (región II), la concentración disminuyó $\sim 41\%$, siguiendo una cinética de orden cero. Posteriormente, en la región III, la degradación alcanzó $\sim 89\%$, ajustándose a un modelo cuadrático ($C(t)/C_0 = a \cdot t + b \cdot t^2 + c$), mientras que en la región IV la degradación finalizó con $\sim 98\%$ de eliminación, también descrita por una función cuadrática.

La comparación de los coeficientes lineales y cuadráticos entre las regiones III y IV revela una disminución de ~ 8.5 veces en la etapa lineal, por otro lado; el factor cuadrático presenta una disminución de ~ 26 veces al hacer una comparación similar. Esto indica que la ralentización del proceso fotocatalítico, atribuida a la saturación progresiva de la superficie

con fragmentos parcialmente degradados de SDZ, reduce la adsorción y el avance de la reacción.

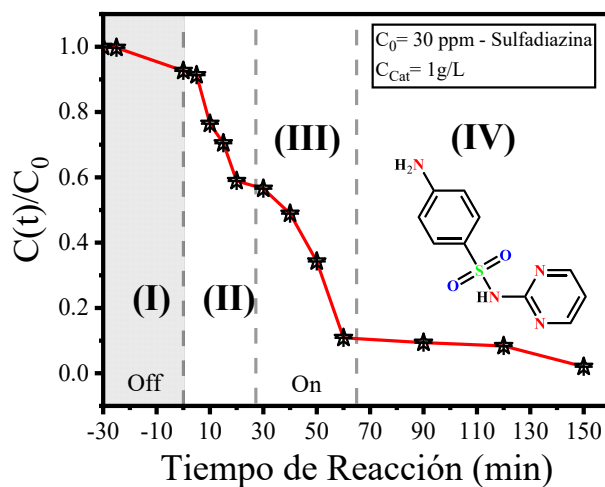


Figura 5.14. Cinética de degradación de la sulfadiazina en presencia de NPs-Ag@1:2

5.3.4. Degradación fotocatalítica de una mezcla de tres colorantes

El desempeño de las heterouniones NPs-Ag@(1:2) en la degradación de matrices complejas de contaminantes se preparó un efluente sintético representativo de las descargas provenientes de la industria textil. Las Figuras 5.15.a) y 5.15.b) muestran los cambios espectrales UV-Vis y la cinética de fotodegradación correspondientes. En condiciones de oscuridad, se observó una adsorción preferencial de los colorantes sobre la superficie de las heterouniones, con un orden de afinidad $AM > RB > VC$. Tras la exposición a la radiación luminosa, la degradación fotocatalítica se produjo con una velocidad relativa $VC > RB > AM$.

Estos resultados evidencian una fuerte interacción entre los colorantes y los sitios activos superficiales del fotocatalizador, lo que provoca un bloqueo parcial de la superficie reactiva y, en consecuencia, una disminución de la eficiencia fotocatalítica inicial. Este comportamiento sugiere que la competencia por los centros activos y la cobertura superficial

de los colorantes limitan la transferencia de carga y la absorción efectiva de fotones por las heterouniones NPs-Ag@(1:2).

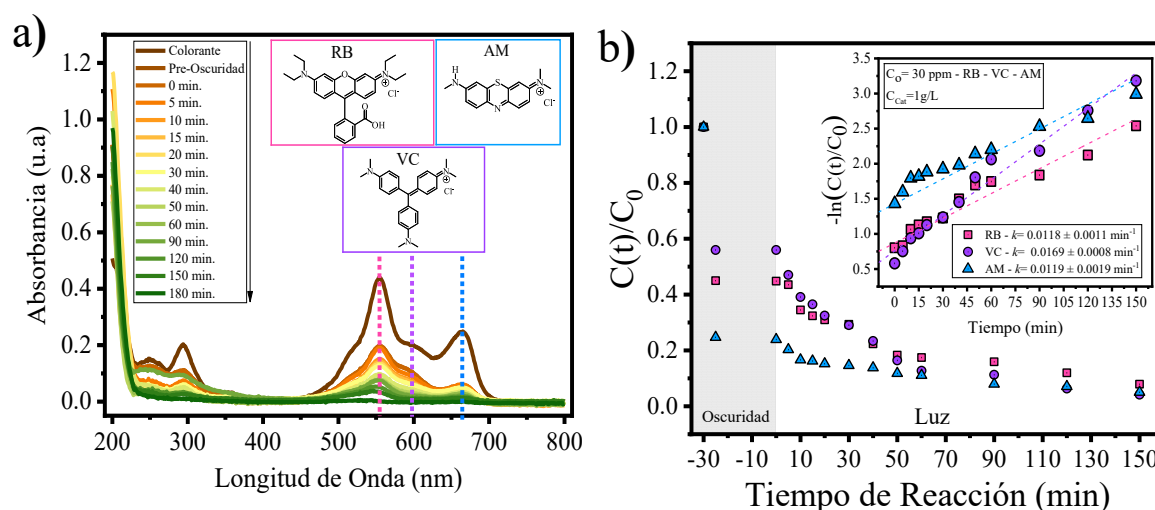


Figura 5.15. a) Cambios espectrales UV-Vis de cromóforos durante la reacción fotocatalítica. b) Cinética de degradación de un colorante triple (RB, VC, AM) utilizando el fotocatalizador NPs-Ag@1:2

5.3.5. Estudios de bloqueadores de radicales

Se investigó la cinética de degradación del colorante Rodamina B (RB) mediante ensayos de captura de radicales empleando el fotocatalizador optimizado NPs-Ag@1:2. Para identificar las especies reactivas predominantes en el proceso, se utilizaron tres agentes captadores: benzoquinona (BQ), trietanolamina (TEOA) e isopropanol (IPA), asociados, respectivamente, con la eliminación de radicales superóxidos ($O_2^{\cdot-}$), agujeros fotogenerados (h^+_{BV}) y radicales hidroxilos ($\cdot OH$).

La Figura 5.16.a) muestra la evolución cinética de la degradación de RB en presencia de cada inhibidor, mientras que la Figura 5.16.b) resume las constantes de tiempo (τ) obtenidas. Los resultados evidencian que el proceso fotocatalítico depende de la acción combinada de las especies reactivas generadas durante la fotoexcitación, aunque con contribuciones relativas distintas. El análisis comparativo de las constantes cinéticas revela el siguiente orden de importancia en la degradación de RB: $h^+_{BV} > O_2^{\cdot-} > \cdot OH$.

Estos resultados confirman que la oxidación directa promovida por los agujeros generados en la banda de valencia constituye el mecanismo dominante en la fotodegradación de RB sobre el sistema NPs-Ag@1:2, seguida por la acción de los radicales superóxidos y, en menor medida, de los radicales hidroxilos.

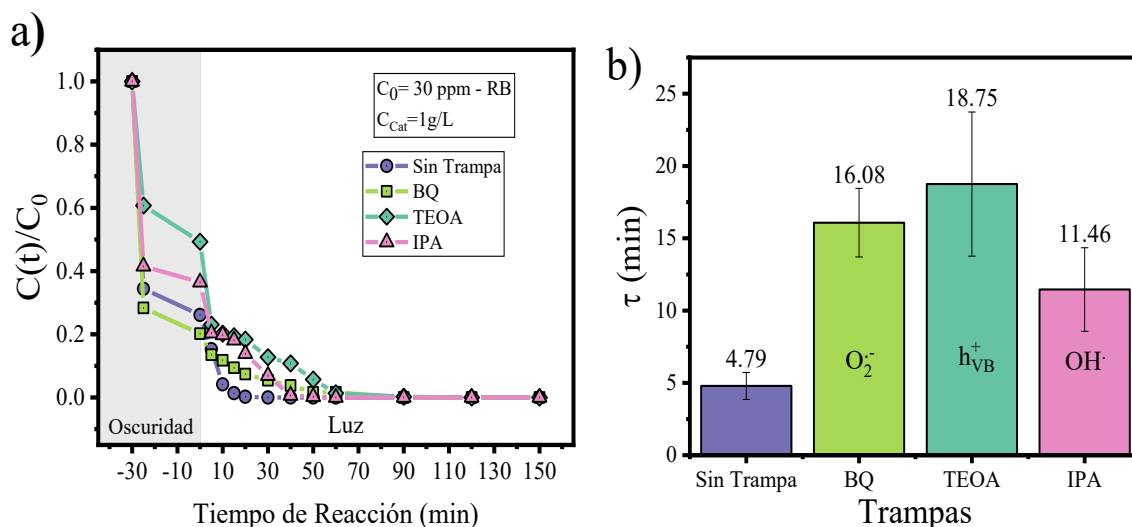


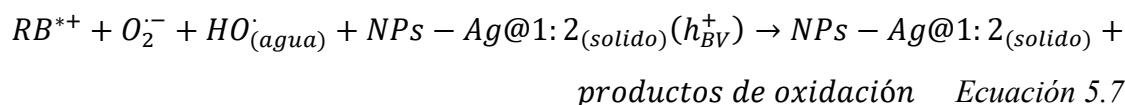
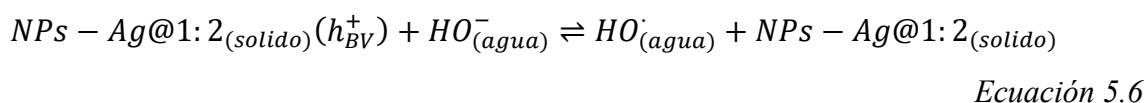
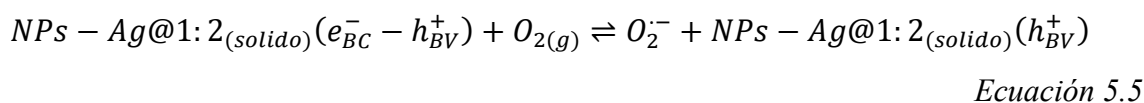
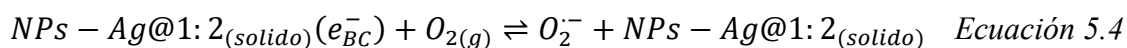
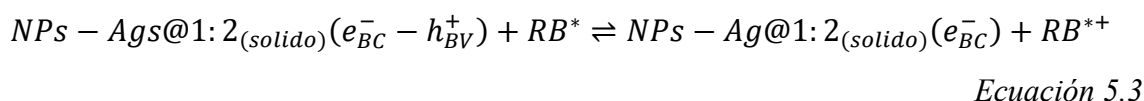
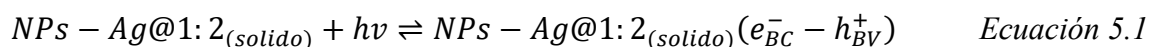
Figura 5.16. a) Cinética de fotodegradación con distintos bloqueadores de radicales. b) Variación del tiempo característico ($\tau = 1/\kappa$, min) en presencia de cada eliminador de radicales

5.3.6. Mecanismo de transferencia de carga en NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr

Para explicar el fenómeno fotocatalítico, se emplearon las Ecuaciones (4.1) y (4.2) descritas en el capítulo anterior, junto con los resultados del estudio de especies activas. Estas ecuaciones fenomenológicas permiten predecir las energías de los potenciales de banda de conducción (E_{BC}) y de banda de valencia (E_{BV}) de los semiconductores La₂Ti₂O₇ (LTO) y BiOBr (BOB). Se consideró una energía de electrones libres en la escala NHE de $E_e = 4.5$ eV, con los valores de $E_g = 3.55$ eV y $X = 5.54$ eV para LTO, y $E_g = 2.83$ eV y $X = 6.18$ eV para BOB [202]. Los valores calculados de E_{BC} y E_{BV} fueron de 6.36 eV y 2.81 eV para La₂Ti₂O₇, y de 5.92 eV y 3.09 eV para BiOBr, respectivamente.

Cuando la heterounión NPs-Ag@1:2 es excitada por luz solar simulada, se produce la generación de pares electrón-hueco (e^-/h^+), mientras que las moléculas del colorante alcanzan su estado excitado. La interacción entre el fotocatalizador y el colorante fotoexcitado favorece la separación eficaz de cargas, ya que los electrones fotogenerados se transfieren a las moléculas de oxígeno disueltas (O_2), originando radicales superóxidos ($O_2^{\bullet-}$). Esta transferencia promueve la acumulación de huecos (h^+) en la banda de valencia, los cuales participan activamente en la oxidación del colorante RB en solución.

De acuerdo con las pruebas de eliminación de radicales, se propone el siguiente mecanismo fotocatalítico (Ecuaciones (5.1) - (5.7)):



Sobre la base de los espectros de absorción UV-Vis y el estudio de eliminación de radicales, se propone el mecanismo de reacción fotocatalítica responsable de la degradación de RB, como se ilustra en la Figura 5.17. Mientras que La₂Ti₂O₇ solo puede activarse con energía UV, su estructura de banda de energía se alinea con la de BiOBr, lo que permite la

ecualización de sus niveles de Fermi. Esto da como resultado la flexión de la banda y la formación de un campo eléctrico en su interfaz, lo que promueve la transferencia de electrones de la banda de conducción (e_{BC}^-) de BOB a LTO.

Con base en los resultados obtenidos de los espectros de absorción UV-Vis y del estudio de eliminación de radicales, se propone el mecanismo fotocatalítico responsable de la degradación de la Rodamina B (RB). El semiconductor La₂Ti₂O₇, por sí solo, únicamente puede activarse bajo radiación UV; sin embargo, su estructura de bandas se ve afectada por el contacto con el BiOBr. Esto induce una flexión de bandas en la interfaz y la consecuente formación de un campo eléctrico interno en la misma, el cual favorece la transferencia de electrones (e_{BC}^-) desde la banda de conducción de BiOBr hacia la de LTO. Adicionalmente, el acoplamiento de estos semiconductores con nanopartículas metálicas (NPs-M) genera una barrera de energía reducida, lo que facilita el flujo de electrones desde BiOBr hacia las NPs-M. Facilitada la conducción de los electrones por la interfaz metálica, estos se recombinan con los huecos (h_{BV}^+) de La₂Ti₂O₇; permanecen así una población de huecos en el BiOBr, que son los de mayor potencial oxidativo, y de los electrones fotogenerados en el La₂Ti₂O₇, que a su vez son los de mayor potencial reductivo. En este sistema, las NPs-Ag actúan como un puente electrónico, drenando los electrones fotogenerados de la banda de conducción de BiOBr y transfiriéndolos hacia la banda de valencia de La₂Ti₂O₇. Este proceso promueve una separación de cargas eficiente y suprime la recombinación e^-/h^+ en cada uno de los dos semiconductores, lo que incrementa la actividad fotocatalítica del sistema bajo irradiación solar simulada.

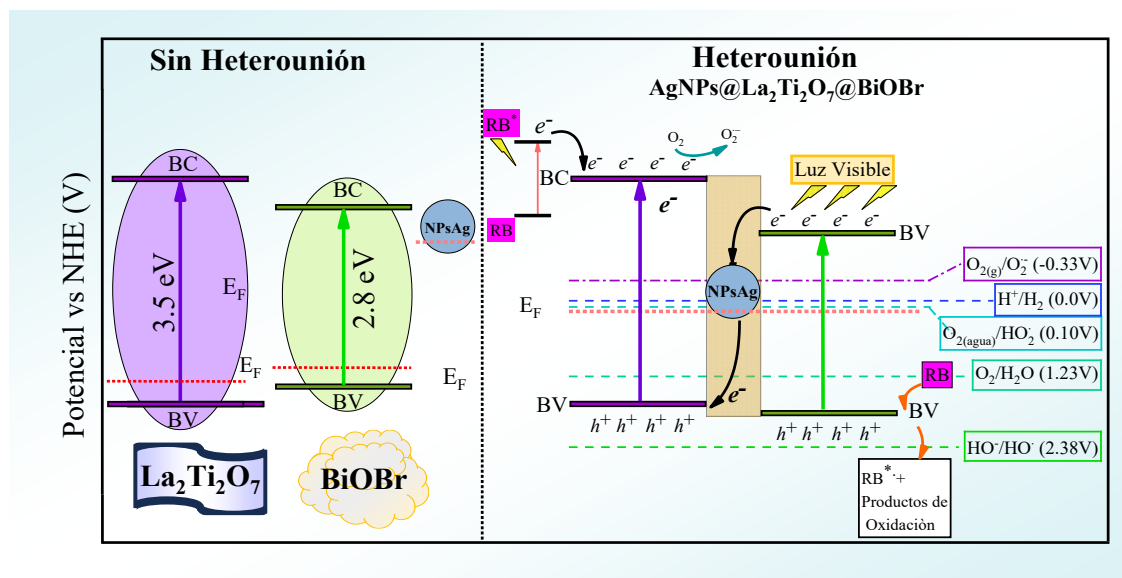


Figura 5.17. Diagrama esquemático del mecanismo de transferencia de heterounión tipo esquema de estado sólido (NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr) bajo irradiación solar simulada

5.4. Generación de hidrógeno (H₂)

En este estudio, también se evaluó la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno (H₂) bajo irradiación ultravioleta, utilizando los materiales La₂Ti₂O₇, BiOBr, La₂Ti₂O₇@BiOBr y las heterouniones decoradas con nanopartículas metálicas (NPs-Ag@1:2). En un ensayo típico, las dispersiones acuosas de los fotocatalizadores se expusieron a radiación UV durante 5 horas, conforme se ilustra en la Figura 5.18.a).

Las tasas de evolución fotocatalítica bajo iluminación UV de H₂ obtenidas se presentan en la Figura 5.18.b). Los materiales prístinos mostraron rendimientos de 206 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para La₂Ti₂O₇ y de 145 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para BiOBr. No obstante, al formar heterouniones, se observó un aumento notable de la actividad fotocatalítica, alcanzando tasas de 309 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para La₂Ti₂O₇@BiOBr, 393 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr y 411 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para NPs-Au@La₂Ti₂O₇@BiOBr.

En particular, la heterounión NPs-Au@1:2 duplicó la producción de H₂ en comparación con el material prístino de mayor rendimiento (LTO). Este comportamiento confirma que las

heterouniones decoradas con nanopartículas metálicas mitigan eficazmente las limitaciones asociadas a los materiales individuales o a heterouniones simples, tales como la alta tasa de recombinación electrón-hueco y la baja movilidad de los portadores de carga, lo que favorece una transferencia de electrones más eficiente y una fotocatálisis mejorada en la división del agua.

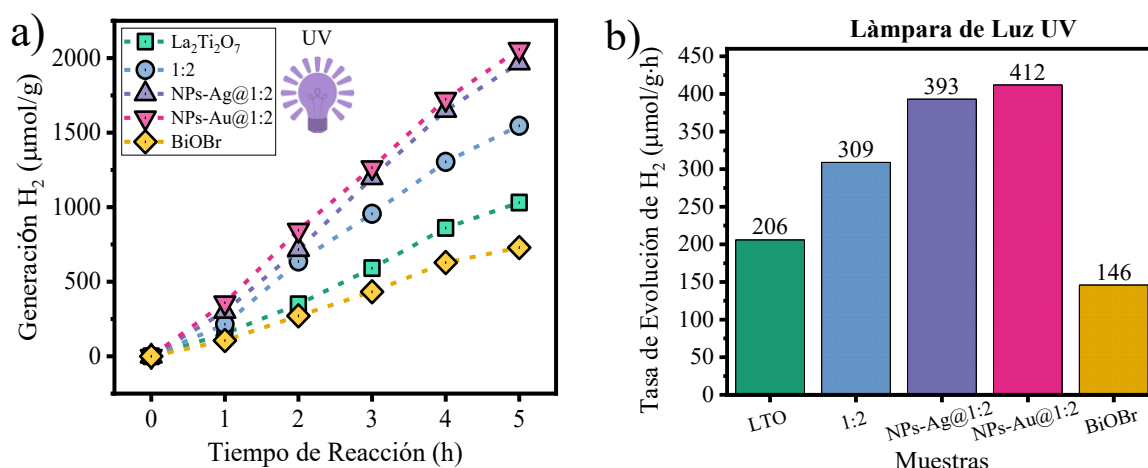


Figura 5.18. a) La producción de hidrógeno (H₂) bajo irradiación de luz ultravioleta (UV). b) Comparación de la tasa de evolución de H₂ bajo luz UV entre los materiales puros y heterouniones con y sin incorporación de metales nobles (Ag, Au)

En la Figura 5.19.a) se muestra la actividad fotocatalítica tras 5 horas de irradiación con luz visible. En este experimento, se observa que BiOBr presenta una baja actividad en la generación de H₂, atribuida a la rápida recombinación de los portadores de carga. Por otro lado, La₂Ti₂O₇ y la heterounión La₂Ti₂O₇@BiOBr presentan una respuesta significativamente mejorada. En general, las heterouniones destacan por su mayor tasa de producción de H₂ en comparación con los materiales prístinos.

No obstante, se evidencia una reducción significativa en la cantidad total de H₂ generado en relación con el experimento bajo irradiación UV, debido principalmente a la menor potencia total de los LED utilizados (16 W) y a la baja absorción de luz visible por parte de las muestras, en comparación con la región UV, como se observó en sus propiedades ópticas.

La tasa de respuesta fotocatalítica asociada a la luz visible se presenta en la Figura 5.19.b). Es importante destacar que las heterouniones presentan una actividad aproximadamente doble que La₂Ti₂O₇, a pesar de que este compuesto es transparente en el visible y presenta su umbral de absorción en la región UV. Este comportamiento sugiere que, aun con la limitación impuesta por la potencia de la fuente lumínica, las heterouniones continúan siendo más eficientes en la generación de hidrógeno que los materiales puros.

Además, se observa que la heterounión NPs-Ag@1:2 presenta un rendimiento ligeramente superior frente a su análogo NPs-Au@1:2, alcanzando una tasa máxima de 39 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, en comparación con 34 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente. Estos resultados confirman que las heterouniones metal-semiconductor favorecen la separación efectiva de portadores de carga y extienden la respuesta fotoactiva hacia el rango visible, consolidándose como sistemas altamente prometedores para la producción sostenible de hidrógeno mediante procesos fotocatalíticos.

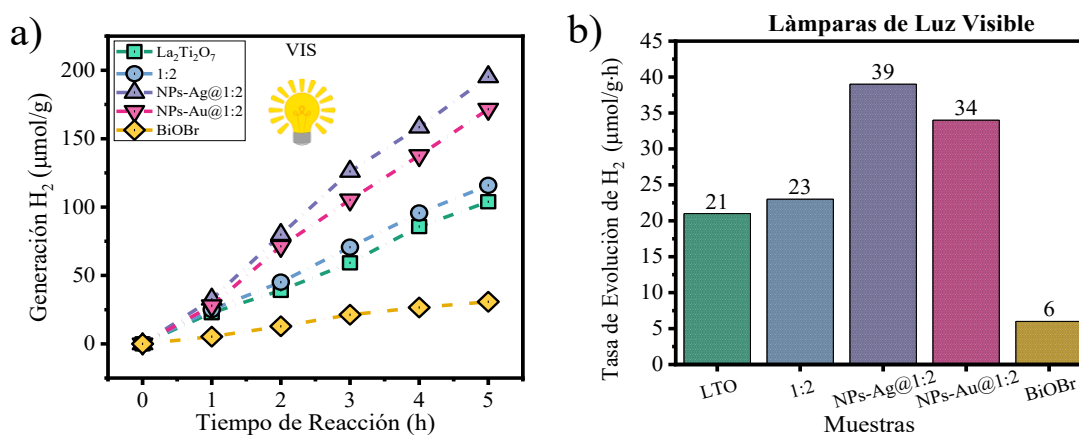
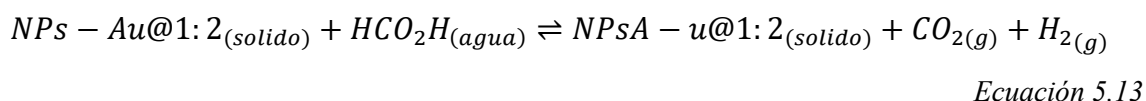
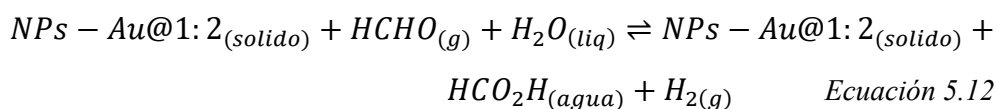
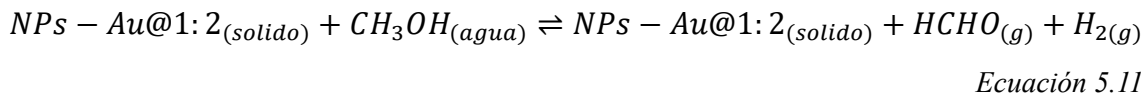
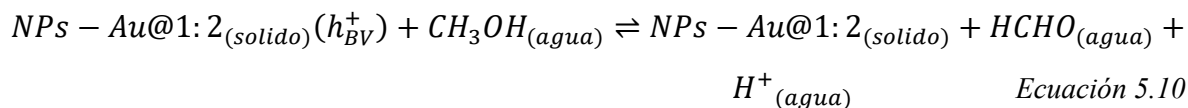
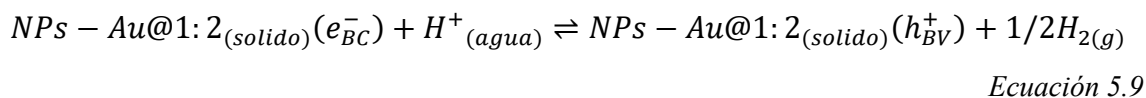


Figura 5.19. a) Generación de hidrógeno (H_2) durante la exposición a la luz visible. b) Comparación de la tasa de producción de H_2 de los semiconductores evaluados

El proceso se describe en las Ecuaciones (5.8) - (5.13).



Ecuación 5.8



Conclusiones

Las heteroestructuras fotocatalíticas bidimensionales (2D) basadas en La₂Ti₂O₇ y BiOBr fueron sintetizadas exitosamente mediante un método hidrotermal controlado. Se desarrolló un estudio sistemático sobre la relación de composición entre ambos semiconductores, así como sobre el impacto de la incorporación de nanopartículas metálicas (NPs-M, M = Au o Ag) en su desempeño fotocatalítico, evaluado tanto en la degradación de contaminantes orgánicos como en la producción de hidrógeno (H₂).

Entre las muestras estudiadas, la heterounión NPs-Ag@1:2 mostró una migración de carga particularmente eficiente, con separación efectiva del par excitón ($h_{BV}^+ - e_{BC}^-$) y prolongación significativa de la vida media del electrón (e_{BC}^-). Esta configuración presentó el mejor rendimiento en la degradación del colorante Rodamina B (RB, C₀ = 30 ppm), alcanzando una constante cinética $\tau = 4.794 \pm 0.935$ min ($\kappa = 0.209$ min⁻¹). Se determinó que la relación molar óptima La₂Ti₂O₇@BiOBr (1:2) maximiza la eficiencia fotocatalítica, independientemente del metal noble empleado (Ag o Au) como contacto óhmico en la interfaz semiconductor-metal. Asimismo, esta heterounión mostró una excelente estabilidad

operativa, manteniendo su desempeño tras cinco ciclos consecutivos de reutilización y alcanzando una cinética estable a partir del cuarto ciclo ($\tau = 12$ min, $\kappa = 0.0833$ min⁻¹).

En evaluaciones con matrices contaminantes complejas, NPs-Ag@1:2 logró degradar eficazmente todos los compuestos presentes, mostrando un rendimiento altamente competitivo frente a heterouniones previamente reportadas. Además, presentó una eliminación notablemente eficiente del antibiótico sulfadiazina, con un 98 % de degradación en 150 minutos.

Por otra parte, la heteroestructura NPs-Au@1:2 mostró un desempeño sobresaliente en la producción fotocatalítica de hidrógeno, alcanzando una tasa de 412 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bajo irradiación UV con una potencia incidente de apenas 2.2 mW. Esta heterounión también mostró una respuesta apreciable bajo iluminación solar simulada (luz visible (150 W) + UV (0.84 W, $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm)), ubicándose entre los fotocatalizadores más eficientes reportados recientemente en este rango espectral.

En conjunto, los resultados obtenidos en este capítulo demuestran que las heterouniones metal-semiconductor La₂Ti₂O₇@BiOBr decoradas con nanopartículas de Au o Ag constituyen sistemas fotocatalíticos altamente versátiles y eficientes, capaces de abordar de manera simultánea la degradación de contaminantes emergentes y la generación de hidrógeno verde. Su elevada estabilidad, selectividad y actividad en un amplio intervalo espectral consolidan a estas heteroestructuras como plataformas prometedoras para aplicaciones sostenibles en purificación de agua y producción de energía limpia.

“Lo más hermoso que podemos experimentar es el misterio; es la fuente de todo arte y ciencia verdadero.” –

Neil deGrasse Tyson

Capítulo VI

6. Heterounión NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@(BiOCl)_x

6.1. Síntesis de los fotocatalizadores

6.1.1. Heterounión NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@(BiOCl)_x@(BiOBr)_(100-x)

Se empleó el método hidrotermal para sintetizar (La₂Ti₂O₇) LTO, siguiendo el procedimiento previamente descrito en el capítulo. En resumen, el hidróxido de lantano se disolvió en una mezcla de ácido nítrico y agua, lo que dio lugar a la cristalización de La(NO₃)₃·xH₂O. Luego, se combinó con una solución de dihidróxido bis(titanio(IV)) (lactato de amonio) y se ajustó con NaOH para obtener una dispersión lechosa. La mezcla resultante se calentó en una autoclave revestida de teflón a 220 °C durante 24 horas. Después, el LTO se lavaba, se secaba y se molía hasta obtener un polvo fino y blanco. Posteriormente, las nanopartículas de plata se depositaron en la superficie del LTO mediante fotodeposición in situ bajo irradiación UV, utilizando una solución de metanol/agua (40/60% Vol) como agente de sacrificio.

En la síntesis de la heterounión NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@(BiOCl)_x@(BiOBr)_(100-x), abreviada como 1:2(BOC_x@BOB_(x-100)), se utilizó La₂Ti₂O₇ (LTO) como material base, sobre el cual se depositaron nanopartículas de oxihaluros en una proporción molar doble respecto al LTO. El proceso sintético se desarrolló en dos etapas diferenciadas, que se describen a continuación y se ilustran esquemáticamente en la Figura 6.1.

