



TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN
BIOTECNOLOGÍA

Síntesis y análisis de nitruro de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) para el desarrollo de nanotubos en el marco de la fotosíntesis artificial

Alumno: Fernando Jiménez Hinarejos

Tutor: Ángel Serrano Aroca

4º Biotecnología



Tabla de Contenido

i.	Resumen	3
ii.	Abstract	4
iii.	Abreviaturas	5
1.	Introducción.....	6
1.1.	Cambio climático y fuentes de energía renovable.....	6
1.2.	Energía solar.....	7
1.3.	Fotosíntesis.....	9
1.3.1.	Origen.....	9
1.3.2.	Fotosíntesis natural oxigénica.....	10
1.3.3.	Fotosíntesis artificial.....	13
1.4.	g-C ₃ N ₄ como fotocatalizador.....	17
1.4.1.	Estructura de g-C ₃ N ₄	21
1.5.	Objetivos y desarrollo del proyecto.....	24
1.6.	Técnicas de caracterización y análisis utilizados.....	25
1.6.1.	Espectrofotometría UV-Vis.....	25
1.6.2.	Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier.....	25
1.6.3.	Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	27
1.6.4.	Difracción de rayos X.....	28
1.6.5.	Microscopía electrónica.....	29
2.	Materiales y métodos.....	30
2.1.	Precursores de g-C ₃ N ₄	30
2.2.	Preparación de muestras de g-C ₃ N ₄	30
2.3.	Caracterización de muestras.....	32
2.4.	Comportamiento foto – electroquímico.....	33
2.5.	Producción de H ₂	33
3.	Resultados y discusión.....	34
3.1.	Esquema de los estudios desarrollados.....	34
3.2.	FTIR.....	35
3.3.	XRD.....	37
3.4.	Espectro de fotoluminiscencia.....	38
3.5.	Espectrofotometría UV-Vis.....	39
3.6.	Morfología: Análisis Brunauer – Emmett – Teller y Joyner – Halenda.....	40
3.7.	Microscopía electrónica de barrido.....	42
3.8.	Microscopía electrónica de transmisión.....	47

3.9. Corriente foto – electroquímica.....	49
3.10. Producción de H ₂	51
4. Conclusión.....	53
iv. Agradecimientos.	55
5. Referencias.	56

i. Resumen

La actual situación del medio ambiente ha despertado interés por la búsqueda de formas ecológicas y sostenibles de explotar la inagotable fuente de energía que representa el sol mediante el uso de materiales fotoactivos para el prometedor desarrollo de un sistema de fotosíntesis artificial. El nitruro de carbono grafitico ($g-C_3N_4$), un semiconductor no metálico, parece ser un gran candidato, gracias a presentar una producción efectiva, por ser respetuoso con el medio ambiente, así como su estabilidad térmica y un band gap fácil de modificar. En este trabajo se han utilizado urea y dicianidamida como precursores para la producción de $g-C_3N_4$ mediante dos protocolos diferentes y la obtención de nanotubos y su posterior estudio estructural y de propiedades. Mediante el análisis de espectrofotometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos x (XRD), fotoluminiscencia (PL), espectroscopía UV-Vis (UV-Vis), los métodos Brunauer – Emmett – Teller (BET) y Barrett – Joyner – Halenda (BJH) y microscopía electrónica se obtuvo la confirmación de la estructura polimérica, el tamaño de los band gap de las distintas muestras, su área de superficie y porosidad además de morfología que confirmaban el desarrollo de nanotubos. Igualmente se realizaron experimentos de comportamiento foto – electroquímico (PEC) y producción de H_2 (HER) para el determinar su potencial actividad fotocatalítica obteniendo resultados que requieren mayor investigación.

Palabras Clave: $g-C_3N_4$, nanotubos, fotocatalisis, fotosíntesis artificial, producción de H_2 , reducción de CO_2 .

ii. Abstract

The current environmental situation has aroused interest in the quest of sustainable and ecological ways to exploit the inexhaustible source of energy that the sun represents through the use of photoactive materials or the promising development of an artificial photosynthesis system. Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), a non-metallic semiconductor, appears to be a great candidate due to its cost-effective production, being environmentally friendly, as well as its thermal stability and tuneable band - gap. In this work, urea and dicyandiamide have been used as precursors of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ production through two different protocols and the synthesis of nanotubes and their subsequent study of structure and properties. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL), UV-Vis spectroscopy (UV-Vis), Brunauer – Emmett – Teller (BET) and Barrett – Joyner – Halenda (BJH) methods and electron microscopy served to confirm the polymeric structure and band – gaps of the different samples; surface area and porosity in addition to the morphology that showed the nanotubes formation. Furthermore, experiments on photoelectrochemical behaviour (PEC) and H_2 production were performed in order to determine the potential photocatalytic activity, obtaining results that require further research.

Keywords: $g\text{-C}_3\text{N}_4$, nanotubes, photocatalysis, artificial photosynthesis, H_2 production, CO_2 reduction.

iii. Abreviaturas

g-C₃N₄: Nitruro de carbono grafitico

FTIR: espectrofotometría infrarroja de transformada de Fourier

XRD: difracción de rayos – x

PL: espectroscopía de fotoluminiscencia

UV-Vis: espectrofotometría UV-Vis

BET: método Brunauer – Emmett – Teller

BJH: método Barrett – Joyner – Halenda

SEM: microscopía de barrido electrónico

TEM: microscopía de electrónica de transmisión

HER: reacción de evolución de hidrógeno o producción de hidrógeno

e⁺/h⁻: electrón/hueco

1. Introducción.

1.1. Cambio climático y fuentes de energía renovable.

El consumo de las fuentes de energía fósiles por nuestra especie y el efecto de sus emisiones directas en forma de gases de efecto invernadero en el calentamiento global, no son ya los únicos factores que afectan y se prevé que lo hagan en mayor medida a este proceso. Este incremento en la temperatura global está causando el deshielo del permafrost y con ello la exposición de carbono para su degradación en forma de CO_2 y más dañino CH_4 . Se estima que entre el 5-10 % del permafrost superficial terrestre es vulnerable a ser degradado durante este siglo de continuar el calentamiento global a este ritmo (Schuur et al., n.d.). La contaminación del aire es gran motivo de preocupación. Con las actuales medidas legislativas y tendencias de crecimiento poblacional se estima que la muerte prematura en medios urbanos alcance los 4.2 millones en 2050 respecto a los 2 millones de 2010, representando un aumento del 60 al 65% del total global (Lelieveld, Evans, Fnais, Giannadaki, & Pozzer, n.d.). Lelieveld et al. (n.d.) también puntualiza la diferencia de 50% en mortalidad per cápita de las zonas urbanas respecto a las rurales. Es por ello que la sociedad debe encontrar y optimizar nuevas fuentes de energía renovable sin tanta carga nociva para la salud de los seres vivos y el medio ambiente.

Dentro de este contexto se llevan a cabo numerosos esfuerzos en la investigación, análisis y desarrollo de nuevas fuentes de energía, cuya clasificación se observa de forma esquemática en Figura 1. Dentro de la energía eólica, destaca el estudio de su intermitencia característica (Ren, Wan, Liu, Yu, & Söder, 2018) y el desarrollo de sistemas de almacenamiento de la energía generada (H. Zhao, Wu, Hu, Xu, & Rasmussen, 2015); en la hidráulica, la construcción de presas está acelerándose en un intento de mitigar la demanda energética creciente (Zarfl, Lumsdon, Berlekamp, Tydecks, & Tockner, 2014); en la oceánica, el estudio del oleaje y corrientes oceánicas para su óptimo aprovechamiento (Lewis, Neill, Robins, & Hashemi, 2015), (Neill, Hashemi, & Lewis, 2014); la geotérmica para su conversión en electricidad u otros fines caloríficos (Crawley, 2013) y la mineralización de carbono del CO_2 y el azufre de H_2S ; y finalmente, la biomasa con el uso de residuos orgánicos de la agricultura, estiércol animal y desechos de origen directamente humano en la ciudad para su utilización en la producción energética y de bio-gas (Al-Hamamre et al., 2017).

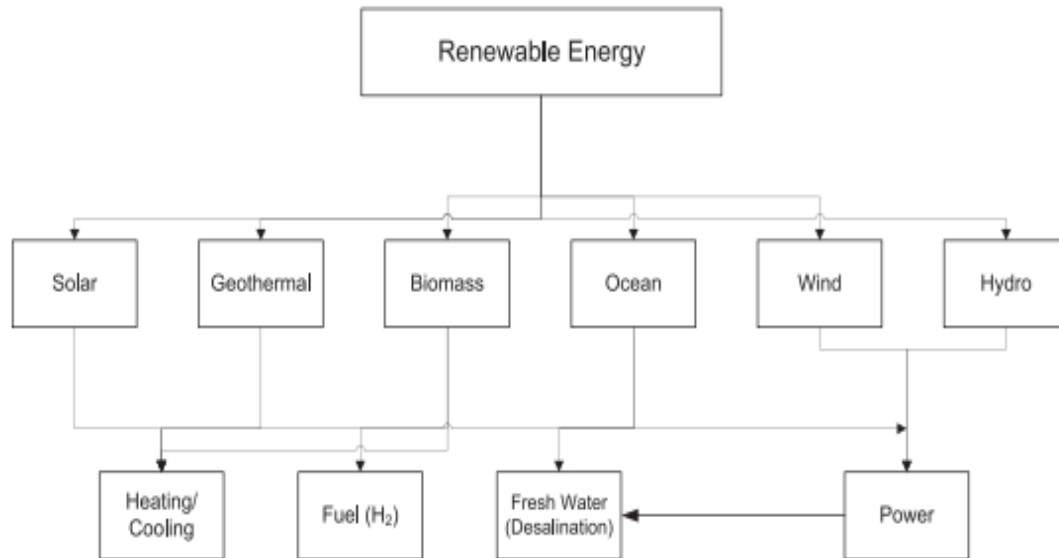


Figura 1. Fuentes de energía renovable y sus productos asociados (Dincer & Acar, 2015).

No es el objetivo de este proyecto la descripción detallada del estado actual de la investigación en cada una de ellas, sino solamente dotar de un contexto al trabajo presentado. Éste se inscribe dentro de las tecnologías asociadas a la energía solar, que pasamos a introducir brevemente.

1.2. Energía solar.

De entre todas las fuentes de energía renovables, el sol es la que cuenta con una mayor disponibilidad. El sol produce $4,14 \times 10^{22}$ J al año, lo que equivale a una cantidad de energía aproximada 9000 veces mayor a la energía utilizada cada año por la humanidad (Crabtree & Lewis, 2007). Además, es una fuente de energía que proporciona una gran versatilidad en su uso. Puede ser transformada en energía eléctrica (Siavash Moakhar et al., 2016), en combustibles químicos (Wu et al., 2019) y en energía térmica (Stutz et al., 2017). A pesar de todas las potenciales aplicaciones de la luz solar, solo el 8% del total de la energía renovable consumida por la sociedad en el año 2017 correspondía a la energía solar en forma de células fotovoltaicas y energía térmica solar, en un 4% cada una de ellas. Para 2023 se prevé una crecida hasta alcanzar un 12% en el uso de la energía solar (“Renewables 2018,” n.d.).

La mayor desventaja de la energía solar respecto al uso de hidrocarburos es su coste y efectividad en la conversión energética. Crabtree & Lewis (2007) señalan un límite teórico termodinámico del 66% en la conversión de la energía solar en electricidad

mediante células solares, sin embargo un 32% de la conversión es el mejor resultado obtenido en el laboratorio para este caso, menos de la mitad de su potencial. En el caso de la producción de combustibles como es el H_2 , las células solares fotovoltaicas son capaces de convertir $\pm 18\%$ de la energía solar captada (Blankenship et al., 2011). Lo que está muy por encima del 4.6 – 6% que la conversión total de la fotosíntesis natural es capaz de obtener para la producción de glucosa utilizando CO_2 y H_2O (X.-G. Zhu, Long, & Ort, 2010).

El aprovechamiento de la mayor fuente de energía renovable existente ha conducido al estudio de procesos naturales, cómo la naturaleza genera energía de una forma no nociva para el planeta. La fotosíntesis ha sido elegida como el proceso a imitar, en particular la fotosíntesis dependiente de oxígeno. La hidrólisis del agua para la producción de O_2 y H_2 (FUJISHIMA & HONDA, 1972), (X. Li et al., 2015) u otro combustible como CH_3OH (Alsayegh, Johnson, Ohs, & Wessling, 2019) y la reducción de CO_2 (INOUE, FUJISHIMA, KONISHI, & HONDA, 1979), (Su et al., 2014), (W. Kim, McClure, Edri, & Frei, 2016) son ejemplos de procesos para la generación de una energía libre de contaminantes y la reducción de los gases de como CO_2 .

El estudio de materiales, y más específicamente de nanomateriales capaces de utilizar el espectro de luz visible de la luz solar es de mayor importancia para el desarrollo de esta tecnología. En 1972 TiO_2 fue el primer nanomaterial en presentar actividad fotoelectrocatalítica para la hidrólisis de H_2O (FUJISHIMA & HONDA, 1972). Se diseñó una celda electroquímica que conectaba mediante una carga externa un electrodo de TiO_2 con otro de Pt. Al irradiar luz sobre TiO_2 , la corriente viaja desde el electrodo de Pt hasta el electrodo de TiO_2 . Este sentido de la corriente revela que la reacción de oxidación (producción O_2) tiene lugar en el electrodo TiO_2 , y la reacción de reducción en el electrodo de Pt.

Desde entonces la investigación y aplicación de nanomateriales en el desarrollo tecnológico ha sido cada vez mayor. En mayor medida la ingeniería de semiconductores, que debido a sus interesantes características en la creación de portadores de carga, capacidad de absorción de luz y una estructura electrónica moldeable han resultado atractivos para su aplicación en fotocatalisis, como es el caso de óxidos metálico o sulfuros metálicos (X. Li et al., 2015), (Khan, Adil, & Al-Mayouf, 2015), (Chandrasekaran et al., 2019). MoS_2 , por ejemplo, no es capaz de generar H_2 por sí solo, pero ha sido ampliamente estudiado como material co-catalizador de grafeno (Zhou et al., 2019), óxidos metálicos (Sabarinathan et al., 2017) y de otros semiconductores orgánicos que han atraído un gran interés por sus únicas propiedades

y fácil disponibilidad como es el nitruro de carbono grafitico ($g-C_3N_4$). El $g-C_3N_4$ resulta interesante debido a sus propiedades únicas y disponibilidad, aunque se necesitan mayores esfuerzos para la mejora de su capacidad de absorción de la luz visible y ultravioleta, estabilidad y eficiencia para la separación de los pares electrón/hueco (e^-/h^+). Todo ello en combinación llevará a una mejor eficacia del uso de la luz solar.

1.3. Fotosíntesis.

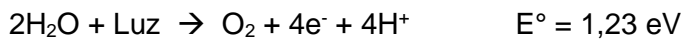
1.3.1. Origen.