Etap 1: Síntesis de Heterounión NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@(BiOCl)_x

NPs-Ag@LTO se utilizó como plataforma de nucleación para el crecimiento de nanopartículas de BOC, iniciando el ensamblaje del compuesto. Se exploraron varias composiciones, con relaciones molares de $x = 100, 75, 50, 25$ y 0% , siguiendo la fórmula $\text{BOC}_x @ \text{BOB}_{(100-x)}$, lo que resultó en cinco HJs distintas.

Para preparar la "Solución A", el nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en la proporción especificada se mezcló con NPs-Ag@LTO en isopropanol. En la "Solución B", el cloruro de potasio (KCl) se combinó con polietilenglicol ($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$) y se sonicó hasta que el sólido se dispersó por completo. Luego, la solución B se agregó gota a gota a la "Solución A" mientras se agitaba, formando una mezcla lechosa. Después de 30 minutos de agitación, la mezcla se transfirió a una autoclave revestida de teflón y se calentó a 130°C durante 12 horas. El sólido resultante se lavó a fondo, se secó y se molió con un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino.

Etap 2: Síntesis de NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@(BiOCl)_x@(BiOBr)_(100-x) Heterounión

En la segunda etapa solvotérmica, el material previamente sintetizado en la Etapa 1 se utilizó como base para posteriores modificaciones. Se agregó nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a la "Solución A" que contiene el material intermedio. En la "Solución B", el bromuro de potasio (KBr) reemplazó al KCl y se siguió el mismo proceso de preparación. La mezcla se transfirió, nuevamente, a una autoclave, se calentó en condiciones idénticas y posteriormente se lavó, secó y almacenó.

El producto final consistió en la serie $\text{NPs-Ag@La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@(\text{BiOCl})_x@(\text{BiOBr})_{(100-x)}$, sintetizada para diferentes relaciones molares con $x = 100, 75, 50, 25$ y 0% . Las HJs más prometedoras mostraron una actividad fotocatalítica superior, destacándose la muestra 1:2($\text{BOC}_{25} @ \text{BOB}_{75}$), a cuál presentó el mejor desempeño fotocatalítico. Esta heterounión fue seleccionada para un análisis detallado en el presente estudio, junto con otras HJs

relevantes, con el propósito de realizar un proceso comparativo y de caracterización exhaustiva.

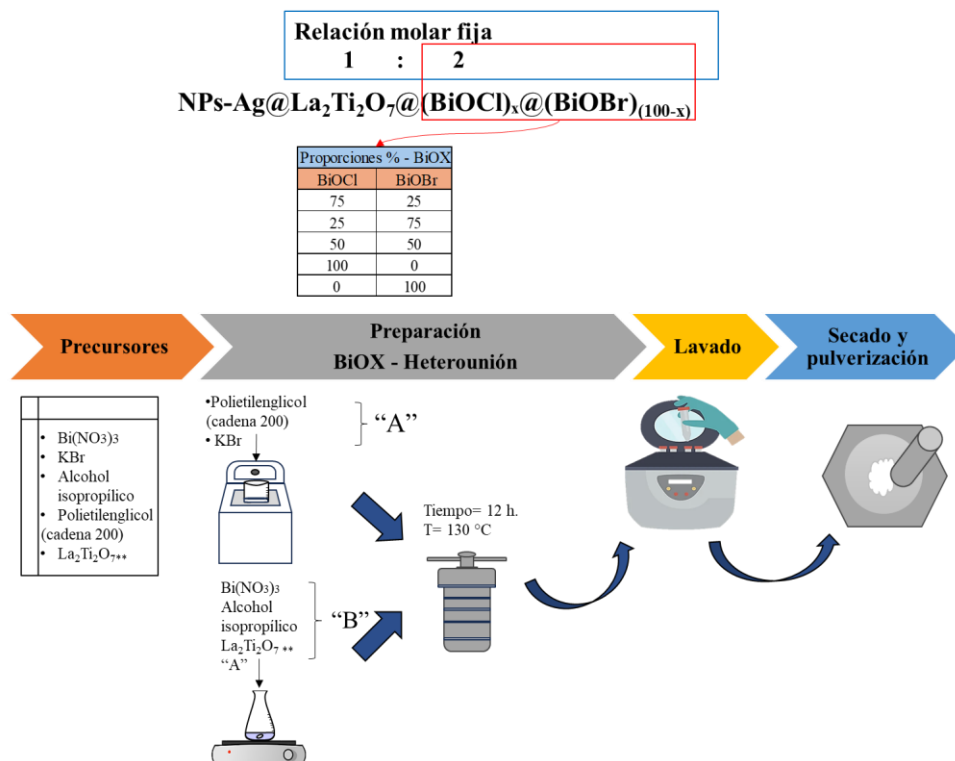


Figura 6.1.1. Síntesis paso a paso de la HJ tipo tándem NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOC@BiOBr

6.2. Resultados y discusión

6.2.1. Caracterización de la estructura

La Figura 6.2.a) presenta la técnica de Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para los materiales puros La₂Ti₂O₇ (LTO), BiOCl (BOC) y BiOBr (BOB), así como para los materiales compuestos 1:2(BOC_x@BOB_(x-100)) con diferentes relaciones molares de oxihaluros (100-0, 25-75, 0-100). Los patrones de difracción se compararon con los PDF cristalográficos: 01-070-0903 para LTO, 01-083-7690 para BOC y 04-002-3609 para BOB, lo que confirma la presencia de las fases cristalinas esperadas.

Para LTO, se observaron picos de difracción a $2\theta = 23.01^\circ$, 28.20° , 30.03° , 32.77° y 33.09° , correspondientes a los planos cristalinos (200), (004), (211), (020) y (212), en su fase

monoclínica. Los picos de difracción de BOC aparecieron en $2\theta = 12.03^\circ$, 25.91° , 32.65° , 33.54° , 46.74° , 58.72° y 75.20° , asociados con los planos (001), (101), (110), (102), (200), (212) y (214) en su fase tetragonal. Los picos de difracción de BOB se identificaron en $2\theta = 10.9^\circ$, 25.53° , 32.41° , 46.43° , 50.49° , 57.25° , 67.79° y 76.97° , correspondientes a los planos cristalinos (001), (011), (110), (020), (014), (122), (220) y (130) en su fase tetragonal. La caracterización estructural de las HJs reveló que los picos de difracción coincidían con los de los materiales individuales, lo que indica la preservación de las estructuras cristalinas de las fases puras.

La Figura 6.2.b) muestra la configuración laminar en capas de la heterounión NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@(BiOCl)_x@(BiOBr)_(100-x), en la que se observan capas atómicas paralelas de LTO, BOC y BOB. Esta disposición estructural enfatiza la integración de los componentes individuales en capas, preservando sus características cristalinas originales y promoviendo su interacción sinérgica.

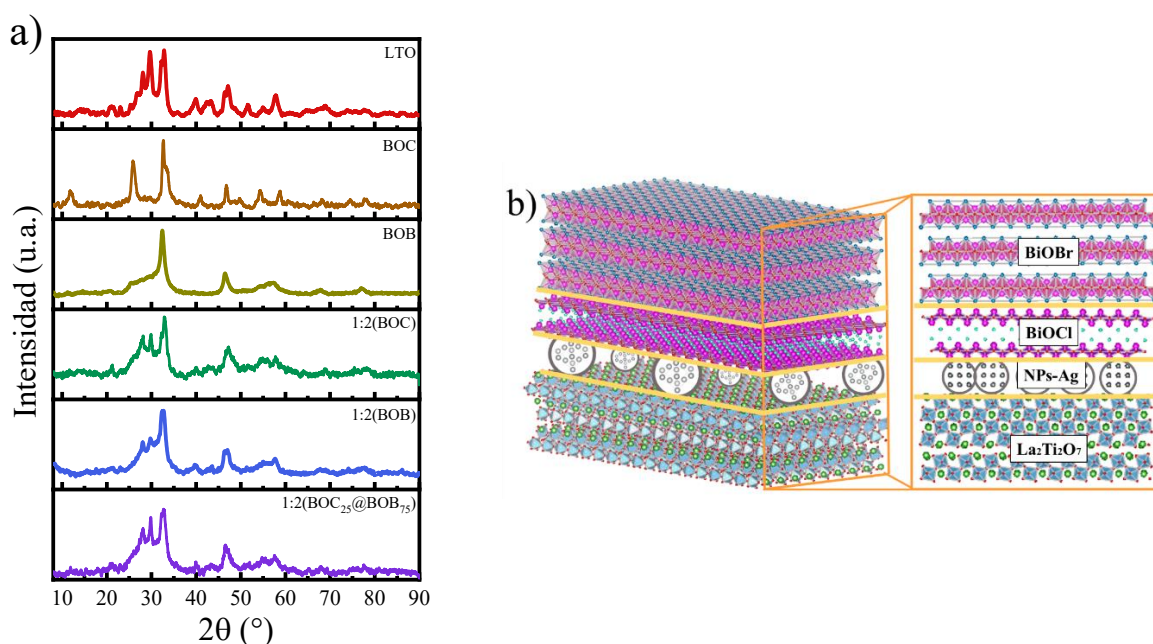


Figura 6.1.2. a) Patrones de difracción de rayos X de los materiales puros y las HJs de interés. b) Representación teórica generada por VESTA de la estructura laminar por capas del LTO, BOC y BOB

El refinamiento estructural de Rietveld confirmó la integridad cristalina de las HJs, obteniéndose valores de $\chi^2 = 1.28$ y $R_{wp} = 10.88$, lo que indica un ajuste satisfactorio del modelo estructural. El análisis reveló que el BiOCl (BOC) cristaliza en una estructura tetragonal con grupo espacial P4/nmm (#129). En la Tabla 6.1. se presenta un análisis detallado de los tres materiales puros, incluyendo sus parámetros de red y los índices de refinamiento (χ^2 y R_{wp}). Las estructuras cristalinas de LTO y BOB se discutieron con mayor profundidad en capítulos anteriores, mientras que para el semiconductor BOC sintetizado, los resultados obtenidos son consistentes con los valores reportados previamente en la literatura [214].

Tabla 6.1.1. Resumen del análisis de Refinamiento de Rietveld para las muestras

Parámetros de red:	Muestras					
	La ₂ Ti ₂ O ₇	BiOCl	BiOBr	NPs-Ag@La ₂ Ti ₂ O ₇ @(BiOCl) ₂₅ @(BiOBr) ₇₅		
				La ₂ Ti ₂ O ₇	BiOCl	BiOBr
a (Å)	7.790(3)	3.881(7)	3.936(4)	7.720(1)	4.035(8)	3.711(2)
b (Å)	5.541(3)	3.881(7)	3.936(4)	5.460(1)	4.035(8)	3.711(2)
c (Å)	13.046(9)	7.403(2)	8.030(3)	13.000(3)	7.720(3)	7.680(7)
α (°)	90	90	90	90	90	90
b (°)	98.1	90	90	99(1)	90	90
c (°)	90	90	90	90	90	90
V (Å ³)	556.54	111.51	124.42	541.59	125.70	105.74
Rwp	6.9	8.7	15.7		10.8	
χ (Bondad de ajuste)	1.2	1.5	1.4		1.2	

6.2.2. Caracterización morfológica

La morfología y composición de los materiales sintetizados se analizaron mediante TEM. Esta técnica proporcionó información detallada sobre las características morfológicas, la distribución y las interacciones interfaciales en las HJs, revelando una dispersión uniforme de nanomateriales e interfaces bien definidas.

La Figura 6.3. muestra la micrografía correspondiente a la muestra 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅), donde La₂Ti₂O₇ mantiene su estructura laminar y delgada; este material se encuentra debajo de los compuestos BiOX, ya que se utilizó como material de semilla para el posterior crecimiento de BOC y BOB. Ambos oxihaluros exhiben morfologías similares, con una estructura esponjosa en la que algunas secciones son densas y se presentan en capas más delgadas. Debido a estas características, la identificación individual de BOC y BOB mediante TEM no es fácil. Por este motivo, el análisis se complementa con EDS para confirmar la presencia de ambos oxihaluros. La morfología de LTO y BOB es consistente con materiales previamente informados sintetizados por métodos similares [199], [200].

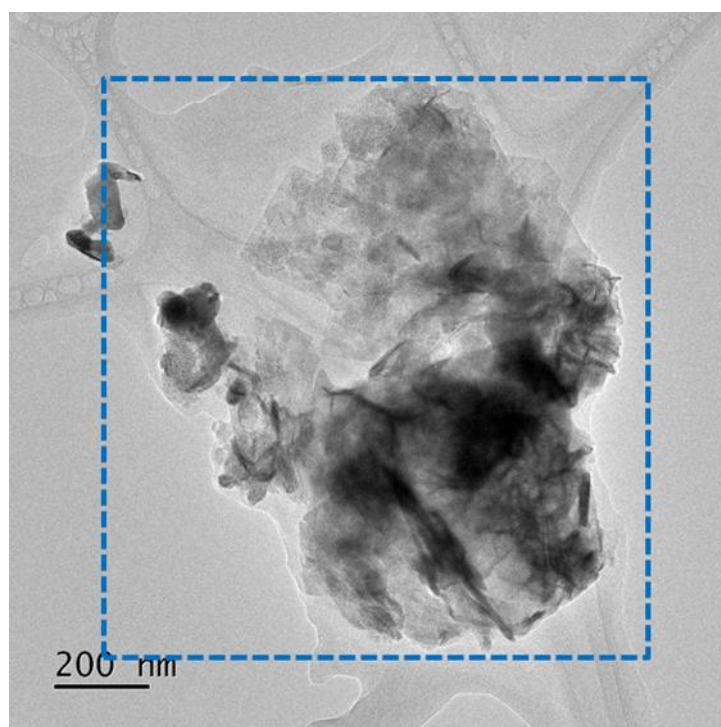
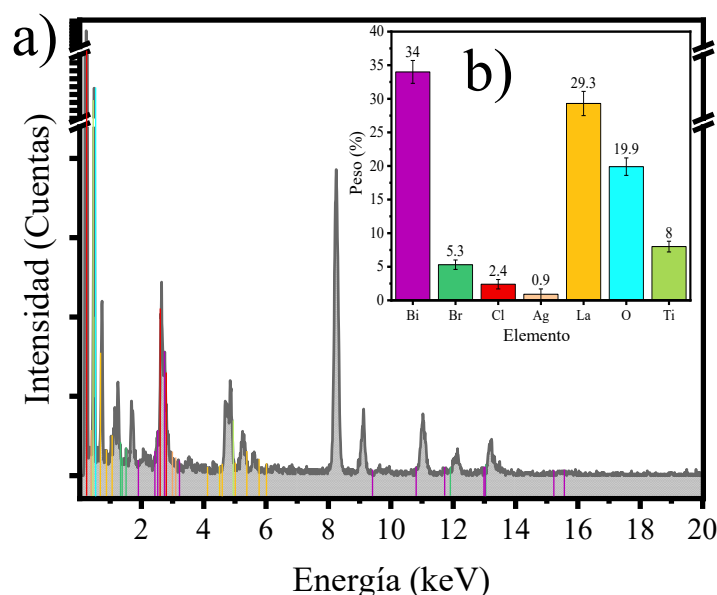


Figura 6.1.3 Micrografía TEM de heterouniones 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅)

6.2.3. Análisis composicional

La Figura 6.4.a) presenta el espectro de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés), donde se detectaron señales correspondientes a plata (Ag), lantano (La), titanio (Ti), oxígeno (O), bromo (Br), cloro (Cl) y bismuto (Bi). Además, se realizó un análisis cuantitativo utilizando esta técnica, lo que permitió estimar el porcentaje en peso (%p) de cada elemento, como se muestra en la Figura 6.4.b).

Se realizó un análisis cualitativo utilizando el mapeo elemental EDS en la región de interés (Figura 6.4.c)) reveló una distribución uniforme de los elementos detectados en la muestra en tándem 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅), lo que indica la coexistencia y el contacto superficial extenso entre los materiales de la HJ. Además, este análisis proporcionó una identificación más clara de la distribución espacial de BOC y BOB, confirmando aún más su presencia en toda la muestra examinada.



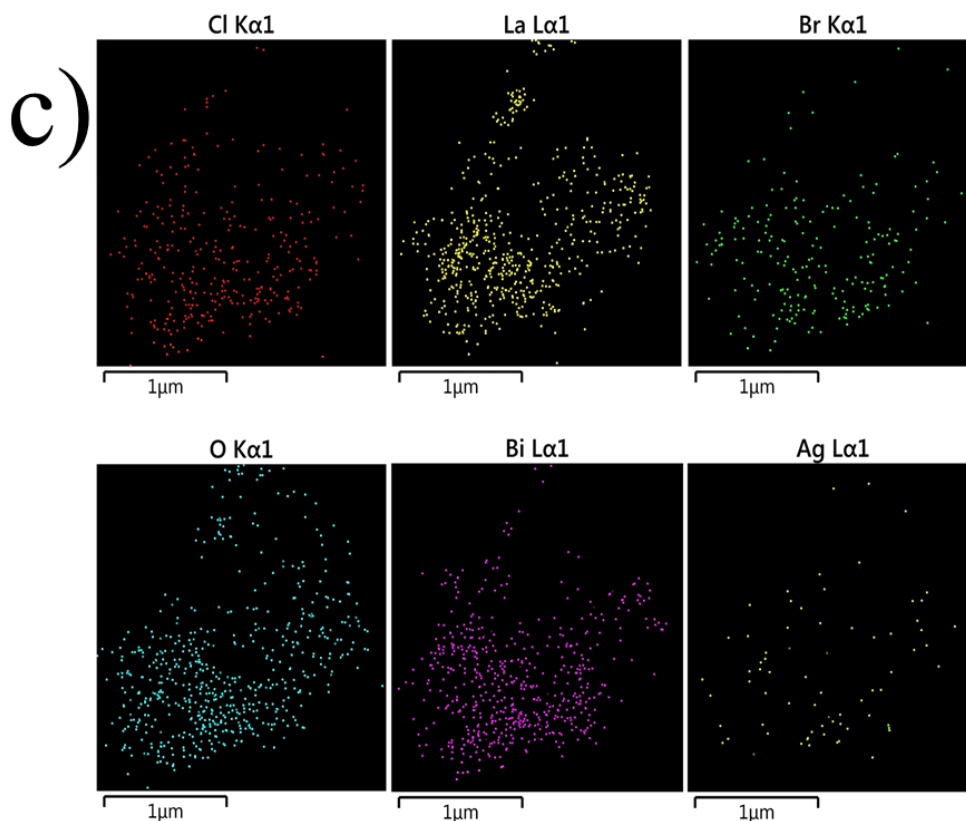


Figura 6.1.4. a) Espectros EDS de la heterounión 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅). b) Cuantificación en % en peso. c) Mapeo de distribución elemental

El análisis EDS confirmó la composición elemental de las muestras y verificó la integración exitosa de los materiales constituyentes. Los espectros obtenidos revelaron la presencia de elementos característicos, lo que confirma la formación de las HJs. La combinación de los resultados de TEM y EDS proporciona evidencia sólida de la integridad estructural y de la precisión de la composición de los fotocatalizadores sintetizados.

6.2.4. Espectroscopía Raman

La Figura 6.5. muestra los espectros Raman de La₂Ti₂O₇ (LTO), BiOCl (BOC), BiOBr (BOB) y las HJs propuestas con el mejor rendimiento fotocatalítico. Las bandas Raman características entre 60 y 450 cm⁻¹, atribuidas a los modos de flexión La-O de La₂Ti₂O₇, y las bandas de 460 a 601 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones Ti-O. Además, el fonón a

790 cm⁻¹ está asociado a las vibraciones octaédricas distorsionadas de esta estructura. Para BOB, los modos Raman están marcados por desplazamientos a 55 cm⁻¹, 94 cm⁻¹, 124 cm⁻¹, 157 cm⁻¹ y 375 cm⁻¹, que corresponden a las vibraciones internas de los enlaces Bi-Br, Bi-Br-O y O, respectivamente, lo anterior coincidiendo con los capítulos previos.

En el caso de BOC, los modos Raman se observan a 55 cm⁻¹, 96 cm⁻¹, 136 cm⁻¹, 188 cm⁻¹, 370 cm⁻¹ y 597 cm⁻¹, que están relacionados con los enlaces Bi-Cl y Bi-O según estudios recientes [215]. Finalmente, en la Tabla 6.2. se presentan la posición y la cualificación de los nuevos modos de fonones en la deconvolución de los espectros obtenidos de los semiconductores de interés (98, 111, 194, 204, 228, 261, 274, 359, 384, 415, 433, 492, 632, 824 y 853 cm⁻¹). Estos modos están asociados con heterouniones (HJs) y están marcados con líneas verticales de color púrpura, donde un tono más intenso indica una fuerte intensidad relativa de fonones, mientras que un tono más claro representa una intensidad relativa débil. Esta observación confirma el acoplamiento exitoso entre los materiales componentes y la formación de una interfaz heterogénea efectiva.

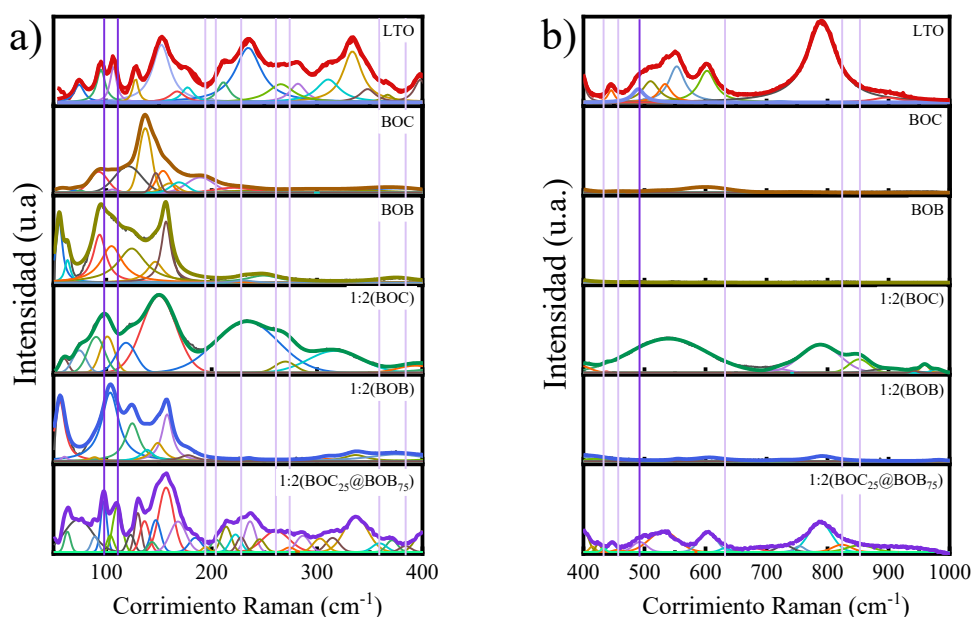


Figura 6.1.5. Espectros Raman de La₂Ti₂O₇ (LTO), BiOCl (BOC), BiOBr (BOB) y las respectivas heterouniones

Tabla 6.1.2. Modos Raman de la heterounión 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅)

Modos de muestra	Intensidad	LTO	BOC	BOB	1:2(BOC ₁₀₀ @BOB ₀)	1:2(BOC ₀ @BOB ₁₀₀)	1:2(BOC ₂₅ @BOB ₇₅)
Alg (modo de estiramiento externo Bi-X)	Fuerte		59	55	60	56	
BiOX (modo de estiramiento Bi-X)	Muy débil		70	63		60	63
BiOCl (modo de estiramiento Bi-Cl)	Muy débil		75		75		74
BiOX (modo de estiramiento Bi-X)	Fuerte		93	94	90	89	89
Vibraciones La-O	Muy débil	95					
Heterounión	Fuerte						98
BiOX (modo de estiramiento Bi-X)	Débil		106	105	101	104	104
Vibraciones La-O	Débil	107					
Heterounión	Fuerte						111
BiOX	Débil		121	124	119	125	123

Capítulo VI: NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@(BiOCl)_x@(BiOBr)_(100-x)

Vibraciones La-O	Fuerte	128			130
Por ejemplo, (BiOCl) (modo de estiramiento interno Bi-Cl)	Fuerte	137		139	136
Por ejemplo, (BiOX) (modo de estiramiento interno Bi-X)	Débil	147	147	149	146
Por ejemplo, (Bi-X-O)	Fuerte	154	157		
Vibraciones La-O	Fuerte	152		150	158
BiOCl	Débil	160			157
Vibraciones La-O	Muy débil	167			168
BiOCl	Débil	169			
Vibraciones La-O	Medio	177		178	
BiOCl	Medio	189			185
Heterounión	Muy débil				194
Heterounión	Muy débil				204
Vibraciones La-O	Débil	211			214
BiOCl	Medio	221			223

Heterounión	Muy débil					228
Vibraciones La-O	Débil	235		233	235	236
BiOBr	Fuerte		231			
BiOBr	Muy débil		251			245
Heterounión	Muy débil			270		261
Heterounión	Muy débil					274
Vibraciones La-O	Medio	282				287
BiOCl	Medio	292			309	303
Vibraciones Ti-O y La-O	Fuerte	311				315
Vibraciones Ti-O y La-O	Fuerte	334			337	337
Heterounión	Muy débil					359
Vibraciones Ti-O y La-O	Débil	367				
BiOX	Fuerte	375	375		375	371
Heterounión	Muy débil					384
Vibraciones Ti-O y La-O	Fuerte	398		394		401
Heterounión	Muy débil					415
Heterounión	Muy débil			438		433

Capítulo VI: NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@(BiOCl)_x@(BiOBr)_(100-x)

Vibraciones Ti-O y La-O	Fuerte	445			447
BiOCl	Débil	461			
Heterounión	Medio				492
Vibraciones Ti-O y La-O	Débil	510			
BiOBr	Medio	518			
Vibraciones Ti-O	Débil	534		539	531
Vibraciones Ti-O	Fuerte	553		554	
BiOBr	Débil	600			
Vibraciones Ti-O	Fuerte	602		607	604
Heterounión	Muy débil				632
Vibraciones Ti-O	Débil	722		724	724
BiOCl	Fuerte	748			754
Vibración octaédrica distorsionada [TiO ₆]	Fuerte	790		788	792
Heterounión	Muy débil				824
Heterounión	Muy débil			852	853
O Vibraciones	Fuerte	897		902	898
Vibraciones O	Débil	1073		979	983

6.2.5. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas se muestran en la Figura 6.6.a), los bordes de absorción, que corresponden a la energía requerida para excitar los semiconductores, aparecen a aproximadamente 292 nm para La₂Ti₂O₇, 301 nm para BOC y 365 nm para BOB. Estos resultados indican que BOB es sensible a la luz visible, mientras que LTO y BOC solo se activan con luz UV de mayor energía. El material compuesto sintetizado NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@(BiOCl)_x@(BiOBr)_(100-x) (versión abreviada 1:2(BOC_x@BOB_(x-100))) exhibe un fenómeno de corrimiento al rojo en comparación con LTO y BOC, lo que demuestra su capacidad para ser excitado por luz de menor energía en contraste con los materiales individuales puros (325 nm).

Las posiciones de la banda de energía se calcularon aplicando la teoría de Kubelka-Munk (Ecuación (A.2)), a partir de la cual se determinaron las energías de banda prohibida (E_g) de las HJs formadas por la combinación de los semiconductores puros, como se muestra en la Figura 6.6.b) Los resultados evidencian una reducción en la energía requerida para la activación bajo irradiación luminosa en la heterounión 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅), , que presentó una E_g de 3.2 eV, inferior a las de LTO (3.5 eV) y BOC (3.4 eV), aunque ligeramente superior a BOB (2.8 eV). Estos valores son consistentes con reportes previos [200], [216], que muestran únicamente variaciones menores atribuibles a diferencias en los métodos de síntesis empleados. La disminución observada en la energía de E_g de las HJs se atribuye a las interacciones sinérgicas establecidas en la interfaz entre los materiales constituyentes, las cuales favorecen una mejor separación de las cargas fotoinducidas y, por tanto, una mayor eficiencia fotocatalítica.

La Figura 6.6.c) resume las contribuciones de cada región espectral, que abarca desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo cercano (NIR), lo cual es relevante para evaluar la activación potencial del semiconductor en distintas regiones del espectro electromagnético. Estas contribuciones se cuantificaron integrando el área bajo la curva de absorción mostrada en la Figura 6.6.a), específicamente en las regiones UV, visible y NIR de interés del análisis. Las HJs restantes presentan una mayor absorción en las regiones visible y NIR. Estos

resultados resaltan el potencial de las HJs sintetizadas para extender la absorción de luz a los rangos visible y NIR, mejorando así su idoneidad para aplicaciones optoelectrónicas y fotocatalíticas.

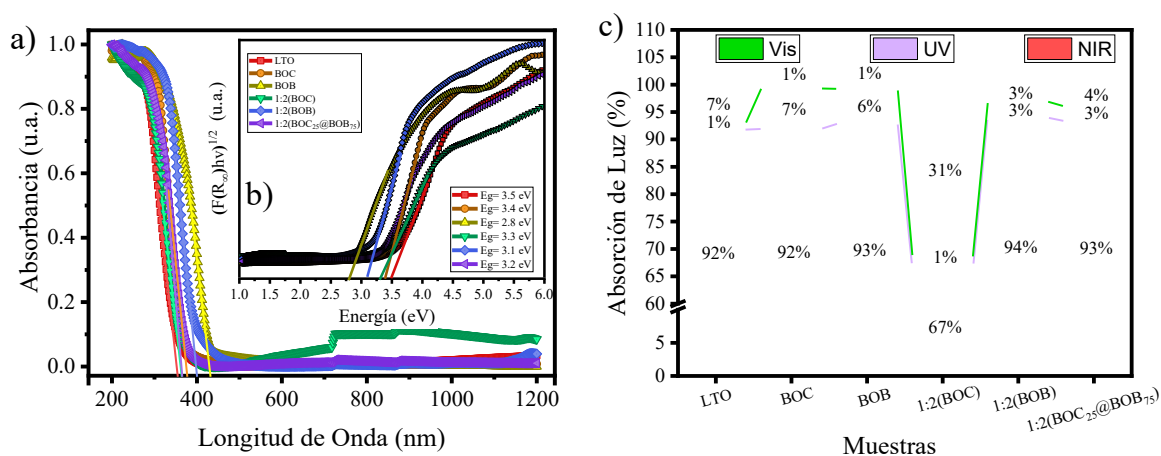


Figura 6.1.6. Propiedades ópticas de LTO, BOC, BOB y sus heterouniones: a) espectros de reflectancia difusa UV-Vis. b) Energías de banda prohibida (teoría de Kubelka-Munk). c) Contribuciones de cada región espectral (UV a NIR)

6.2.6. Propiedades texturales

El análisis de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno permitió evaluar el área superficial específica y la distribución del tamaño de los poros de los materiales prístinos y sus HJs. Los parámetros texturales, obtenidos mediante el método BET, se presentan en la Figura 6.7. para las heterouniones 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅) sintetizadas en este estudio. Los valores de área superficial (28.3–79.9 m²/g) son comparables a los reportados previamente para los materiales puros La₂Ti₂O₇, BiOBr y BiOCl, lo que evidencia la conservación de la textura superficial tras la formación de las heterouniones.

En particular, la muestra 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅) mostró un área BET de 33.9 m²/g, atribuida al ensamblaje secuencial del sistema semiconductor compuesto por LTO, BOC y BOB. Aunque LTO exhibió el mayor valor de área superficial, su capacidad de adsorción de contaminantes

fue menor en las etapas de adsorción y degradación fotocatalítica, lo que indica que la eficiencia fotocatalítica no depende exclusivamente del área superficial.

La distribución del tamaño de los poros, comprendida entre 137 y 260 Å, revela una predominancia de macroporos y la ausencia de un incremento significativo del volumen de poros tras la incorporación de BOC. En conjunto, estos resultados sugieren que la porosidad y el área superficial influyen en el rendimiento fotocatalítico, pero no constituyen factores determinantes, lo que destaca el papel preponderante de las interacciones interfaciales en la actividad de la HJ.

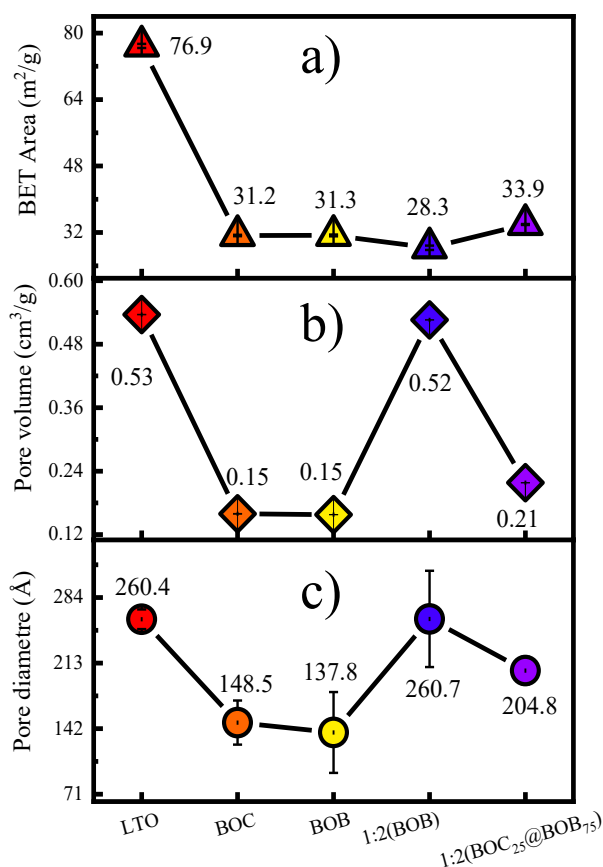


Figura 6.1.7. Propiedades texturales de LTO, BOC y BOB

6.3. Actividad fotocatalítica

6.3.1. Degradación fotocatalítica – Rodamina B 30 ppm.

La actividad fotocatalítica se evaluó mediante la degradación de contaminantes orgánicos bajo luz solar simulada. Se emplearon soluciones de Rodamina B (RhB) a concentraciones de 30 y 50 ppm, además de mezclas de colorantes y del fármaco paracetamol como modelos de contaminantes. El proceso fotocatalítico comenzó con una etapa de adsorción en oscuridad, durante la cual se alcanzó el equilibrio de adsorción en aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, se recolectaron muestras a intervalos de tiempo establecidos y se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis. Los resultados, presentados en la Figura 6.8., muestran la evolución de los espectros de absorción de la Rodamina B durante la irradiación para la heterounión 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅).

El cromóforo característico de la RB, con una banda de absorción centrada en 554 nm, disminuye progresivamente hasta desaparecer, lo que indica la degradación completa del colorante. Además, se observa un desplazamiento de la banda de absorción, de 554 nm a 497 nm, lo que sugiere una descomposición secuencial del compuesto durante el proceso de fotodegradación.

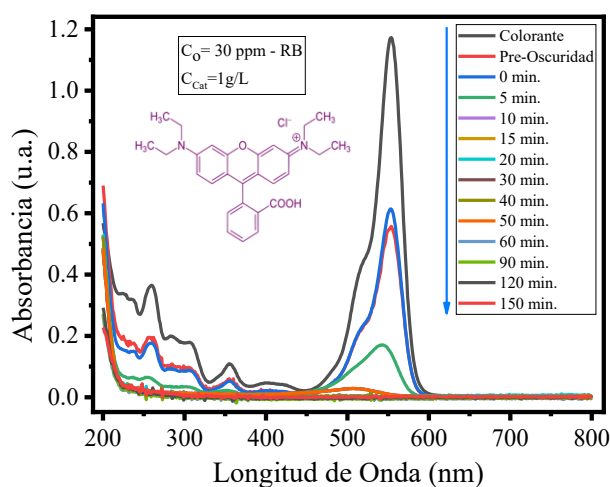


Figura 6.1.8. Cambios espectrales UV-Vis de Rodamina B (RB) en función del tiempo de exposición a la luz del semiconductor

En la Figura 6.9.a) se presentan los resultados de degradación de Rodamina B para los materiales puros (LTO, BOC y BOB) y las heterouniones sintetizadas. La Figura 6.9.b) muestra las curvas cinéticas de todas las muestras, mientras que la Figura 6.9.c) sintetiza las constantes de los tiempos (τ), destacando con un círculo amarillo los resultados más relevantes, correspondientes a las HJs que mostraron mayor desempeño fotocatalítico, las cuales fueron analizadas con mayor profundidad en las secciones anteriores de caracterización estructural y en las evaluaciones fotoquímicas posteriores de reducción y oxidación.

En cuanto a la degradación fotocatalítica de la Rodamina B (30 ppm), el BiOCl (BOC), material propuesto en este capítulo para la formación de la HJ tipo tándem, alcanzó una degradación completa ($\approx 100\%$). Este comportamiento se atribuye a su estructura laminar anisotrópica y al campo eléctrico interno generado entre sus capas, los cuales favorecen la separación eficiente de los pares electrón-hueco, reduciendo la tasa de recombinación y mejorando la actividad fotocatalítica [217], [218]. No obstante, su alta energía de banda (E_g) limita su actividad principalmente a la región ultravioleta. Para superar esta restricción, se redujo su banda prohibida mediante la formación de HJs con otros semiconductores.

Por otra parte, la construcción de HJs mejoró significativamente la eficiencia fotocatalítica. En particular, las muestras 1:2(BOB) y 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅) alcanzaron una degradación completa de la Rodamina B en menos de 20 minutos, evidenciando una cinética de reacción más rápida que las heterouniones 1:2(BOC), que mostraron un comportamiento más lento. Entre las muestras analizadas, la heterounión 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅) exhibió la mayor eficiencia fotocatalítica, con una mejora del 168% respecto a la heterounión 1:2(BiOB) reportada en el capítulo anterior como mejor la HJ.

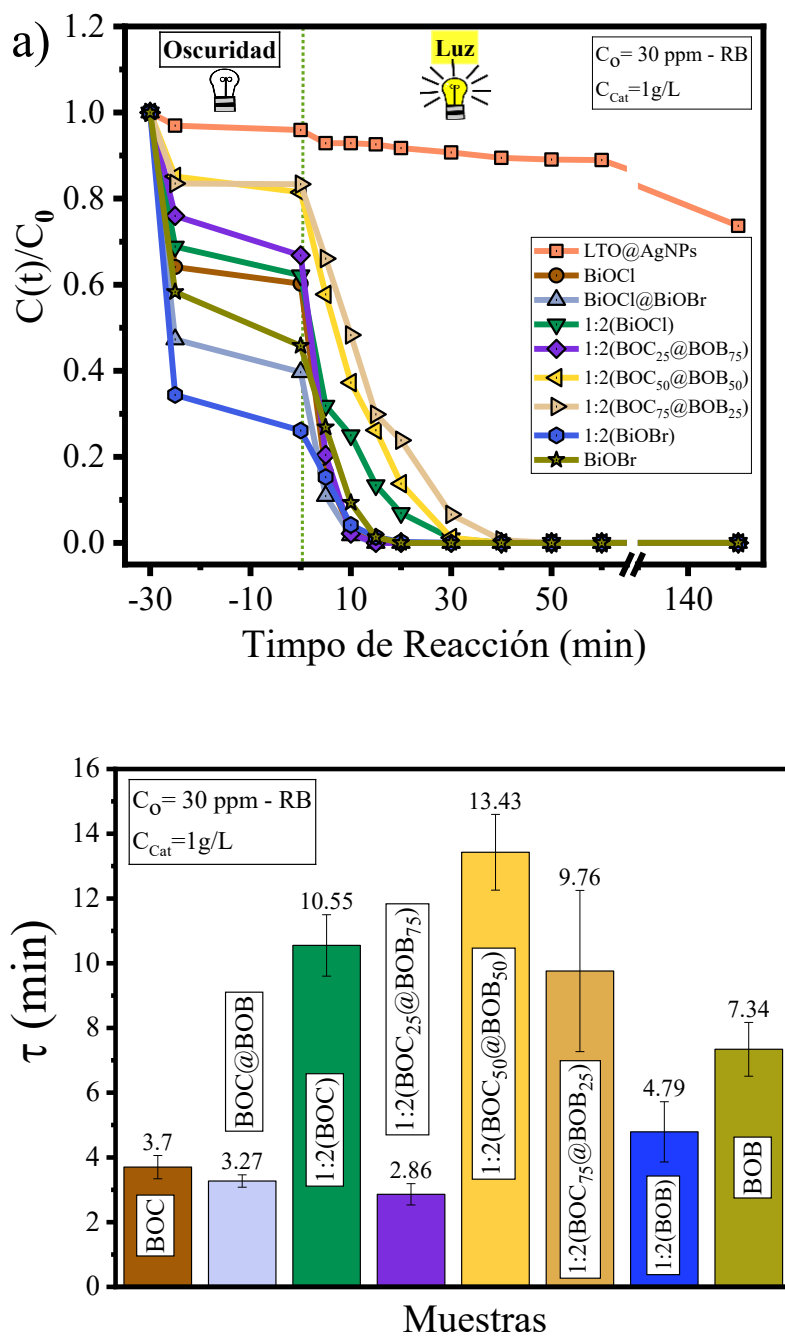


Figura 6.1.9. a) Cinética competitiva y análisis comparativo de las constantes de tiempo (τ , min) y b) Constantes cinéticas (k , min⁻¹) para la degradación de la Rodamina B a 30 ppm por diferentes fotocatalizadores

6.3.2. Ciclos de reuso en la fotodegradación

En este estudio, se evaluó el rendimiento de la heterounión 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅), que previamente mostró la mejor respuesta fotocatalítica en la degradación de la Rodamina B (RB) a una concentración inicial de 30 ppm, durante cuatro ciclos consecutivos. En la Figura 6.10.a), se observa una disminución pronunciada en la capacidad de adsorción durante la etapa de adsorción-desorción oscura entre el primer y el segundo ciclo. Esta reducción podría estar relacionada con las consecuencias mencionadas anteriormente, como la acumulación de residuos degradados de ciclos anteriores que permanecen en la superficie del fotocatalizador, lo que limita su capacidad para adsorber nuevas moléculas de colorante.

A pesar de esta disminución en la adsorción, el fotocatalizador mantuvo un rendimiento significativo durante los cuatro ciclos consecutivos. La decoloración y degradación del tinte se realizaron manteniendo las mismas condiciones experimentales previamente establecidas. En la Figura 6.10.b) se presenta la cinética correspondiente a los ciclos de reutilización, donde se observa un aumento progresivo significativo de la constante cinética (τ) entre los ciclos, que se estabiliza entre el tercer y el cuarto ciclo en un valor de aproximadamente 8 minutos. Este comportamiento indica que, tras los primeros ciclos, el fotocatalizador alcanza una notable estabilidad operativa.

Estos resultados demuestran la estabilidad y el rendimiento esperados del fotocatalizador al reutilizarse en múltiples ciclos. Además, se destaca que este desempeño es superior al obtenido para el semiconductor 1:2(BOB) reportado en [200]. La capacidad del fotocatalizador para mantener una alta eficiencia en la degradación del colorante, incluso con una ligera reducción de su capacidad de adsorción, subraya su confiabilidad y su potencial sostenido para aplicaciones a largo plazo.

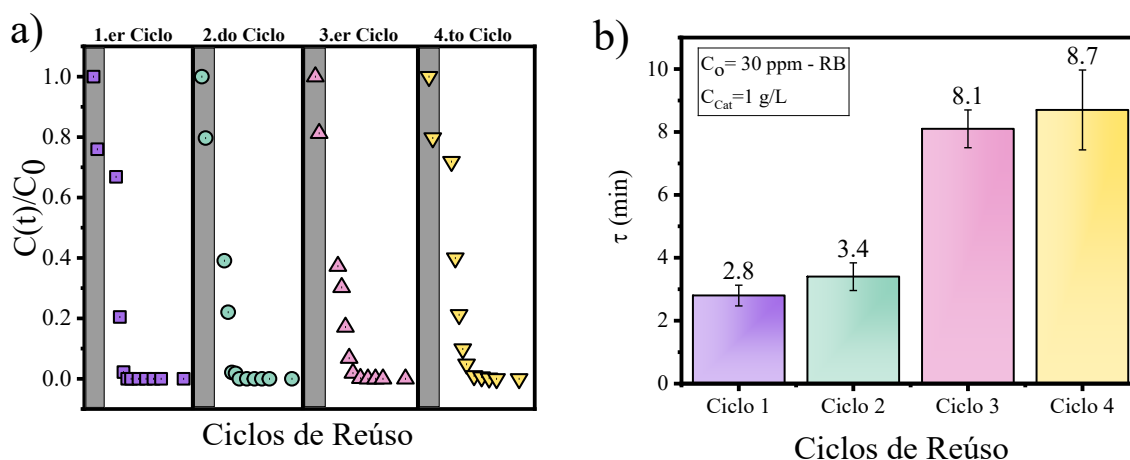


Figura 6.1.10. a) Cinética de los ciclos de reutilización del fotocatalizador 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅) para la degradación de la Rodamina B. b) Constante cinética (τ) después de múltiples ciclos

6.3.3. Degradación fotocatalítica de una mezcla de tres colorantes

La Figura 6.11.a) muestra los espectros de absorción de distintas muestras registradas en función del tiempo, lo que permite seguir la evolución de las propiedades ópticas de las sustancias analizadas. En esta figura se distinguen tres colorantes: Azul de Metileno (AM), Violeta Cristal (VC) y Rodamina B (RB), con picos característicos de absorción a 664 nm, 598 nm y 554 nm, respectivamente. La evolución temporal de estos picos evidencia los cambios en las propiedades electrónicas y ópticas de las moléculas, asociados a sus interacciones con el entorno o a los procesos de degradación inducidos por el fotocatalizador tándem optimizado 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅). Este comportamiento confirma una transformación dinámica y continua de las especies durante la fotocatálisis, lo que indica que la interacción con el fotocatalizador modifica progresivamente su capacidad de absorción de luz.

El Azul de Metileno (AM) presentó una fuerte adsorción superficial sobre el fotocatalizador (ver Figura 6.11.b)), lo que dificultó la aplicación precisa del modelo Langmuir–Hinshelwood para describir su cinética. En contraste, los colorantes VC y RB mostraron una adsorción y degradación más lenta, alcanzando una degradación completa ($\approx 100\%$) en 120 minutos. Las constantes cinéticas (k , min^{-1}) obtenidas se resumen en el recuadro de la Figura

6.11.c), donde se observa claramente el comportamiento de degradación de ambos colorantes a lo largo del tiempo.

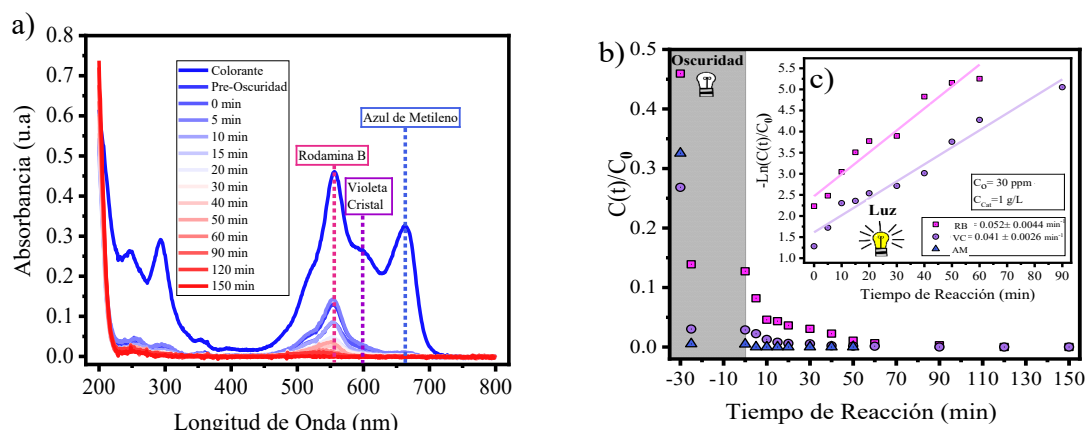


Figura 6.1.11. a) Espectros de absorción del Azul de Metileno (AM), Violeta Cristal (VC) y Rodamina B (RB) durante su degradación bajo luz visible. b) Constantes cinéticas (k , min^{-1})

6.3.4. Actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes emergentes

El acetaminofén es uno de los fármacos más utilizados a nivel mundial y, al mismo tiempo, uno de los contaminantes farmacéuticos más detectados en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, cuerpos de agua superficiales e incluso en agua potable, como se mencionó el Capítulo II.

En este estudio, se evaluó la eficiencia fotocatalítica del semiconductor 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅) en la degradación del acetaminofén mediante el monitoreo temporal de su concentración bajo condiciones controladas de irradiación. La Figura 6.12. muestra la cinética de degradación del compuesto bajo luz visible (LED blanca, 150 W) y radiación ultravioleta (0.84 W, $\lambda_{\text{Max}} = 250 \text{ nm}$). Durante la fase oscura inicial, el proceso de adsorción física fue débil, lo que indica una interacción superficial limitada antes de la irradiación. La cinética de degradación fotocatalítica evidenció tres etapas diferenciadas, la Etapa I (cinética de orden cero): Se observó una tasa de degradación constante e independiente de la concentración del fármaco,

con una velocidad de 0.0045 min⁻¹. Al alcanzar los 90 minutos de irradiación, el 41.8% del acetaminofén había sido degradado.

En la Etapa II, la tasa de degradación aumentó significativamente durante los siguientes 30 minutos, alcanzando 0.0086 min⁻¹, casi el doble respecto a la etapa anterior. En este intervalo, se degradó un 25.8% adicional, logrando una conversión acumulada del 67.7% al minuto 120. Por último, en la Etapa III se identificó un fenómeno de saturación asociado a la acumulación de subproductos sobre la superficie del catalizador, lo cual limitó la transferencia de masa y redujo la eficiencia de reacción. La velocidad disminuyó a 0.0015 min⁻¹, es decir, 5.7 veces más lenta que en la etapa II, alcanzando una degradación total del 72.4% al minuto 150.

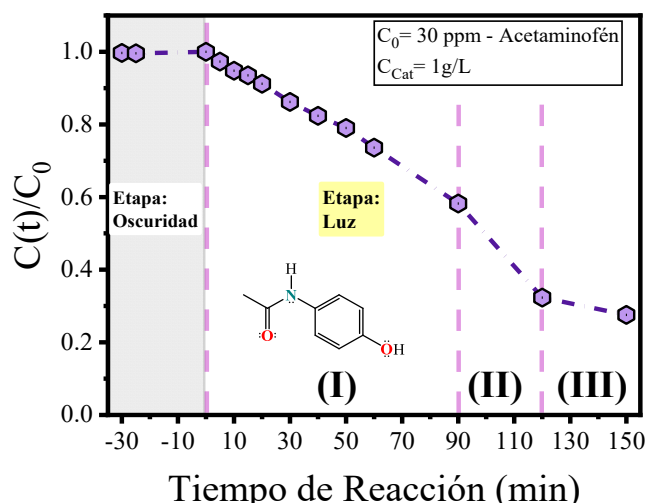


Figura 6.1.12. Variaciones en la concentración de acetaminofén durante el proceso de degradación fotocatalítica utilizando un catalizador 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅)

6.3.5. Estudio de agentes bloqueadores de radicales

La prueba de captura de radicales se realiza para identificar y evaluar las especies reactivas, como radicales y huecos, involucradas en el proceso de fotodegradación mediado por un fotocatalizador. En este estudio, se evaluó la cinética de degradación de RB utilizando captura de radicales con el fotocatalizador optimizado 1:2 (BOC₂₅@BOB₇₅). Se utilizaron los tres

agentes de captura empleados en capítulos previos: la benzoquinona (BQ) bloquea el radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), trietanolamina (TEOA) para los huecos fotogenerados (h_{BV}^+) e isopropanol (IPA) los radicales hidroxilos (HO^{\cdot}). La Figura 6.13.a) presenta la cinética de degradación de RB en presencia de inhibidores de BQ, TEOA e IPA, mientras que las constantes cinéticas (τ , min) derivadas de estas curvas se resumen en la Figura 6.13.b).

Los resultados muestran la contribución de cada especie reactiva a la degradación eficiente la cual sigue este orden: el radical superóxido fotogenerado ($O_2^{\cdot-}$) como el más significativo, seguido de los huecos (h_{BV}^+), y finalmente, el radical hidroxilo (HO^{\cdot}). Este hallazgo subraya el papel dominante de los agujeros fotogenerados en la degradación de RB, y las otras especies reactivas proporcionan contribuciones complementarias al proceso general.

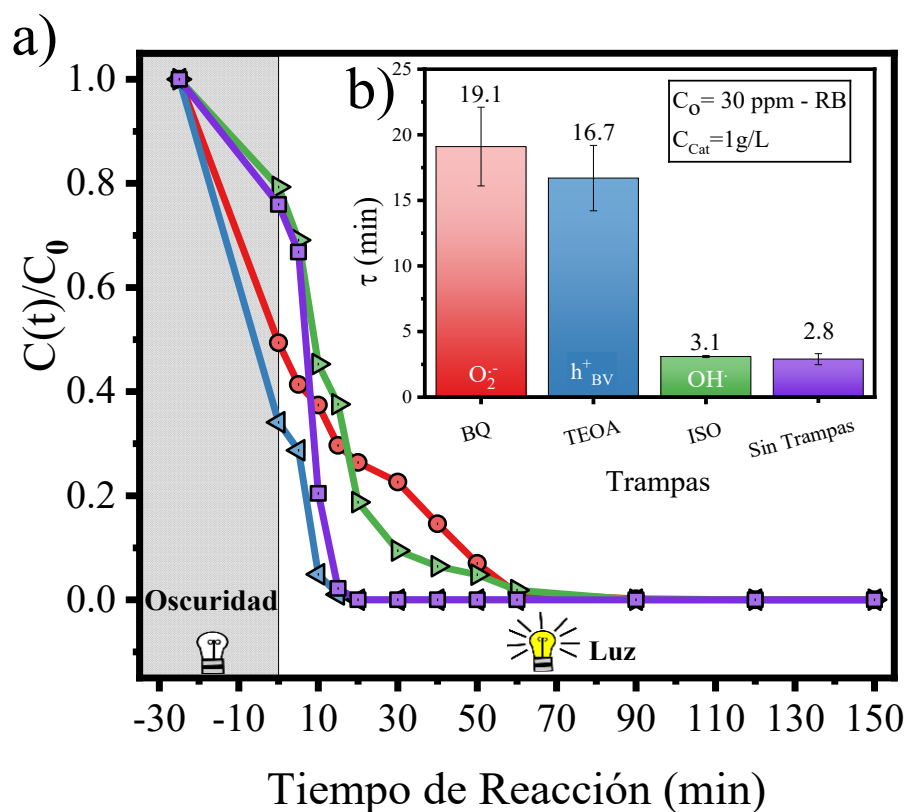
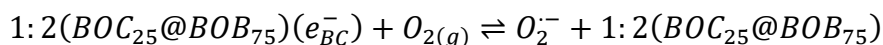
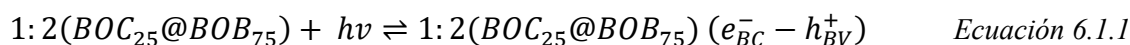


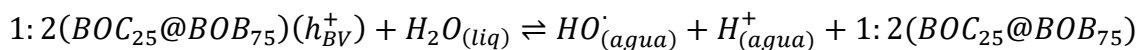
Figura 6.1.13. Degradación de la Rodamina B (RB) en presencia de inhibidores de especies reactivas. a) Curvas cinéticas de degradación. b) Constantes cinéticas (τ , min)

6.3.6. Mecanismos de transferencia desde 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅)

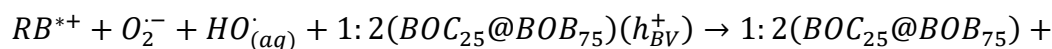
El mecanismo de degradación se rige principalmente por reacciones reductoras mediadas por el radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), seguido de cerca por los agujeros fotogenerados (h_{BV}^+) en la banda de valencia, con una contribución insignificante de radicales hidroxilos (HO^{\cdot}), como se demostró en la prueba de los inhibidores. Esto conduce al desarrollo del siguiente sistema de Ecuaciones (7.1) - (7.5) que describe el proceso fotocatalítico paso a paso facilitado por el fotocatalizador 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅).



Ecuación 6.1.3



Ecuación 6.1.4



Productos oxidantes

Ecuación 6.1.5

Con base en los resultados obtenidos, se propone el esquema de la Figura 6.14. donde se presenta el mecanismo para la degradación de contaminantes utilizando el semiconductor optimizado en este capítulo:

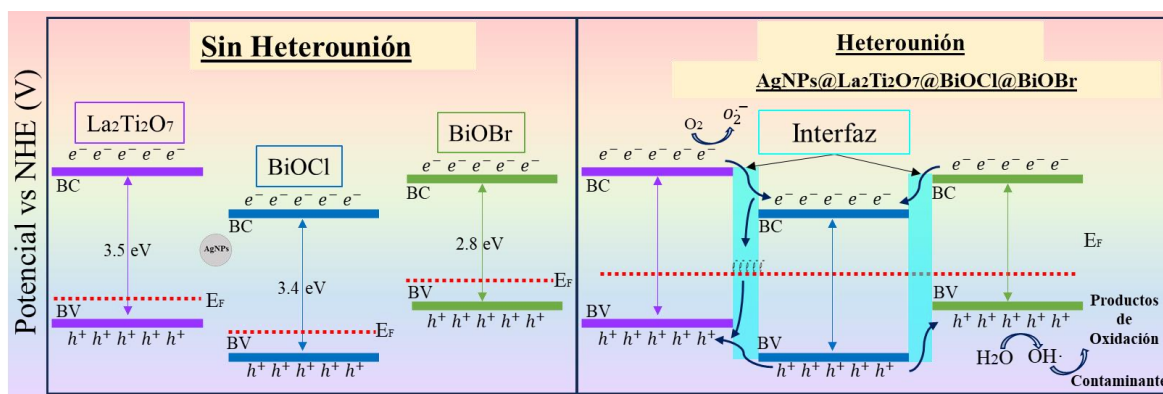


Figura 6.1.14. Diagrama de estructura de bandas del compuesto NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOCl@BiOBr y el mecanismo fotocatalítico propuesto para el proceso de degradación

6.4. Generación de hidrógeno (H₂)

Las tasas de producción fotocatalítica de H₂ de compuestos relacionados con La₂Ti₂O₇ (LTO), BiOCl (BOC) y BiOBr (BOB) se evaluaron bajo irradiación UV y visible. Mediante el uso de una lámpara de mercurio de alta presión Pen-Ray con una longitud de onda de 254 nm y una intensidad de 2.2 mW/cm², se midió el rendimiento del fotocatalizador bajo luz UV. El metanol sirvió como agente de sacrificio durante los experimentos. La actividad fotocatalítica de los materiales durante 5 horas se muestra en la Figura 6.15.a), con las tasas de producción correspondientes presentadas en la Figura 6.15.b).

Bajo irradiación UV, BOC exhibió la tasa de generación de hidrógeno más alta ($4.995 \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) en comparación con los otros materiales puros y heterouniones estudiados en este proyecto. Este valor es 1.5 veces mayor que el alcanzado por la HJ tipo tándem 1:2(BOC₂₅@BOB₇₅), que generó $3.301 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Por el contrario, LTO y BOB mostraron una producción de H_{2(g)} insignificante, probablemente debido a sus amplias bandas prohibidas y las posiciones desfavorables de sus bandas de energía para reacciones fotocatalíticas.