Existen diversos modelos y estudios que apuntan a la existencia en la Tierra de una atmósfera con una cantidad muy superior a la actual en CO_2 y la presencia de océanos en estadios tempranos de su creación, más allá de 4 mil millones de años (Macleod, Mckeown, Hall, & Russell, n.d.), (Olson, Schwieterman, Reinhard, & Lyons, 2018). Con la radiación solar, aunque más débil, y dado este exceso de CO_2 atmosférico como fuente de carbono reducible y de H_2O como donador de electrones en la Tierra, la fotosíntesis surge como una herramienta poderosa para la producción de energía a partir de la fijación del carbono. El primer organismo del que se han extraído pigmentos fotosintéticos es una bacteria aeróbica anóxica conocida como *Citromicrobium bathyomarimum* (V V Yurkov, Krieger, Stackebrandt, & Beatty, 1999) y fue aislada y descrita un año antes como cepa JF-1 (Vladimir Yurkov & Beatty, 1998). Asimismo, los fósiles llamados estromatolitos, producto de organismos morfológicamente similares a las actuales cianobacterias oxigénica, corresponden a 3,5 mil millones de años atrás (Awramik, 1992). Se cree que estos organismos responsables de la formación de estromatolitos eran fotosintéticos. De ser así, éstos tendrían acceso a H_2O cuya oxidación formaría O_2 . Dentro de la evolución del planeta, el O_2 dio lugar a la formación de la capa de ozono y la formación de organismos superiores que estarían protegidos por esta frente a la radiación UV. Una vez que el O_2 estaba presente, fueron posibles la respiración y fosforilación oxidativa. Siendo el O_2 un aceptor de electrones, la bacteria podría reoxidar moléculas previamente sintetizadas fotosintéticamente con una de energía de libre de Gibbs (ΔG) mayor, y así recuperar parte de la energía almacenada en ellas.

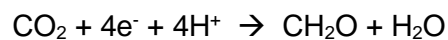
1.3.2. Fotosíntesis natural oxigénica.

La fotosíntesis oxigénica es un proceso natural por el que plantas, algas y algunas bacterias utilizan la energía de la luz solar para oxidar el agua con la consecuente producción de oxígeno molecular y utilizar los electrones e iones hidrógeno producidos en la reducción de dióxido de carbono a carbohidratos. El proceso está dividido en dos reacciones (1) fase luminosa y (2) fase oscura, representadas en Figura 2:

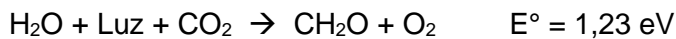
(1) Fase luminosa:



(2) Fase oscura:



(3) Reacción total:



Es un proceso endergónico, que toma la energía necesaria de la luz solar y la convierte en energía química de enlace de los productos. En base a los potenciales termodinámicos de las reacciones (1) y (3), la producción del carbohidrato (2) únicamente almacena 0,01 eV de energía más que la oxidación del agua. Se puede así decir que la mayor parte de la conversión energética de la luz solar se consigue mediante la reacción (1), mientras que (2) representa la manera de almacenar el hidrógeno, o poder reductor, liberado en (1) (Nocera, 2012).

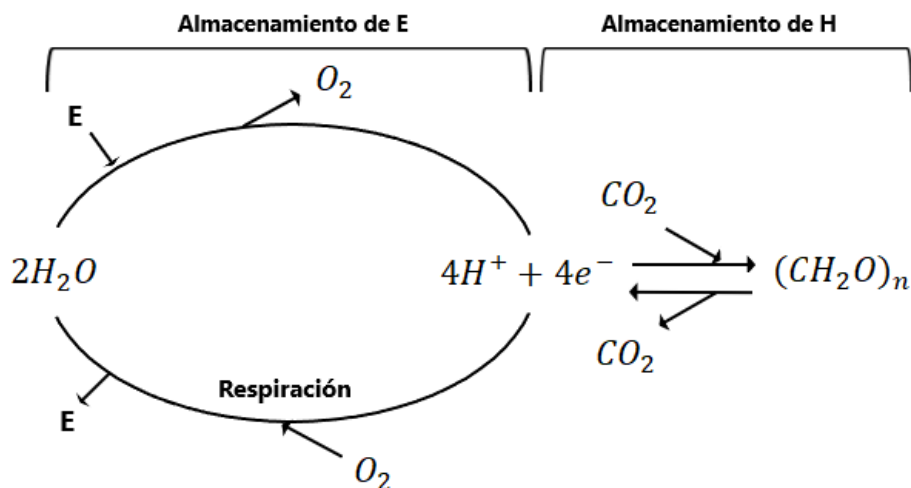


Figura 2. La energía solar (E entrante en el bucle) es utilizada en la fotosíntesis para oxidar el agua y dar lugar a oxígeno molecular, 4 protones y 4 electrones; usados en la reducción del carbono en carbohidratos. La respiración celular utiliza oxígeno molecular en la oxidación los carbohidratos reducidos de la fotosíntesis para la producción de energía y consecuente liberación de CO_2 . Modificada (Barber, 2008).

A nivel celular, la fotosíntesis se lleva a cabo en los cloroplastos, siguiendo el esquema de Figura 3. En la primera de estas fases, la fase luminosa, se produce la hidrólisis del agua en el complejo de evolución de oxígeno del fotosistema II y la formación de ATP y reducción de NADP^+ en NADPH en el fotosistema I.

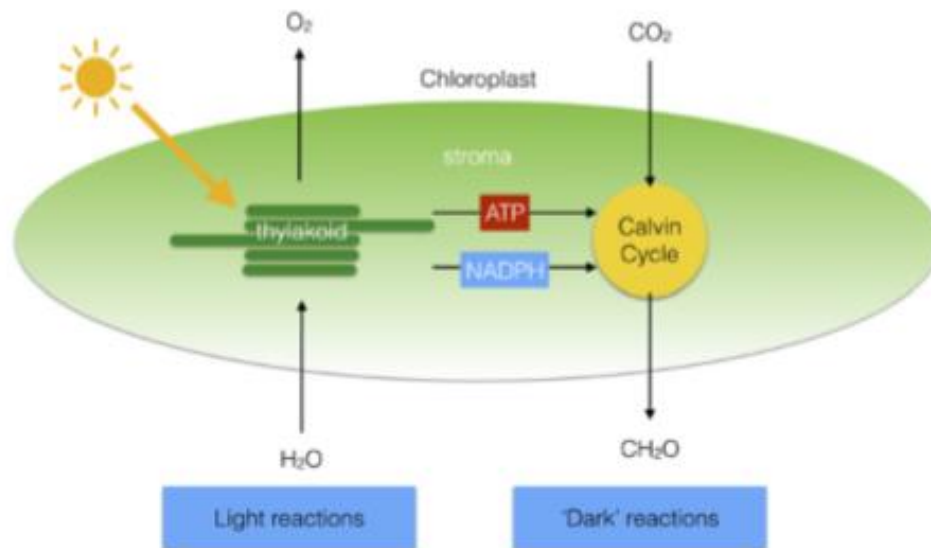


Figura 3. Fotosíntesis en el cloroplasto. Reacciones fases luminosa y oscura (Sato & Moriyama, 2018).

La fotosíntesis comienza con la captación de luz por las moléculas de pigmentos localizadas en la membrana tilacoidal (Figura 3). Estos pigmentos son clorofilas, carotenoides y ficobilinas; y tienen en común una estructura química con cadenas de carbono con doble o simple enlace de manera alternativa que forman el sistema.

La consecución de las reacciones luminosas crea un transporte electrónico lineal que dibuja la base del esquema en forma Z propuesto por Hill y Bendall, que hoy en día sigue utilizándose (HILL & BENDALL, 1960) y que podemos ver en Figura 4 siguiendo las flechas rojas de la reacción. La fotosíntesis es un proceso endergónico ($\Delta G > 0$) que requiere de dos pasos termodinámicamente desfavorables. El transporte de los electrones se produce desde parejas redox con un potencial positivo (oxidantes) a parejas con un potencial redox negativo (reductores), contrariamente a lo normal en un proceso exergónico. Este transporte de electrones se lleva a cabo a través de una serie de reacciones dependientes de fotosistemas, fotosistemas II y I. Los fotosistemas son estructuras en las que se produce la recolección de la luz solar y su transformación y transferencia en energía electroquímica. Cada uno de los fotosistemas consta de un

complejo antena encargado de captar la energía de la luz solar en forma de fotones y un centro de reacción que tiene una clorofila especial que concentra la energía derivada del complejo antena para excitar un electrón.

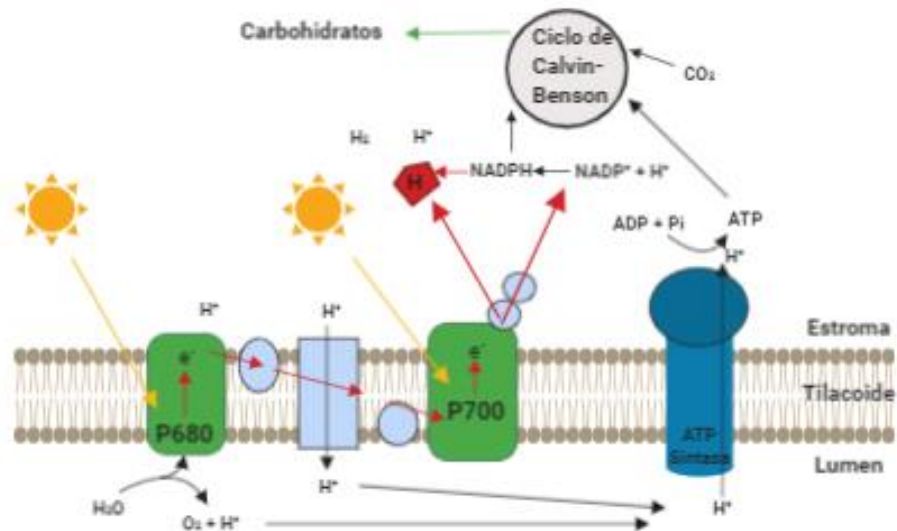


Figura 4. Fotosíntesis natural oxigénica. Reacciones de las fases luminosa y oscura.

De esta manera y separando las reacciones de la fase luminosa entre fotosistema II y I:

Fotosistema II: energía de la luz solar es captada en primera instancia en el fotosistema II. Los pigmentos fotosintéticos componen los complejos de recolección de luz y a su vez complejos antena encargados de esta primera absorción. Éstos canalizan la energía absorbida al centro de reacción donde excita un e^- del par especial de clorofila llamada P680 (pico de absorción a 680 nm) y lo dona a un receptor primario feofitina.

El e^- excitado es reemplazado por un e^- de la molécula de agua gracias al complejo de evolución de oxígeno que la oxida y promueve la formación de O_2 , $4H^+$ y $4e^-$ un ciclo de cuatro pasos llamado ciclo de Kok o ciclo de estado S (Brotosudarmo, Prihastyanti, Gardiner, Carey, & Cogdell, 2014).

El e^- excitado en el fotosistema II pasa a una cadena transportadora de electrones donde el primer receptor ha sido feofitina hasta el fotosistema I pasando por una serie de reacciones redox de plastoquinol, y citocromo b_6/f y plastocianina al fotosistema I (Nocera, 2012). A lo largo de este transporte, el e^- pierde energía aprovechada en el bombeo de H^+ , algunos provenientes de la oxidación de agua, desde el estroma al

interior de la membrana tilacoidal. Este flujo de H^+ pasa por la ATP sintasa impulsando la producción de ATP.

El e^- llega al centro de reacción del fotosistema I. La energía luminosa es captada por el complejo antena de este fotosistema y canalizada al centro de reacción donde está el par especial de clorofila llamado P700, donde el e^- es reexcitado y transferido a una molécula aceptora y ésta a ferredoxin para su transferencia a ferredoxin-NADP⁺ oxidoreductasa para la producción de NADPH. El e^- será reemplazado en este fotosistema por otro e^- proveniente del fotosistema II.

Algunos organismos como algas y cianobacterias son capaces de producir H_2 en combinación con la formación de NADPH (Allakhverdiev et al., 2009), (Tiwari & Pandey, 2012), (Khetkorn et al., 2017). Sin embargo, las enzimas encargadas de la producción de hidrógeno molecular, hidrogenasas y nitrogenasas, son sensibles a la presencia de oxígeno algunas de forma reversible y otras irreversible (D.-H. Kim & Kim, 2011) y requieren de condiciones anaerobias o próximas a anaerobiosis para su correcto funcionamiento. Existen tres tipos de hidrogenasas [NiFe]-, [FeFe]- y [Fe]- hidrogenasas (D.-H. Kim & Kim, 2011), así como otros tres de nitrogenasas, dos [Mo]- y una [V]-nitrogenasa (Bothe & Newton, 2014).

En condiciones de anaerobiosis, las hidrogenasas y nitrogenasas pueden aceptar electrones de la ferredoxina reducida, y usar estos para reducir protones a hidrógeno molecular como se puede ver en Figura 4. De esta manera algunos organismos autorregulan los niveles de ATP y NADPH.

Seguidamente, en la fase oscura se utilizan los productos de la fase luminosa NADPH y ATP, para la reducción de CO_2 en carbohidratos mediante el ciclo de Calvin-Benson. Se regenera el NADP⁺, ADP y Pi para la fase luminosa y se almacena poder reductor en forma de carbohidratos.

1.3.3. Fotosíntesis artificial.

La completa comprensión del proceso natural de la fotosíntesis, presentado brevemente en el apartado anterior, es de vital importancia para describir las reacciones de oxidación-reducción, su termodinámica, así como la intrínseca transferencia de protones y electrones que conllevan y su mecanismo. Estos aspectos resultan fundamentales para el desarrollo y elección catalizadores que requieran del mínimo aporte energético para la oxidación del agua y su aplicación en la fotosíntesis artificial. Éste debe cumplir

una doble función: por una parte, transferir la energía de la luz en compuestos químicamente activos y, por otra, permitir que dichos compuestos induzcan las reacciones de oxidación-reducción de la fotosíntesis.

El descubrimiento de la actividad fotocatalítica para la oxidación del agua de TiO_2 y la formación de O_2 y H_2 (FUJISHIMA & HONDA, 1972) y la reducción de CO_2 (INOUE et al., 1979) que componen las reacciones de interés en el desarrollo de la fotosíntesis artificial, dio lugar al inicio en la investigación y desarrollo de las tecnologías fotocatalíticas. Existen numerosos estudios de revisión de materiales con capacidad fotocatalítica (X. Li et al., 2015), (Khan et al., 2015), (Cao & Yu, 2016). Nos centraremos en la descripción de los materiales objeto de nuestro estudio mediante la utilización de $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Lu, Lv, Si, Liu, & Zhang (2018) describen tres pasos principales a desarrollar en la fotosíntesis artificial: (1) absorción de la luz solar para la excitación de pares e^-/h^+ como compuestos químicamente activos, (2) una correcta separación de estos pares e^-/h^+ como portadores de carga y su transporte a la superficie del fotocatalizador y (3) reacciones redox en la superficie del fotocatalizador con reactivos. Estas pautas ayudan en el proceso de investigación y desarrollo del fotocatalizador.

La absorción de la luz y la generación de pares e^-/h^+ están determinados principalmente por la composición del material, su estructura y morfología. Morfológicamente en las estructuras porosas la interconexión de poros y el aumento del área de superficie pueden resultar en un efecto de reflexión y dispersión de la luz en el material que resulta en un mayor aprovechamiento de los fotones incidente (Huang, Li, Chen, & Yuan, 2015), (X. Li, Yu, & Jaroniec, 2016). La composición del material determina también su estructura de bandas, donde destaca un concepto de gran importancia, el band gap. El band gap o intervalo prohibido de energía de un material aislante es el intervalo de energías entre la máxima energía de la banda de valencia, totalmente ocupada por electrones, y la mínima energía de la banda de conducción, totalmente vacía y que por tanto no permite el tránsito de electrones. En materiales conductores dicho band gap es cero pues las bandas se superponen, de modo que los electrones pueden moverse libremente por la banda de conducción, mientras que en materiales semiconductores dicha diferencia de energía es relativamente baja, de modo que electrones de la banda de valencia pueden promocionarse a la banda de conducción mediante excitaciones térmicas si estas son suficientes para superar la diferencia energética de las bandas. Este proceso se describe como la generación de un par e^-/h^+ dentro del material, refiriéndose el hueco al estado ausente de electrón en la banda de valencia y la

promoción del electrón a la banda de conducción. De esta manera tanto el electrón como el hueco forman parte de la conducción y son llamados portadores de carga. El material se comporta así como un mejor conductor con el aumento de temperatura (“Band Theory for Solids,” n.d.).