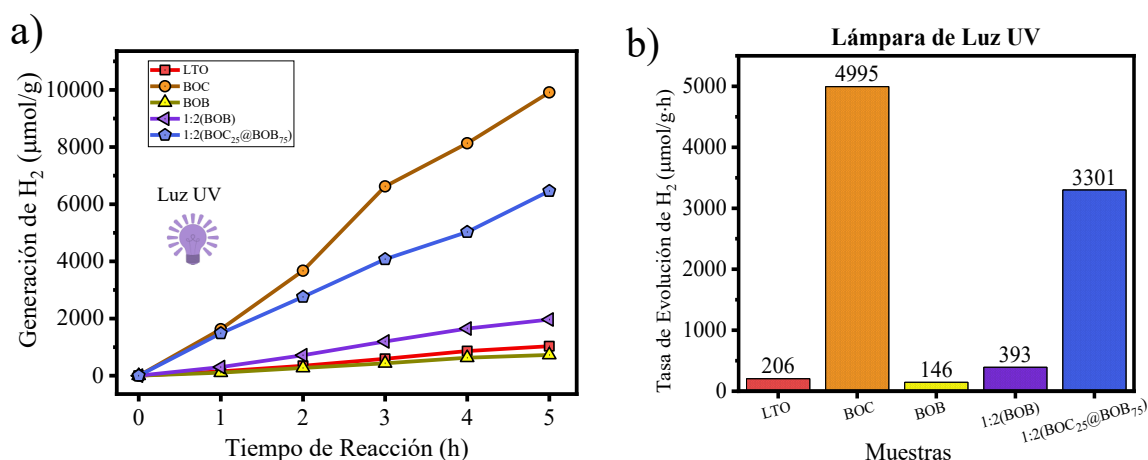


Figura 6.1.15. a) Tasas de producción de hidrógeno (H₂) bajo irradiación UV para LTO, BOC y BOB. b) Comparación de las tasas de producción de H₂

Bajo excitación de luz visible (utilizando LED con una potencia total de 16 W), las HJs presentaron un rendimiento mejorado en la generación de H₂ por hora (ver Figura 6.16.a), contrastando significativamente con los resultados UV. En este caso, BOB exhibió la tasa de producción más baja, seguida de LTO y BOC. Sin embargo, las HJs superaron significativamente a los materiales puros, con la heterounión 1:2 1:2 (BOC₂₅@BOB₇₅) logrando una tasa 3.4 veces mayor que su contraparte pura 1:2 (BOB).

Estos resultados demuestran que la incorporación estratégica de BOC (BiOCl) dentro de la HJ optimiza el transporte de carga, lo que lleva a una mejora notable en el rendimiento fotocatalítico para la evolución del hidrógeno bajo excitación de luz visible. La Figura 6.16.b) resume las velocidades obtenidas, indicando una separación eficiente de pares electrón-hueco y una interacción química efectiva entre los semiconductores puros. El factor de mejora en la producción de hidrógeno para la HJ propuesta, en comparación con los materiales puros en las mismas condiciones experimentales, oscila entre 5.3 y 22.1, destacando su superioridad como material fotocatalítico.

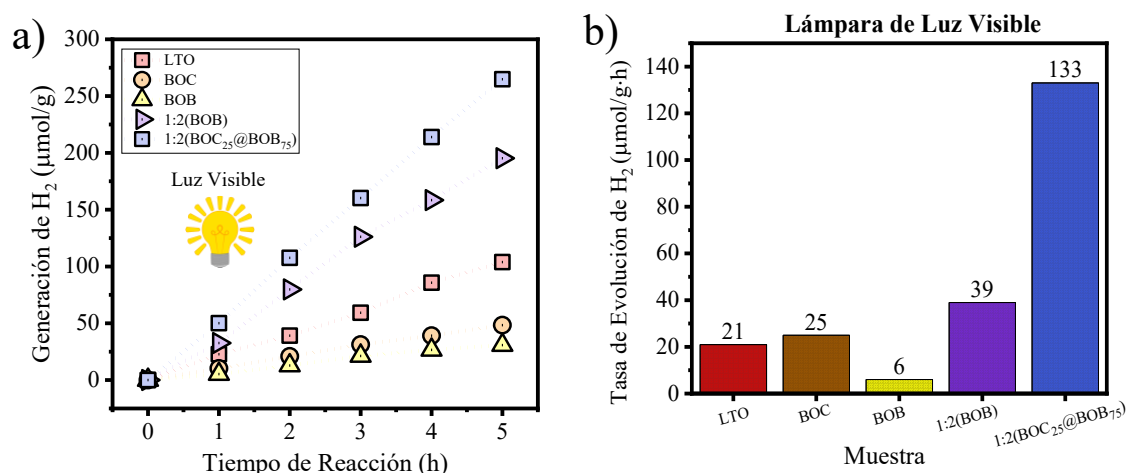
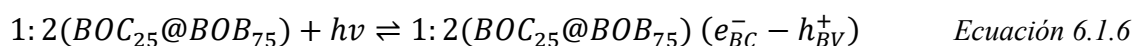
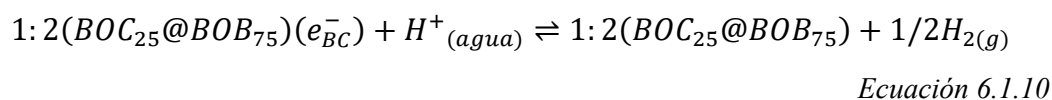
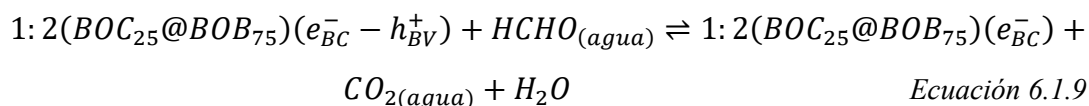
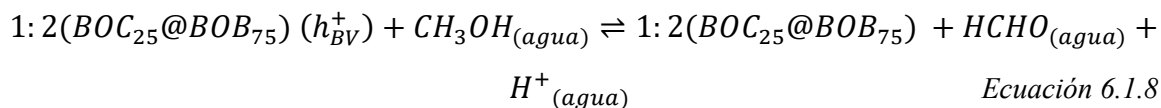
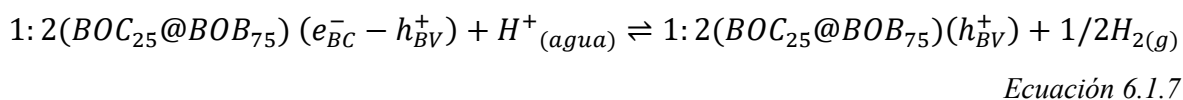


Figura 6.1.16. a) Tasas de producción de hidrógeno (H₂) bajo excitación de luz visible. b) Comparación de las tasas de producción de hidrógeno bajo luz visible

Lo anterior puede explicarse de la siguiente manera: en el caso del BiOCl, cuando se estimula con luz ultravioleta (UV), un electrón es promovido desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, ubicada en una posición de -0.423 V respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Esta posición es ligeramente más reductora que el par redox O_2^-/O_2 (-0.33 V) y más reductora que el par redox H^+/H_2 (0.00 V).

Por otro lado, bajo excitación con luz visible, la brecha de energía del BiOCl no se supera completamente, lo que impide que una fracción significativa de los electrones alcance la energía necesaria para resonar con el nivel de reducción del H₂. Sin embargo, cuando los semiconductores bidimensionales (2D) se encuentran efectivamente heterounidos, emergen nuevas rutas de relajación no radiativas que pueden activarse con la luz visible (de menor energía). Estas rutas facilitan el transporte y separación de cargas fotoinducidas, promoviendo así la reducción de hidrógeno en mayor medida que en los semiconductores puros [219]. La explicación más detallada del proceso de generación de hidrógeno se expresa en las Ecuaciones (6.6) - (6.11) donde acciones ocurren simultáneamente.





Conclusiones

Las heterouniones tipo tándem con morfología bidimensional basadas en La₂Ti₂O₇, BiOCl y BiOBr fueron sintetizadas exitosamente mediante un método hidrotérmico controlado, conservando en todo momento su estructura cristalina. Se llevó a cabo un estudio sistemático de la relación composicional entre los tres semiconductores, organizados de acuerdo con el valor de su banda prohibida, del material con mayor E_g al de menor E_g, con el propósito de optimizar tanto la transferencia de carga como la absorción de luz visible. La incorporación de nanopartículas de plata mediante fotodeposición fue un factor determinante para potenciar la respuesta fotocatalítica del sistema, al favorecer la separación espacial y la movilidad de los portadores de carga.

En este capítulo se evaluó una HJ tándem novedosa, NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BOC₂₅@BOB₇₅, la cual demostró una eficiencia fotocatalítica excepcional, superando ampliamente el desempeño de su predecesora NPs-Ag@La₂Ti₂O₇@BiOBr en la degradación de contaminantes orgánicos. En particular, durante la degradación del colorante Rodamina B (RB), la nueva HJ exhibió un incremento de 1.7 veces en la constante de velocidad en comparación con el sistema sin BiOCl. Asimismo, esta arquitectura fue capaz de degradar eficazmente matrices multicomponentes y eliminar parcialmente contaminantes farmacéuticos, como el acetaminofén, en tan solo 150 minutos. Tras cuatro ciclos

consecutivos de reutilización, el material mantuvo una degradación completa del colorante, lo que demuestra elevada estabilidad, eficiencia y viabilidad para aplicaciones repetitivas.

En cuanto a la evolución fotocatalítica del hidrógeno bajo irradiación de luz visible, la heterounión NPs-Ag@LTO@BOC₂₅@BOB₇₅ alcanzó una tasa de generación 3.4 veces superior a la de la heteroestructura sin BiOCl, superando notablemente el desempeño de sus componentes individuales. Esta mejora se atribuye al efecto sinérgico generado por la integración de tres semiconductores bidimensionales con una alineación de bandas optimizada, lo que facilita la separación eficiente de cargas fotoinducidas y mejora la transferencia interfacial de electrones.

En conjunto, estos resultados posicionan a la heterounión NPs-Ag@LTO@BOC₂₅@BOB₇₅ como un sistema fotocatalítico altamente prometedor, capaz de abordar simultáneamente la degradación de contaminantes emergentes y la producción sostenible de hidrógeno, lo que la consolida como una plataforma avanzada para aplicaciones ambientales y energéticas de nueva generación.

“En la ciencia, la duda es tan valiosa como el conocimiento.” – Linus Pauling

Capítulo VII

7. Discusión general

7.1. Comparativa de eficiencia fotocatalítica - Degradación de Rodamina B

Para llevar a cabo la comparación de la respuesta fotocatalítica de varias heterouniones descritas en la literatura, es fundamental establecer una figura de mérito que permita una evaluación directa, teniendo en cuenta diferentes condiciones de fotodegradación como la concentración inicial del colorante (C_0), cantidad de fotocatalizador usado (C_{Cat}), el volumen del reactor (V), la potencia de la lámpara (P) y la constante de tiempo τ ($\tau = \frac{1}{k} min$). De acuerdo con lo anterior, se utilizó el Factor de Escalabilidad (FE) (Ecuación (7.1) propuesto en la referencia [198].

$$FE = \frac{C_0}{C_{Cat}} \times \frac{V}{\tau P} \quad \left[\frac{mL}{min \cdot W} \right] \quad \text{Ecuación 0}$$

En la Tabla 7.1 se presenta una comparación directa entre los semiconductores sintetizados en esta investigación y los reportados previamente en la literatura. Los renglones resaltados en color amarillo corresponden a las muestras desarrolladas en este proyecto, mientras que los marcados en color rojo representan HJs basadas en materiales similares a los dos compuestos empleados en este estudio. Finalmente, a partir de la comparación directa y de acuerdo con su ubicación en el segundo lugar de la Tabla 7.1, el semiconductor 1:2 (BOC₂₅@BOB₇₅), propuesto como una de las contribuciones científicas de este estudio, presenta el mayor desempeño fotocatalítico entre todos los materiales evaluados para la degradación de contaminantes emergentes, específicamente de la Rodamina B.

Tabla 0. Comparación en la degradación de Rodamina B entre diferentes trabajos publicados.

Degradación de RB								Eficiencia fotocatalítica			
Condiciones experimentales											
Núm.	Fotocatalizador	Masa del catalizador (mg)	V (mL)	Co (mg /L)	Adsorción (min)	Lámpara (W)	Luz (min)	Eficacia (%)	τ (min)	S (mL/min W) *1x10 ⁻³	
1	AgBr@BiOBr [220]	100	100	20	60	Luz visible, Xe	300	60	100	0.63	10.53
2	1:2(BOC ₂₅ @BOB ₇₅) [221]	250	250	30	30	Luz visible, LEDs	300	150	100	2.8	8.92
3	Bi ₂ WO ₆ @BiOBr [222]	20	100	10	30	Visible light, Xe	300	90	100	2.17	7.68
4	AgNPs@LTO@BOB ₇₅ @BOI ₂₅	125	250	30	30	Luz visible, LEDs	300	150	100	7	7.14
5	La ₂ Ti ₂ O ₇ @Bi ₂ WO ₆ [167]	0.3	30	10	40	Luz visible, Xe	300	80	100	16.08	6.22

6	AgNPs@La ₂ Ti ₂ O ₇ @BiOBr [200]	250	250	50	30	Luz visible, LEDs	300	150	100	6.9	6.03
7	AgNPs@La ₂ Ti ₂ O ₇ @BiOBr	250	250	30	30	Luz visible, LEDs	300	150	100	4.79	5.21
8	g-C ₃ N ₄ @BiOBr [198]	250	250	30	30	Luz visible, LEDs	300	150	100	4.97	5.03
9	CdWO ₄ @BiOBr [223]	100	200	10	30	Luz visible, Xe	300	32	100	2.72	4.91
10	BiOBr@TiO ₂ @grafeno [224]	25	100	10	40	Luz visible, Xe	300	50	100	3.05	4.37
11	1:2(BOC ₂₅ @BOB ₇₅) [221]	250	250	50	30	Luz visible, LEDs	300	150	100	10.7	3.89
12	BiOBr@TiO ₂ [225]	25	100	10	40	Luz visible, Xe	300	50	10	4.02	3.32

13	BiPO ₄ @BiOBr [226]	100	100	15	30	Luz visible, LEDs	12	120	89.79	38.01	3.28
14	NiS@BiOBr [227]	20	200	15	60	Luz visible, Xe	300	100	100	32.26	3.1
15	SiO ₂ @PDA@BiOBr	50	200	15	30	Luz visible, Xe	300	100	100	20.53	1.94
16	CQDs@BiOBr [228]	20	100	10	30	Luz visible, Xe	300	50	100	9.45	1.76
17	BiOBr@BHO [229]	100	200	15	120	Luz UV-vis	300	60	100	11.99	1.66
18	BiOCl@La ₂ Ti ₂ O ₇ [187]	40	100	10	90	Hg	300	20	91	5.26	1.58
19	CQDs@BiOBr [230]	20	100	10	30	Luz visible, Xe	300	50	90	11.24	1.48
20	Bi ₂ O ₂ CO ₃ /BiOCl [231]	20	60	9.6	60	Luz visible, Xe	300	20	100	6.803	0.84

21	BiOCl–LaOCl [232]	50	100	10	20	Luz visible, Xe	300	30	100	8.271	0.80
22	Ag ₃ VO ₄ @BiOBr [233]	30	50	10	30	Luz visible, Xe	300	60	100	3.62	0.76
23	BiOBr@La ₂ Ti ₂ O ₇ [213]	40	100	10	90	Luz visible, Xe	300	20	100	10.87	0.76
24	BiOBr@Bi ₂ MoO ₆ [234]	20	50	4.8	30	Luz visible, Xe	300	20	100	2.66	0.75
25	BiOBr@BiOI@Celulosa [235]	20	50	25	60	Luz visible, Xe	500	60	100	8.33	0.75
26	SDS Capsulado BiOCl [236]	50	200	10	120	Lámpar a de mercuri o	125	240	100	85.47	0.74
27	BiOBr@BHO [229]	100	200	15	121	Luz visible, Xe	300	61	88	27.40	0.73

28	GO@BiOBr [237]	50	100	10	120	Luz visible, Xe	300	45	50	10.10	0.66
29	BiOCl/Ni-MOF-74 [238]	30	100	30	30	Luz visible, Xe	300	100	95	55.59	0.6
30	BiOCl/BiFeO ₃ [239]	0.1	20	5	30	Luz visible, Xe	300	150	92	115.6	0.57
31	W Dopado BiOCl [240]	10	40	10	30	Luz visible, Xe	55	180	100	57.14	0.51
32	C ₇₀ @BiOBr [241]	250	250	20	30	Luz visible, Xe	500	480	100	22.08	0.45
33	LaFeO ₃ @BiOBr [242]	100	100	5	30	Luz visible, Xe	200	30	99.6	5.61	0.44
34	α -Fe ₂ O ₃ @BiOBr [243]	100	100	20	30	Luz visible, Xe	300	40	95	15.75	0.42

35	BiOBr@UiO-66-NH ₂ [237]	40	250	10	30	Luz visible, Xe	500	120	100	85.03	0.36
36	BiOI@La ₂ Ti ₂ O ₇ [244]	40	100	5	60	Luz visible, Xe	300	12	100	14.49	0.28
37	BiOBr@TiO ₂ [245]	50	50	20	30	Luz visible, Xe	300	40	100	16.39	0.20
38	BiOBr@MRGO [210], [246]	100	100	10	60	Luz visible, Xe	350	60	99	14.15	0.20
39	Bi ₂ SiO ₅ @BiOBr [210]	30	50	9.6	30	Luz visible, Xe	300	60	100	13.29	0.2
40	rGO/Bi ₂ O ₂ CO ₃ /BiOCl [247]	100	100	20	60	Luz visible, Xe	300	60	100	37.04	0.18
41	CeO ₂ @La ₂ Ti ₂ O ₇ [75]	250	250	10	30	300	150	71	0.009	111.1	0.15
42	Bi ₄ O ₅ Br ₂ /BiOCl [248]	25	100	10	20	Luz visible, Xe	500	120	99	62.5	0.12

43	BOC/GO [248]	30	40	4.8	60	Luz visible, Xe	300	60	100	8.253	0.10
44	CeO ₂ @La ₂ Ti ₂ O ₇ [199]	250	250	30	30	300	150	18	0.00154	649.4	0.08
45	CoTiO ₃ @BiOBr [231]	50	50	10	30	Luz visible, Xe	500	60	100	15.75	0.06

7.2. Comparativa de eficiencia fotocatalítica en generación de hidrógeno (H₂)

A continuación, en la Tabla 7.2 se presenta una comparación entre los semiconductores diseñados y evaluados en este estudio y aquellos previamente reportados en la literatura, que emplean diferentes fuentes de irradiación, agentes de sacrificio y cantidades de catalizador. Con base en el desempeño de los materiales sintetizados, se recomienda el uso de BiOCl como material prístino, tal como se propone en esta investigación, y, como heterounión, el sistema NPs-Au@2C:1L, que mostró la mayor producción de hidrógeno bajo excitación con luz UV. Por otro lado, bajo irradiación visible, los fotocatalizadores más adecuados para la generación de hidrógeno son las heterouniones NPs-Au@1C:2L y NPs-Au@2C:1L, ambos con respuestas fotocatalíticas destacables en este rango espectral.

Tabla 7.2. Comparación de la actividad de generación de hidrógeno con el trabajo de la literatura.

Fotocatalizador	Fuente de irradiación	Potencia / Intensidad	Agente de sacrificio	Tasa de generación H ₂ (μmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹)	Referencia / Estudio
BOC	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	4995	Este estudio
Cd _{0.9} Zn _{0.1} S/ZnWO ₄	Lámpara Xe	500 W	Ácido láctico	>3000	[249]
1:2(BOC ₂₅ @BOB ₇₅)	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	3301	Este estudio
ZnIn ₂ S ₄ /rGO/CeO ₂	Lámpara Xe	300 W	Ácido láctico	2855	[250]
NPs-Au@2C:1L	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	2469	Este estudio
CdS-In ₂ O ₃	Lámpara Xe	300 W	Ácido láctico	2258.6	[251]
NPs-Ag@2C:1L	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	2049	Este estudio
NPs-Au@1C:2L	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	1857	Este estudio

2C:1L	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	1695	Este estudio
NPs-Ag@1C:2L	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	1609	Este estudio
BP-Au/LTO	Lámpara Xe	150 W	Metanol	740	[151]
CeO ₂	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	677	Este estudio
CeO ₂ /CNNS	Lámpara Xe	300 W	Metanol	557.2	[251]
NR-CeO ₂ /CdS	Lámpara Xe	300 W	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	444	[252]
NPsAu@1:2	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	412	Este estudio
NPs-Ag@1:2	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	393	Este estudio
(Fe,Cr)-0.005-LTO-1150	Lámpara Xe	300 W	Metanol	360.2	[156]
1C:2L	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	309	Este estudio
LTO	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	206	Este estudio
NPs-Au@2C:1L	LED	16 W	Metanol	202	Este estudio
NPs-Au@1C:2L	LED	16 W	Metanol	193	Este estudio
NLTO/ZIS-1	Lámpara Xe	300 W	Ácido láctico	178.5	[253]
NPs-Ag@2C:1L	LED	16 W	Metanol	177	Este estudio
NPs-Ag@1C:2L	LED	16 W	Metanol	155	Este estudio
BOB	UV (254 nm)	2.2 mW·cm ⁻²	Metanol	146	Este estudio
1:2(BOC ₂₅ @BOB ₇₅)	LED	16 W	Metanol	133	Este estudio
2C:1L	LED	16 W	Metanol	103	Este estudio
1C:2L	LED	16 W	Metanol	70	Este estudio
NPs-Ag@1:2	LED	16 W	Metanol	39	Este estudio

NPs-Au@1:2	LED	16 W	Metanol	34	Este estudio
BOC	LED	16 W	Metanol	25	Este estudio
CeO ₂	LED	16 W	Metanol	23	Este estudio
LTO	LED	16 W	Metanol	21	Este estudio
BOB	LED	16 W	Metanol	6	Este estudio

Conclusiones generales

- La síntesis hidrotermal y solvothermal demostró ser un método eficiente para obtener semiconductores 1D y 2D y formar heterouniones estables y funcionales.
- Las técnicas de caracterización confirmaron la cristalinidad, la morfología, la composición y las propiedades ópticas y texturales de los materiales obtenidos.
- $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{CeO}_2$ (2:1) fue el material más eficiente en la degradación de Rodamina B, mientras que $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{CeO}_2$ (1:2) destacó en la degradación de Azul de Metileno.
- La heterounión $\text{NPs-Au}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{CeO}_2$ presentó la mayor producción de hidrógeno entre todos los materiales evaluados en esta investigación.
- Bajo luz solar simulada, $\text{NPs-Ag}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOBr}$ mostró excelente desempeño en la degradación de colorantes y fármaco.
- La heterounión $\text{AgNPs}@\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOCl}_{0.25}@\text{BiOBr}_{0.75}$ alcanzó la mayor eficiencia en la degradación de Rodamina B entre los materiales propuestos evaluados.
- En conjunto, los materiales desarrollados se consolidan como fotocatalizadores eficientes y versátiles para la degradación de contaminantes y la producción de hidrógeno verde, con un alto potencial para aplicaciones ambientales y energéticas sostenibles.

“No hay descubrimiento sin curiosidad.” –

Dmitri Mendeléyev

APÉNDICE A

A. Descripción de las Técnicas de Caracterización

A.1 Difracción de Rayos X (XRD) - Técnica de caracterización estructural

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica no destructiva fundamental para el estudio de materiales cristalinos. Permite determinar la fase cristalina, pureza, parámetros de red, orientación de grano, deformación y estimar el tamaño promedio de los cristalitos de un material [254]. Desde su descubrimiento en 1895 por Wilhelm Roentgen, los rayos X se han utilizado para investigar estructuras con espaciamentos atómicos del orden de 0.5–2.5 Å, comparables a la distancia entre átomos en los cristales, mucho menores que la longitud de onda de la luz visible ($\sim 1\ \mu\text{m}$) [255].

La XRD es esencial en física, química, biología, medicina, ciencia e ingeniería de materiales, microelectrónica y nanociencia [254]. Su aplicación abarca análisis cualitativos y cuantitativos, lo que permite estudiar la estructura atómica a partir de patrones de difracción. Esta técnica se basa en la interacción de los rayos X con la disposición periódica de los átomos en un cristal. Los rayos X inciden sobre la muestra, son dispersados por los electrones y reflejados por los planos cristalinos, que actúan como rejillas de difracción [254].

Cuando se cumple la condición de Bragg descrita más abajo, los rayos difractados interfieren constructivamente, produciendo picos en el difractograma (Figura A.1). Cada pico corresponde a una familia de planos cristalinos, lo que permite identificar fases mediante bases de datos como la PDF (Powder Diffraction File). Los materiales amorfos, como el vidrio, carecen de orden a largo alcance y no presentan picos significativos en el patrón de difracción.

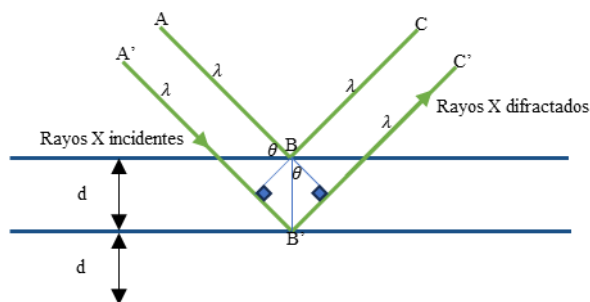


Figura A.1. Planos de red cristalina a escala atómica

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación A.1}$$

donde:

n = orden de difracción

λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia entre planos cristalinos

θ = ángulo de incidencia

El difractómetro de rayos X en configuración tipo Bragg-Brentano, como se muestra en la Figura A.2., está compuesto por varios elementos que permiten obtener el difractograma de una muestra cristalina. El tubo de rayos X genera la radiación al acelerar electrones hacia un blanco metálico, comúnmente de cobre (Cu), produciendo así la radiación Cu K α monocromática [255], [256].

El haz emitido pasa a través de los ópticos primarios, que incluyen las rejillas Soller, la rejilla de divergencia y la rejilla antidispersión, que controlan la dirección y la apertura del haz antes de incidir sobre la muestra, colocada en un soporte y orientada a un ángulo θ . Después de interactuar con la muestra, el haz difractado atraviesa los ópticos secundarios, que comprenden nuevamente rejillas Soller, una rendija de recepción y un monocromador de cristal único, antes de llegar al detector, encargado de medir la intensidad de la radiación dispersada a diferentes ángulos 2θ . El goniómetro sincroniza el movimiento del tubo, la muestra y el detector para registrar la difracción, mientras que el software procesa los datos, genera el difractograma e identifica las fases y parámetros estructurales con precisión [255].

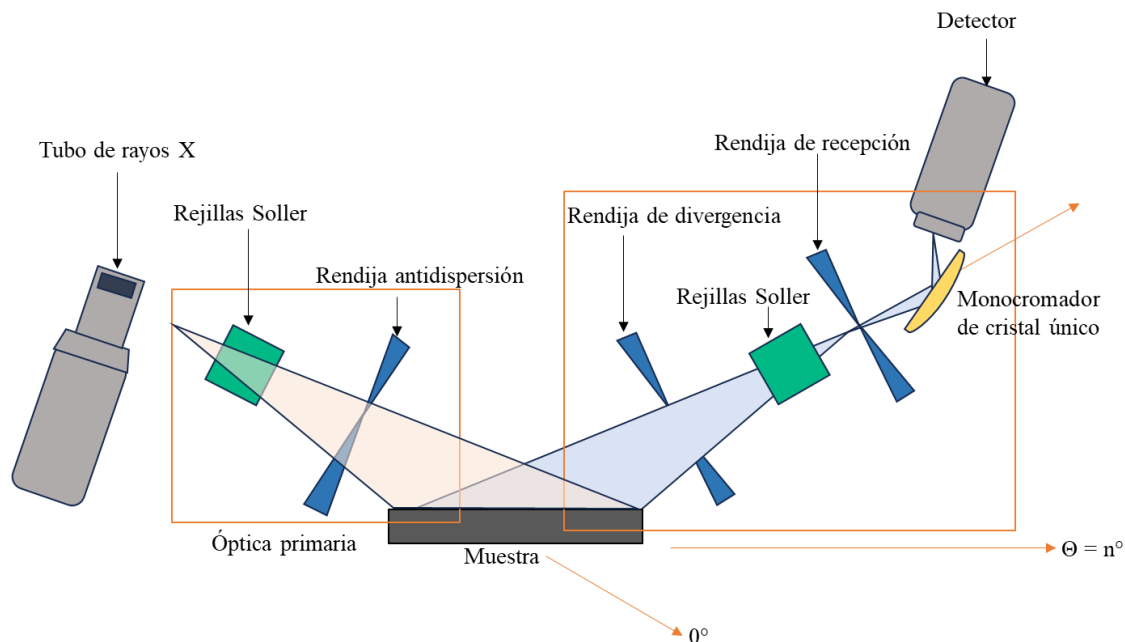


Figura A.2. Esquema de un difractómetro en configuración tipo Bragg-Brentano

El Método de Refinamiento Rietveld, desarrollado por Hugo Rietveld en 1969, consiste en ajustar de manera iterativa un modelo teórico al difractograma experimental completo, lo que permite obtener información estructural detallada, como los parámetros de red (a , b , c , α , β , γ), las posiciones atómicas en la celda unitaria, el tamaño de los cristalitos y la fracción relativa de fases cristalinas y amorfas [255], [257].

El modelo considera diversos factores, como la función de perfil Pseudo-Voigt (combinación Gaussiana y Lorentziana), el fondo del difractograma ajustado mediante polinomios y la orientación preferencial de los cristales. Por otra parte, los criterios de ajuste permiten evaluar la calidad del refinamiento: el residuo ponderado (Rwp) se recomienda que sea menor al 15 %, y el parámetro de calidad del ajuste (χ^2) debe presentar valores iguales o inferiores a 1.2 para considerarse satisfactorio [258], [259].

A. 2 Espectroscopía Raman - Técnicas de composición / estructural

La espectroscopía Raman es una herramienta clave para caracterizar nanomateriales semiconductores debido a su sensibilidad a los modos vibracionales asociados al enlace químico, a la simetría local y a las distorsiones estructurales que no pueden detectarse

mediante XRD. Esta técnica permite identificar tensiones internas, defectos, el confinamiento de fonones y la presencia de fases parcialmente amorfas. En las heterouniones sintetizadas, su relevancia radica en que posibilita analizar cómo la composición molar y la interacción interfacial entre los semiconductores que en la interacción a nivel atómica alteran los modos vibracionales propios de cada semiconductor. Los corrimientos observados y la aparición de nuevos fonones asociados a la interfaz ofrecen evidencia directa de la formación de la heteroestructura y de la reorganización local de los enlaces en la región de contacto.

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica no destructiva que permite identificar estructuras moleculares, composiciones químicas, fases cristalinas, tensiones mecánicas e interacciones químicas en materiales sólidos, líquidos o gaseosos [260], [261], [262], [263]. La técnica fue desarrollada de manera independiente en la primera mitad del siglo XX por Chandrasekhara Venkata Raman y Grigorij Samuilovič Landsberg, consolidándose posteriormente con la implementación de espectrómetros equipados con láser en la segunda mitad del siglo XX [261]. Se basa en la dispersión inelástica de la luz (efecto Raman), que ocurre cuando un haz láser incide sobre una muestra y una pequeña fracción de la luz se dispersa con un cambio de frecuencia debido a interacciones con vibraciones moleculares o fonones del material.

El espectro Raman puede considerarse una “huella digital” única de los compuestos, ya que permite identificar sustancias desconocidas o mezclas complejas mediante análisis cualitativo [262]. El principio físico del efecto Raman se basa en la interacción de la luz monocromática (láser) con las moléculas de una muestra. Cuando el haz incide sobre ellas, la mayor parte de la radiación se dispersa elásticamente, sin cambio de energía, fenómeno conocido como dispersión Rayleigh ($\Delta E = 0$). Sin embargo, una pequeña fracción de la radiación, aproximadamente uno entre 10^6 y 10^8 fotones, se dispersa inelásticamente, intercambiando energía con los modos vibracionales del sistema [261], [264].

De este proceso surgen tres tipos de dispersión como se muestra en la Figura A.3. La Rayleigh (elástica), donde el fotón dispersado conserva la misma energía que el incidente; la Raman Stokes (inelástica), en la que el fotón cede energía al estado vibracional de la molécula; y la Raman anti-Stokes (inelástica), donde el fotón recibe energía de una vibración de la molécula previamente excitada [265].

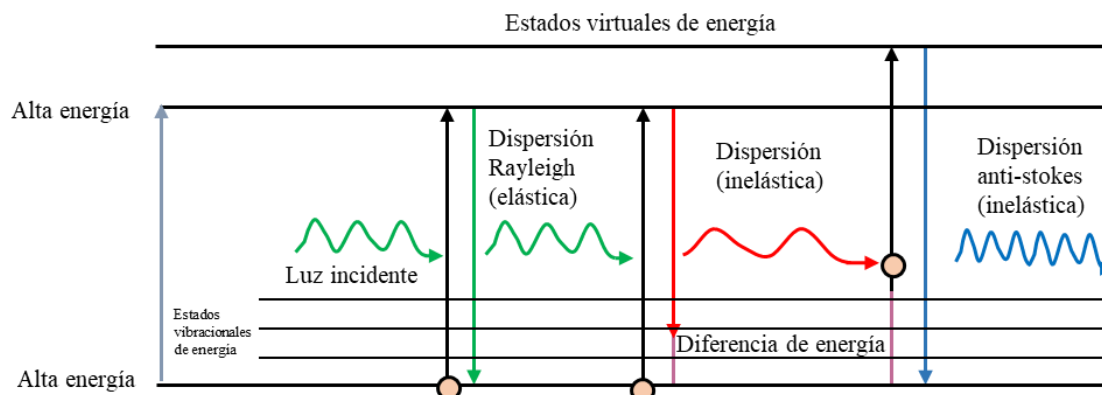


Figura A.3. Interacción de energías entre la molécula y la fuente de luz

La instrumentación básica de un espectrómetro Raman, como se observa en la Figura A.4., sigue una secuencia de pasos bien definida que permite obtener el espectro característico de una muestra. En primer lugar, se selecciona el láser, usualmente de longitudes de onda como 532 nm, 638 nm o 785 nm, y se enmarca la muestra mediante un microscopio óptico o confocal, lo que asegura una alineación precisa del punto de análisis.

El láser incide sobre la muestra, generando luz dispersada compuesta por una parte de Rayleigh y otra de Raman. Posteriormente, un filtro de rechazo Rayleigh (tipo *notch* o *edge filter*) elimina la radiación elástica, permitiendo el paso exclusivo de la señal Raman. La luz filtrada ingresa al espectrómetro a través de una ranura de entrada, donde una rejilla de difracción dispersa la radiación en sus distintas longitudes de onda. Dentro del espectrómetro, espejos dirigen la luz hacia el detector CCD, que registra la intensidad en función del desplazamiento Raman. Finalmente, el software de análisis procesa la información, generando el espectro Raman que permite identificar compuestos, fases cristalinas o tensiones estructurales [261], [262].

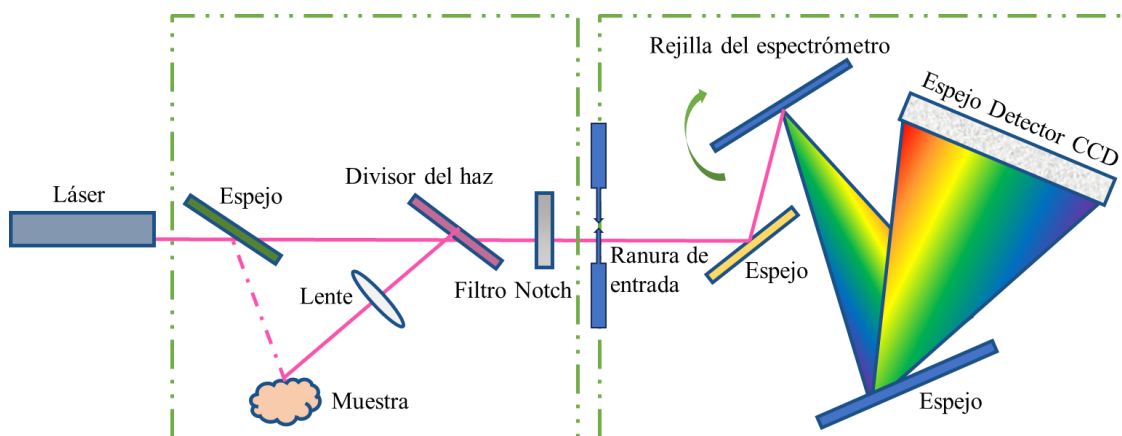


Figura A.4. Configuración instrumental del sistema de espectroscopia Raman

A. 3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier - Técnicas de Composición

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) fue una de las primeras técnicas espectroscópicas estructurales desarrolladas y constituye un método analítico fundamental para estudiar la estructura de los enlaces atómicos mediante la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Esta técnica mide las frecuencias de la radiación absorbida que inducen vibraciones moleculares, proporcionando una forma rápida y precisa de identificar y caracterizar estructuras químicas en materiales biológicos, compuestos orgánicos e inorgánicos, así como en muestras sólidas, líquidas o gaseosas [90], [266].

En un espectro IR, las bandas de absorción se distinguen por su número de onda, relacionado con el tipo de enlace químico, y por su intensidad, proporcional a la cantidad de sustancia presente. El espectro se divide en tres regiones principales: el infrarrojo cercano (NIR), que excita vibraciones armónicas ($13\,000\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$; $0.77\text{--}2.5\text{ }\mu\text{m}$); el infrarrojo medio (MIR), correspondiente a las vibraciones fundamentales ($4\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$; $2.5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$); y el infrarrojo lejano (FIR), que abarca las vibraciones de red cristalina y, por debajo de 300 cm^{-1} , puede emplearse en espectroscopía rotacional ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$; $25\text{--}1\,000\text{ }\mu\text{m}$) [267], [268].

La Figura A.5. ilustra el principio de funcionamiento de un espectrómetro FTIR. El proceso inicia con una fuente de radiación infrarroja, cuyo haz es dirigido por un espejo colimador

hacia un divisor de haz. Este separa la radiación en dos trayectorias: una hacia un espejo fijo y otra hacia un espejo móvil, cuyo desplazamiento continuo modifica la diferencia de caminos ópticos. Al recombinarse ambos haces, se genera un interferograma, que contiene toda la información espectral.

El haz interferente atraviesa la muestra, en la que una parte de la radiación se absorbe por los enlaces químicos. La radiación transmitida llega al detector, que convierte la señal óptica en una señal eléctrica. Finalmente, una computadora aplica la Transformada de Fourier para convertir el interferograma en un espectro FTIR, el cual muestra la intensidad de absorción en función del número de onda. Este espectro actúa como una huella molecular digital, permitiendo la identificación y la caracterización precisas de compuestos y estructuras químicas.

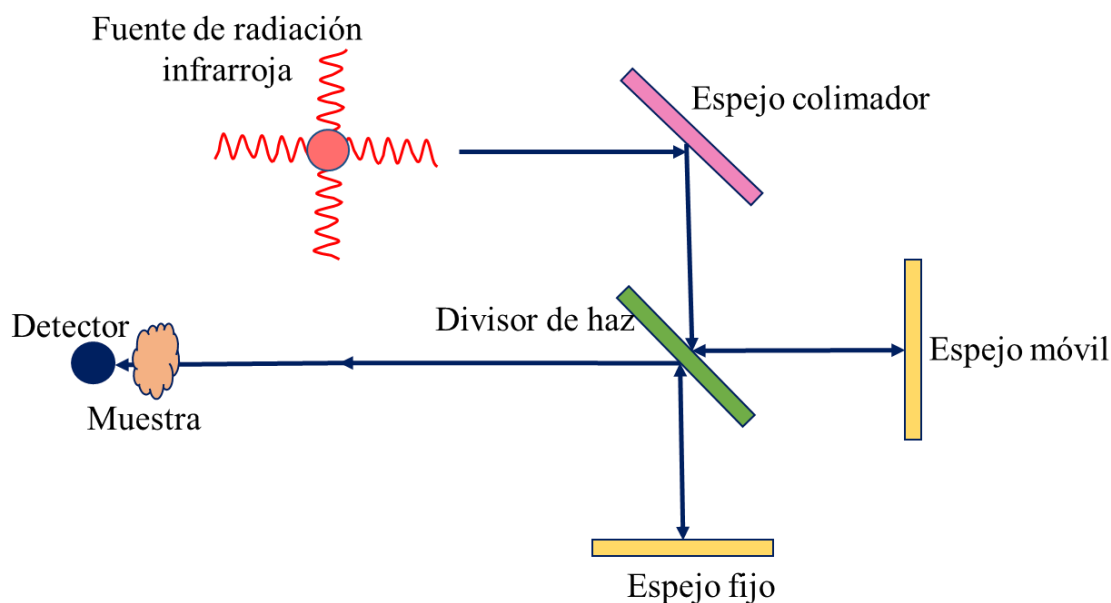


Figura A.5. Esquema de medición de espectroscopía FTIR

A. 4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM/HRTEM) - Técnicas de caracterización morfológica y estructural

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica avanzada que permite estudiar la morfología, el tamaño de partícula y la distribución del compuesto; además, permite confirmar la morfología real de las heterouniones y observar

cómo se integran los semiconductores a la nanoescala. Esta técnica es ampliamente utilizada en las ciencias químicas, físicas y biológicas para analizar desde nanopartículas metálicas hasta materiales híbridos y biológicos. Por otro lado, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) es una técnica esencial para el análisis estructural a escala atómica, ya que permite visualizar directamente los planos cristalinos mediante la interferencia coherente de los electrones al atravesar el material. A diferencia del TEM convencional, el HRTEM proporciona información precisa sobre las distancias interplanares (d-spacing), la orientación local de los dominios cristalinos y la calidad de las interfaces entre distintas fases. En el contexto de esta investigación, el HRTEM adquiere gran relevancia al permitir confirmar el compuesto formado y la unión íntima entre los semiconductores.

El TEM/HRTEM funciona bajo el principio de que un haz de electrones acelerados atraviesa una muestra ultradelgada y, al interactuar con ella, genera electrones transmitidos y dispersos que se utilizan para formar imágenes y patrones de difracción. Los electrones se aceleran a altos voltajes (100–300 kV), lo que reduce su longitud de onda y permite una resolución subnanométrica. Los electrones exhiben dualidad onda-partícula, lo que permite que se difracten dentro de estructuras cristalinas y generen franjas de red observables en HRTEM [118], [269].

La Figura A.6. representa la estructura y funcionamiento básico de un microscopio electrónico de transmisión (TEM). En la parte superior se encuentra el cañón de electrones, encargado de generar el haz que se propaga a lo largo de la columna del microscopio. Dentro de esta columna se localizan las lentes condensadoras (1 y 2), que concentran y ajustan el haz sobre la muestra [270]. La muestra se coloca sobre un soporte delgado, generalmente una rejilla de cobre, que permite el paso de los electrones. Debajo de la muestra se ubican las lentes objetivas, que constituyen la primera micrografía intermedia. Luego, las lentes intermedias y proyectoras amplían sucesivamente la micrografía hasta alcanzar el aumento deseado; además, se observa una pantalla fluorescente a través de los binoculares. Finalmente, el panel de control permite al operador ajustar los parámetros del haz, el enfoque y la alineación, garantizando la obtención de micrografías de alta resolución [118].

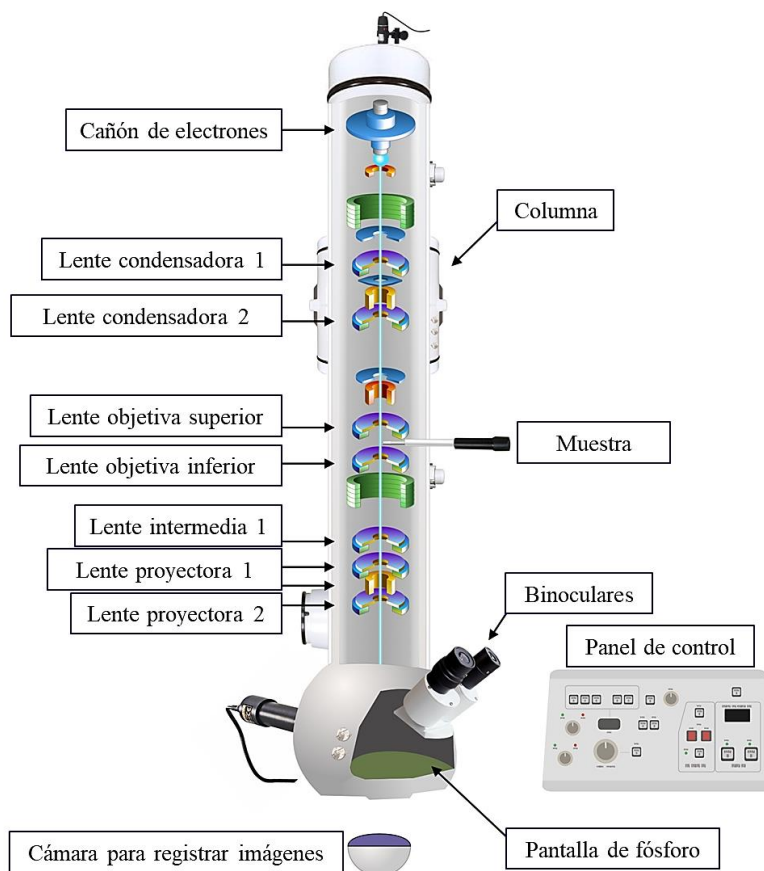


Figura A.6. Partes de un Microscopio de Electrónico de Trasmisión

A. 5 Espectroscopía de Rayos X Dispersiva en Energía (EDS) - Técnica de Caracterización Elemental

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) es una técnica fundamental para la caracterización elemental de nanomateriales semiconductores, ya que permite identificar y semi-cuantificar. Asimismo, el mapeo químico obtenido mediante EDS resulta crucial para evaluar la uniformidad elemental en las heterouniones, ya que revela si existe una distribución homogénea o una segregación localizada de las fases. Esta técnica también permite identificar la presencia de impurezas.

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX) es una técnica que permite identificar y cuantificar los elementos químicos de una muestra. Se basa en la detección de rayos X característicos emitidos por los átomos de la muestra cuando son excitados por un

haz de electrones de alta energía en un microscopio electrónico de barrido (SEM) o transmisión (TEM). El tamaño del punto analítico varía entre 100 μm y 100 nm, además, se pueden generar mapas de distribución de elementos sobre áreas mayores [271], [272], [273].

La técnica EDS se fundamenta en la interacción entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra. En la Figura A.7. se presenta el proceso de ionización, en donde un electrón del haz primario expulsa un electrón de una capa interna del átomo (p. ej., K, L o M), dejando una vacante. Posteriormente en el proceso de relajación del átomo, un electrón de una capa externa ocupa la vacante, liberando energía en forma de un fotón de rayos X característico cuya energía es única para cada elemento. Cada elemento tiene energías de ionización específicas, lo que permite identificar los elementos presentes en la muestra. La resolución espacial y el límite de detección dependen del microscopio, la energía del haz y la naturaleza de la muestra para el TEM, que está entre 0.01–0.1 % en peso. El haz de electrones incide sobre la muestra, generando un volumen de interacción en el que se producen electrones secundarios, rayos X característicos y retrodispersión. Los rayos X se detectan y se muestran como un espectro de intensidad versus energía, donde los picos corresponden a elementos específicos [271], [272], [273].

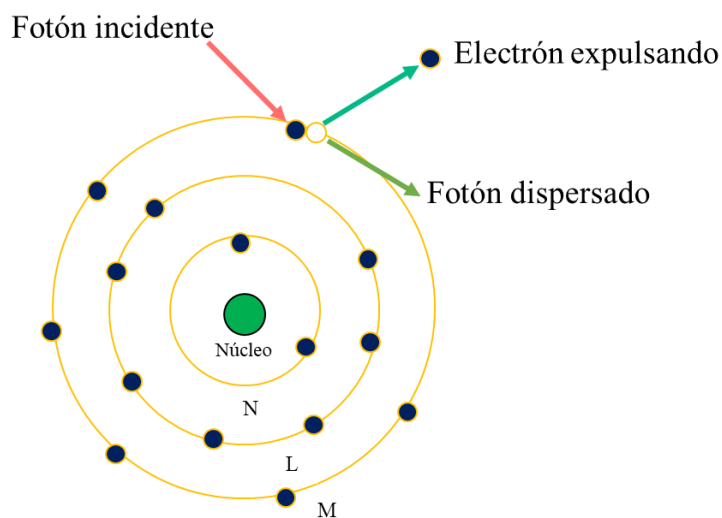


Figura A.7. Representación de la interacción fotón–electrón en la muestra durante el análisis elemental por mapeo EDS

A. 6 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS) - Técnica de caracterización de Propiedad Óptica

La espectroscopía UV–Vis, empleada en modo de reflectancia difusa (DRS), es una técnica fundamental para analizar el comportamiento óptico de materiales semiconductores en forma de polvos u otras morfologías donde la transmisión no es viable. A partir de los espectros de absorción obtenidos mediante DRS es posible determinar la energía de banda prohibida (E_g) y evaluar las transiciones electrónicas que gobiernan la respuesta fotoactiva del material. Estos parámetros permiten identificar variaciones asociadas al confinamiento cuántico, a tensiones estructurales o a interacciones interfaciales presentes en las heterouniones. La comparación entre los materiales prístinos y los sistemas híbridos sintetizados facilita correlacionar los cambios en E_g con el aprovechamiento de la radiación UV o visible, proporcionando una comprensión más profunda de cómo la estructura electrónica influye en el desempeño fotocatalítico. Por ello, UV–Vis/DRS constituye una herramienta indispensable para vincular las propiedades ópticas del semiconductor con su actividad bajo iluminación [93], [274].

En DRS, la luz incidente sobre la muestra es reflejada en múltiples direcciones, a diferencia de la reflexión especular en superficies lisas, produciendo un patrón de reflectancia difusa característico (Figura A.8) [275]. El principio físico de esta técnica consiste en la luz incidiendo sobre un material, una parte es reflejada, otra absorbida y otra transmitida. La proporción de cada proceso depende de la longitud de onda, polarización, grosor y tipo de material. En materiales no homogéneos, como polvos o fluidos con inclusiones, la luz se dispersa angularmente debido a interacciones con los gránulos, generando radiación difusa [276].

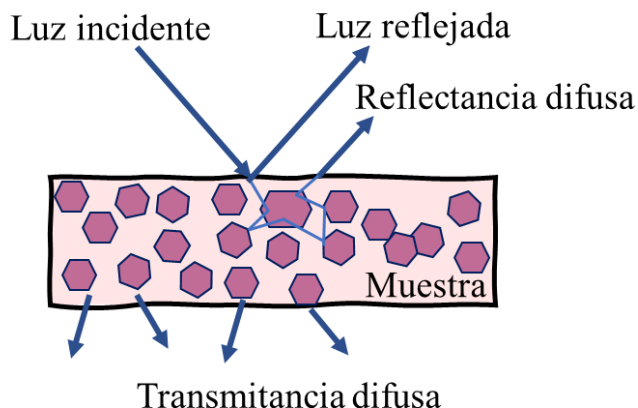


Figura A.8. Tipos de reflexión en una muestra particulada

La Figura A.9. muestra el esquema de un espectrofotómetro UV-Vis con esfera integradora, equipo empleado para realizar mediciones de Reflectancia Difusa (DRS, por sus siglas en inglés). En este sistema, la lámpara (fuente de luz, usualmente de xenón o halógena) emite un haz que cubre el rango espectral de 200 a 900 nm. Este haz atraviesa el monocromador, que selecciona una longitud de onda específica antes de incidir sobre la esfera integradora.

La esfera integradora es una cavidad esférica hueca con tres aperturas principales: una para la entrada de luz, otra para la muestra y otra para el detector. Su interior está recubierto con un material altamente reflectante y difusamente dispersivo, lo que permite que la luz incidente se disperse múltiples veces en la esfera, iluminando la muestra de manera uniforme. Cuando la luz interactúa con la muestra, parte de ella se absorbe, otra se difunde y otra se transmite. La luz reflejada se recolecta dentro de la esfera y se dirige al detector, que compara la señal con un estándar de referencia (como BaSO_4 o teflón), obteniendo así la reflectancia promedio.

El uso de la esfera integradora minimiza los efectos de la rugosidad superficial y la orientación de la muestra, garantizando mediciones reproducibles. En la Figura A.9 también se observan espejos que dirigen la trayectoria del haz dentro del sistema, asegurando que toda la luz reflejada sea eficientemente captada.

Dependiendo de la disposición óptica, pueden emplearse distintas geometrías de medición: D/0 (iluminación difusa, medición normal), 0/D (iluminación normal, medición difusa), 45/0

(iluminación a 45°, medición normal) o 0/45 (iluminación normal, medición a 45°). Estas configuraciones influyen directamente en la comparabilidad entre equipos e instrumentos [277], [278].

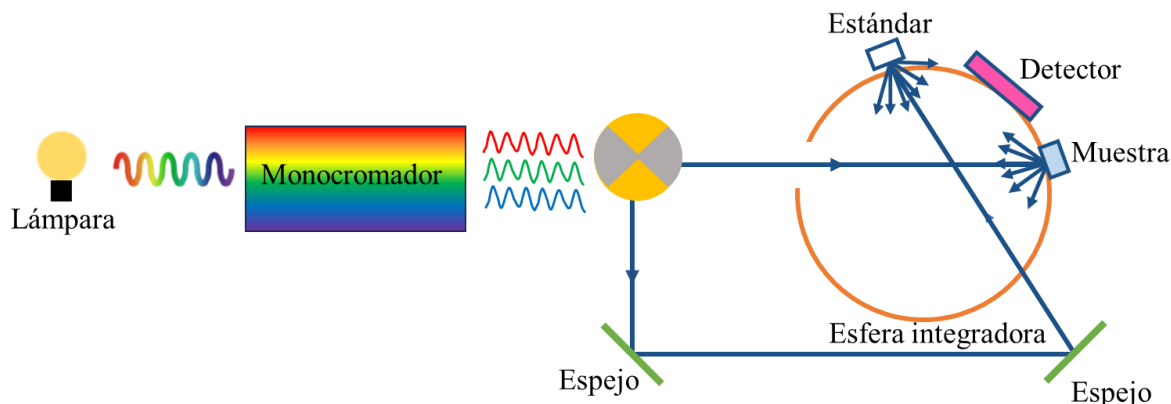


Figura A.9. Instrumentación del equipo de UV-Vis

Teoría de Kubelka-Munk

La función de Kubelka-Munk (K-M) permite relacionar la reflectancia difusa con el coeficiente de absorción del material ($\alpha = F(R_\infty)$) a partir de la siguiente Ecuación (A.2) [42], [276]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad \text{Ecuación A.2}$$

donde R_∞ es la reflectancia relativa, k es el coeficiente de absorción y s el coeficiente de dispersión. Esta función es útil para calcular la energía de banda prohibida de semiconductores mediante las Ecuaciones de Tauc (A.3) - (A.4) y la relación de $\alpha = F(R_\infty)$ (8), entonces:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación A.3}$$

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/n} = C(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación A.4}$$

La E_g se obtiene a partir de la graficando $[F(R_\infty)h\nu]^{1/n}$ contra $h\nu$, la extrapolación de la región lineal en el gráfico Tauc y la determinación del punto de intersección de la tangente

con el eje $h\nu$ (energía de los fotones de excitación), se obtuvieron valores aproximados de las bandas prohibidas indirectas.

A. 7 Adsorción-Desorción de N₂: Método BET y BJH - Técnica de caracterización de propiedades texturales

El análisis BET, basado en la fisisorción de N₂, es una técnica clave para caracterizar las propiedades texturales de materiales sólidos, particularmente en sistemas nanométricos. A partir de las isothermas de adsorción-desorción es posible determinar el área superficial específica, así como el volumen y la distribución de tamaños de poro, parámetros directamente relacionados con la accesibilidad y difusión de moléculas hacia los sitios activos [279]. En esta investigación, BET adquiere especial relevancia porque la actividad fotocatalítica de las heterouniones depende en gran medida de la disponibilidad de superficie para la adsorción de especies reactivas y de la eficiencia en su transporte a través de la estructura porosa. De esta manera, BET proporciona información esencial para correlacionar la propiedad textural del material con su desempeño fotoactivo.

La adsorción física de gases permite medir el área cubierta por una monocapa de moléculas permitiendo caracterizar texturalmente materiales sólidos, especialmente polvos y nanomateriales, donde el término adsorción se define como el proceso en el cual los átomos, moléculas o iones presentes en una interfaz son retenidos en la superficie de un material sólido (Figura A.10).

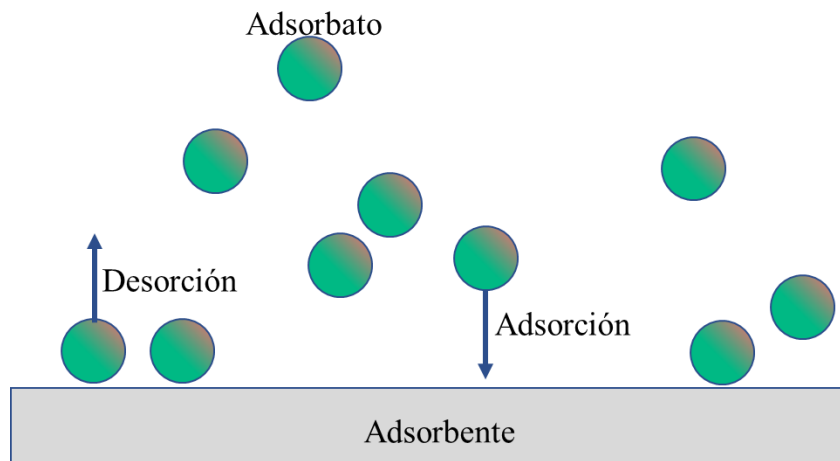


Figura A.10. Proceso de adsorción/desorción de moléculas en la superficie

Cuando un gas inerte, comúnmente N_2 , entra en contacto con la superficie de un sólido a bajas temperaturas (77 K), las moléculas de gas pueden adsorberse sobre la superficie. La cantidad adsorbida depende de la presión relativa (P/P_0), lo que genera isotermas de adsorción. Las isotermas reflejan la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, y la estructura porosa del material. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica las isotermas en seis tipos, indicando desde adsorción en monocapa (Tipo I) hasta adsorción multicapa con histéresis (Tipo IV y V), a continuación, se mencionan y se observa el comportamiento en la Figura A.11. [280].

Tipo I (Langmuir): microporos estrechos (zeolitas, carbón activado), llenados rápidamente a bajas presiones.

Tipo II: sólidos no porosos o con macroporos predominantes; transición de monocapa a multicapa en el punto B.

Tipo IV: micro- y mesoporos con condensación capilar.

Tipo VI: adsorción escalonada sobre una superficie no porosa uniforme.

Tipos III y V: interacciones débiles adsorbente-adsorbato; no permiten estimar el área BET.

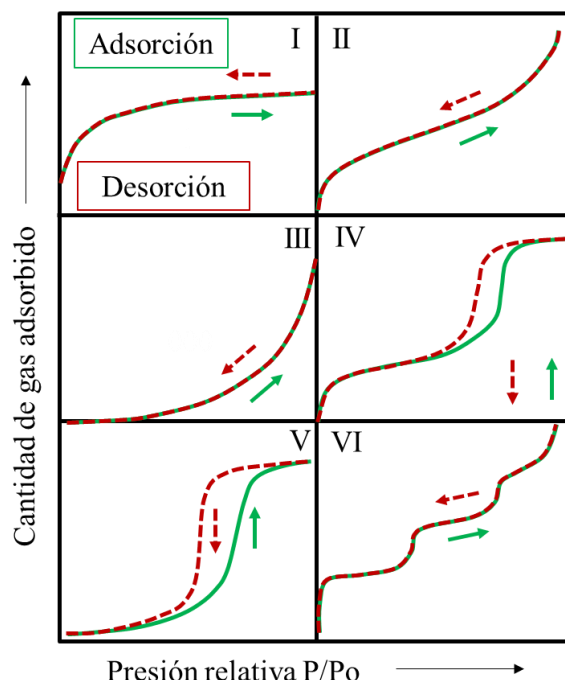


Figura A.11. Clasificación de los bucles de histéresis

Por otra parte, los lazos de histéresis indican forma, tamaño y conectividad de los poros, de los cuales se presentan los diferentes casos:

H1: mesoporos esféricos y cilíndricos uniformes.

H2: óxidos con poros estrechos interconectados.

H3: sólidos con partículas en placas no rígidas.