La generación de pares e^-/h^+ puede realizarse mediante otros procesos diferentes a la mera excitación térmica, como puede ser la inyección de electrones mediante una corriente eléctrica externa o, de forma más relevante para lo que nos ocupa, mediante la absorción de luz por parte de los electrones de la banda de valencia como se puede ver en Figura 5. Ilustración mediante la flecha negra vertical. Además, conviene resaltar que el par e^-/h^+ generado, eventualmente a partir de la luz, tiene un tiempo de vida limitado, denominado tiempo de recombinación, al cabo del cual el electrón regresa a su estado inicial en la banda de valencia mediante la liberación de la energía sobrante por medio de luz, de vibraciones térmicas, o de una combinación de ambas.

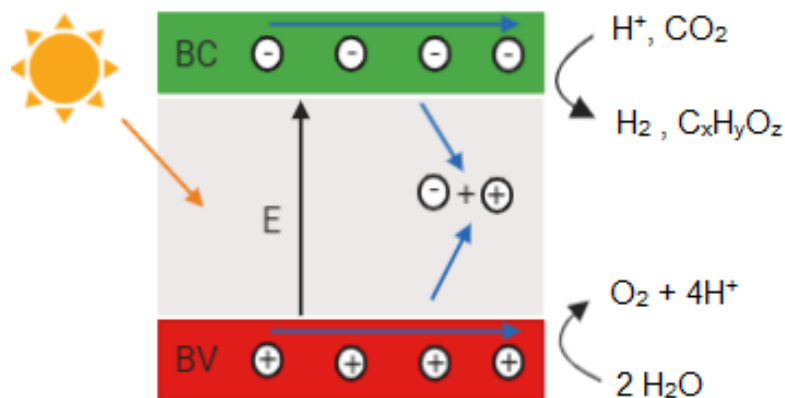


Figura 5. Ilustración esquemática del proceso fotocatalítico de la fotosíntesis artificial y producción de H₂. La flecha negra vertical corresponde a la formación de pares e^-/h^+ . Las flechas azules corresponden a los procesos de transporte y migración de cargas, así como la recombinación de estos. En la superficie del material se lleva a cabo la producción de las reacciones de oxidación y reducción. Modificado (X. Li et al., 2016).

La correcta separación de los pares e^-/h^+ y su transporte a la superficie del catalizador depende principalmente de la estructura interna e intrínseca del catalizador. Así una mayor cristalización de las unidades de tris-s-triazina de cada plano reducirían el número de defectos en el este facilitando el movimiento de estas cargas (Lu et al., 2018), (Xing et al., 2018). Se ha demostrado también un menor impedimento para el transporte de cargas en estructuras 1-D y 2-D en parte debido a un transporte de menor distancia y

menor recombinación de estas (Dai, Han, Waterhouse, Fan, & Ai, 2018), (Gao, Hu, Du, & Hu, 2017), (Bin Liu et al., 2019).

La velocidad de la reacción como paso limitante del proceso queda determinada por la efectividad de la separación de los pares e^-/h^+ y la morfología del material. Por lo tanto, además de lo anterior, es primordial una gran área de superficie y porosidad para la exposición de un mayor número de centros de reacción para los reactivos de tal manera que se mejore la cinética de la reacción (Wen, Xie, Chen, & Li, 2017).

En la ingeniería del proceso de fotosíntesis artificial el material o los dispositivos a diseñar y fabricar han de considerarse los siguientes aspectos: la capacidad de absorción de luz, el band gap, la generación de pares e^-/h^+ así como su transporte y movilidad, tiempo de recombinación de estos, una gran área de superficie y la constante de la reacción en la superficie del fotocatalizador. Además, el band gap del material a diseñar ha de ser lo suficientemente amplio como para que la banda de valencia y la banda de conducción del $g-C_3N_4$ abarquen el potencial de oxidación del H_2O y el potencial de reducción de CO_2 o de evolución H_2 respectivamente (Figura 6). Para calcular las posiciones de la banda de valencia y la banda conductora es necesario realizar el experimento Mott – Schotty donde el corte con el eje de abscisas del diagrama $1/C^2$ frente a voltaje aplicado proporciona una estimación de la posición para la banda conductora.

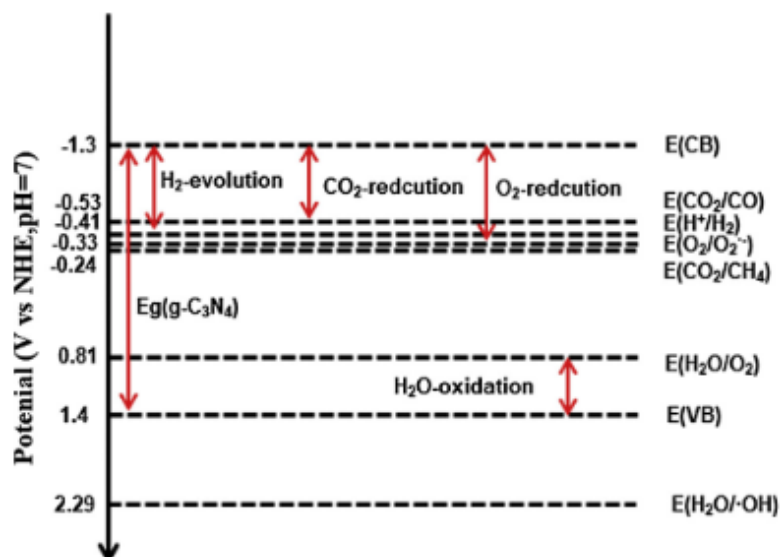


Figura 6. Comparativa de diferentes potenciales de reacción para distintas reacciones de fotosíntesis artificial y de la banda de valencia y de conducción para $g-C_3N_4$. Reimpreso de (Lu et al., 2018).

Por su parte, la reacción de la fotosíntesis, como se ha mencionado previamente, es un proceso endergónico $\Delta G > 0$, no favorable, que necesita esta energía de la luz solar para llevarse a cabo y generar estos productos de mayor energía libre de Gibbs. Por ello, la reacción inversa es termodinámicamente favorable. El dispositivo diseñado no solo debe ser capaz de llevar a cabo las reacciones fotosintéticas, si no de suprimir la reacción inversa.

1.4. g-C₃N₄ como fotocatalizador.

La investigación y desarrollo en materiales semiconductores de gran abundancia en el planeta capaces de desarrollar funciones de fotocatalisis para fotosíntesis artificial son de gran interés debido a su bajo costo y fácil acceso. El g-C₃N₄ está en el foco de atención debido a sus características, destacando su elevada estabilidad térmica y química, una banda electrónica adecuada y con posibilidad de ser modificada, además de la abundancia y fácil acceso de sus precursores. Entre ellos, tiocianato de amonio (Cui, Wang, Wang, Cao, & Chen, 2016), melamina (Fina, Callear, Carins, & Irvine, 2015), tiourea (K. Wang et al., 2015), urea (Jirong Bai et al., 2018) y dicianodiamida (H. Xu et al., 2013), (Han et al., 2016) han sido extensamente estudiados.

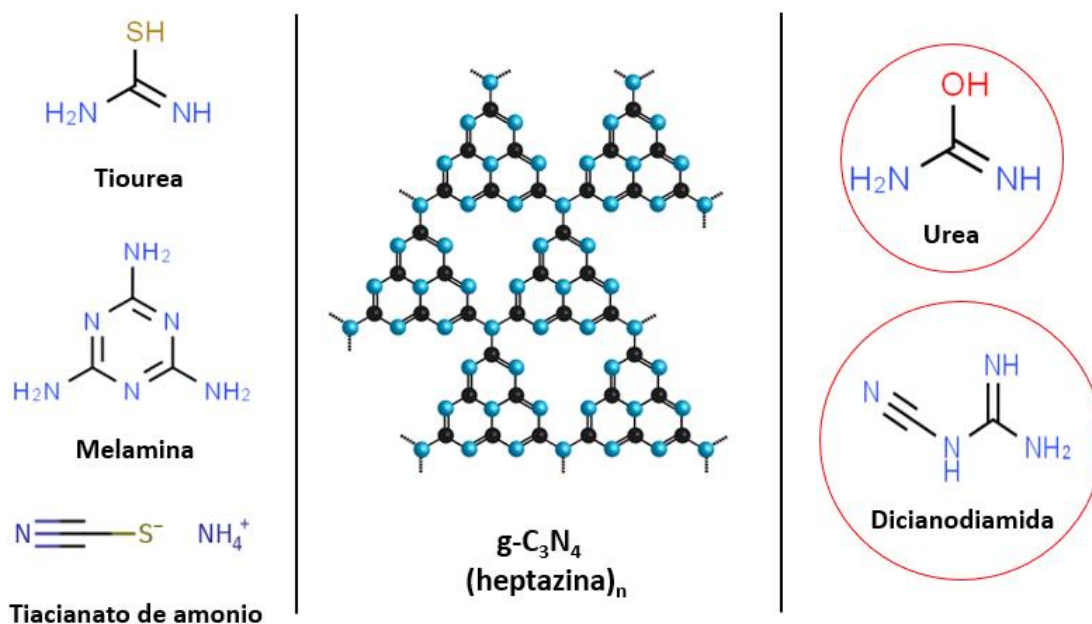


Figura 7. Precursores de g-C₃N₄ tiourea, melamina, tiocianato de amonio, urea y dicianodiamida. Selección de urea y dicianodiamida.

Berzelius y Liebig sintetizaron nitruro de carbono polimérico por primera vez en 1834 producto de la pirólisis de cloruro de amonio y tiocianato de potasio (LIEBIG, 1834). Melamina, melam, melem y melon fueron catalogados como constituyentes moleculares básicos de heptazina o tris-s-triazina (Figura 8).

Se reconoce el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ formado por anillos de heptazina como el alótropo termodinámicamente más estable de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Jü et al., 2003), (Yun Zheng, Lin, Wang, & Wang, 2015). Sin embargo, parece no haber consenso en qué forma es la más adecuada para la aplicación en fotocatalisis. Según la teoría el menor número de defectos en la estructura cristalina dará lugar a una menor recombinación de las parejas e^-/h^+ , pues estos defectos actúan como centros de recombinación los pares e^-/h^+ (Xing et al., 2018).

La reducción del número de puentes de hidrógeno, propios de las en estructuras amorfas del $g\text{-C}_3\text{N}_4$, fue relacionada con el incremento de centros activos para la transferencia electrónica, resultando en un mayor rendimiento fotosintético (Lan et al., 2017). Otros estudios sugieren que los $g\text{-C}_3\text{N}_4$ amorfos o menos cristalinos, con defectos estructurales como sitios libres de C y N proporcionan mejores propiedades en fotocatalisis (Shen et al., 2019), (Niu, Liu, & Cheng, 2012) (Son, Lee, Ko, & Park, 2018).

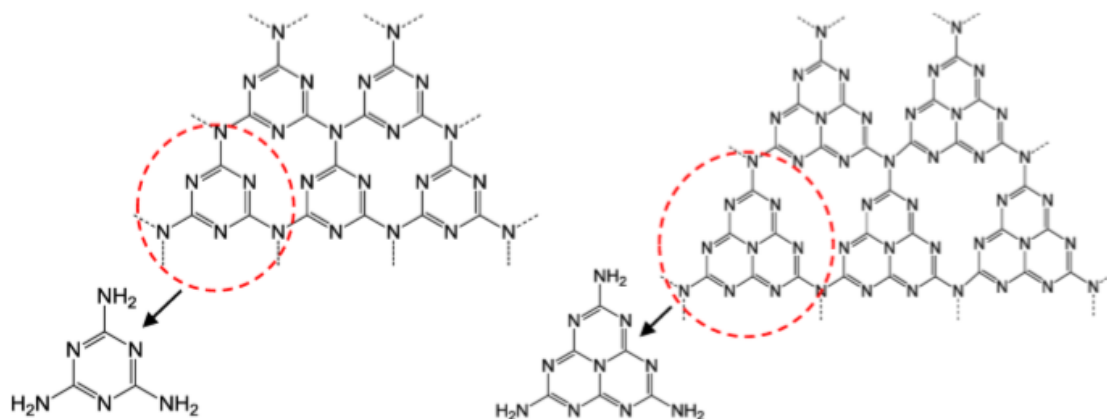


Figura 8. Estructuras tectónicas básicas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ triazina (izquierda) y tris-s-triazina o heptazina (derecha). Reimpreso de (Ong, Tan, Ng, Yong, & Chai, 2016).

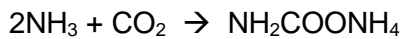
Otro de los factores que afectan la actividad catalítica $g\text{-C}_3\text{N}_4$ es el precursor utilizado para su síntesis. En el presente trabajo dicianidamida y urea fueron elegidos como materiales de partida para ello. Urea había sido previamente utilizado en el laboratorio

de Multifunctional Materials & Devices de la investigadora Caroline Sunyoong Lee como co-precursor (Jang, Kang, Pawar, & Lee, 2018).

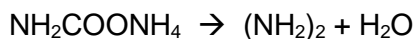
El precursor complementario elegido para el desarrollo del trabajo fue dicianidamida. Es un precursor con el que el equipo de laboratorio de MFM&D no había trabajado. Anteriormente se había hecho con melamina (Kang, Jang, Pawar, Ahn, & Lee, 2018), urea (Pawar, Son, Kim, Ahn, & Lee, 2016), (Pawar et al., 2017), (Jang et al., 2018), (Kang, Jang, Ahn, & Lee, 2019) y tiourea (Jang et al., 2018), (Kang et al., 2019).

Urea es un compuesto químico cristalino e incoloro cuya fórmula química es $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$. Se produce industrialmente a partir de NH_3 y CO_2 en una reacción de dos pasos:

- (1) Formación de carbamato de amonio



- (2) Deshidratación del carbamato dando lugar a urea



Su estructura está definida por la unión del C como átomo central, unido a dos grupos amino y un átomo de O mediante doble enlace, confiriéndole geometría plana.

Por otra parte, dicianidamida es un nitrilo derivado de la guanidina, dímero de cianamida por lo que es también conocido como 2-Cianoguanidina. Tiene un aspecto blanco cristalino y se consigue mediante el tratamiento de cianamida con una base. Su fórmula es la siguiente: $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$.

Dicianidamida presenta una gran estabilidad térmica. Z. Zhao et al. (2018) informa en el análisis de difracción de rayos - x (XRD) que el incremento de temperatura a 610 °C para las muestras de melamina, carbonato de guanidina y dicianidamida, esta última no presenta daños en el empaquetamiento de su estructura, al contrario que para los otros dos casos.

La urea ha sido ampliamente investigada como material precursor de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, obteniéndose resultados similares respecto a la amplitud del área de superficie como a la porosidad (Y. Zhang, Liu, Wu, & Chen, 2012). Zhang et al. (2012) señala a estas características como responsables de la mejor actuación fotocatalítica del derivado de urea respecto de aquel de dicianidamida.

En el caso del proceso de pirólisis de urea, se produce una emisión de gas durante el incremento de la temperatura que contribuye a la formación de poros y con ello a esta amplia área de superficie característica (Y. Zhang et al., 2012), (Su et al., 2014).