H4: microporos de tipo ranura, con isoterma de tipo I.

Los materiales porosos pueden contener diversos tipos de poros, cuya clasificación se establece según el tamaño del espacio vacío existente entre las paredes del adsorbente, tal como se ilustra en la Figura A.12. Según la IUPAC, estos poros se agrupan en tres categorías principales: microporos (menores de 2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y macroporos (superiores a 50 nm). En el caso de los nanomateriales, solo los intervalos micro y

mesoporosos resultan de interés, ya que determinan de forma significativa la capacidad de adsorción selectiva y la liberación dirigida de moléculas específicas [281].

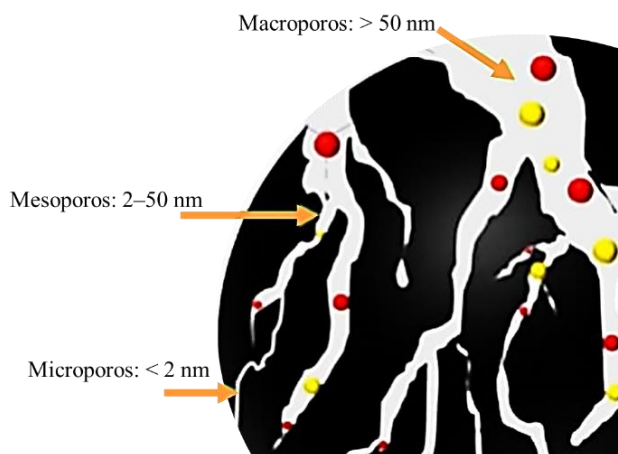


Figura A.12. Tipos de poros los materiales

El procedimiento experimental inicia con la desgasificación de muestras (80–200 °C, 12–24 h); el proceso de adsorción se realiza mediante la introducción controlada de N₂ en incrementos de presión relativa; posteriormente, la desorción se realiza mediante la reducción gradual de la presión para histéresis. Los cálculos para conocer el área superficial (Brunauer-Emmett-Teller - BET), la distribución de poros (Barrett-Joyner-Halenda -BJH) y el volumen total de poro ($P/P_0 \approx 1$) se describen en la referencia [282].

A. 8 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopía estudia la interacción entre la luz o la radiación electromagnética y la materia. Esta interacción permite analizar procesos de absorción y emisión, ofreciendo información sobre la naturaleza de los materiales. La espectroscopía UV-Vis utiliza luz dentro de la región UV (200–400 nm) y visible (400–800 nm). Es capaz de analizar compuestos incoloros en UV y compuestos coloreados en visible. La técnica cuantifica la luz absorbida o transmitida por una muestra respecto a un blanco de referencia, revelando detalles sobre los constituyentes y concentraciones. Los resultados se representan gráficamente como espectros de absorbancia, lo que proporciona información visual y cuantitativa [283], [284]. Los espectros de absorción UV se originan en la transición de

electrones de un nivel de energía bajo a uno alto, mientras que los espectros de emisión representan la transición inversa.

La Figura A.13. muestra la disposición básica de los componentes de un espectrofotómetro. La fuente de luz emite radiación que atraviesa una rendija de entrada, que delimita el haz incidente. Posteriormente, una lente colimadora dirige el haz hacia un monocromador, generalmente un prisma o una red de difracción, encargado de dispersar la luz en sus diferentes longitudes de onda. A continuación, una rendija de salida selecciona una longitud de onda específica del espectro dispersado, que atraviesa la cubeta o celda de muestra, donde parte de la radiación es absorbida según la concentración y la naturaleza de la sustancia analizada. Finalmente, la radiación transmitida llega al detector, que convierte la energía luminosa en una señal eléctrica proporcional a la intensidad de la luz recibida. Esta señal es procesada por el sistema de lectura o registro, generando el espectro de absorción correspondiente [283].

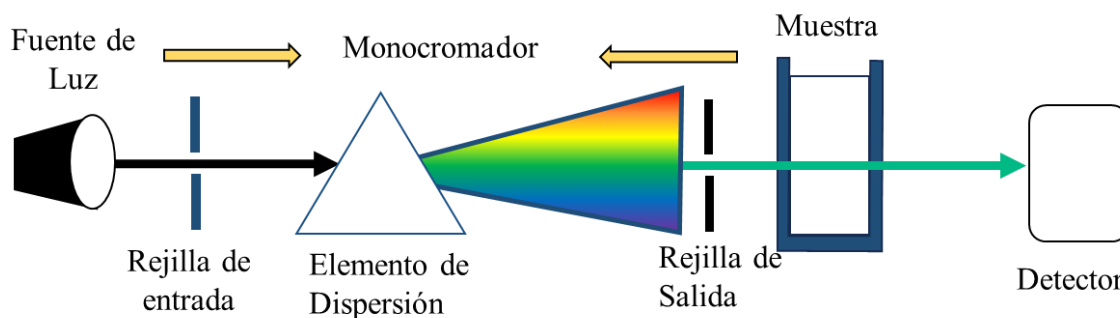


Figura A.13. Esquema general de un espectrofotómetro UV-Visible

La ley de Beer-Lambert establece la relación entre la atenuación de la luz que atraviesa una sustancia y sus propiedades intrínsecas. Esta ley indica que la absorbancia (A) es directamente proporcional a la concentración (c) del analito y a la longitud del trayecto óptico (d). La Ecuación (A.5) permite determinar la concentración de las especies absorbentes a partir del valor de λ_{\max} [285].

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c d \quad \text{Ecuación A.4}$$

T: transmisión

I_0 , I : intensidad antes y después de la muestra

ϵ : coeficiente de absorción molar

c : concentración

d : longitud del camino óptico

Apéndice B

B. Técnicas de Caracterización: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

B.1 Heterounión: $\text{CeO}_2@ \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

El análisis de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo con el objetivo de identificar las bandas activas relacionadas tanto con los materiales puros como con las heterouniones sintetizadas, como se muestra en la Figura B.1. En el caso del CeO_2 , se observan bandas características a bajas frecuencias alrededor de 815 y 530 cm^{-1} , relacionadas con la frecuencia de estiramiento de los átomos de Ce-O [69].

En LTO puro, se identifican bandas activas asignadas al movimiento de átomos de La-O alrededor de 1386 y 575 cm^{-1} , además del estiramiento del tetraedro $[\text{TiO}_6]$ relacionado con las bandas registradas a 775 cm^{-1} [165]. Los espectros presentan bandas de adsorción asignadas al modo de estiramiento de los grupos OH de agua presentes en la superficie del material. Estas bandas están asociadas a especies de carbonato residuales alrededor de 1488 , 1471 , 1386 , 1251 y 1069 cm^{-1} , correspondientes al grupo carboxilo, especies de bicarbonato en la superficie, modos de vibración vas, vs y δOH de bicarbonatos monodentados y bidentados, y vibración de estiramiento C-O, respectivamente [286]. Es notable que los espectros de las heterouniones conservan las bandas activas de los materiales puros.

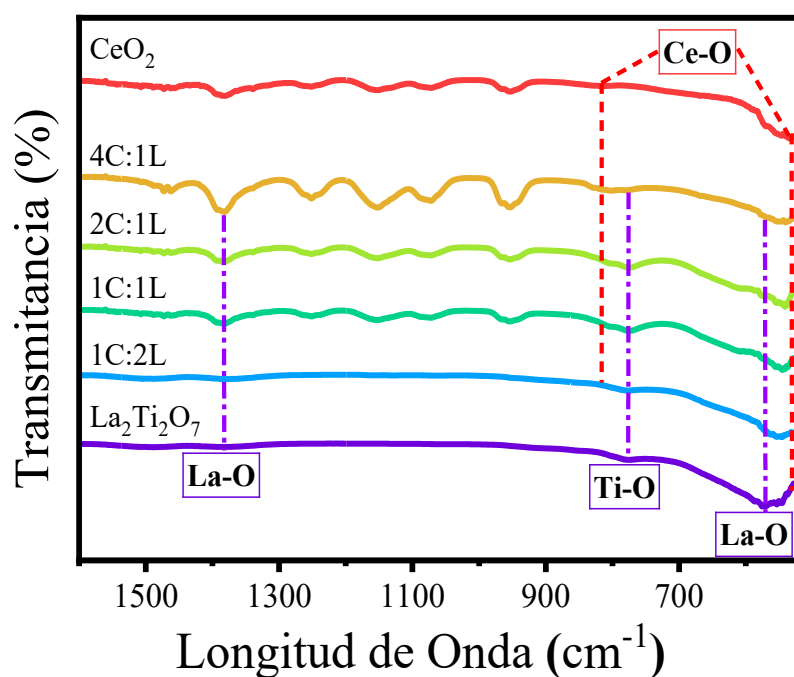


Figura B.1. FTIR de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y CeO_2 y heterouniones en diferentes proporciones (4C:1L, 2C:1L, 1C:1L y 1C:2L)

B.2 Heterounión: NPs-Ag@ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ @BiOBr

La Figura B.2. muestra el espectro FTIR de las nanoestructuras sintetizadas. El espectro de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) muestra vibraciones del átomo de La-O (1386 y 575 cm^{-1}) y el estiramiento del tetraedro de TiO_6 (775 cm^{-1}). Por otro lado, el espectro BiOBr exhibe bandas activas en [165] 1147 , 820 y 534 cm^{-1} , relacionadas con las vibraciones Br-Bi, la flexión de la banda O-Bi-O y las vibraciones de estiramiento de la banda Bi-O, respectivamente [67].

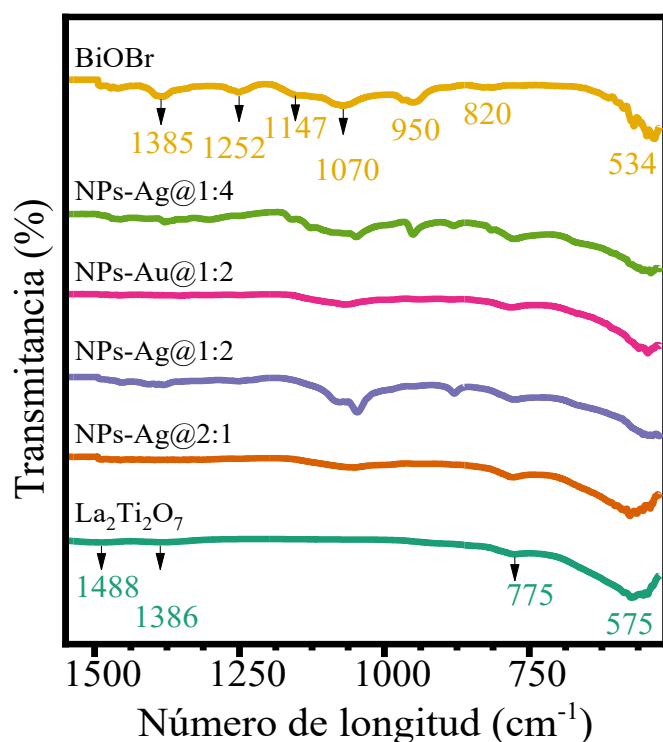


Figura B.2. Espectros FTIR de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, BiOBr y las heterouniones $\text{NPs-M@La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOBr}$ ($M = \text{Ag}, \text{Au}$) preparados bajo diferentes relaciones molares de semiconductores laminares 2D (2:1, 1:2, 1:4 para Ag y 1:2 para Au)

Los espectros de las heterouniones conservan las bandas de los materiales prístinos, pero presentan una banda de estiramiento OH más intensa, asociada al agua adsorbida en la superficie. Este incremento se atribuye a los distintos sitios de adsorción generados por la coordinación metálica superficial [286] y refleja una mayor hidrofilia y polaridad, evidenciando fuertes interacciones entre las nanoestructuras [169].

B.3 Heterounión: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7@\text{BiOCl}@\text{BiOBr}$

La Figura B.3. muestra los espectros FTIR de las nanoestructuras sintetizadas. El espectro de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ muestra vibraciones características atribuidas al enlace La-O a 1386 y 575 cm^{-1} , así como las vibraciones de estiramiento del octaedro de TiO_6 a 775 cm^{-1} [169]. Por el contrario, el espectro de BiOBr muestra bandas activas a 1147, 820 y 534 cm^{-1} , mientras que el espectro de BiOCl exhibe bandas intensas a aproximadamente 3417, 2870, 1612, 1556, 1399, 1292, 1050, 756, 702 y 524 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a las vibraciones Cl-Bi,

la flexión del enlace O-Bi-O y las vibraciones de estiramiento del enlace Bi-O, respectivamente. Los modos vibratorios observados proporcionan información valiosa sobre las características estructurales de los materiales. Las vibraciones asociadas al enlace Bi-O suelen ubicarse en el rango de 600-1000 cm^{-1} , mientras que las interacciones Cl-Bi se manifiestan como bandas en el rango de 1000-1500 cm^{-1} [209]. Además, las posibles vibraciones en las regiones de 3200-3600 cm^{-1} (estiramiento O-H) y aproximadamente 1600 cm^{-1} (flexión O-H) se atribuyen a los grupos hidroxilo (OH) adsorbidos en la superficie [75].

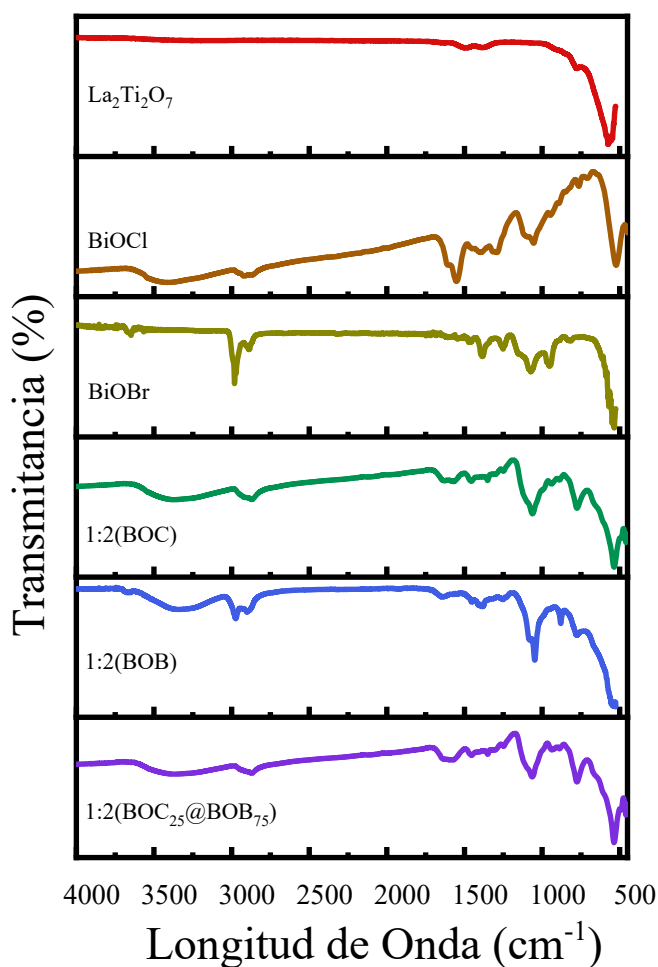


Figura B.3. FTIR de las nanoestructuras sintetizadas

Anexos

Artículos Publicados

1. **Photocatalytic Performance of $\text{AgNPs@La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{@}(\text{BiOCl})_x\text{@}(\text{BiOBr})_{(100-x)}$ Heterojunction for Degradation of Organic Pollutants and Hydrogen Evolution Under Simulated Solar Light**

Revista: Materials Chemistry and Physics.

Preprint en: Social Science Research Network (SSRN)

Ubicación: <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.5346113>

Año: 2025

2. **$\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Heterojunctions for Enhanced Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants and Efficient Hydrogen Generation**

Publicado en Revista: Ceramics International

Volume 51, Issue 23, Part A, September 2025, Pages 39029-3904

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.143>

Año: 2025

3. **Enhanced Photocatalytic Activity of $0\text{D}/2\text{D}/2\text{D}$ MNPs $\text{@La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{@BiOBr}$ ($\text{M} = \text{Ag, Au}$) Heterojunction in the Degradation of Organic Contaminants and the Production of Hydrogen by Simulated Solar Irradiation**

Revista: Applied Surface Science

Volume 684, 1 March 2025, 161894

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161894>

Año: 2025

4. **Photocatalytic NT- $\text{CeO}_2\text{@La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7(1\text{D@}2\text{D})$ Heterojunction with Enhanced Visible Light Activity**

Revista: Acta microscópica

Ubicación: <https://acta-microscopica.org/acta/article/view/677>

Año: 2023

Artículos en proceso de publicación.

- 5. AgNPs@La₂Ti₂O₇@(BiOBr)_x@(BiOI)_(1-x) Ternary Tandem Heterojunction Photocatalysts for Dual Solar Applications: Hydrogen Evolution and Emerging Pollutant Degradation.**
- 6. Sustainable Photocatalysis for Dyes Degradation and Hydrogen Generation Using Bi₂WO₆@BiOBr Heterostructures Under Simulated Solar Light**

- **Divulgación**

Artículos

Nanotecnología y Fotocatálisis: Heterouniones Impulsando la Remediación del Agua – Más Allá de lo Invisible

Revista: MICRO-X – Boletín Cuatrimestral de la Asociación Mexicana de Microscopía y Microanálisis (AMMM)

Enlace: <https://www.ammicro.mx/wp-content/uploads/2024/03/Version-final-Volumen-2-Numero-reserva-de-derecho.pdf>

Año: 2024

Congresos

- **XVIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum**
Ponencia: Synergistic Heterojunction of CeO₂ Nanotubes and La₂Ti₂O₇ Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution
Organiza: Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales
Puebla, México — 22 al 26 de septiembre de 2025
- **3er Congreso Nacional de Nanotecnología y Energías Renovables**
Expositora de póster: Photocatalytic Performance of AgNPs@La₂Ti₂O₇@(BiOCl)_x@(BiOBr)_(100-x) Heterojunction for Degradation of Dyes and Pharmaceuticals Under Simulated Solar Light

Organiza: Facultad de Ciencias, UASLP

San Luis Potosí, México — 16 de octubre de 2025

- **II Encuentro de Ingeniería y Ciencia de Materiales (UASLP)**

Ponencia: Heterounión fotocatalítica eficiente de MNPs- $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ @BiOBr ($M = \text{Ag}, \text{Au}$) para la degradación de contaminantes emergentes mediante luz visible

Organiza: Doctorado Institucional en Ingeniería y Ciencias de Materiales

San Luis Potosí, México — 4 al 6 de junio de 2025

- **Congreso Estatal de Ciencia e Ingeniería de Materiales (CECIM)**

Asistente

Organiza: Capítulo Estudiantil de la Sociedad Mexicana de Materiales

San Luis Potosí, México — 8 al 9 de abril de 2025

- **XIII Congreso Nacional de Microscopía**

Expositora de cartel: Efficient Photocatalytic Heterojunction of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ @MNPS@BiOBr ($M = \text{Ag}, \text{Au}$) for RhB Degradation by Visible Light

Organiza: Asociación Mexicana de Microscopía y Microanálisis

Monterrey, México — 23 al 27 de septiembre de 2024

- **XII Reunión Anual de la División de Estado Sólido**

Expositora de póster: Enhancement of Photocatalytic Activity for Efficient Hydrogen Generation via Heterojunction Formation (1D@2D) of CeO_2 @ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Decorated with Metallic Nanoparticles (Ag, Au)

Organiza: Sociedad Mexicana de Física

Puebla, México — 12 al 14 de junio de 2024

- **Congreso Estatal de Ciencia e Ingeniería de Materiales (CECIM)**

Comité Organizador

Organiza: Capítulo Estudiantil de la Sociedad Mexicana de Materiales

San Luis Potosí, México — 24 al 26 de abril de 2024

- **1er Congreso Nacional de Nanotecnología y Energías Renovables**

Expositora de póster: Efficient Photocatalytic Heterojunction of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ @BiOBr Decorated with Metallic NPs for RhB Degradation by Visible Light

Organiza: Facultad de Ciencias, UASLP

San Luis Potosí, México — 19 de octubre de 2023

- **LatinXChem Twitter Conference**

Expositora de póster: Heterounión eficiente de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{BiOBr}$ decorada con NPs para la degradación de RhB por luz solar

Evento virtual — 2023

- **Semana del Posgrado UASLP 2023**

Asistente

Organiza: Secretaría de Investigación y Posgrado, UASLP

San Luis Potosí, México — 26 al 29 de septiembre de 2023

- **Congreso Estatal de Ciencia e Ingeniería 2023: “Ciencia, Innovación y Sostenibilidad”**

Comité Organizador y Asistente

Organiza: Capítulo Estudiantil de la Sociedad Mexicana de Materiales

San Luis Potosí, México — 2 al 4 de mayo de 2023

Talleres

2025

- **Jurado Calificador en el XVI Concurso de Matemáticas** — *Sistema Educativo Estatal Regular, Departamento de Educación Secundaria, San Luis Potosí, México (2 de junio de 2025)*
- **Tallerista en la actividad “Vivamos la Ciencia Jugando”** — *LAB GEEK, San Luis Potosí, México (9 de junio de 2025)*
- **Tallerista en la actividad “Jugando con la Ciencia”** — *Consejo Potosino de Ciencia y Tecnología (COPOCYT), San Luis Potosí, México (23 de agosto de 2025)*

2024

- **Organizadora de los Seminarios Departamentales CIACYT–SPIE** — *Coordinación para la Innovación y la Aplicación de la Ciencia y Tecnología, Posgrado en Ciencias Aplicadas, San Luis Potosí, México (marzo–julio 2024)*
- **Tallerista en la Marcha por la Ciencia 2024** — *Marcha por la Ciencia San Luis Potosí, México (mayo 2024)*

- **Tallerista y organizadora de las actividades “El uso de la termografía”, “Lentes y espejos” y “Jugando con Luz”** — *Universidad Marista de San Luis Potosí, México (13 y 14 de mayo de 2024, Jornada de Ciencia y Humanidades)*
- **Ponencia: “Semiconductores: la versatilidad que impulsa la innovación tecnológica”** — *Universidad Cuauhtémoc, San Luis Potosí, México (16 de mayo de 2024)*

2023

- **Ponencia en la 5.ª Semana Estatal de Ciencia y Tecnología** — *Secretaría de Investigación y Posgrado – UASLP, San Luis Potosí, México (2–27 de octubre de 2023)*
- **Tallerista en la actividad “Explorando el mundo del conocimiento”** — *Universidad TecMilenio, San Luis Potosí, México (octubre de 2023)*
- **Tallerista en la Feria Científica de la Escuela Primaria “Profesor Julio Sergio Velázquez Valadez”** — *Secretaría de Educación del Gobierno del Estado, San Luis Potosí, México (julio de 2023)*
- **Tallerista en la Feria de Ciencia “La Ciencia en tu Primaria”** — *Escuela Primaria Francisco González Bocanegra – Secretaría de Educación del Gobierno del Estado, San Luis Potosí, México (3 de julio de 2023)*
- **Tallerista en la actividad “Mujeres en la Ciencia”** — *Casa y Taller Montessori, San Luis Potosí, México (marzo de 2023)*

2022

- **Tallerista en la actividad “Un camino sin tregua para lograr metas exitosas”** — *Universidad TecMilenio, San Luis Potosí, México (septiembre de 2022)*
- **Tallerista en la actividad “Viaje de la vida”** — *Universidad TecMilenio, San Luis Potosí, México (septiembre de 2022)*

Reconocimientos

- **XIII Congreso Nacional de Microscopía**
1.er Lugar en el Concurso de Carteles
Monterrey, Nuevo León, México — **2024**

Afiliaciones Académicas y Profesionales

Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) – Capítulo de Óptica

- *Vicepresidenta* — **Periodo 2025–2026**
- *Secretaria* — **Periodo 2024–2025**
- *Miembro activo* — **Periodo 2022–2026**

Capítulo Estudiantil de la Sociedad Mexicana de Materiales (CESMM–SLP)

Miembro activo — **Periodo 2023–2026**

Referencias

- [1] Communications BBVA, “¿Qué es la contaminación del agua? Causas, tipos y consecuencias.” [Online]. Available: <https://www.bbva.com/es/sostenibilidad/la-contaminacion-del-agua-descubre-las-causas-y-consecuencias/>
- [2] R. Kumar *et al.*, “A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies,” *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 6, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.cscee.2022.100219.
- [3] A. A. Okab, Z. H. Jabbar, B. H. Graimed, A. I. Alwared, S. H. Ammar, and M. A. Hussein, “A comprehensive review highlights the photocatalytic heterojunctions and their superiority in the photo-destruction of organic pollutants in industrial wastewater,” *Inorg Chem Commun*, vol. 158, p. 111503, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111503.
- [4] S. Sauvé and M. Desrosiers, “A review of what is an emerging contaminant,” 2014. [Online]. Available: <http://journal.chemistrycentral.com/content/8/1/15>
- [5] S. Yan, ; S Bala Subramanian, ; R D Tyagi, ; Rao, Y. Surampalli, and T. C. Zhang, “Emerging Contaminants of Environmental Concern: Source, Transport, Fate, and Treatment”, doi: 10.1061/ASCEHZ.1944-8376.0000015.
- [6] C. G. Daughton, “Emerging water contaminants in developing countries: detection, monitoring, and impact of xenobiotics,” 2007. doi: 10.1016/S0166-526X(07)50001-2.
- [7] M. Coccia and E. Bontempi, “New trajectories of technologies for the removal of pollutants and emerging contaminants in the environment,” *Environ Res*, vol. 229, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.envres.2023.115938.
- [8] C. Teodosiu, A. F. Gilca, G. Barjoveanu, and S. Fiore, “Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment,” Oct. 01, 2018, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.06.247.
- [9] A. R. Rahmani, M. R. Samarghandi, D. Nematollahi, and F. Zamani, “A comprehensive study of electrochemical disinfection of water using direct and indirect oxidation processes,” *J Environ Chem Eng*, vol. 7, no. 1, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2018.11.030.
- [10] A. Tamargo, “Tratamiento De Aguas Residuales - Análisis De Aguas Residuales,” Nov. 2024. [Online]. Available: <https://agqlabs.mx/2024/03/20/analisis-tratamiento-de-aguas-residuales/>
- [11] Agua.org.mx, “Contaminación en México,” Oct. 2021. [Online]. Available: <https://agua.org.mx/agua-contaminacion-en-mexico/>
- [12] Pulso, “Hallan en agua antidepresivos,” Oct. 2019, [Online]. Available: <https://pulsoslp.com.mx/slp/hallan-en-agua-antidepresivos/1045643>
- [13] A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, T. A. Gadhi, A. Martínez, A. Tagliaferro, and S. E. Rodil, “Good practices for reporting the photocatalytic evaluation of a visible-light active

- semiconductor: Bi₂O₃, a case study,” *Catal Sci Technol*, vol. 9, no. 6, pp. 1476–1496, 2019, doi: 10.1039/c9cy00038k.
- [14] S. Wang *et al.*, “Review on the Application of Semiconductor Heterostructures in Photocatalytic Hydrogen Evolution: State-of-the-Art and Outlook,” Feb. 02, 2023, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c03429.
- [15] O. Ali, K. Alkanad, G. C. S. Shekar, A. Hezam, and N. K. Lokanath, “Synthesis, structural and morphological characterization of a-Bi₂O₃ nanostructure for photocatalytic hydrogen production and degradation of organic pollutants,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2023, pp. 796–800. doi: 10.1016/j.matpr.2023.04.345.
- [16] F. Wang *et al.*, “Emerging contaminants: A One Health perspective,” Jul. 01, 2024, *Cell Press*. doi: 10.1016/j.xinn.2024.100612.
- [17] M. Salimi *et al.*, “Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies,” *Environ Monit Assess*, vol. 189, no. 8, Aug. 2017, doi: 10.1007/s10661-017-6097-x.
- [18] M. Kumar, N. K. Singh, R. S. Kumar, and R. Singh, “Production of Green Hydrogen through Photocatalysis,” in *ACS Symposium Series*, vol. 1468, American Chemical Society, 2024, pp. 1–24. doi: 10.1021/bk-2024-1468.ch001.
- [19] U. N. UN, “Agua.” [Online]. Available: <https://www.un.org/es/global-issues/water>
- [20] W. H. O. WHO, “Agua para consumo humano,” Oct. 2023. [Online]. Available: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
- [21] U. N. UN and Un-Water, “WHO/UNICEF Joint Monitoring Program for Water Supply, Sanitation and Hygiene (JMP) – Progress on Household Drinking Water, Sanitation and Hygiene 2000-2022: Special Focus on Gender | UN-Water,” Oct. 2024. [Online]. Available: <https://www.unwater.org/publications/who/unicef-joint-monitoring-program-update-report-2023>
- [22] E. Boahen, L. Owusu, and S. O. Adjei-Anim, “A comprehensive review of emerging environmental contaminants of global concern,” Dec. 01, 2025, *Springer Nature*. doi: 10.1007/s44274-025-00259-x.
- [23] This-day-Live, “Report: Fossil fuels accounted for 81% global energy consumption in 2023,” Oct. 2024. [Online]. Available: <https://www.thisdaylive.com/2024/07/17/report-fossil-fuels-accounted-for-81-global-energy-consumption-in-2023/>
- [24] IEA, “Global Energy Review 2025,” 2025. [Online]. Available: www.iea.org
- [25] A. Gupta, B. Likozar, R. Jana, W. C. Chanu, and M. K. Singh, “A review of hydrogen production processes by photocatalytic water splitting – From atomistic catalysis design to optimal reactor engineering,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 78, pp. 33282–33307, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.210.

- [26] M. Amin *et al.*, “Hydrogen production through renewable and non-renewable energy processes and their impact on climate change,” Sep. 08, 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.172.
- [27] IPCC, “Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development,” in *Global Warming of 1.5°C*, Cambridge University Press, 2022, pp. 93–174. doi: 10.1017/9781009157940.004.
- [28] P. Ganguly *et al.*, “2D Nanomaterials for Photocatalytic Hydrogen Production,” *ACS Energy Lett*, vol. 4, no. 7, pp. 1687–1709, Jul. 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b00940.
- [29] “Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible.” Accessed: Oct. 11, 2025. [Online]. Available: [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://unstats.un.org/sdgs/report/2023/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2023_Spanish.pdf?_gl=1*16ku08n*_ga*MjA3OTYyNjMyOC4xNzU5MTg5OTU2*_ga_TK9BQL5X7Z*czE3NjAzMjAxNzYkbzZzEkdDE3NjAzMjAxOTMkajQzJGwwJGgw](https://unstats.un.org/sdgs/report/2023/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2023_Spanish.pdf?_gl=1*16ku08n*_ga*MjA3OTYyNjMyOC4xNzU5MTg5OTU2*_ga_TK9BQL5X7Z*czE3NjAzMjAxNzYkbzZzEkdDE3NjAzMjAxOTMkajQzJGwwJGgw)
- [30] Naciones-Unidas, “Objetivo 6: Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos,” Oct. 2024. [Online]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>
- [31] I. C. Vasilachi, D. M. Asiminicesei, D. I. Fertu, and M. Gavrilesu, “Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal,” Jan. 02, 2021, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/w13020181.
- [32] N. Musicco *et al.*, “A review of hydrogen generation methods via aluminum-water reactions,” *International Journal of Thermofluids*, vol. 27, May 2025, doi: 10.1016/j.ijft.2025.101152.
- [33] S. Sharma, S. Basu, N. P. Shetti, M. Kamali, P. Walvekar, and T. M. Aminabhavi, “Waste-to-energy nexus: A sustainable development,” Dec. 01, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.envpol.2020.115501.
- [34] S. Sharma, S. Basu, N. P. Shetti, and T. M. Aminabhavi, “Waste-to-energy nexus for circular economy and environmental protection: Recent trends in hydrogen energy,” *Science of the Total Environment*, vol. 713, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136633.
- [35] M. I. Aydin, A. E. Karaca, A. M. M. I. Qureshy, and I. Dincer, “A comparative review on clean hydrogen production from wastewaters,” Jan. 15, 2021, *Academic Press*. doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111793.
- [36] United-Nations, “Net Zero Coalition.” [Online]. Available: <https://www.un.org/en/climatechange/net-zero-coalition>
- [37] P. Valbonesi, M. Profita, I. Vasumini, and E. Fabbri, “Contaminants of emerging concern in drinking water: Quality assessment by combining chemical and biological analysis,” *Science of the Total Environment*, vol. 758, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143624.

- [38] J. Wang and S. Wang, “Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review,” Nov. 01, 2016, *Academic Press*. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.049.
- [39] G. Ren *et al.*, “Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review,” Jul. 01, 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/nano11071804.
- [40] A. Gupta, B. Likozar, and S. Jaidka, “A review on photocatalytic seawater splitting with efficient and selective catalysts for hydrogen evolution reaction,” Feb. 01, 2025, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.rser.2024.115074.
- [41] S. Singla, S. Sharma, S. Basu, N. P. Shetti, and K. R. Reddy, “Graphene/graphitic carbon nitride-based ternary nanohybrids: Synthesis methods, properties, and applications for photocatalytic hydrogen production,” Nov. 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.flatc.2020.100200.
- [42] B. Ohtani, “Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 11, no. 4, pp. 157–178, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001.
- [43] L. Che, J. Pan, K. Cai, Y. Cong, and S. W. Lv, “The construction of p-n heterojunction for enhancing photocatalytic performance in environmental application: A review,” Jun. 15, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.seppur.2023.123708.
- [44] N. Kumar, R. Aepuru, S. Y. Lee, and S. J. Park, “Advances in Catalysts for Hydrogen Production: A Comprehensive Review of Materials and Mechanisms,” Feb. 01, 2025, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/nano15040256.
- [45] W. Xu, M. Liu, K. Xu, and B. Li, “Recent advances in improving utilization efficiency of precious metal catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane,” Apr. 15, 2025, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ccr.2025.216445.
- [46] K. Wang, Z. Huang, and J. Wang, “Synthesis of hierarchical tandem double Z-scheme heterojunctions for robust photocatalytic H₂ generation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 430, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132727.
- [47] Q. Su *et al.*, “Heterojunction Photocatalysts Based on 2D Materials: The Role of Configuration,” Sep. 01, 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adsu.202000130.
- [48] Y. Zhong *et al.*, “Interface engineering of heterojunction photocatalysts based on 1D nanomaterials,” Jan. 07, 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0cy01847c.
- [49] Q. Yao, Z. Yu, L. Li, and X. Huang, “Strain and Surface Engineering of Multicomponent Metallic Nanomaterials with Unconventional Phases,” Aug. 09, 2023, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.3c00252.
- [50] Z. He, J. Zhang, X. Li, S. Guan, M. Dai, and S. Wang, “1D/2D Heterostructured Photocatalysts: From Design and Unique Properties to Their Environmental Applications,” Nov. 01, 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/sml.202005051.

- [51] A. Hernández-Ramírez and I. Medina-Ramírez, Eds., *Photocatalytic Semiconductors*. Cham: Springer International Publishing, 2015. doi: 10.1007/978-3-319-10999-2.
- [52] L. Meng, Y. Qu, and L. Jing, “Recent advances in BiOBr-based photocatalysts for environmental remediation,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 32, no. 11, pp. 3265–3276, 2021, doi: 10.1016/j.cclet.2021.03.083.
- [53] C. Belver, J. Bedia, J. J. Rodriguez, A. Gómez-Avilés, and M. Peñas-Garzón, “Semiconductor Photocatalysis for Water Purification,” in *Nanoscale Materials in Water Purification*, Elsevier, 2019, pp. 581–651. doi: 10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8.
- [54] Z. H. Jabbar and B. H. Graimed, “Recent developments in industrial organic degradation via semiconductor heterojunctions and the parameters affecting the photocatalytic process: A review study,” Jun. 01, 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102671.
- [55] A. Y. Ahmed, T. A. Kandiel, I. Ivanova, and D. Bahnemann, “Photocatalytic and photoelectrochemical oxidation mechanisms of methanol on TiO₂ in aqueous solution,” *Appl Surf Sci*, vol. 319, no. 1, pp. 44–49, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.07.134.
- [56] B. Du *et al.*, “Comparison of contaminants of emerging concern removal, discharge, and water quality hazards among centralized and on-site wastewater treatment system effluents receiving common wastewater influent,” *Science of the Total Environment*, vol. 466–467, pp. 976–984, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.126.
- [57] H. A. Ahmad *et al.*, “The environmental distribution and removal of emerging pollutants, highlighting the importance of using microbes as a potential degrader: A review,” Feb. 25, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151926.
- [58] A. I. Stefanakis and J. A. Becker, “A Review of Emerging Contaminants in Water,” in *Waste Management*, IGI Global, 2020, pp. 177–202. doi: 10.4018/978-1-7998-1210-4.ch008.
- [59] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. Idris, “Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review,” Oct. 03, 2011. doi: 10.1016/j.desal.2011.07.019.
- [60] U. Duoandicochea, N. S. González-Nogales, and N. Villota, “Ozonation Efficiency in the Removal of Sulfamethoxazole from Water: Role of Mass Transfer and pH Effect in the Kinetic Analysis,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 64, no. 29, pp. 14459–14466, Jul. 2025, doi: 10.1021/acs.iecr.5c02191.
- [61] J. Fawell and C. N. Ong, “Emerging Contaminants and the Implications for Drinking Water,” *Int J Water Resour Dev*, vol. 28, no. 2, pp. 247–263, Jun. 2012, doi: 10.1080/07900627.2012.672394.
- [62] A. Rafiq *et al.*, “Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution,” May 25, 2021, *Korean Society of Industrial Engineering Chemistry*. doi: 10.1016/j.jiec.2021.02.017.

- [63] A. B. dos Santos, F. J. Cervantes, and J. B. van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology," Sep. 2007. doi: 10.1016/j.biortech.2006.11.013.
- [64] C. Xu, F. L. Gu, and H. Wu, "BiOCl-montmorillonite as a photocatalyst for highly efficient removal of Rhodamine B and Orange G: Importance of the acidity and dissolved oxygen," *Appl Clay Sci*, vol. 147, pp. 28–35, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.07.025.
- [65] T. S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, "Study on UV-LED/TiOLa₂Ti₂O₇ process for degradation of Rhodamine B dye," *Chemical Engineering Journal*, vol. 169, no. 1–3, pp. 126–134, May 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.02.066.
- [66] B. L. Bermúdez Jiménez, "Estudio de la melanina como fotocatalizador para la degradación de colorantes: Rodamina B," Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología, A.C., 2013.
- [67] H. Yu *et al.*, "Facile construction of novel direct solid-state Z-scheme AgI/BiOBr photocatalysts for highly effective removal of ciprofloxacin under visible light exposure: Mineralization efficiency and mechanisms," *J Colloid Interface Sci*, vol. 522, pp. 82–94, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.03.056.
- [68] T. Karchiyappan, R. R. Karri, and M. H. Dehghani, *Industrial Wastewater Treatment*, vol. 106. in Water Science and Technology Library, vol. 106. Cham: Springer International Publishing, 2022. doi: 10.1007/978-3-030-98202-7.
- [69] C. M. Magdalane *et al.*, "Evaluation on the heterostructured CeO₂/Y₂O₃ binary metal oxide nanocomposites for UV/Vis light induced photocatalytic degradation of Rhodamine - B dye for textile engineering application," *J Alloys Compd*, vol. 727, pp. 1324–1337, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.08.209.
- [70] J. Sharma, S. Sharma, U. Bhatt, and V. Soni, "Toxic effects of Rhodamine B on antioxidant system and photosynthesis of Hydrilla verticillata," *Journal of Hazardous Materials Letters*, vol. 3, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.hazl.2022.100069.
- [71] L. Emanuele and M. D'Auria, "The Use of Heterocyclic Azo Dyes on Different Textile Materials: A Review," Sep. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/org5030015.
- [72] J. Grzechulska and A. W. Morawski, "Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide," 2002.
- [73] S. Mishra and B. Sundaram, "A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment," in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2022, pp. 393–409. doi: 10.1016/j.matpr.2023.07.147.
- [74] K. Hemavibool, T. Srisong, J. Piriyanon, K. Wannakan, and S. Nanan, "Surface plasmon resonance effect of silver decorated on BiOCl and its enhanced sunlight-active photodegradation of rhodamine B (RhB) dye and ofloxacin (OFL) antibiotic," *Results in Engineering*, vol. 21, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.rineng.2023.101713.

- [75] L. M. Prieto-Zuleta *et al.*, “CeO₂/La₂Ti₂O₇ heterojunctions for enhanced photocatalytic degradation of emerging contaminants and efficient hydrogen generation,” *Ceram Int*, Sep. 2025, doi: 10.1016/j.ceramint.2025.06.143.
- [76] W. Liu, M. Wang, C. Xu, S. Chen, and X. Fu, “Ag₃PO₄/ZnO: An efficient visible-light-sensitized composite with its application in photocatalytic degradation of Rhodamine B,” *Mater Res Bull*, vol. 48, no. 1, pp. 106–113, 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.10.015.
- [77] L. A. Arce Saldaña, “Síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado para la degradación de azul de metileno,” 2018.
- [78] P. Kumari, N. Bahadur, L. Kong, L. A. O’Dell, A. Merenda, and L. F. Dumée, “Engineering Schottky-like and heterojunction materials for enhanced photocatalysis performance - A review,” Jan. 20, 2022, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1ma01062j.
- [79] I. Khan *et al.*, “Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation,” Jan. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/w14020242.
- [80] C. V Chaparro, R. Cabanzo, and E. Mejía Ospino, “Estudio de la Adsorción de Azul de Metileno Sobre Óxido de Grafeno,” *Revista Colombiana de Materiales*, vol. 5, pp. 131–139, 2013.
- [81] F. K. Dawood and N. N. Abdulrazzaq, “Direct Oxidation of Antibiotics from Aqueous Solution by Ozonation with Microbubbles,” in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing Ltd, Aug. 2021. doi: 10.1088/1742-6596/1973/1/012157.
- [82] K. Schauss *et al.*, “Analysis, fate and effects of the antibiotic sulfadiazine in soil ecosystems,” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 28, no. 5, pp. 612–618, May 2009, doi: 10.1016/j.trac.2009.02.009.
- [83] Teresa. Lettieri, Dorota. Napierska, Robert. Loos, Dimitar. Marinov, and Isabella. Sanseverino, *Contaminants of Emerging Concern in the Mediterranean Sea*. Publications Office, 2018.
- [84] K. M. Gani, S. M. Asce, A. A. Kazmi, and M. Asce, “Contamination of Emerging Contaminants in Indian Aquatic Sources: First Overview of the Situation,” 2016, doi: 10.1061/(ASCE)HZ.
- [85] N. Kumar, R. K. Gupta, and A. Gupta, “A recent advances in the antibacterial potential of sulfadiazine,” *Certified Journal | Kumar et al. World Journal of Pharmaceutical Research* 1295 *World Journal of Pharmaceutical Research SJIF Impact Factor 8.084*, vol. 12, no. 9, p. 1296, 2023, doi: 10.20959/wjpr20239-28350.
- [86] N. T. Chau, “Removal of sulfadiazine antibiotic using carbon-based adsorbents: A comprehensive review on influencing factors, adsorption models and mechanisms,” *Journal of Environmental Sciences*, Sep. 2025, doi: 10.1016/j.jes.2025.09.040.

- [87] H. Heuer and K. Smalla, “Manure and sulfadiazine synergistically increased bacterial antibiotic resistance in soil over at least two months,” *Environ Microbiol*, vol. 9, no. 3, pp. 657–666, Mar. 2007, doi: 10.1111/j.1462-2920.2006.01185.x.
- [88] J. Chen, X. Jiang, T. Tong, S. Miao, J. Huang, and S. Xie, “Sulfadiazine degradation in soils: Dynamics, functional gene, antibiotic resistance genes and microbial community,” *Science of the Total Environment*, vol. 691, pp. 1072–1081, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.230.
- [89] M. D. G. De Luna, M. L. Veciana, C. C. Su, and M. C. Lu, “Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell,” *J Hazard Mater*, vol. 217–218, pp. 200–207, May 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.018.
- [90] A. P. Terzyk, “The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH,” 2001. [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/colsurfa
- [91] N. Ohashi and T. Kohno, “Analgesic Effect of Acetaminophen: A Review of Known and Novel Mechanisms of Action,” Nov. 30, 2020, *Frontiers Media S.A.* doi: 10.3389/fphar.2020.580289.
- [92] L. P. James, P. R. Mayeux, J. A. Hinson, and T. Lpj, “Acetaminophen-Induced Hepatotoxicity,” 2003.
- [93] K. Toussaint *et al.*, “What do we (not) know about how paracetamol (acetaminophen) works?,” Dec. 2010. doi: 10.1111/j.1365-2710.2009.01143.x.
- [94] R. Mu, Y. Ao, T. Wu, C. Wang, and P. Wang, “Synthesis of novel ternary heterogeneous anatase-TiO₂ (B) biphasic nanowires/Bi₄O₅I₂ composite photocatalysts for the highly efficient degradation of acetaminophen under visible light irradiation,” *J Hazard Mater*, vol. 382, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121083.
- [95] “Design of active photocatalysts and visible light photocatalysis,” 2021, pp. 557–623. doi: 10.1016/B978-0-12-818806-4.00012-7.
- [96] Y. S. Fu, J. Li, and J. Li, “Metal/semiconductor nanocomposites for photocatalysis: Fundamentals, structures, applications and properties,” Mar. 01, 2019, *MDPI AG*. doi: 10.3390/nano9030359.
- [97] X. Zhang, J. Wang, X. X. Dong, and Y. K. Lv, “Functionalized metal-organic frameworks for photocatalytic degradation of organic pollutants in environment,” Mar. 01, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125144.
- [98] Z. H. Jabbar *et al.*, “A review study summarizes the main characterization techniques of nano-composite photocatalysts and their applications in photodegradation of organic pollutants,” May 01, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.enmm.2022.100765.

- [99] T. Xia, Y. Lin, W. Li, and M. Ju, “Photocatalytic degradation of organic pollutants by MOFs based materials: A review,” Oct. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cclet.2021.02.058.
- [100] T. Hisatomi, J. Kubota, and K. Domen, “Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting,” Nov. 21, 2014, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c3cs60378d.
- [101] C. Acar, I. Dincer, and G. F. Naterer, “Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production,” Sep. 01, 2016, *John Wiley and Sons Ltd.* doi: 10.1002/er.3549.
- [102] P. Sampath *et al.*, “Biohydrogen Production from Organic Waste – A Review,” Jul. 01, 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/ceat.201900400.
- [103] A. Ursúa, P. Sanchis, and L. Marroyo, “Electric Conditioning and Efficiency of Hydrogen Production Systems and Their Integration with Renewable Energies,” in *Renewable Hydrogen Technologies*, Elsevier, 2013, pp. 333–360. doi: 10.1016/B978-0-444-56352-1.00014-3.
- [104] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [105] K. C. Christoforidis and P. Fornasiero, “Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply,” May 10, 2017, *Wiley Blackwell*. doi: 10.1002/cctc.201601659.
- [106] M. Rafique *et al.*, “A Comprehensive Study on Methods and Materials for Photocatalytic Water Splitting and Hydrogen Production as a Renewable Energy Resource,” Oct. 01, 2020, *Springer*. doi: 10.1007/s10904-020-01611-9.
- [107] F. Guzman, S. S. C. Chuang, and C. Yang, “Role of methanol sacrificing reagent in the photocatalytic evolution of hydrogen,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 52, no. 1, pp. 61–65, Jan. 2013, doi: 10.1021/ie301177s.
- [108] H. Ahmad, S. K. Kamarudin, L. J. Minggu, and M. Kassim, “Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review,” 2015, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2014.10.101.
- [109] Z. Li, A. Ivanenko, X. Meng, and Z. Zhang, “Photocatalytic oxidation of methanol to formaldehyde on bismuth-based semiconductors,” *J Hazard Mater*, vol. 380, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120822.
- [110] E. P. Melián *et al.*, “Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents,” *Appl Catal A Gen*, vol. 518, pp. 189–197, May 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2015.09.033.
- [111] C. Garcés Giraldo, L. Fernando, M. Franco, E. Alejandro, S. Arango, and J. Julián, “La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales,” 2004, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013>
- [112] J. M. Herrmann, “Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea,” *Solar Safe Water*, pp. 153–170.

- [113] C. Gomes Da Silva and J. Luís Faria, “Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation,” 2003.
- [114] J. T. Schneider, D. S. Firak, R. R. Ribeiro, and P. Peralta-Zamora, “Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 27, pp. 15723–15733, Jul. 2020, doi: 10.1039/d0cp02411b.
- [115] L. A. Kolahalam, I. V. Kasi Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, and Y. L. N. Murthy, “Review on nanomaterials: Synthesis and applications,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2019, pp. 2182–2190. doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.371.
- [116] J. L. Wang, J. W. Liu, and S. H. Yu, “Recycling Valuable Elements from the Chemical Synthesis Process of Nanomaterials: A Sustainable View,” Nov. 04, 2019, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsmaterialslett.9b00283.
- [117] C. Tan *et al.*, “Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials,” May 10, 2017, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00558.
- [118] S. Sharma, S. Jaiswal, B. Duffy, and A. K. Jaiswal, “Nanostructured Materials for Food Applications: Spectroscopy, Microscopy and Physical Properties,” Mar. 01, 2019, *MDPI AG*. doi: 10.3390/bioengineering6010026.
- [119] W. J. Ong, L. L. Tan, Y. H. Ng, S. T. Yong, and S. P. Chai, “Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability?,” Jun. 22, 2016, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00075.
- [120] H. Wang *et al.*, “Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances,” *Chem Soc Rev*, vol. 43, no. 15, p. 5234, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4CS00126E.
- [121] R. Marschall, “Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity,” *Adv Funct Mater*, vol. 24, no. 17, pp. 2421–2440, May 2014, doi: 10.1002/adfm.201303214.
- [122] H. Yang, “A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms,” *Mater Res Bull*, vol. 142, no. March, p. 111406, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111406.
- [123] H. Hou, X. Zeng, and X. Zhang, “2D/2D heterostructured photocatalyst: Rational design for energy and environmental applications,” Nov. 01, 2020, *Science Press (China)*. doi: 10.1007/s40843-019-1256-0.
- [124] U. Ghosh, A. Majumdar, and A. Pal, “Photocatalytic CO₂ reduction over g-C₃N₄ based heterostructures: Recent progress and prospects,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 1, p. 104631, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104631.
- [125] J. Sharma, P. Dhiman, A. Kumar, E. A. Dawi, G. Rana, and G. Sharma, “2D–2D g-C₃N₅/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ S-scheme nanostructures with increased photocatalytic efficiency for crystal

- violet removal,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 195, pp. 432–446, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.cherd.2023.05.059.
- [126] P. Dhiman, A. Kumar, G. Rana, and G. Sharma, “g-C₃N₄ stacked Co_{0.75}Zn_{0.25}Fe₂O₄ magnetically separable nano hybrids for intensified removal of methylene blue under UV–Visible light,” *Inorg Chem Commun*, vol. 153, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110864.
- [127] S. Fentie Tadesse, D. H. Kuo, W. Lakew Kebede, and G. Sisay Wolde, “Visible light driven Nd₂O₃/Mo(S,O)_{3-x}·0.34H₂O heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants,” *Appl Surf Sci*, vol. 569, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151091.
- [128] S. L. Prabavathi, K. Saravanakumar, C. M. Park, and V. Muthuraj, “Photocatalytic degradation of levofloxacin by a novel Sm₆WO₁₂/g-C₃N₄ heterojunction: Performance, mechanism and degradation pathways,” *Sep Purif Technol*, vol. 257, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117985.
- [129] X. Zhang *et al.*, “Robust Z-scheme g-C₃N₄/WO₃ heterojunction photocatalysts with morphology control of WO₃ for efficient degradation of phenolic pollutants,” *Sep Purif Technol*, vol. 255, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117693.
- [130] B. H. Graimed *et al.*, “Rational design of 1D TaON nano-fibrous network decorated 2D BiOBr nanosheets for sustainable photocatalytic detoxification of antibiotics in wastewater via S-scheme heterostructure system,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 54, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104059.
- [131] S. H. Ammar, H. J. Hadi, E. M. Khudhair, H. J. Khadim, Y. R. Abdulmajeed, and Z. H. Jabbar, “Facile assembly of CoS/Ag₂MoO₄ nanohybrids for visible light-promoted Z-type-induced synergistically improved photocatalytic degradation of antibiotics,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 444, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jphotochem.2023.115000.
- [132] A. A. Okab and A. I. Alwared, “A dual S-scheme g-C₃N₄/Fe₃O₄/Bi₂WO₆/Bi₂S₃ heterojunction for improved photocatalytic decomposition of methylene blue: Proposed mechanism, and stability studies,” *Mater Sci Semicond Process*, vol. 153, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.mssp.2022.107196.
- [133] W. Chen *et al.*, “Accelerated photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride over CuAl₂O₄/g-C₃N₄ p-n heterojunctions under visible light irradiation,” *Sep Purif Technol*, vol. 277, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119461.
- [134] Z. H. Jabbar and S. E. Ebrahim, “Highly efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutants by using magnetically separable supported heterogeneous nanocomposites (SiO₂/Fe₃O₄/Ag₂WO₄),” *Environ Nanotechnol Monit Manag*, vol. 16, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.enmm.2021.100554.
- [135] Z. Huang *et al.*, “One-step synthesis of dandelion-like lanthanum titanate nanostructures for enhanced photocatalytic performance,” *NPG Asia Mater*, vol. 12, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41427-019-0194-y.

- [136] W. A. Aboutaleb and R. A. El-Salamony, “Effect of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ nanocomposite synthesis method on the Congo red dye photodegradation under visible light irradiation,” *Mater Chem Phys*, vol. 236, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121724.
- [137] D. Channei, K. Chansaenpak, P. Jannoey, and S. Phanichphant, “The staggered heterojunction of CeO_2/CdS nanocomposite for enhanced photocatalytic activity,” *Solid State Sci*, vol. 96, p. 105951, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.105951.
- [138] Q. Li *et al.*, “A Review on CeO_2 -Based Electrocatalyst and Photocatalyst in Energy Conversion,” Feb. 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/aesr.202000063.
- [139] A. A. Fauzi *et al.*, “A critical review on relationship of CeO_2 -based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant,” Jan. 01, 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131651.
- [140] S. Xie, Z. Wang, F. Cheng, P. Zhang, W. Mai, and Y. Tong, “Ceria and ceria-based nanostructured materials for photoenergy applications,” *Nano Energy*, vol. 34, no. February, pp. 313–337, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.02.029.
- [141] W. Zhang *et al.*, “Effects of CeO_2 geometry on corrosion resistance of epoxy coatings,” *Surface Engineering*, vol. 36, no. 2, pp. 175–183, Feb. 2020, doi: 10.1080/02670844.2019.1639321.
- [142] D. Channei, K. Chansaenpak, S. Phanichphant, P. Jannoey, W. Khanitchaidecha, and A. Nakaruk, “Synthesis and Characterization of WO_3/CeO_2 Heterostructured Nanoparticles for Photodegradation of Indigo Carmine Dye,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 30, pp. 19771–19777, Aug. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c02453.
- [143] P. Vinitha, M. V. Arularasu, and R. Vignesh, “A review on green synthesis and applications of CeO_2 nanomaterials – An eco-friendly approach,” *Chemistry of Inorganic Materials*, vol. 5, p. 100084, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.cinorg.2024.100084.
- [144] B. Dong, L. Li, Z. Dong, R. Xu, and Y. Wu, “Fabrication of CeO_2 nanorods for enhanced solar photocatalysts,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 10, pp. 5275–5282, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.061.
- [145] L. Liu *et al.*, “Morphology and nanosize effects of ceria from different precursors on the activity for NO reduction,” in *Catalysis Today*, Elsevier B.V., Oct. 2011, pp. 48–54. doi: 10.1016/j.cattod.2011.04.018.
- [146] E. Kusmierek, “A CeO_2 semiconductor as a photocatalytic and photoelectrocatalytic material for the remediation of pollutants in industrial wastewater: A review,” Dec. 01, 2020, *MDPI*. doi: 10.3390/catal10121435.
- [147] A. E. Herzog *et al.*, “Nanostructured CeO_2 photocatalysts: optimizing surface chemistry, morphology, and visible-light absorption,” *Nanoscale*, vol. 16, no. 20, pp. 9659–9679, 2024, doi: 10.1039/D4NR00676C.

- [148] X. Wang, J. Wang, Y. Sun, K. Li, T. Shang, and Y. Wan, “Recent advances and perspectives of CeO₂-based catalysts: Electronic properties and applications for energy storage and conversion,” *Front Chem*, vol. 10, Dec. 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.1089708.
- [149] W. Zhang, Z. Ma, L. Du, L. Yang, X. Chen, and H. He, “Effects of calcination temperature on characterization and photocatalytic activity of La₂Ti₂O₇ supported on HZSM-5 zeolite,” *J Alloys Compd*, vol. 695, pp. 3541–3546, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.416.
- [150] S. Leroy *et al.*, “Enhancement of photocatalytic properties of nanosized La₂Ti₂O₇ synthesized by glycine-assisted sol-gel route,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 426, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jphotochem.2021.113739.
- [151] M. Zhu, X. Cai, M. Fujitsuka, J. Zhang, and T. Majima, “Au/La₂Ti₂O₇ Nanostructures Sensitized with Black Phosphorus for Plasmon-Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production in Visible and Near-Infrared Light,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 56, no. 8, pp. 2064–2068, Feb. 2017, doi: 10.1002/anie.201612315.
- [152] Z. Zhang *et al.*, “Carbon quantum dots modified La₂Ti₂O₇ nanosheets for visible light photocatalysis,” *Mater Lett*, vol. 230, pp. 72–75, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.07.086.
- [153] V. V. Atuchin, T. A. Gavrilova, J. C. Grivel, and V. G. Kesler, “Electronic structure of layered ferroelectric high-k titanate La₂Ti₂O₇,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 42, no. 3, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/3/035305.
- [154] V. V. Atuchin, T. A. Gavrilova, J. C. Grivel, V. G. Kesler, and I. B. Troitskaia, “Electronic structure of layered ferroelectric high-k titanate Pr₂Ti₂O₇,” *J Solid State Chem*, vol. 195, pp. 125–131, 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2012.02.033.
- [155] Z. Hua, X. Zhang, X. Bai, L. Lv, Z. Ye, and X. Huang, “Nitrogen-doped perovskite-type La₂Ti₂O₇ decorated on graphene composites exhibiting efficient photocatalytic activity toward bisphenol A in water,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 450, pp. 45–53, 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2015.02.061.
- [156] S. Hu, L. Jia, B. Chi, J. Pu, and L. Jian, “Visible light driven (Fe, Cr)-codoped La₂Ti₂O₇ photocatalyst for efficient photocatalytic hydrogen production,” *J Power Sources*, vol. 266, pp. 304–312, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.054.
- [157] K. Onozuka, Y. Kawakami, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, and J. N. Kondo, “Perovskite-type La₂Ti₂O₇ mesoporous photocatalyst,” *J Solid State Chem*, vol. 192, pp. 87–92, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2012.03.055.
- [158] X. Chen *et al.*, “Continuous surface Z-Scheme and Schottky heterojunction Au/La₂Ti₂O₇/Ag₃PO₄ catalyst with boosted charge separation through dual channels for excellent photocatalysis: Highlight influence factors regulation and catalytic system applicability,” *Sep Purif Technol*, vol. 312, p. 123414, May 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123414.