A pesar de estos resultados que parecen contraindicatorios para el uso de diciandiamida, este sigue siendo uno de los precursores principales de g-C₃N₄, pues en su formación experimentalmente menos reacciones para la formación de las unidades de melamina, que mediante su reordenamiento en unidades de tris-s-triazina (heptazina) forma el g-C₃N₄ con una menor pérdida másica (Figura 9).

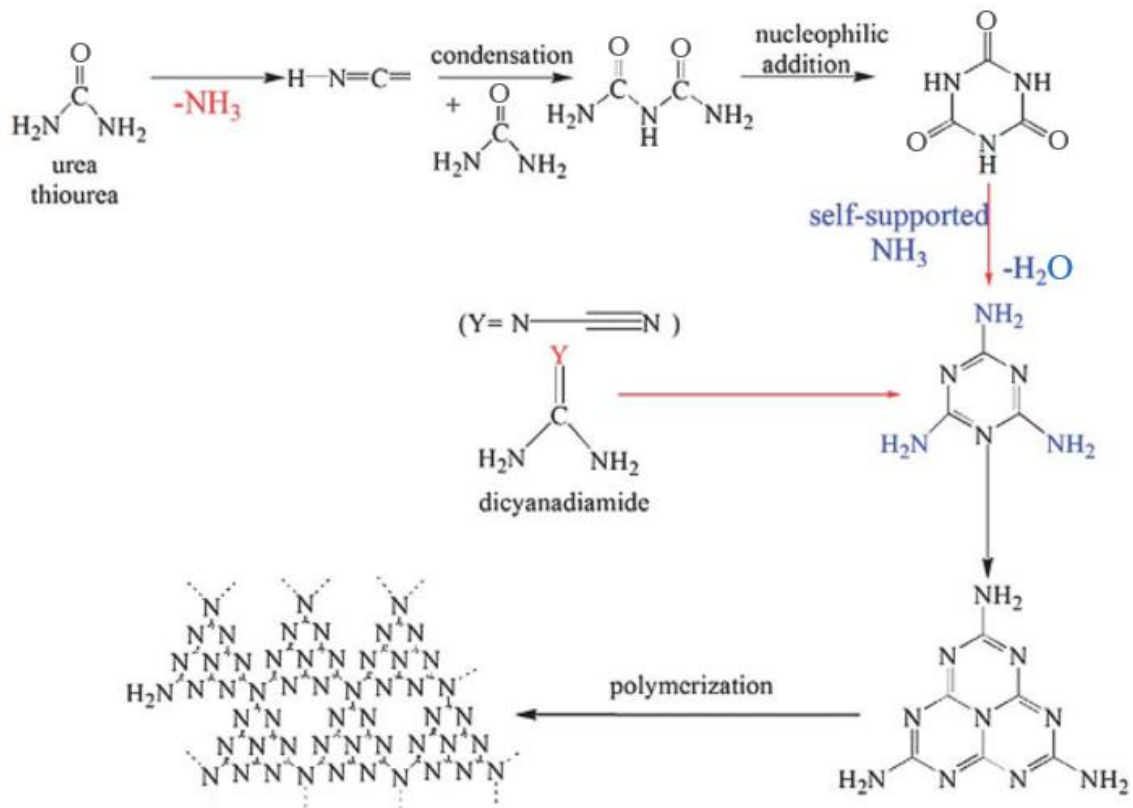


Figura 9. Mecanismo de reacción molecular para la polimerización de g-C₃N₄ mediante urea y diciandiamida. Modificado (Y. Zhang et al., 2012).

La baja emisión de NH₃ gas en su polimerización favorece la menor presencia de aminas características en de las bandas 3000 - 3500 cm⁻¹ (Y. Zhang et al., 2012).

Como se ha dicho anteriormente, la elección de los precursores afecta a la actividad catalítica de g-C₃N₄, pues éste se ve afectado

1.4.1. Estructura de g-C₃N₄.

a) Estructura bulk.

Hace referencia a la estructura en bloque o aglomerada de las partículas de este o de nano hojas 2-D apiladas unas sobre otras. Es estable e insoluble en la mayoría de solventes debido a las fuerzas de Van der Waals que existen entre las capas de la estructura gráfica del material. Se caracteriza por ser la estructura más limitada a nivel funcional de procesos fotocatalíticos debido a una pequeña área de superficie ($10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (A. Wang, Wang, Fu, Wong-Ng, & Lan, 2017), un bajo nivel de porosidad y absorción del espectro de luz visible y alta recombinación de los pares e^-/h^+ (Sun et al., 2012), (Luo, Song, Geng, Jing, & Zhang, 2018).

Se forma mediante simple pirólisis directa de la variedad de precursores anteriormente enumerados. Un ejemplo podría ser un estudio donde se realizó la pirólisis directa de 10 g de urea a un incremento de temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar $570 \text{ }^\circ\text{C}$ donde se mantuvo constante durante 3 horas y cuyo análisis puso en evidencia sus carencias (Choudhury & Giri, 2016), así como distintos estudios lo demuestran (Sun et al., 2012), (Luo et al., 2018), (Xiaoshuai Wang et al., 2019).

b) Nano estructura Cero-D.

Estructuras de $\pm 10 \text{ nm}$ llamados puntos cuánticos han surgido como materiales prometedores debido a sus atractivas propiedades ópticas. Los puntos cuánticos de g-C₃N₄ tienen una gran fluorescencia, solubilidad en agua, no son tóxicos, y son biocompatibles. Estas propiedades hacen verdaderamente atractiva esta organización estructural para aplicaciones de sensores (Xuan Wang et al., 2018) e imagen diagnóstica (Zhan et al., 2017).

Para su desarrollo Zhan et al. (2017) utilizó bulk g-C₃N₄ previamente sintetizado y lo mezclaron mediante agitación con 30 ml de etanol y 0,45 ml de solución concentrada de KOH. La mezcla se colocó en un autoclave sellado de Teflón y calentado hasta $180 \text{ }^\circ\text{C}$ para posteriormente separar el sobrante de etanol y KOH mediante diálisis con agua ultra pura. Las partículas se dispersaron en agua y centrifugaron eliminando así el exceso de aglomerado y estructuras 2-D en forma de hoja. Por último y después de diálisis, liofilizaron la suspensión final. Según este protocolo se obtuvieron puntos cuánticos de tamaños en el rango de 0.8 a 2.1 nm de una sola o unas pocas capas según las imágenes de microscopía de electrónica de transmisión (TEM), y que estaba de

acuerdo con el análisis XRD donde la intensidad del pico (002) del espectro se vió claramente reducida y la desaparición del pico (100), indicaba la correcta exfoliación.

c) Nano estructura 1-D.

Las estructuras unidimensionales incluyen nano cilindros, fibras y tubos. Son características por tener una amplia área de superficie, con la consecuente exposición de sitios activos, una rápida transferencia de los portadores de cargas; y una corta longitud de difusión de carga que hace referencia a la longitud media que un portador de carga realiza entre los dos tiempos de generación y recombinación (Xiaoshuai Wang et al., 2019), (Yunzhong Zheng, Han, Qi, & Qu, 2017), (Fu et al., 2017), (Jiaxin Bai, Han, Cheng, & Qu, 2018), (Bing Liu et al., 2018), (L. Zhang et al., 2018), (L. Xu et al., 2014). Además del mayor aprovechamiento de la luz solar que la estructura de nanotubo porosa permite para la excitación de un mayor número de pares e^-/h^+ (Huang et al., 2015). Gao et al.(2017) realizaron cálculos teóricos en la posición de las bandas de valencia y de conducción que indican una mejor fotooxidación que la correspondiente a las nano hojas 2-D, además de comprobar la posible aplicación de los nanotubos en la reacción de reducción de CO_2 .

R. Zhao et al. (2017) sintetizó nanotubos porosos de 200 – 400 nm de diámetro y una distribución porosa con picos en 10 nm y > 50 nm que demostraron tener una mejor eficiencia en la separación de los pares e^-/h^+ y actividad fotocatalítica estable. Por otro lado Zeng et al. (2014) sintetizaron nanotubos de $g-C_3N_4$ sumergiendo en agua fría las nano hojas previamente formadas mediante la exfoliación por tratamiento ultrasónico del bulk $g-C_3N_4$ desarrollado por pirólisis de melamina. Con esta inmersión en agua consiguieron que las nano hojas se enrollaran sobre sí mismas formando estos nanotubos de 150 y 300 nm de diámetros interno y externo, respectivamente con una gran actividad fotocatalítica y notablemente incrementada en comparación con las estructuras 2-D y bulk precedentes. Esta mejora era debida a una mejor absorción de la luz y menor reflexión de la luz así como la menor fotoluminiscencia que presenta.

d) Nano estructura 2-D.

La estructura bidimensional hace referencia a la formación de nano hojas de $g-C_3N_4$ características por proporcionar un gran incremento en el área de superficie y atractivas propiedades como una mayor velocidad de transporte de las cargas y disminución en la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ (Mishra et al., 2019). Además presentan

propiedades mecánicas y electrónicas de un gran atractivo (Abdullahi, Yoon, Halim, Hashim, & Lim, 2016), así como las características físico-químicas debidas a la disminución de las fuerzas de van de Waals presentes entre capas (Tian, Huang, Du, Dong, & Zhang, 2019). Y un incremento en el band gap debido al efecto de confinamiento cuántico (Choudhury & Giri, 2016).

Choudhury & Giri (2016) prepararon las nano hojas mediante la exfoliación en fase acuosa. La muestra de g-C₃N₄ previamente sintetizada se mezcló con agua mediante agitación, para después ser transferida a un tratamiento de ultrasonido. Una vez terminado, se sometió a dos centrifugaciones continuas aumentando las rpm, para finalmente retirar el sobrenadante y aislar la muestra de nano hojas. Este tipo de tratamiento está clasificado dentro del enfoque “de arriba abajo”. Gracias a este método de la exfoliación de la muestra obtuvieron nanohojas con un área de superficie de 121 m² g⁻¹, diez veces superior a la de la muestra de partida. La estructura bulk mostraba una media de velocidad de recombinación de los portadores de carga de 13,2 ns frente a los 17,4 ns de las nanohojas. Otros estudios también abordaron la síntesis de las nanohojas según el enfoque “de arriba hacia abajo” (Niu, Zhang, Liu, & Cheng, 2012), mientras otros enfocaron la formación de las nanohojas “de abajo hacia arriba” mediante componentes estructurales (P. Zhang, Li, Shao, & Liu, 2015).

e) Nano estructura 3-D.

El desarrollo de estructuras 2-D puede tener algunas desventajas como es la aglomeración de las nano hojas que requeriría de un proceso de exfoliación posterior para evitar la reducción del área de superficie y la consiguiente menor exposición de sitios activos. La estructura 3-D reduce estos inconvenientes al aumentar los sitios activos capaces de reaccionar y la absorción del espectro de luz, y reducir el confinamiento cuántico de las partículas, además de favorecer el aprovechamiento de la luz provocado por la reflexión de ésta dentro de la muestra gracias a una estructura porosa (Huang et al., 2015) lo que implica una mayor generación de portadores de carga.

Las estructuras 3-D de g-C₃N₄ se pueden obtener mediante diferentes tratamientos o procesos. Luo et al. (2018) hicieron uso de protonación ácida y oxidación térmica sobre el g-C₃N₄ de estructura bulk que habían fabricado anteriormente, para conseguir un producto en 3-D con aspecto de esqueleto de esponja. El orden de los procesos de protonación y oxidación térmica resultó influenciar el aspecto y propiedades de las muestras que posteriormente se estudiaron, siendo el más adecuado el mismo orden

que se ha mencionado, con un incremento de la velocidad de producción de hidrógeno molecular en relación 4:1 respecto a la de orden inverso. Esta mayor capacidad de formación de hidrógeno estaba acompañada de un notable incremento en el área de superficie, mayor efectividad en la separación de los pares e^-/h^+ y mejora en el transporte de reactivos sobre la muestra. Otro estudio mezcló moldes esféricos de SiO_2 y cianamida para fabricar nano esferas de diferentes espesores de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Sun et al., 2012). El producto $g\text{-C}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2$ se trató con NH_4HF_2 3 M durante 12 horas para eliminar el SiO_2 de la mezcla, para después enjuagar con agua destilada y etanol y un secado final en vacío a 80 °C. En este caso los resultados de las propiedades fotocatalíticas examinadas mediante la producción de H_2 establecen una clara superioridad de las muestras 3-D respecto a la bulk.

1.5. Objetivos y desarrollo del proyecto.

El estudio plantea dos objetivos:

- 1- La investigación de las características morfológicas y electrónicas resultantes de la síntesis de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ por medio de la polimerización calorífica directa de dos de sus precursores, urea y diaciandiamida y la mezcla de ambos.
- 2- El desarrollo de un protocolo de laboratorio para la producción de nanotubos de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con la mezcla de urea y diaciandiamida en las correctas proporciones. Así como el estudio de la morfología, resistencia a la degradación y rendimiento foto-electroquímico del material obtenido para su aplicación en la fotosíntesis artificial.

El estudio tuvo lugar durante una estancia en Corea del Sur en el laboratorio Multifunctional Materials & Devices de Hanyang University dirigido por Ph.D Caroline Sunyong Lee gracias a un acuerdo con la Universidad Católica de Valencia mediante una beca Santander Mundus.

1.6. Técnicas de caracterización y análisis utilizados.

1.6.1. Espectrofotometría UV-Vis.

Los espectrofotómetros en rangos ultravioleta y visible permiten determinar el espectro de absorción de muestras materiales en función de su longitud de onda. Los instrumentos constan de una fuente de luz calibrada en las bandas relevantes, la cual ilumina la muestra y es seguida por un espectrómetro, el cual permite determinar la potencia de la luz transmitida por la muestra en cada una de las longitudes de onda. Este segundo elemento consta típicamente de un elemento óptico que dispersa o descompone la luz en sus distintas longitudes de onda conjuntamente con un detector que suministra una señal proporcional a la intensidad en cada longitud de onda. El espectro de absorción de la muestra se obtiene mediante el cociente entre la intensidad recibida y la emitida por la fuente a cada longitud de onda.

Existen distintos tipos de espectrofotómetro, los cuales dependen fundamentalmente de la arquitectura del espectrómetro. En particular, dependen del elemento dispersivo que permite separar las longitudes de onda, típicamente un prisma o red de difracción, y también del elemento de detección, que puede ser un único elemento o bien una combinación de detectores en línea, como en el caso de un array de CCD. En el caso anterior, es necesario un elemento mecánico que barra cada una de las longitudes de onda dispersadas antes de su detección, y suelen ser más lentos, aunque con más resolución, que los que poseen detectores en línea.

En nuestro estudio hemos empleado un espectrofotómetro UV-Vis, modelo V650, de la marca JASCO, Japón, basado en un monocromador de red de difracción y que incorpora dos lámparas de iluminación, de deuterio en el rango 190-350 nm y halógena entre 330 y 900 nm.

1.6.2. Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier.

La espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier o FTIR, como la espectrofotometría UV-Vis (UV-Vis), es una técnica analítica utilizada para la identificación de materiales orgánicos e inorgánicos mediante la determinación de la radiación infrarroja absorbida por la muestra frente a la longitud de onda. Las bandas de

absorción infrarroja representan las estructuras y componentes moleculares. Cuando el material es irradiado con la radiación infrarroja, la radiación IR excita las moléculas a estados vibracionales más altos. La longitud de onda de luz absorbida por una molécula es una función de la diferencia de energía de los estados vibracionales en reposo y excitados. La longitud de onda absorbida es por tanto propia de cada muestra puesto que cada material se compone de una combinación única de átomos.

La longitud de onda absorbida da lugar un espectro. Este refleja los picos de absorción del material que corresponden con las frecuencias de vibración de los enlaces de los átomos que componen el material.

El espectrómetro por transformada de Fourier no mide los espectros de absorción IR directamente, esto es, observando la absorción de la muestra sucesivamente en cada una de las longitudes de onda como en los espectrómetros convencionales. En su lugar utiliza un método indirecto consistente en un interferómetro alimentado por una fuente de iluminación IR que contiene todas las longitudes de onda que se quieren analizar. Uno de los brazos del interferómetro es móvil, y a la salida del mismo se coloca la muestra, como se muestra en Figura 10. El detector, situado tras la fuente, mide la intensidad de la luz total como función de la diferencia de camino entre los brazos del interferómetro. Esta señal recogida por el detector se llama interferograma. El interferograma contiene la información del espectro de absorción de la muestra, referida a la fuente de iluminación. El espectro se obtiene con un ordenador utilizando la Transformada de Fourier del interferograma, el cual se presenta en un gráfico de intensidad frente a número de onda (cm^{-1}), que es el inverso de la longitud de onda.

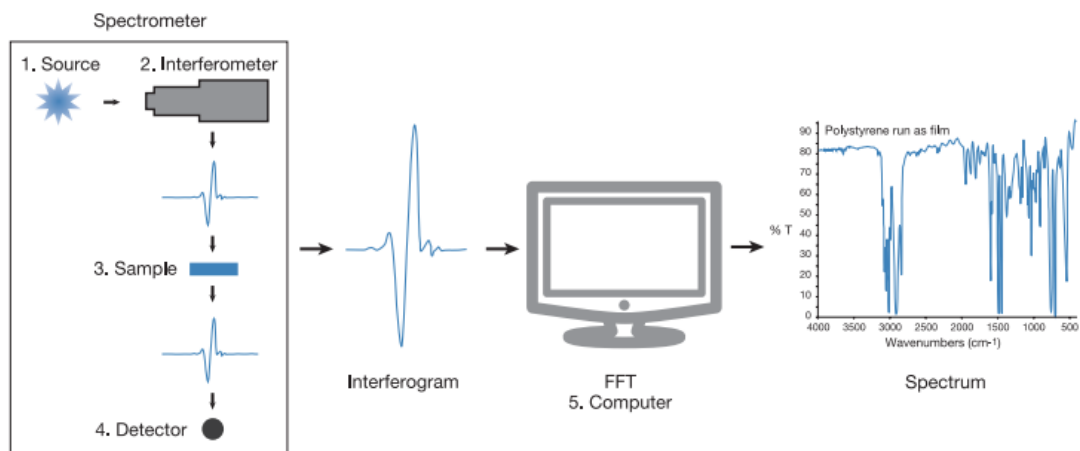


Figura 10. Esquema de funcionamiento para la medición de Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier (*Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, n.d.)

FTIR proporciona información acerca de la identificación del material comparando sus picos de absorción con espectros estándar de resonancias ya identificadas, almacenadas en bases de datos, o con espectros obtenidos de materiales conocidos. Además, ofrece un análisis cuantitativo de la muestra, donde la intensidad de los picos de absorción o el área bajo la curva de dichos picos, informan de la cantidad de material presente. El equipo FTIR empleado fue el Nicolet iS10 Spectrometer, de Thermo Scientific, Estados Unidos.

1.6.3. Espectroscopía de fotoluminiscencia.

La luminiscencia consiste en la emisión de luz por parte de un material debido a diversos tipos de procesos no debidos a altas temperaturas, por eso se le conoce, en general, como generación de luz fría. Dentro de esta categoría existen diversos procesos que pueden resultar en la generación de luz a temperatura ambiente, entre los que podemos citar las reacciones químicas (quimioluminiscencia) o los estímulos externos, como pueden ser eléctricos (electroluminiscencia) o luminosos (fotoluminiscencia), Cuando el proceso de excitación se debe a la interacción con ondas electromagnéticas, la luminiscencia se clasifica de acuerdo con el tiempo típico de emisión, hablando entonces de fluorescencia si el tiempo durante el cual el material emite tras el cese del estímulo es pequeño, del orden de ns , y fosforescencia si es grande, pudiendo llegar a segundos.

En todos los casos, el proceso de generación de luz se basa en la excitación de electrones de las moléculas del material a estados energéticos superiores, seguidos de su relajación total o parcial por medio de la emisión de luz. La técnica de espectroscopía PL consiste en el análisis espectral de la radiación fluorescente emitida por una muestra cuando es fotoexcitada. En nuestros estudios, la determinación del espectro de fotoluminiscencia (PL) ha permitido observar el límite de absorción de las distintas muestras, así como también observar la dependencia del espectro del tiempo de relajación de pares electrón-hueco generados. Se ha empleado el equipo LabRAM HR, de Horiba, Francia, operado por el investigador Joonyoung Jang.

1.6.4. Difracción de rayos X.

Los difractómetros de rayos X se emplean para determinar la estructura de muestras cristalinas a partir del análisis de su patrón de difracción. La emisión de rayos X se genera en un tubo de rayos catódicos, es filtrada para producir radiación monocromática, colimada y dirigida hacia la muestra. Los distintos átomos del material reemiten parte de esta radiación incidente, y ésta se refuerza en ciertas direcciones de observación por interferencia constructiva entre la radiación entre distintos planos del material. En estas direcciones de observación se obtiene un pico en la intensidad de rayos X detectada, estando cada dirección determinada por la Ley de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$. En esta ecuación, n es un número entero denominado orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X que inciden sobre la muestra, d es el espacio interplanar de los átomos y θ representa el ángulo de incidencia del haz de rayos X con respecto a la normal del plano, como se muestra en Figura 11. Los resultados se representan como la intensidad de rayos X detectada frente a 2θ . Mediante la determinación de los picos, se puede obtener información de la cantidad de planos que presenta una estructura cristalina, así como de sus distancias interplanares y, a partir de estos datos, obtener información sobre su estructura cristalina.

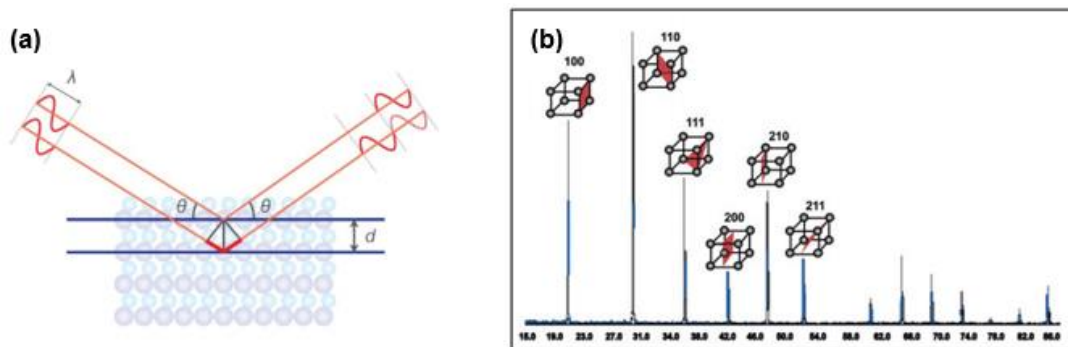


Figura 11. a) Esquema de la difracción de rayos X en dos planos distintos (“X-ray diffraction | Rigaku,” n.d.) y (b) difractograma de difracción de rayos X que ejemplifica la posición e intensidad de picos y la estructura que estos representan (*Thermo Scientific - ES*, n.d.)

En muchos casos, sin embargo, no es posible obtener un monocristal del material para realizar el estudio antes descrito. Entonces se emplea la técnica denominada difracción de rayos X de polvo (powder XRD). En ella, se ilumina una muestra en forma de polvo, de modo que un haz incidente de dirección fija ilumina una gran cantidad de cristales,

orientados aleatoriamente con respecto a dicho haz. Debido a este conglomerado de orientaciones del cristal, el haz se difractará en todos los planos de la estructura cristalina a la vez. La radiación difractada se organiza no ya en picos, sino en anillos alrededor de la muestra a los correspondientes ángulos 2θ y que se denominan anillos de Debye-Scherrer. El XRD empleado para la caracterización de algunas muestras en polvo fue el D/MAX-2500/PC de Rigaku, Japón, y operado por el investigador Joonyoung Jang.

1.6.5. Microscopía electrónica.

En el presente estudio se han empleado dos técnicas de microscopía electrónica para la caracterización de las muestras. La primera de ellas es la microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy, SEM), en la cual un haz de electrones es dirigido a una muestra de la cual se obtiene una imagen mediante la detección, entre otras posibilidades, de los electrones de emisión secundarios. Estos son electrones de baja energía emitidos por el material debido a la interacción con el haz incidente, y permiten caracterizar la morfología y la topografía de la muestra a muy alta resolución. El equipo empleado fue un SEM de emisión de campo, FE-SEM S4800, Hitachi, Japón. La emisión de campo hace referencia al modo de generación de los electrones del haz, que en este caso se realiza mediante un cañón de emisión de campo en vez del usual cañón de electrones basado en efecto termoiónico, resultando en unas mejores prestaciones de focalización del haz y por tanto de resolución.

También se empleó en el trabajo un microscopio electrónico de transmisión, que permite la visualización de la muestra con alta resolución mediante la focalización del haz de electrones en muestras en forma de película delgada. En este caso, la imagen se forma a partir del análisis del haz transmitido por la muestra. Existen distintas formas de conformar la imagen, siendo la más utilizada la llamada de campo claro. En ella, la imagen se recupera a partir de los electrones directamente transmitidos, y por lo tanto no dispersados por la muestra, de modo que la muestra se ve con trazas de distinta densidad sobre un fondo claro, de ahí su nombre. La imagen compuesta a partir del análisis de los electrones dispersados se denomina, por el contrario, como de campo oscuro.

En nuestros trabajos hemos empleado un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución y de campo claro HR-TEM; JEM 2100F, 200 kV, de JEOL, Japón.

2. Materiales y métodos.

2.1. Precursores de g-C₃N₄.

Los precursores utilizados para la fabricación de g-C₃N₄ fueron urea (Mw = 60,06 g/mol; Junsei Chemical, Japan) y diciandiamida (Mw = 84,08 g/mol; Junsei Chemical, Japón).

2.2. Preparación de muestras de g-C₃N₄.

Se prepararon un total de diez muestras UCN, DCN, DUCN, DUCN19/12/550, DUCN28/12/550, DUCN37/12/550, DUCN28/4/450, DUCN28/4/500, DUCN28/4/550 y DUCN28/4/600 cuyo significado, contenido y método de preparación se explica a continuación.

Las siglas UCN, DCN y DUCN designan las muestras preparadas a partir de urea, diciandiamida y una mezcla 1:1 de urea y diciandiamida respectivamente. UCN, DCN y DUCN se prepararon según el protocolo previamente utilizado por los compañeros de laboratorio de Multifunctional Materials & Devices Lab. de Hanyang University (Jang et al., 2018) con una variante, pues la atmósfera aquí utilizada es N₂. Se utilizaron 7,5 g de urea, diciandiamida o una mezcla 1:1 de urea y diciandiamida respectivamente, disueltos en 20 ml de agua destilada (DI) en agitación durante una hora. La solución se introdujo en un horno de secado “overnight” a 70° C para la evaporación del solvente. Una vez la muestra libre de solvente se realiza la pirólisis en atmósfera de N₂ hasta alcanzar una temperatura de 580° C a razón de 5° C/min. La muestra se mantiene durante 2 h para después enfriar hasta temperatura ambiente.

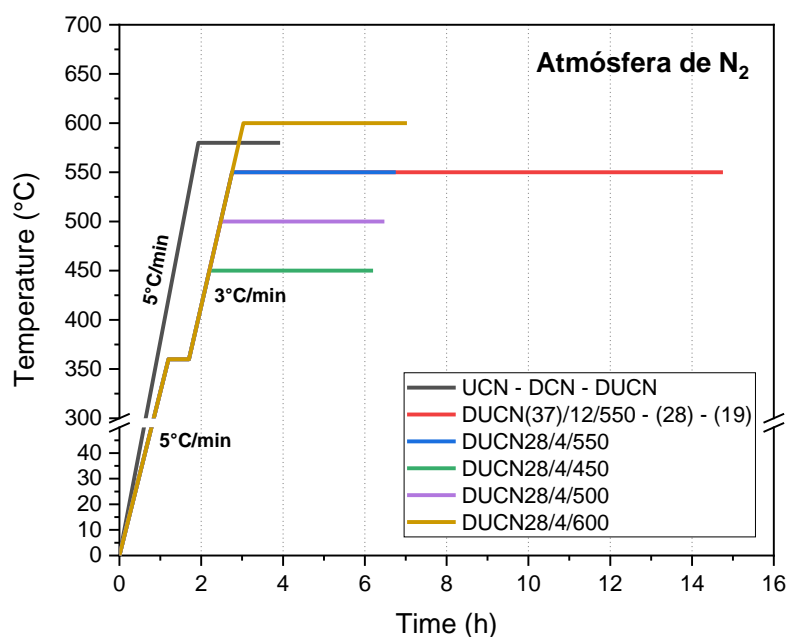


Figura 12. Representación gráfica temperatura frente al tiempo de la pirólisis de las muestras sintetizadas UCN, DCN, DUCN, DUCN37/12/550, DUCN28/12/550, DUCN19/12/550, DUCN28/4/450, DUCN28/4/500, DUCN28/4/550 y DUCN28/4/600.

Las distintas muestras DUCN19, DUCN28, DUCN37 se sintetizaron conforme a una variación de un estudio previo (H. Xu et al., 2013) para diferentes proporciones de precursores, temperaturas y tiempos de tratamiento conforme se muestra en Tabla 1. Se prepararon muestras con diferentes proporciones de urea y dicianidamida: 1/9, 2/8 y 3/7 para DUCN19, DUCN28 y DUCN37 respectivamente, utilizándose un peso total de 7,5 g. Las mezclas de polvo se diluyeron en 20 ml agua destilada y se sometieron a baño de ultrasonido durante 1 h y consecuente agitación de 1 h. Una vez obtenido el homogenizado, se vierte en un crisol de alúmina para secado en horno a 60° C durante 12 horas, de tal forma que la muestra se encuentra equitativamente distribuida en su recipiente. Seguidamente se procede a la pirólisis secuencial en atmósfera de N₂ de la muestra en el crisol cubierto. La temperatura asciende 5° C/min hasta 360° C, donde se mantiene durante 30 min. A continuación, el horno asciende hasta 450, 500, 550 o 600° C a razón de 3° C/min donde se mantiene durante 12 o 4 horas según las muestras. Pasadas las horas determinadas, el horno se enfría hasta temperatura ambiente.

Tabla 1. Relación de muestras sintetizadas.