- [159] F. Meng, S. K. Cushing, J. Li, S. Hao, and N. Wu, “Enhancement of solar hydrogen generation by synergistic interaction of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ photocatalyst with plasmonic gold nanoparticles and reduced graphene oxide nanosheets,” *ACS Catal*, vol. 5, no. 3, pp. 1949–1955, Mar. 2015, doi: 10.1021/cs5016194.
- [160] Y. Tan *et al.*, “Charge-compensated (Nb, Fe)-codoped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ photocatalyst for photocatalytic H_2 production and optical absorption,” *J Alloys Compd*, vol. 709, pp. 277–284, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.03.129.
- [161] J. Yue, J. Xu, J. Niu, and M. Chen, “Synergistic effects of multiple heterojunctions significantly enhance the photocatalytic H_2 evolution rate $\text{CdS}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{NiS}_2$ ternary composites,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 36, pp. 19603–19613, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.120.
- [162] X. Li, H. Cai, L. Ding, X. Dou, and W. Zhang, “Synthesis and luminescence properties of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals with pyrochlore structure,” *J Alloys Compd*, vol. 541, pp. 36–40, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.017.
- [163] S. Hu and M. Zhu, “Enhanced Solar Hydrogen Generation by a Heterojunction of Perovskite-type $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Nanosheets Doped with CdS Quantum Dots,” *Chempluschem*, vol. 81, no. 11, pp. 1202–1208, Nov. 2016, doi: 10.1002/cplu.201600351.
- [164] M. Rahimi-Nasrabadi, S. Mahdavi, and K. Adib, “Photocatalytically active $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanostructures, synthesis and characterization,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 17, pp. 12564–12571, Sep. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7080-6.
- [165] J. Lian, J. He, X. Zhang, and F. Liu, “Fractional precipitation synthesis and photoluminescence of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{3+}$ phosphors,” *Solid State Sci*, vol. 61, pp. 9–15, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.06.012.
- [166] H. Song, T. Peng, P. Cai, H. Yi, and C. Yan, “Hydrothermal synthesis of flaky crystallized $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ for producing hydrogen from photocatalytic water splitting,” *Catal Letters*, vol. 113, no. 1–2, pp. 54–58, Jan. 2007, doi: 10.1007/s10562-006-9004-6.
- [167] J. Li *et al.*, “Highly efficient charge transfer at 2D/2D layered $\text{P-La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ contact heterojunctions for upgraded visible-light-driven photocatalysis,” *Appl Catal B*, vol. 261, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118244.
- [168] Y. Zhu, J. Xu, and M. Chen, “Synthesis of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ photocatalysts with improved photocatalytic activity for degradation of CIP under visible light,” *Sep Purif Technol*, vol. 282, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2021.120004.
- [169] E. Hua, S. Jin, X. Wang, S. Ni, G. Liu, and X. Xu, “Ultrathin 2D type-II p-n heterojunctions $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{In}_2\text{S}_3$ with efficient charge separations and photocatalytic hydrogen evolution under visible light illumination,” *Appl Catal B*, vol. 245, pp. 733–742, May 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.01.024.

- [170] H. Wen, W. Zhao, and X. Han, “Constructing $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ p-n Heterojunction for the Enhancement of Photocatalytic Hydrogen Evolution,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 10, p. 1695, May 2022, doi: 10.3390/nano12101695.
- [171] X. Chen *et al.*, “ Ag_3PO_4 -anchored $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanorod as a Z-Scheme heterostructure composite with boosted photogenerated carrier separation and enhanced photocatalytic performance under natural sunlight,” *Environmental Pollution*, vol. 323, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.envpol.2023.121322.
- [172] X. Lv, F. L. Y. Lam, and X. Hu, “A Review on Bismuth Oxyhalide (BiOX , $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) Based Photocatalysts for Wastewater Remediation,” *Frontiers in Catalysis*, vol. 2, Apr. 2022, doi: 10.3389/fctls.2022.839072.
- [173] S. Singh, R. Sharma, and M. Khanuja, “A review and recent developments on strategies to improve the photocatalytic elimination of organic dye pollutants by BiOX ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I , F) nanostructures,” Oct. 01, 2018, *Springer New York LLC*. doi: 10.1007/s11814-018-0112-y.
- [174] H. Joazet Ojeda-Galván *et al.*, “Enhanced Synergistic performance of $\text{ZnO}@\text{BiOX}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) heterojunction for photocatalytic degradation of emerging pollutants under visible light,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 459, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.jphotochem.2024.116035.
- [175] Y. Dan *et al.*, “High-pressure band-gap engineering and structural properties of van der Waals BiOCl nanosheets,” *RSC Adv*, vol. 14, no. 53, pp. 39429–39435, Dec. 2024, doi: 10.1039/d4ra07692c.
- [176] L. Ye, “ BiOX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , and I) Photocatalysts,” in *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, InTech, 2016. doi: 10.5772/62626.
- [177] S. Shamaila, A. K. L. Sajjad, F. Chen, and J. Zhang, “ WO_3/BiOCl , a novel heterojunction as visible light photocatalyst,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 356, no. 2, pp. 465–472, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.01.015.
- [178] V. J. Babu, R. S. R. Bhavatharini, and S. Ramakrishna, “ Bi_2O_3 and BiOCl electrospun nanosheets and morphology-dependent photocatalytic properties,” *RSC Adv*, vol. 4, no. 57, pp. 29957–29963, 2014, doi: 10.1039/c4ra03754e.
- [179] J. Di *et al.*, “Carbon Quantum Dots Induced Ultrasmall BiOI Nanosheets with Assembled Hollow Structures for Broad Spectrum Photocatalytic Activity and Mechanism Insight,” *Langmuir*, vol. 32, no. 8, pp. 2075–2084, Mar. 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b04308.
- [180] S.-H. Feng and G.-H. Li, “Hydrothermal and Solvothermal Syntheses,” in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, 2017, pp. 73–104. doi: 10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5.
- [181] “Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials”.
- [182] E. Suvaci and E. Özel, “Hydrothermal Synthesis,” in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, vol. 1, Elsevier, 2021, pp. 59–68. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.12096-X.
- [183] “Hydrothermal Synthesis.”

- [184] A. Rabenau, “The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry.”
- [185] M. Gasperin, “Dititanate de lanthane,” *Acta Crystallogr B*, vol. 31, no. 8, pp. 2129–2130, Aug. 1975, doi: 10.1107/S0567740875007005.
- [186] S. A. A. R. Sayyed, N. I. Beedri, V. S. Kadam, and H. M. Pathan, “Rose bengal-sensitized nanocrystalline ceria photoanode for dye-sensitized solar cell application,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 39, no. 6, pp. 1381–1387, Oct. 2016, doi: 10.1007/s12034-016-1279-7.
- [187] Y. Ao, K. Wang, P. Wang, C. Wang, and J. Hou, “Fabrication of p-type BiOCl/n-type La₂Ti₂O₇ facet-coupling heterostructure with enhanced photocatalytic performance,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 54, pp. 48599–48609, 2016, doi: 10.1039/C6RA05166A.
- [188] A. P. B. Dos Santos *et al.*, “Formation of CeO₂ nanotubes through different conditions of hydrothermal synthesis,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100746.
- [189] J. G. R. Hernández-Arteaga *et al.*, “Thermal tuning of the morphology of hydrothermally synthesized CeO₂ nanotubes for photocatalytic applications,” *Ceram Int*, vol. 48, no. 12, pp. 17802–17815, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.03.051.
- [190] N. W. Kim, D. K. Lee, and H. Yu, “Selective shape control of cerium oxide nanocrystals for photocatalytic and chemical sensing effect,” *RSC Adv*, vol. 9, no. 24, pp. 13829–13837, 2019, doi: 10.1039/c9ra01519a.
- [191] H. Wu and X. Zhu, “Perovskite Oxide Nanocrystals — Synthesis, Characterization, Functionalization, and Novel Applications,” in *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, InTech, 2016. doi: 10.5772/61640.
- [192] W. H. Weber *et al.*, “Raman study of CeO₂. Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects,” 1992.
- [193] J. Wang *et al.*, “Simple and efficient controlled hydrothermal synthesis of elliptic-triangle-like CeO₂ nanosheets: precursor synthesis, tuneable morphology and optical properties,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 17, pp. 12858–12865, Sep. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7113-1.
- [194] U. Balachandran and N. G. Eror, “X-ray diffraction and vibrational-spectroscopy study of the structure of La₂Ti₂O₇,” 2014. [Online]. Available: <http://journals.cambridge.org>
- [195] J. Alanis, M. C. Rodríguez-Aranda, Á. G. Rodríguez, H. J. Ojeda-Galván, M. E. Mendoza, and H. R. Navarro-Contreras, “Temperature dependence of the Raman dispersion of Sr₂Nb₂O₇: Influence of an electric field during the synthesis,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 50, no. 1, pp. 102–114, Jan. 2019, doi: 10.1002/jrs.5508.
- [196] Z. Kalaycıoğlu, B. Özüğür Uysal, Ö. Pekcan, and F. B. Erım, “Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution with Cerium Oxide

- Nanoparticles and Graphene Oxide-Doped Polyacrylamide,” *ACS Omega*, vol. 8, no. 14, pp. 13004–13015, Apr. 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c00198.
- [197] D. Channei *et al.*, “Photocatalytic activity under visible light of Fe-doped CeO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis,” *Ceram Int*, vol. 39, no. 3, pp. 3129–3134, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.09.093.
- [198] E. G. Villabona-Leal *et al.*, “Facile solvothermal synthesis of Exfoliated-Corrugated g-C₃N₂@BiOBr heterojunction for fast visible light Photocatalyst: A structural and optical study,” *Appl Surf Sci*, vol. 642, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.158506.
- [199] L. M. Prieto-Zuleta *et al.*, “Photocatalytic NT-CeO₂@La₂Ti₂O₇ (1D@2D) heterojunction with enhanced visible light activity,” 2023.
- [200] L. M. Prieto-Zuleta *et al.*, “Enhanced photocatalytic activity of 0D/2D/2D MNPs@La₂Ti₂O₇@BiOBr (M = Ag, Au) heterojunction in the degradation of organic Contaminants and the production of hydrogen by simulated solar irradiation,” *Appl Surf Sci*, vol. 684, p. 161894, Mar. 2025, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.161894.
- [201] J. Yu *et al.*, “The morphology control and full-spectrum photodegradation tetracycline performance of microwave-hydrothermal synthesized BiVO₄:Yb³⁺,Er³⁺ photocatalyst,” *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 53, no. 3, pp. 348–359, Mar. 2025, doi: 10.1016/S1872-5813(24)60514-1.
- [202] H. Wu *et al.*, “An atomic insight into BiOBr/La₂Ti₂O₇ p–n heterojunctions: interfacial charge transfer pathway and photocatalysis mechanism,” *Catal Sci Technol*, vol. 10, no. 3, pp. 826–834, 2020, doi: 10.1039/C9CY02230A.
- [203] F. Ashouri, M. Khoobi, M. R. Ganjali, and M. S. Karimi, “Construction, characterization, and photocatalytic study of La₂Ti₂O₇/C₃N₄+xHy and La₂Ti₂O₇/GO nanocomposites as efficient catalysts toward photodegradation of harmful organic dyes,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 435, p. 114279, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.jphotochem.2022.114279.
- [204] F. Chen, X. Shen, Y. Wang, and J. Zhang, “CeO₂/H₂O₂ system catalytic oxidation mechanism study via a kinetics investigation to the degradation of acid orange 7,” *Appl Catal B*, vol. 121–122, pp. 223–229, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.04.014.
- [205] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, S. E. Collins, A. Hernández-Gordillo, and R. Gómez, “Photocatalytic hydrogen production by Au-MxOy (MAg, Cu, Ni) catalysts supported on TiO₂,” *Catal Commun*, vol. 47, pp. 1–6, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2013.12.033.
- [206] X. Yang, C. Salzmann, H. Shi, H. Wang, M. L. H. Green, and T. Xiao, “The role of photoinduced defects in TiO₂ and its effects on hydrogen evolution from aqueous methanol solution,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 43, pp. 10784–10789, Oct. 2008, doi: 10.1021/jp804305u.
- [207] N. O. Diaz *et al.*, “A theoretical and experimental approach for photocatalytic degradation of caffeic acid using BiOBr microspheres,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 273, 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115432.

- [208] J. Y. Park, S. J. Park, M. Kwak, and H. K. Yang, “Rapid visualization of latent fingerprints with Eu-doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$,” *J Lumin*, vol. 201, pp. 275–283, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.04.012.
- [209] S. S. Imam, R. Adnan, and N. H. Mohd Kaus, “Room-temperature in situ synthesis of $\text{BiOBr}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composites for the catalytic degradation of ciprofloxacin using indoor fluorescent light illumination,” *SN Appl Sci*, vol. 1, no. 8, pp. 1–15, 2019, doi: 10.1007/s42452-019-0851-3.
- [210] B. Chai, J. Yan, G. Fan, G. Song, and C. Wang, “In-situ construction of $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{BiOBr}$ heterojunction with significantly improved photocatalytic activity under visible light,” *J Alloys Compd*, vol. 802, pp. 301–309, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.06.195.
- [211] J. E. D. Davies, “Vibrational spectroscopy-III [1] and Raman spectra of the bismuth(III) oxide halides,” *J. inorg. nucl. Chem*, vol. 35, no. 1971, pp. 1531–1534, 1973.
- [212] J. Y. Park, S. J. Park, M. Kwak, and H. K. Yang, “Rapid visualization of latent fingerprints with Eu-doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$,” *J Lumin*, vol. 201, pp. 275–283, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.04.012.
- [213] Y. Ao, K. Wang, P. Wang, C. Wang, and J. Hou, “Synthesis of novel 2D-2D p-n heterojunction $\text{BiOBr}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance under both UV and visible light irradiation,” *Appl Catal B*, vol. 194, pp. 157–168, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.050.
- [214] D. Cui *et al.*, “Band-gap engineering of BiOCl with oxygen vacancies for efficient photooxidation properties under visible-light irradiation,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 5, pp. 2193–2199, 2018, doi: 10.1039/c7ta09897a.
- [215] J. E. D. Davies, “Solid state vibrational spectroscopy—III[1] The infrared and raman spectra of the bismuth(III) oxide halides,” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 35, no. 5, pp. 1531–1534, May 1973, doi: 10.1016/0022-1902(73)80242-8.
- [216] K. Xie, S. Xu, K. Xu, W. Hao, J. Wang, and Z. Wei, “ BiOCl Heterojunction photocatalyst: Construction, photocatalytic performance, and applications,” *Chemosphere*, vol. 317, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.137823.
- [217] H. Y. Xu, D. Lu, Q. Tan, X. L. He, and S. Y. Qi, “Visible-light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B in water by $\text{BiOCl}_{1-x}\text{I}_x$ solid solutions,” *Water Science and Technology*, vol. 81, no. 5, pp. 1080–1089, Mar. 2020, doi: 10.2166/wst.2020.205.
- [218] S. Wang, D. Song, L. Liao, M. Li, Z. Li, and W. Zhou, “Surface and interface engineering of BiOCl nanomaterials and their photocatalytic applications,” Feb. 01, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cis.2024.103088.
- [219] J. A. Arana-Trenado, D. Ramírez-Ortega, A. Serrano-Lázaro, A. Hernández-Gordillo, S. E. Rodil, and M. Bizarro, “Synergistic photocatalytic effect of $\text{BiOBr}-\text{BiOI}$ heterojunctions due to appropriate layer stacking,” *Dalton Transactions*, vol. 51, no. 6, pp. 2413–2427, Feb. 2022, doi: 10.1039/d1dt03782j.

- [220] L. Kong *et al.*, “Unusual reactivity of visible-light-responsive AgBr-BiOBr heterojunction photocatalysts,” *J Catal*, vol. 293, pp. 116–125, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jcat.2012.06.011.
- [221] L. M. Prieto-Zuleta *et al.*, “Photocatalytic performance of AgNPs@La₂Ti₂O₇@(BiOCl)_x@(BiOBr)_(100-x) heterojunction for degradation of organic pollutants and hydrogen evolution under simulated solar light,” *Mater Chem Phys*, vol. 349, p. 131790, Feb. 2026, doi: 10.1016/j.matchemphys.2025.131790.
- [222] X. Ren, K. Wu, Z. Qin, X. Zhao, and H. Yang, “The construction of type II heterojunction of Bi₂WO₆/BiOBr photocatalyst with improved photocatalytic performance,” *J Alloys Compd*, vol. 788, pp. 102–109, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.02.211.
- [223] Q. W. Cao, X. Cui, Y. F. Zheng, and X. C. Song, “A novel CdWO₄/BiOBr p–n heterojunction as visible light photocatalyst,” *J Alloys Compd*, vol. 670, pp. 12–17, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.061.
- [224] X. X. Wei *et al.*, “Advanced visible-light-driven photocatalyst BiOBr-TiO₂-graphene composite with graphene as a nano-filler,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 13, pp. 4667–4675, Apr. 2014, doi: 10.1039/c3ta14349j.
- [225] X. X. Wei, H. Cui, S. Guo, L. Zhao, and W. Li, “Hybrid BiOBr-TiO₂ nanocomposites with high visible light photocatalytic activity for water treatment,” *J Hazard Mater*, vol. 263, pp. 650–658, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.10.027.
- [226] Z. S. Liu, B. T. Wu, J. N. Niu, P. Z. Feng, and Y. B. Zhu, “BiPO₄/BiOBr p–n junction photocatalysts: One-pot synthesis and dramatic visible light photocatalytic activity,” *Mater Res Bull*, vol. 63, pp. 187–193, 2015, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.12.020.
- [227] M. Hu *et al.*, “NiS/BiOBr hybrids with retarded carrier recombination and enhanced visible-light-driven photocatalytic activity,” *J Mater Sci*, vol. 55, no. 10, pp. 4265–4278, Apr. 2020, doi: 10.1007/s10853-019-04288-9.
- [228] S. R. Zhu *et al.*, “Hierarchical core-shell SiO₂@PDA@BiOBr microspheres with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance,” *Dalton Transactions*, vol. 46, no. 34, pp. 11451–11458, 2017, doi: 10.1039/c7dt01581j.
- [229] S. Shenawi-Khalil, V. Uvarov, S. Fronton, I. Popov, and Y. Sasson, “A novel heterojunction BiOBr/bismuth oxyhydrate photocatalyst with highly enhanced visible light photocatalytic properties,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 20, pp. 11004–11012, May 2012, doi: 10.1021/jp3009964.
- [230] M. Ji *et al.*, “Enhanced photocatalytic performance of carbon quantum dots/BiOBr composite and mechanism investigation,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 29, no. 6, pp. 805–810, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.cclet.2018.05.002.
- [231] W. Mao *et al.*, “Synthesis of a CoTiO₃/BiOBr heterojunction composite with enhanced photocatalytic performance,” *Ceram Int*, vol. 43, no. 3, pp. 3363–3368, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.180.

- [232] H. P. Gogoi, A. Dehingia, A. Singh, and P. Barman, “Heterostructured BiOCl–LaOCl S-scheme composites with improved visible-light photocatalytic activity on Rhodamine B dye,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 174, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.jpcs.2022.111163.
- [233] J. Zhang and Z. Ma, “Flower-like Ag₃VO₄/BiOBr n-p heterojunction photocatalysts with enhanced visible-light-driven catalytic activity,” *Molecular Catalysis*, vol. 436, pp. 190–198, 2017, doi: 10.1016/j.mcat.2017.04.004.
- [234] S. Wang *et al.*, “A plate-on-plate sandwiched Z-scheme heterojunction photocatalyst: BiOBr–Bi₂MoO₆ with enhanced photocatalytic performance,” *Appl Surf Sci*, vol. 391, pp. 194–201, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.070.
- [235] M. Du *et al.*, “Advanced photocatalytic performance of novel BiOBr/BiOI/cellulose composites for the removal of organic pollutant,” *Cellulose*, vol. 26, no. 9, pp. 5543–5557, Jun. 2019, doi: 10.1007/s10570-019-02474-1.
- [236] T. Narenuch, T. Senasu, T. Chankhanittha, and S. Nanan, “Solvothermal synthesis of CTAB capped and SDS capped BiOCl photocatalysts for degradation of rhodamine B (RhB) dye and fluoroquinolone antibiotics,” *J Solid State Chem*, vol. 294, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121824.
- [237] R. Bibi, Q. Shen, L. Wei, D. Hao, N. Li, and J. Zhou, “Hybrid BiOBr/UiO-66-NH₂ composite with enhanced visible-light driven photocatalytic activity toward RhB dye degradation,” *RSC Adv*, vol. 8, no. 4, pp. 2048–2058, 2018, doi: 10.1039/C7RA11500H.
- [238] M. Xu *et al.*, “A novel Z-type BiOCl/Ni-MOF-74 heterojunction with coral reef-like structure for photodegradation of tetracycline and rhodamine B and degradation pathway analysis,” *Mater Sci Semicond Process*, vol. 168, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.mssp.2023.107832.
- [239] P. Fourmont and S. G. Cloutier, “Screen-printed p-n BiOCl/BiFeO₃ heterojunctions for efficient photocatalytic degradation of Rhodamine B,” *RSC Adv*, vol. 12, no. 38, pp. 24868–24875, Aug. 2022, doi: 10.1039/d2ra03308a.
- [240] F. Mokhtari and N. Tahmasebi, “Hydrothermal synthesis of W-doped BiOCl nanoplates for photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 149, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109804.
- [241] D. Ma *et al.*, “Enhanced photocatalytic degradation of phenol and rhodamine B over flower-like BiOBr decorated by C70,” *Mater Res Bull*, vol. 118, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2019.110521.
- [242] S. Guan, H. Yang, X. Sun, and T. Xian, “Preparation and promising application of novel LaFeO₃/BiOBr heterojunction photocatalysts for photocatalytic and photo-Fenton removal of dyes,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 100, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109644.
- [243] X. J. Wen *et al.*, “Facile synthesis of a visible light α -Fe₂O₃/BiOBr composite with high photocatalytic performance,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 5, pp. 4035–4042, 2016, doi: 10.1039/c5ra21359b.

- [244] Y. Ao, K. Wang, P. Wang, C. Wang, and J. Hou, “Fabrication of novel p-n heterojunction BiOI/La₂Ti₂O₇ composite photocatalysts for enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation,” *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 19, pp. 7986–7997, 2016, doi: 10.1039/c6dt00862c.
- [245] Y. Zhao *et al.*, “Fabrication of BiOBr nanosheets@TiO₂ nanobelts p-n junction photocatalysts for enhanced visible-light activity,” *Appl Surf Sci*, vol. 365, pp. 209–217, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.12.249.
- [246] H. Xu, Z. Xu, J. Zhou, G. Yan, X. Li, and S. Zhuo, “Hydrothermal fabrication of BiOBr/magnetic reduced graphene oxide composites with efficient visible light photocatalytic activity,” *Ceram Int*, vol. 45, no. 12, pp. 15458–15465, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.048.
- [247] Y. Li, Y. Liu, X. Liu, and X. Li, “Visible light-driven efficient degradation of Rhodamine B using rGO/Bi₂O₂CO₃/BiOCl composite photocatalysts,” *Diam Relat Mater*, vol. 144, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.diamond.2024.111038.
- [248] R. Sarkar, D. Das, K. Chanda, B. Das, S. Sarkar, and K. K. Chattopadhyay, “Hydrothermal synthesis of GO wrapped BiOCl nanosheet and its application in visible light assisted catalytic degradation of Rhodamine B dye,” *Mater Chem Phys*, vol. 279, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.125796.
- [249] Z. Kong *et al.*, “Interfacial lattice relaxation and S-Zn charge channel engineering in Cd_{0.9}Zn_{0.1}S/ZnWO₄ S-scheme heterojunction photocatalysts,” *Nano Energy*, vol. 138, p. 110890, Jun. 2025, doi: 10.1016/j.nanoen.2025.110890.
- [250] A. Raja, N. Son, and M. Kang, “Direct Z-scheme ZnIn₂S₄ spheres and CeO₂ nanorods decorated on reduced-graphene-oxide heterojunction photocatalysts for hydrogen evolution and photocatalytic degradation,” *Appl Surf Sci*, vol. 607, p. 155087, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155087.
- [251] Y. H. Wu, Y. Q. Yan, Y. X. Deng, W. Y. Huang, K. Yang, and K. Q. Lu, “Rational construction of S-scheme CdS quantum dots/In₂O₃ hollow nanotubes heterojunction for enhanced photocatalytic H₂ evolution,” *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 70, pp. 333–340, Mar. 2025, doi: 10.1016/S1872-2067(24)60213-5.
- [252] D. Yang, Q. Ye, C. Qu, F. Meng, L. Wang, and Y. Li, “Enhanced hydrogen evolution and tetracycline degradation by a Z-scheme g-C₃N₄ nanosheets loaded CeO₂ photocatalyst under visible light irradiation,” *J Environ Chem Eng*, vol. 12, no. 3, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.jece.2024.112563.
- [253] M. Xia, X. Yan, H. Li, N. Wells, and G. Yang, “Well-designed efficient charge separation in 2D/2D N doped La₂Ti₂O₇/ZnIn₂S₄ heterojunction through band structure/morphology regulation synergistic effect,” *Nano Energy*, vol. 78, p. 105401, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105401.

- [254] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, “X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions,” *Minerals*, vol. 12, no. 2, p. 205, Feb. 2022, doi: 10.3390/min12020205.
- [255] N. Stanford *et al.*, “X-ray Diffraction.” Accessed: Oct. 30, 2025. [Online]. Available: https://myscope.training/XRD_XRD_basics
- [256] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” Oct. 02, 2015, *Taylor and Francis Ltd.* doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [257] V. I. Landeros-Velázquez, G. Herrera-Pérez, R. Vargas-Bernal, and E. Ramos-Ramírez, “Aplicación del refinamiento Rietveld para la identificación de fases del ZnO obtenido por precipitación química,” *Pădi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, vol. 9, no. Especial2, pp. 90–96, Dec. 2021, doi: 10.29057/icbi.v9iespecial2.8051.
- [258] B. H. Toby, “R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?,” *Powder Diffraction*, vol. 21, no. 1, pp. 67–70, Mar. 2006, doi: 10.1154/1.2179804.
- [259] L. M. Ramón García, “Introducción al Método Rietveld,” Sep. 2007.
- [260] W. Kiefer, “Recent Techniques in Raman Spectroscopy,” vol. 3. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/260478452>
- [261] G. Keresztury, “Raman Spectroscopy: Theory,” 2006, doi: 10.1002/9780470027325.s0109.
- [262] P. Rostron and D. Gerber, “Raman Spectroscopy, a review,” *International Journal of Engineering and Technical Research*, vol. 6, pp. 50–64, 2016, Accessed: Oct. 16, 2025. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/309179824_Raman_Spectroscopy_a_review
- [263] L. Andre Lyon, C. D. Keating, A. P. Fox, B. E. Baker, and L. He, “Raman Spectroscopy,” *Anal Chem*, vol. 70, Jun. 1998.
- [264] R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, and V. K. Valev, “Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers,” Dec. 01, 2019, *Springer New York LLC*. doi: 10.1186/s11671-019-3039-2.
- [265] A. Orlando *et al.*, “A comprehensive review on Raman spectroscopy applications,” Sep. 01, 2021, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/chemosensors9090262.
- [266] S. Prati, E. Joseph, G. Sciutto, and R. Mazzeo, “New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials,” *Acc Chem Res*, vol. 43, no. 6, pp. 792–801, Jun. 2010, doi: 10.1021/ar900274f.
- [267] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, “FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study,” Nov. 01, 2016, *Taylor and Francis Ltd.* doi: 10.1080/10408347.2016.1157013.

- [268] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” Sep. 2009. doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
- [269] H. F. Greer and W. Zhou, “Electron diffraction and HRTEM imaging of beam-sensitive materials,” in *Crystallography Reviews*, Jul. 2011, pp. 163–185. doi: 10.1080/0889311X.2010.535525.
- [270] R. Webb *et al.*, “Transmission Electron Microscopy.” Accessed: Oct. 30, 2025. [Online]. Available: https://myscope.training/TEM_Introduction_to_TEM
- [271] A. V. Girão, G. Caputo, and M. C. Ferro, “Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS),” *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 153–168, 2017, doi: 10.1016/bs.coac.2016.10.002.
- [272] V. D. Hodoroaba, “Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS),” in *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 397–417. doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3.
- [273] R. Rasch, K. Privat, P. Trimby, A. Netting, B. Wade, and J. Muhling, “Energy Dispersive Spectroscopy.” Accessed: Oct. 30, 2025. [Online]. Available: https://myscope.training/EDS_EDS_module_Credits
- [274] J. Ângelo, P. Magalhães, L. Andrade, and A. Mendes, “Characterization of TiO₂ -based semiconductors for photocatalysis by electrochemical impedance spectroscopy,” *Appl Surf Sci*, vol. 387, pp. 183–189, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.06.101.
- [275] G. Kortüm, W. Braun, and G. Herzog, “Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 2, no. 7, pp. 333–341, Jul. 1963, doi: 10.1002/anie.196303331.
- [276] J. H. Nobbs, “Kubelka-Munk Theory and the Prediction of Reflectance.”
- [277] J. Torrent and V. Barrón, “Diffuse Reflectance Spectroscopy,” 2008.
- [278] B. M. Weckhuysen and R. A. Schoonheydt, “Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts,” *Catal Today*, vol. 49, no. 4, pp. 441–451, Mar. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00458-1.
- [279] P. Sinha, A. Datar, C. Jeong, X. Deng, Y. G. Chung, and L. C. Lin, “Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Limitations and Improvements,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 33, pp. 20195–20209, Aug. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b02116.
- [280] R. Bardestani, G. S. Patience, and S. Kaliaguine, “Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT,” Nov. 01, 2019, *Wiley-Liss Inc.* doi: 10.1002/cjce.23632.
- [281] H. Su, Q. Tian, C. A. Hurd Price, L. Xu, K. Qian, and J. Liu, “Nanoporous core@shell particles: Design, preparation, applications in bioadsorption and biocatalysis,” Apr. 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.nantod.2019.100834.

- [282] D. Dollimore, P. Spooner, and A. Turner, “The bet method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas,” *Surface Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 121–160, Mar. 1976, doi: 10.1016/0376-4583(76)90024-8.
- [283] A. Mandru, J. Mane, and R. Mandapati, “A Review on UV-visible spectroscopy,” 2023, doi: 10.5281/zenodo.10232708.
- [284] A. Müllertz, Y. Perrie, and T. Rades, “Advances in Delivery Science and Technology Analytical Techniques in the Pharmaceutical Sciences.” [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8875>
- [285] W. Mäntele and E. Deniz, “UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded,” Feb. 15, 2017, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.saa.2016.09.037.
- [286] E. M. Köck, M. Kogler, T. Biele, B. Klötzer, and S. Penner, “In situ FT-IR spectroscopic study of CO₂ and CO adsorption on Y₂O₃, ZrO₂, and yttria-stabilized ZrO₂,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 34, pp. 17666–17673, Aug. 2013, doi: 10.1021/jp405625x.