Muestras	T (°C)	Incremento de T (°C/min)	Intervalo T (min)	t (h)	U/D	Rendimiento (wt%)
UCN	580	5	-	2	-	7,10
DCN	580	5	-	2	-	52,45
DUCN	580	5	-	2	1/1	29,3
	360-550	5-3	30	12	3/7	24,86
	360-550	5-3	30	12	2/8	13,49
	360-550	5-3	30	12	1/9	10,91
	360.450	5-3	30	4	2/8	15,39
	360-500	5-3	30	4	2/8	14,87
	360-550	5-3	30	4	2/8	14,12
	360-600	5-3	30	4	2/8	12,00

2.3. Caracterización de muestras.

La morfología de las muestras UCN, DCN, DUCN19, DUCN28 y DUCN37 se analizó mediante field-emission scanning electron microscope (FE-SEM; S4800, Hitachi, Japón) previo recubrimiento con platino en alto vacío (K575X Turbo-Pumped Sputter Coater, Quorum Technologies, Reino Unido) para la mejora de la conductividad. Las muestras elegidas DUCN19, DUCN28 y DUCN37 fueron analizadas también mediante high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM; JEM 2100F, 200 kV, JEOL, Japón). La Espectroscopía UV-Vis (V650, JASCO, Japón) en condiciones de luz UV-visible se utilizó para determinar el rango de absorción de las muestras así como las energías de banda de los preparados usando BaSO₄ como blanco de referencia. La estructura cristalina de la muestra en polvo de UCN se verificó mediante difracción de rayos X (D/MAX-2500/PC; Rigaku, Japón) por el investigador Joonyoung Jang. El análisis de fotoluminiscencia sobre la muestra UCN fue realizado por el investigador Joonyoung Jang con el equipo LabRAM HR (Horiba, Francia) para monitorizar la frecuencia de recombinación de la muestra bajo excitación lumínica.

El área de superficie específica y la distribución del tamaño del poro de las muestras UCN, DCN y DUCN se determinaron mediante los métodos Brunauer – Emmett – Teller y Barrett – Joyner – Halenda respectivamente.

La identificación y el estudio de la composición química de especies y enlaces entre $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se llevó a cabo mediante el espectrofotómetro de transformada de Fourier (FTIR; Nicolet iS10 Spectrometer, Thermo Scientific, US). Para lo que las muestras son molidas manualmente en un mortero de ágata. El polvo resultante es el utilizado para la medición de la cantidad de radiación absorbida y emitida por estos, que da lugar a un espectro característico y único del tipo de material y muestra.

2.4. Comportamiento foto – electroquímico.

Para la medición del comportamiento foto - electroquímico (Photoelectrochemical Performance, PEC) se utilizó un sistema estándar de tres electrodos que consta de electrodo de trabajo, de referencia y auxiliar; monitorizado mediante un potenciostato (modelo VersaSTAT 4; Princeton Applied Research, USA). La fuente de luz fue una lámpara de xenon de 300 W con corte >420 nm y filtros AM. En la preparación del electrodo de trabajo, 50 mg de cada muestra fueron mezclados con 1 mL de Liquion (Ion Power, UK) durante 24 h y sonicados durante 3 h para conseguir una distribución uniforme. La mezcla se utilizó para recubrir sobre una pieza de “fluorine-doped tin oxide glass” (1 cm^2) por centrifugación a 1500 rpm durante 1 min que fue secada en un horno de vacío a 60° C durante 12 h. Se utilizaron grafito y un electrodo saturado calomel (SCE) Ag/AgCl como electrodos auxiliar y de referencia respectivamente, y Na_2SO_4 (Samchun, Corea del Sur) 0,5 M como solución electrolítica.

2.5. Producción de H_2 .

Para estudiar la formación de hidrógeno molecular o reacción de evolución de hidrógen se empleó un vaso de cuarzo de 250 mL como reactor bajo la iluminación de una lámpara de xenón de 300 W con un filtro de luz UV ($\lambda = 400$ nm) colocada a 6 cm de distancia. 10 mg de muestra en polvo se dispersó en 235 mL de agua destilada y 15 mL de trietanolamina (Samchun, Corea del Sur) como donador de electrones para la irradiación de luz, en constante agitación. Durante 30 min y bajo irradiación UV se depositaron nueve gotas de cocatalizador Pt (8,9 wt %) sobre la muestra catalizadora.

Se eliminó el oxígeno disuelto mediante tratamiento con gas N_2 y Ar durante 90 min cada uno. A fin de evaluar la producción de H_2 se extrajeron 0,25 mL de gas del reactor en intervalos de tiempo fijos con una jeringuilla y se analizaron por cromatografía de gases (6500; YL Instruments, Corea del Sur).

3. Resultados y discusión.

3.1. Esquema de los estudios desarrollados.

Para la mejor comprensión de los resultados y su posterior discusión, se ha elaborado un cronograma (Figura 13). acompañado de una explicación del mismo. Hay que recordar que el objetivo principal de este estudio es la obtención de un protocolo inicial, con la correcta mezcla de precursores para el desarrollo de los nanotubos de $g-C_3N_4$, además del estudio morfológico, estructural y electrónico de todas las muestras. Siendo esto así, el principal valedor de y herramienta de corte fue el análisis morfológico SEM de todas las muestras.

Las caracterizaciones mediante FT-IR, XRD, PL, absorbancia UV-Vis, el método Brunauer – Emmett – Teller (BET) y Barrett – Joyner – Halenda (BJH), TEM, PEC y HER no se realizaron en todas las muestras. Se llevaron a cabo en subgrupos de éstas o algunas específicas como herramientas de análisis, conocimiento de su proceder y aplicación por parte del estudiante. No se consideró necesario realizarlo en todas ellas para el curso del estudio. La brevedad de la estancia hizo prescindir de algunas, tanto por decisión por parte del estudiante como del equipo de laboratorio.

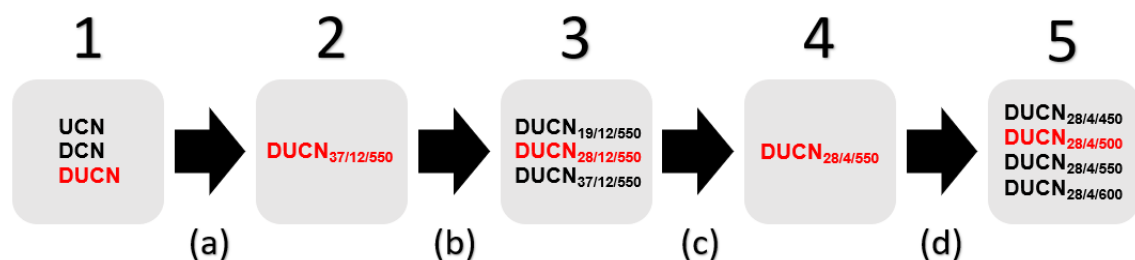


Figura 13. Progreso del experimento.

Como se menciona en el primer párrafo del apartado, el experimento en base al estudio morfológico mediante SEM se condujo de la siguiente manera:

- 1- Encontramos la selección de las muestras iniciales UCN, DCN y DUCN sintetizadas con el protocolo previamente seguido en el laboratorio (Jang et al., 2018).
 - (a) Hace referencia a la selección de DUCN como mezcla de g-C₃N₄ para continuar con el ensayo pese a que los datos no resultan favorables; estaba pendiente de una mayor revisión bibliográfica y entendimiento para tratar de mejorar las propiedades de este material.
- 2- Se hace una primera aproximación con la preparación de la muestra DUCN37/12/550 con una variación de un protocolo (H. Xu et al., 2013).
 - (b) Las imágenes SEM para DUCN37/12/550 presentan una morfología que parece un buen punto de partida para comenzar a modificar parámetros de síntesis.
- 3- Se realizan muestras a partir de DUCN37/12/550, DUCN28/12/550 y DUCN19/12/550 modificando la proporción de los precursores.
 - (c) El análisis SEM comienza a mostrar una morfología más interesante para DUCN28/12/550, pero menos uniforme. Sin embargo es considerada una muestra de interés para el ensayo.
- 4- Para DUCN28/12/550 se reduce a la tercera parte el tiempo de la pirólisis siendo ahora DUCN28/4/550 para comprobar si un descenso tan radical de este se ve reflejado en SEM.
 - (d) SEM de DUCN28/4/550 no muestra diferencias observables a la reducción en el tiempo del tratamiento, por lo que se vuelven a cambiar parámetros, en este caso serán las temperaturas.
- 5- Por último, una vez fijadas las muestras de g-C₃N₄, DUCN28/4/450, DUCN28/4/500, DUCN28/4/550 y DUCN28/4/600 a distintas temperaturas, el análisis mediante SEM mostró una estructura de DUCN28/4/500 atractiva para el consiguiente estudio y optimización del protocolo de los nanotubos de g-C₃N₄.

3.2. FTIR.

El análisis de composición química de FT-IR de las muestras UCN, DCN, DUCN, DUCN37/12/550, DUCN28/12/550, DUCN28/4/450, DUCN28/4/500, DUCN28/4/550 y DUCN28/4/600 es presentado en Figura 14.

Se observa que la mayoría de bandas de todos los productos sintetizados en diferentes condiciones y diferente proporción de la mezcla coinciden. El pico que se encuentra alrededor del valor $\pm 800 \text{ cm}^{-1}$ es reconocido como el modo vibracional de los anillos de heptazina (Bansod, Roy, Das, Vidyasagar, & Potiyaraj, 2019). Los picos encontrados entre 1200 y 1600 cm^{-1} están relacionados con las vibraciones estructurales de los heterociclos de N en los enlaces C-N y C=N (J. Wang, Chen, Shen, Liu, & Zhang, 2017), (Bansod et al., 2019). En Figura 14 (c) se observa un pico $\pm 2200 \text{ cm}^{-1}$ para DUCN28/4/450 y en Figura 14 (b) para DUCN37/12/550, aunque con menor intensidad para este último, correspondiente a C-N que se cree puede ser causado por pequeñas cantidades de la mezcla de precursores que no hayan entrado en reacción (Bojdys, Müller, Antonietti, & Thomas, 2008) y que, en el caso de DUCN28/4/450, puede deberse a la menor temperatura de la pirólisis. Otro pico que no se ve en todas la muestras es evidente, sin embargo, en Figura 14 (a) UCN y DCN; (b) DUCN37/12/550 y (c) DUCN28/4/500 $\pm 2300 \text{ cm}^{-1}$ y puede ser atribuido a enlaces C \equiv N (Wei, Hing, & Mo, 1999) o a CO₂ absorbido por la muestra (S. Liu, Yu, & Wang, 2010). En el caso de DCN se descarta que pueda ser causa de CO₂ absorbido por la muestra debido a las condiciones de pirolisis con atmósfera de N₂ y la ausencia de oxígeno en composición elemental del precursor. Entre 3000 y 3500 cm^{-1} existe una amplia banda indicativa de la presencia de aminas primarias y secundarias no condensadas, así como de la presencia de enlaces O-H derivados de la absorción por moléculas de agua o derivados del O presente en la urea (Bojdys et al., 2008), (Ben-Refael, Benisti, & Paz, 2018), (Yan, Li, & Zou, 2009), (H.-Y. Xu, Wu, Zhao, Jin, & Qi, 2015).

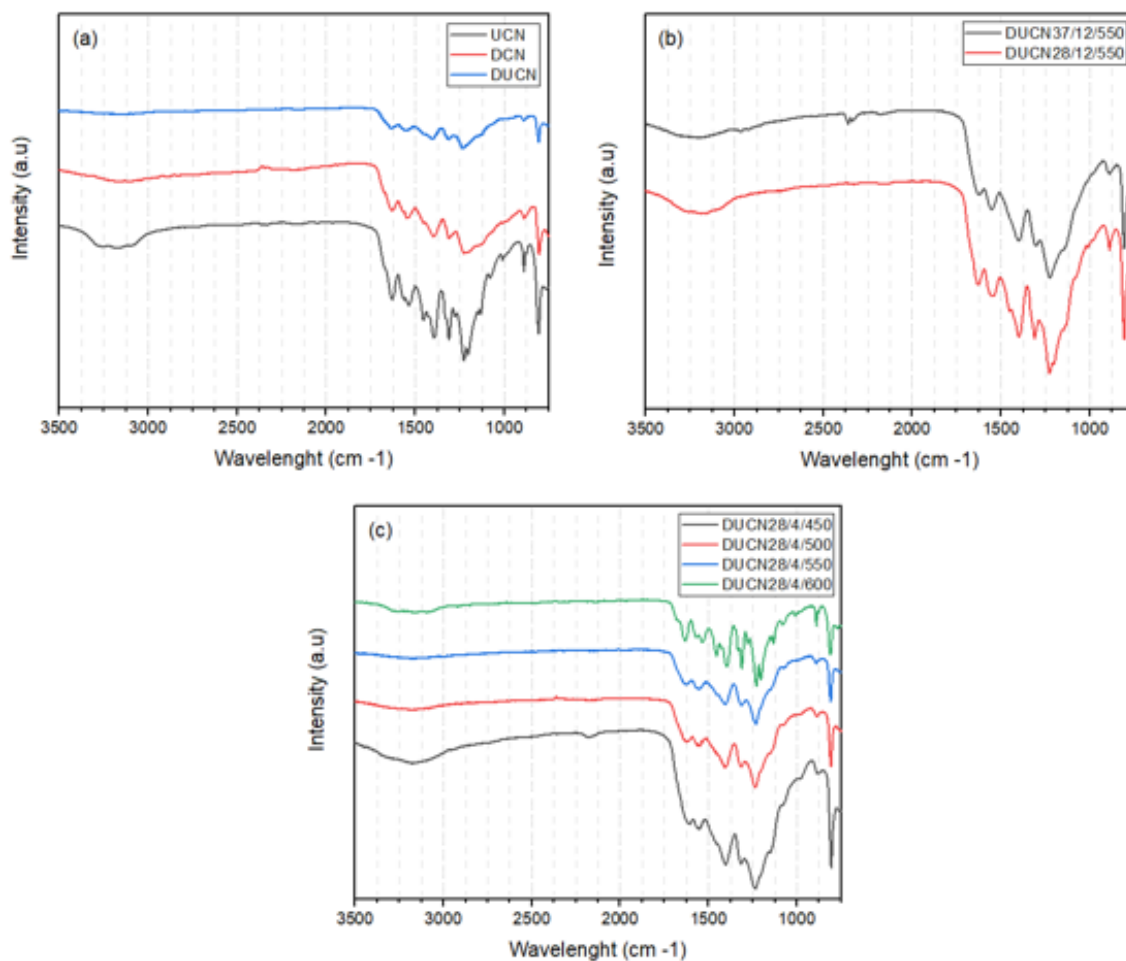


Figura 14. Análisis FT-IR de las muestras (a) UCN, DCN y DUCN; (b) DUCN37/12/550 y DUCN28/12/550; y (c) DUCN28/4/450, DUCN28/4/500, DUCN28/4/550 y DUCN28/4/600.

La representación de las bandas o picos (Figura 14) para $\pm 800 \text{ cm}^{-1}$, $1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ y $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ permite afirmar la obtención de g-C₃N₄ de acuerdo a la literatura (Bojdy et al., 2008), (H.-Y. Xu et al., 2015), (Praus et al., 2017).

3.3. XRD.

Los patrones teóricos para muestras totalmente polimerizadas de g-C₃N₄ en base a triazina y tris-s-triazina y el patrón de difracción de rayos X para la muestra seleccionada DUCN28/4/500 son presentados en Figura 15. Seo que la mayoría de g-C₃N₄ se caracterizan por ciertos patrones de análisis de XRD. Uno de ellos es este pico principal (002) que se puede situar entre 26-28°, y que se interpreta como la presencia de estructura gráfica (Miller et al., 2017). Es característico del empaquetamiento interplanar de sistemas aromáticos. En este caso tiene un valor de 27,3° con un espacio

interplanar $d = 0,327$ nm, significativamente más pequeño que el de $g-C_3N_4$ cristalino con una $d = 0,34$ nm (Bojdys et al., 2008), lo que significa para la muestra DUCN28/4/500 un ángulo de difracción mayor. Esta mayor densidad de la muestra puede deberse a la localización de los electrones y una fuerza de unión entre planos mayor y representa un menor grado de polimerización de la muestra. Otro de los picos que se ven en las gráficas, el correspondiente a (100) de tris-s-triazina, lo podemos ver en $12,84^\circ$ y es el conocido como el plano $hkl(100)$ con una distancia $d = 0,689$ nm. Es resultado de una repetición periódica de las unidades de hepatizina en el mismo plano (Jie Xu, Wu, Jiang, & Li, 2015).

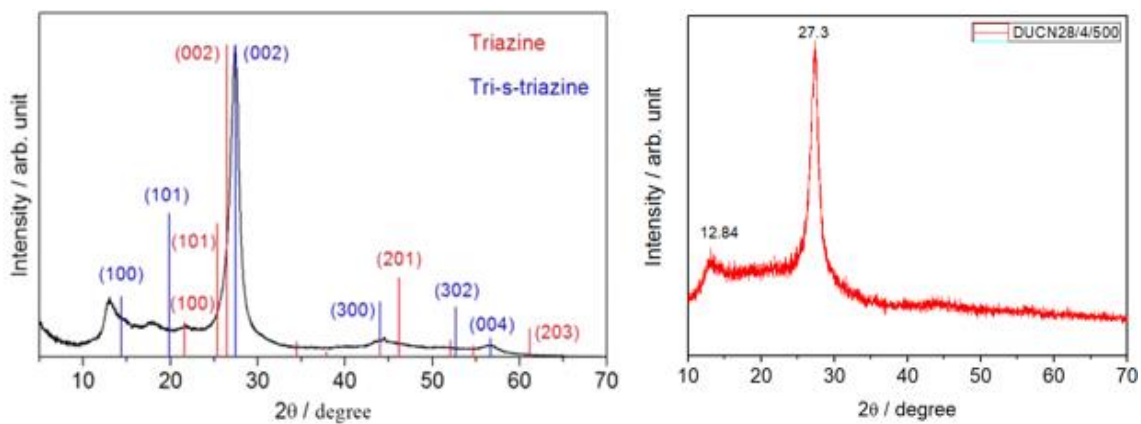


Figura 15. (a) Patrones teóricos de $g-C_3N_4$ totalmente polimerizado con base de triazina y tris-s-triazina (Fina et al., 2015) y (b) análisis XRD de la muestra DUCN28/4/500.

3.4. Espectro de fotoluminiscencia.

En Figura 16 se puede ver el espectro PL para las muestras UCN, DCN y DUCN28/4/500. Los rangos de fluorescencia de las curvas entre ± 415 y 530 nm para UCN y DUCN28/4/500 de 430 y 540 nm coinciden con los encontrados en diferentes estudios (Shen et al., 2019), (Wen, Xie, Chen, et al., 2017).

El análisis PL es también utilizado para el estudio de la eficiencia de la separación y la recombinación de las parejas de e^-/h^+ formadas (Chen, Chen, Liu, Jia, & Liu, 2014). La intensidad de la gráfica PL es directamente relacionada con la frecuencia de recombinación de las parejas de e^-/h^+ . A una mayor intensidad se le atribuye una menor capacidad de separación de los e^-/h^+ . Sin embargo, también algunos casos pueden ser

explicados debido a un incremento en la densidad de los portadores de carga (Shen et al., 2019).

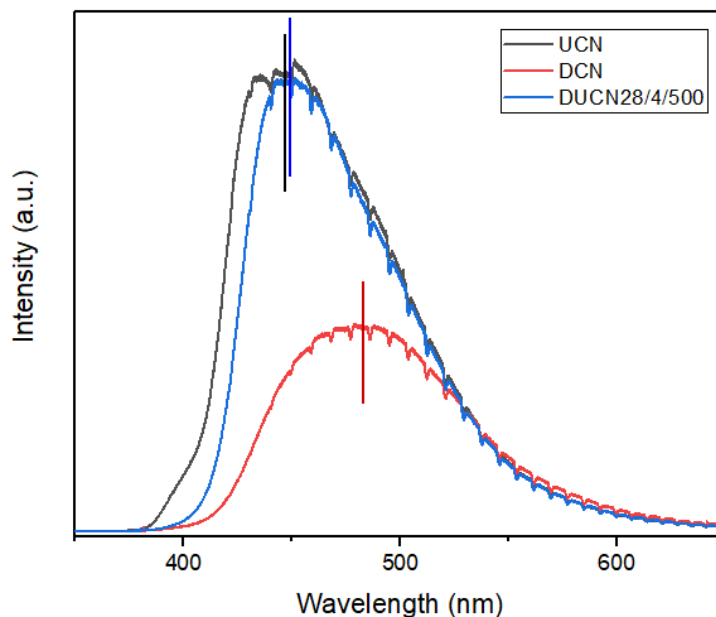


Figura 16. Espectro de fotoluminiscencia de UCN, DCN y DUCN28/4/500

Las líneas verticales en Figura 16 representan los picos de longitud de onda de cada uno de los espectros. Como se ve en Figura 16, DCN ofrece la menor frecuencia de recombinación de los tres.

Otras investigaciones concluyen que una mayor intensidad de la fotoluminiscencia no es determinante a la hora de definir la capacidad fotocatalítica del compuesto (Niu, Liu, et al., 2012).

3.5. Espectrofotometría UV-Vis.

Para este análisis en Figura 17 se estudian las propiedades ópticas de las muestras bulk DCN, DUCN, la bulk porosa de UCN y de los nanotubos de DUCN28/4/500. El rango de absorción para las muestras abarca aproximadamente de 440 – 500 nm de luz del espectro visible causado por la transición de la banda de valencia a la banda conductora, valores típicos de materiales semiconductores. Sin embargo un desplazamiento hacia la izquierda de la gráfica significa un menor aprovechamiento de la luz solar, efecto contraproducente para el desarrollo de energías solares, aunque se acerque a valores ideales de diferencia de energía de bandas de los materiales semiconductores situado entre 2 eV (H. Li, Zhang, Liu, Cen, & Luo, 2018). Además, la

diferencia de energía entre bandas calculada para UCN, DCN, DUCN DUCN28/4/500 según su espectro fueron de 2,8; 2,5; 2,62 y 2,74 eV respectivamente.

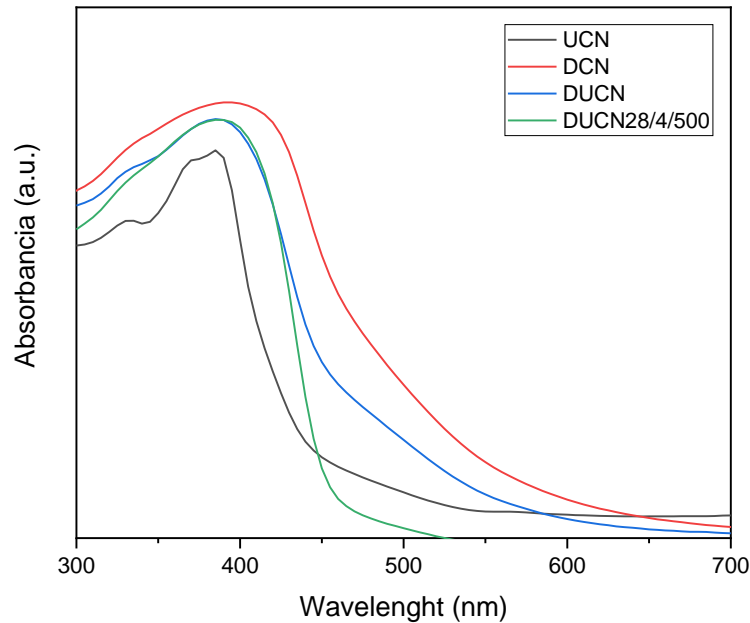


Figura 17. Absorbancia UV-Vis de las muestras de g-C₃N₄ UCN, DCN, DUCN y DUCN28/4/500.

Los band gap obtenidos para UCN, DCN y DUCN muestran una relación lineal directa con el área de superficie específica para los mismos como se ha podido observar en más estudios (G. Zhang et al., 2014). Además, el límite de absorción observado en Figura 17 sigue el mismo patrón que la longitud de onda de los picos observados en Figura 16. Esto indica una buena correlación de pruebas.

Así, también se aprecia un incremento en la diferencia entre bandas de los nanotubos obtenidos de estructura 1-D DUCN28/4/500 de 2,74 eV, respecto a las muestras DCN y DUCN de estructura bulk con valores 2,5 y 2,62 eV que está en acuerdo con el efecto de confinamiento cuántico cuando hablamos de una escala nano en la ingeniería de materiales (G. Liu et al., 2010).

3.6. Morfología: Análisis Brunauer – Emmett – Teller y Barrett – Joyner – Halenda.

El rendimiento o frecuencia de reacción fotocatalíticas de un catalizador está fuertemente ligado a la superficie específica del mismo. Esta relación directa entre el incremento de la superficie y su actividad fotocatalítica se ve respaldada por la literatura (X. Li et al.,

2016), (Jirong Bai et al., 2018), (Xing et al., 2018), (Ong et al., 2016), (Kumar & Pandey, n.d.).

En Tabla 2 se presenta el área de superficie para UCN, DCN y DUCN calculadas mediante BET y relacionadas con las isothermas de adsorción de Figura 18, así como el volumen total poroso, el diámetro medio de los poros y la distribución de los tamaños de estos.

Tabla 2. Análisis BET del área de superficie y BJH del volumen poroso total y diámetro medio poroso para UCN, DCN y DUCN.

	BET; Área de superficie (m²/g)	Volumen poroso total (cm³/g) (p/p₀ = 0,990)	Diámetro medio poroso (nm)
UCN	79,77	0,283	14,118
DCN	3,876	0,057	58,855
DUCN	11,892	0,109	36,701

Se aprecia la amplia diferencia del área de superficie de UCN con un valor de 79,77 m²/g frente a la que presentan DCN y DUCN con 3,876 y 11, 892 m²/g respectivamente. Esta gran diferencia se debe al mayor volumen poroso que presenta la muestra UCN como se manifiesta en la adsorción en Figura 18 respecto a DCN y DUCN. DUCN muestra incremento, aunque pequeño, frente a DCN. La mezcla de precursores y por ello la distribución de la estructura parece ser el causante.

Según Figura 18 se caracteriza como isoterma tipo III la muestra DCN, que corresponde a la presencia de macroporos (> 50 nm), mientras que UCN y DUCN se clasificaron como tipo IV, donde al principio de la gráfica podemos observar una pequeña pendiente lineal, más clara en UCN, entre los valores 0 y 0,05 para p/p₀ que rápidamente se suaviza. En cuanto al tipo de histéresis fue observado el tipo H3 para todas las muestras (Thommes et al., 2015), lo que concuerda con los datos obtenidos en Tabla 2. El tipo de histerésis H3 implica la formación de poros en forma de hendiduras en los agregados de placas o capas de g-C₃N₄ (Wen, Xie, Zhang, et al., 2017) como se podrá ver en las imágenes de Figura 19 de la estructura bulk de UCN, DCN y DUCN.

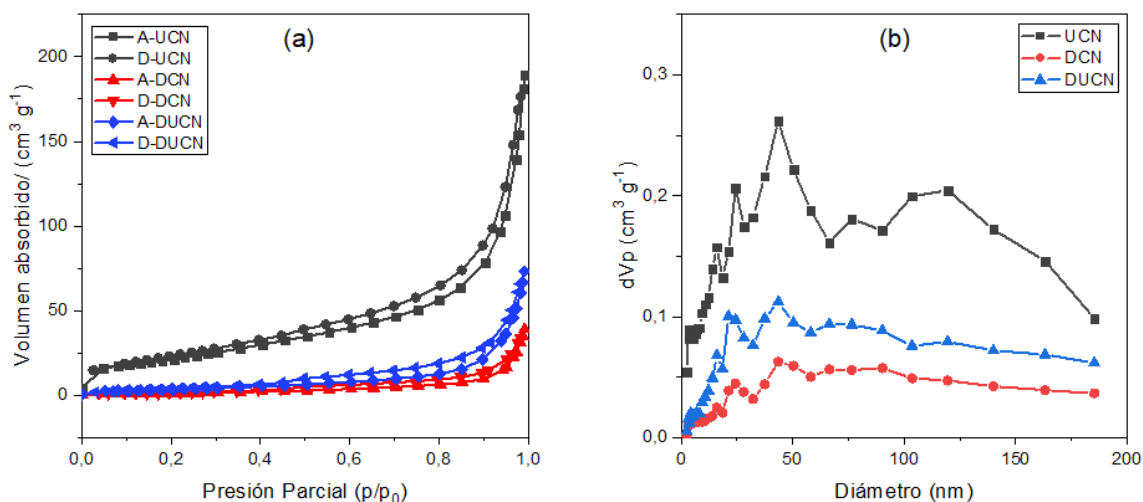


Figura 18. Isothermas de fisisorción de N₂ (a) y distribución del tamaño de poro en muestras (b) de g-C₃N₄ UCN, DCN y DUCN.

Estos resultados para el área de superficie específica de UCN, DCN y DUCN se corresponden con los encontrados en diferentes estudios según los precursores de urea (Qin, Wang, Ren, Hou, & Wang, 2015) y diciandiamida (M. Zhang, Bai, Liu, Wang, & Zhu, 2015).

3.7. Microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes del microscopio de barrido para estudiar y comparar las morfologías de los preparados de todas las muestras del fotocatalizador quedan recogidas en Figura 19, Figura 20 y Figura 21. Las imágenes están presentadas en columnas, a cada una le corresponde una muestra y van de menor a mayor aumento, desde 5, 10, 25 y 50 kx tal y como se procede durante el experimento.

En Figura 19 se comparan UCN, DCN y DUCN. UCN en Figura 19 (a) – (d) muestra una estructura 2-D de hojas meso - porosas aglomeradas que también ha sido observada en otros estudios para la síntesis de g-C₃N₄ mediante urea a temperaturas similares de tratamiento (Maeda, An, Kuriki, Lu, & Ishitani, 2018), (Paul, Sharma, Nehra, & Sharma, 2019). Esta estructura en hoja porosa es la causante de la mayor área de superficie de UCN respecto DCN y DUCN. La formación de NH₃ y CO₂ gas es de gran importancia para el desarrollo de esta porosidad (Qin et al., 2015), (A. Wang et al., 2017). Mientras que DCN y DUCN en Figura 19 (e) – (h) e (i) – (l) respectivamente, muestran una estructura 3-D bulk, donde la utilización de diciandiamida ha sido importante en su

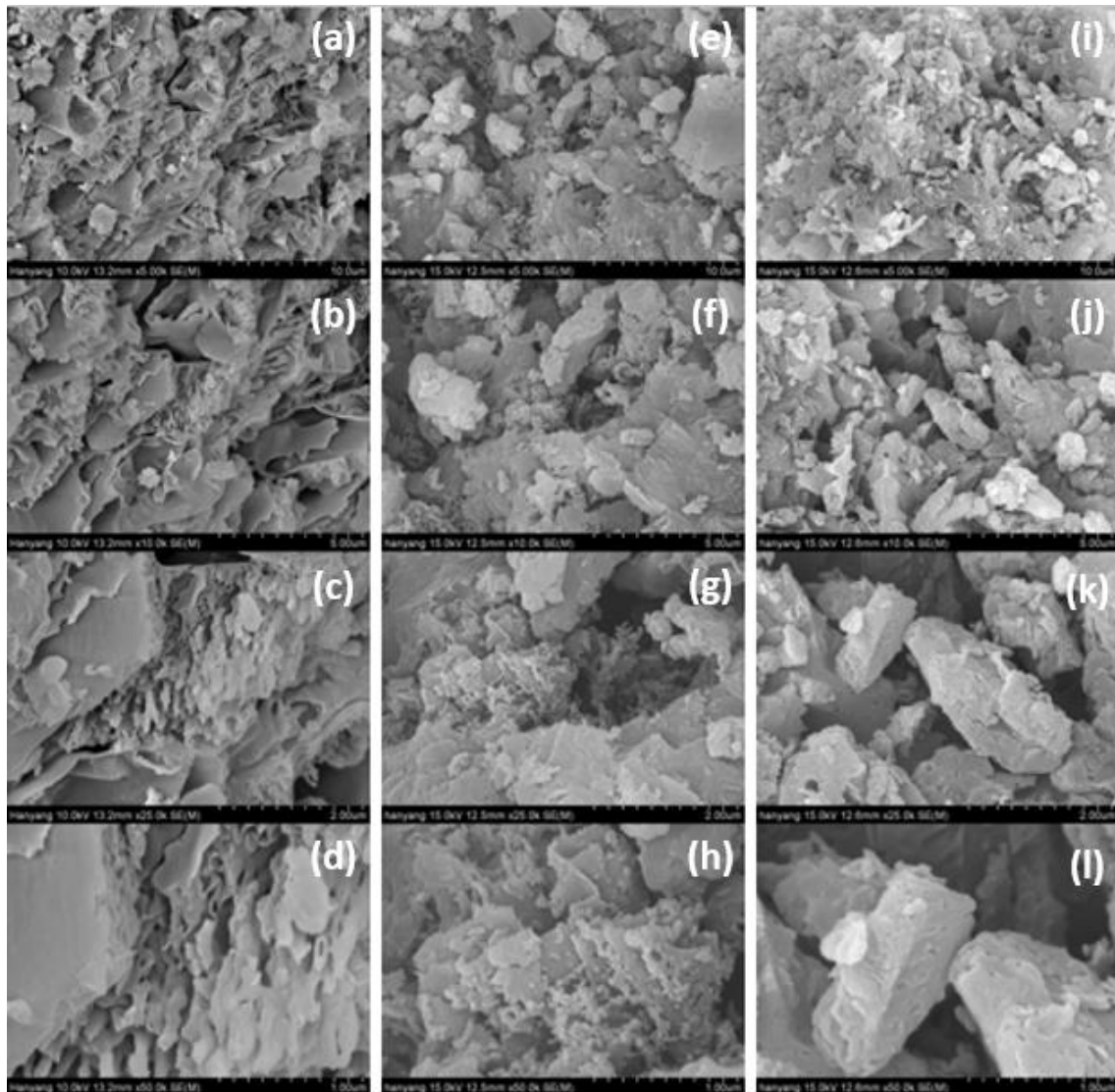


Figura 19. Imágenes SEM para las muestras UCN (a) - (d), DCN (e) - (h) y DUCN (i) - (l) en creciente ampliación de imagen.

morfología final con baja porosidad, debido a la menor desaparición de la dicianidamida en su tratamiento y a su alta estabilidad térmica (Z. Zhao et al., 2018). Predominan para estos casos la presencia de micropartículas, siendo difícil observar aquellas de orden nano.

En Figura 20 (a) – (d), (e) – (h) e (i) - (l), presenta las imágenes SEM de DUCN19/12/550, DUCN28/12/550 y DUCN37/12/550 respectivamente. En las imágenes de DUCN37/12/550 se observó un crecimiento de extremos cónicos que parecen originarse de un eje longitudinal común. Se puede ver en la parte distal de alguno de estos diámetros externos alrededor de 500-600 nm y diámetros internos tan pequeños como ± 150 nm. También se observa la presencia de micro - partículas de aglomerado.

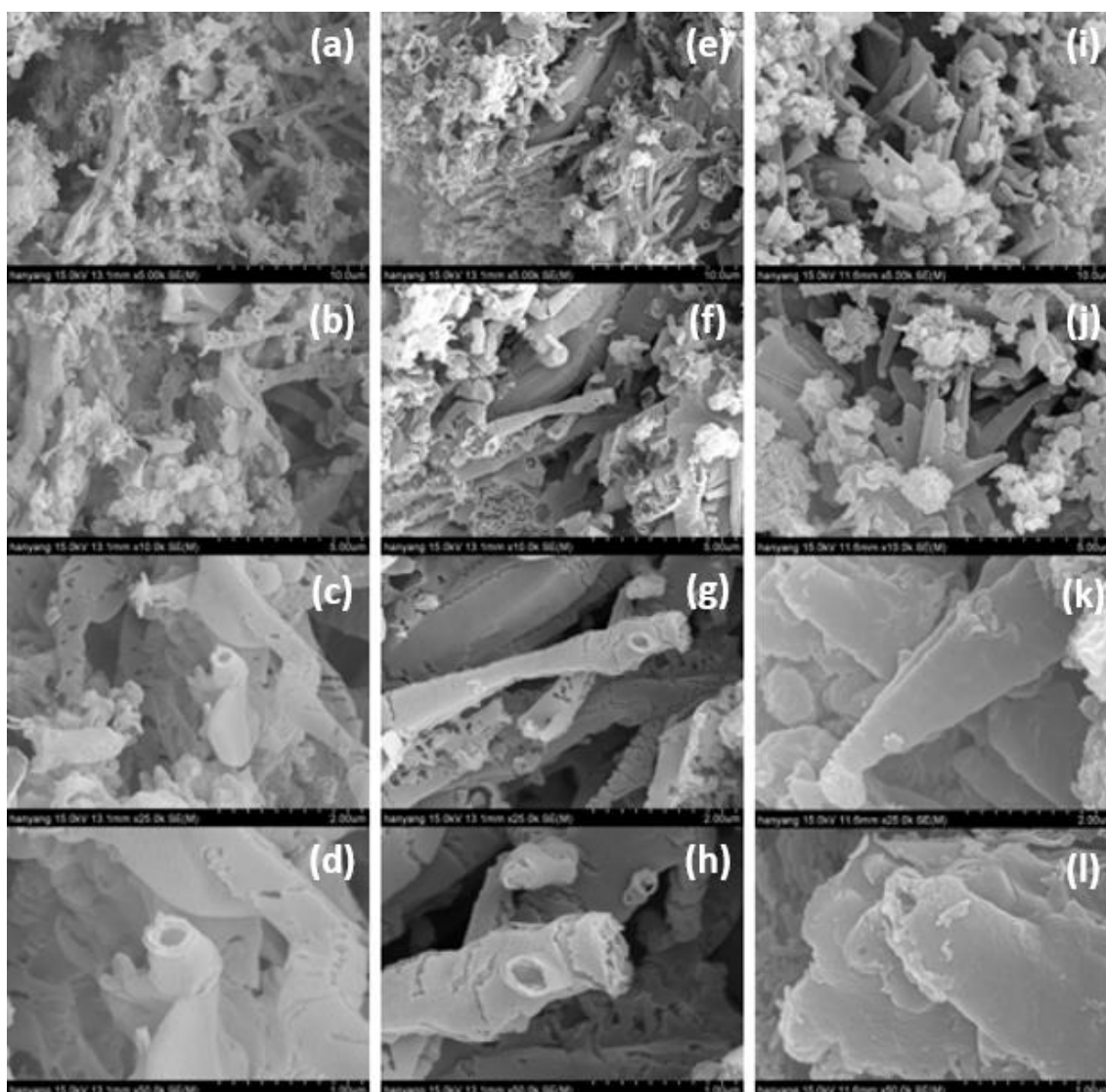


Figura 20. Imágenes SEM de las muestras DUCN19/12/550 (a) – (d), DUCN28/12/550 (e) - (h) y DUCN37/12/550 (i) – (l) en creciente ampliación de imagen.

Para los fotocatalizadores DUCN19/12/550 y DUCN28/12/550 no se distinguen diferencias significativas en la morfología. Se observa en ambos la formación de una red irregular de microtubos de aspecto esponjoso con longitudes que varían entre varios μm (Figura 20 (a) y (e)) y grosor medio cercano a 200 nm como se puede ver en Figura 20 (d) y (h), aunque este es variable. Con el incremento de urea como precursor se atisba una reducción en el grosor de las paredes de los tubos. En Figura 20 (l) de DUCN37/12/550 se calcula una pared tubular de ± 200 nm con apariencia estructural interna aglomerada. Mientras que en las imágenes de (d) y (h) de Figura 20 para DUCN19/12/550 y DUCN28/12/550 respectivamente, se ve un grosor de 50 – 100 nm formado por un mínimo de dos capas/hojas del material, favoreciendo teóricamente la

reflexión de la luz incidente y su aprovechamiento para excitar los pares e^-/h^+ (Sun et al., 2012). La conformación porosa es característica de las muestras con mayor proporción de urea, como se observará en el estudio TEM. La formación de NH_3 y CO_2 gaseoso durante el proceso se cree es causante principal ello.

En Figura 21 se informa de la morfología de los fotocatalizadores DUCN28/4/500 (a) – (d), DUCN28/4/550 (e) – (h), DUCN28/4/600 (i) – (k) e DUCN28/4/450 (l) a diferentes temperaturas para unos mismos valores de mezcla. En Figura 21 (e) – (h) correspondientes a la muestra DUCN28/4/550 no se aprecia diferencia respecto a DUCN28/12/550 en las SEM de Figura 20 (e) – (h) a pesar de la reducción de tiempo que la muestra se mantiene en el horno de 12 a 4 horas. El tiempo de procesado parece no afectar al aspecto inicial que mostraba DUCN28/12/550 en las imágenes (e) – (h) de Figura 20 dentro de los valores establecidos, pues como apuntan las imágenes (e) - (h) de Figura 21, el diámetro interno y externo de los tubos es aproximado, es decir ± 200 nm. Y la diferencia en el aspecto general tampoco se consideró significativo, mantenía la formación irregular de microtubos de aspecto esponjoso. Para DUCN28/4/500, Figura 21 (a) y (b) presenta una imagen atractiva, aproximada a lo buscado, de un entramado homogéneo de nanotubos (S. Wang et al., 2014). Al ampliarla se puede ver una porosidad similar a la de DUCN28/4/550. La variación de la porosidad, junto con la del área de superficie y el grosor, se cree que son también dependientes de la temperatura del proceso, disminuyendo estas con menor temperatura (J. Zhu, Xiao, Li, & Carabineiro, 2014), (Mo et al., 2015). Sin embargo la disminución de la temperatura a 500 °C en DUCN28/4/500 presenta un crecimiento que parece más compacto y menos endeble de los nanotubos comparado con el de DUCN28/4/550 como ilustran las imágenes (b) y (e), o (c) y (f) de Figura 21; con los bordes de los extremos más redondeados y no cortados también vistos en Figura 21 (d) y (f) respectivamente de acuerdo con el estudio de Mo et al. (2015).

En Figura 21 (d) de la misma muestra DUCN28/4/500 se midió un diámetro interno de 139 nm menor a los medidos en el resto, y de valores intermedios a los encontrados en distintos estudios (Huang et al., 2015), (R. Zhao et al., 2017), (Bing Liu et al., 2018), (Jiaxin Bai et al., 2018), (Xiaoshuai Wang et al., 2019).

La imagen (l) de Figura 21 se ve deteriorada, lo que se cree debido a un daño mecánico por aplastamiento al fijar la muestra con la espátula. Sin embargo, se puede entrever cierta formación tubular en algunas partes con las paredes de mayor tamaño y grosor respecto a las muestras, así como un mayor agregado de la materia aunque también de aspecto esponjoso o cavernoso. En este caso, una morfología más gruesa, supondría

la reducción del área de superficie, exponiendo una menor cantidad de centros activos para la reacción, como se ha visto en otros estudios (Mo et al., 2015) y se ha referido con anterioridad en este mismo. Habría que preparar una nueva prueba para un mejor análisis.

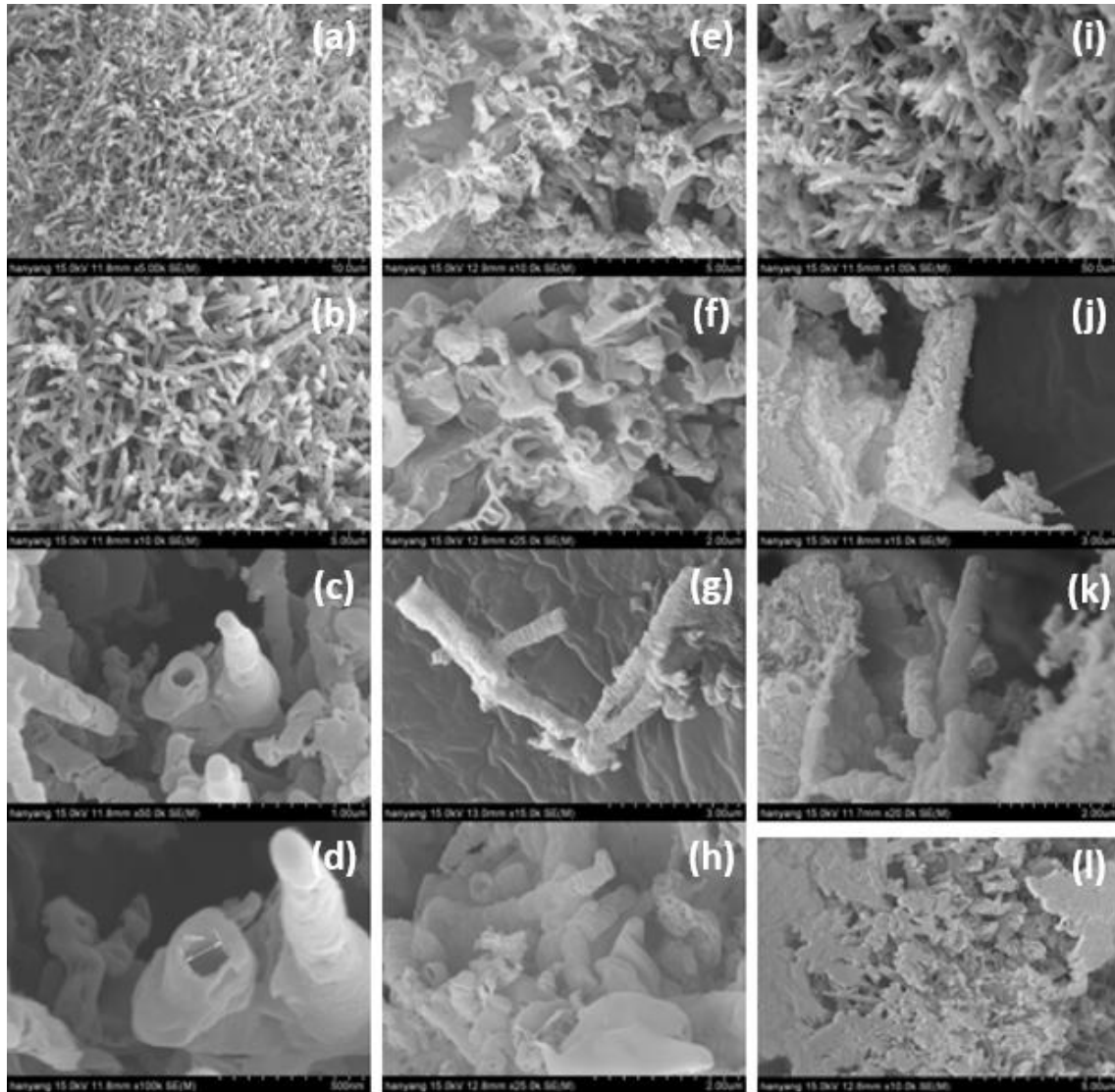


Figura 21. Imágenes SEM para las diferentes muestras DUCN28/4/500 (a) – (d), DUCN28/4/550 (e) – (h), DUCN28/4/600 (i) – (k) y DUCN28/4/450 (l) en creciente ampliación de imagen.

Por último, las imágenes de Figura 21 (i) – (k) representan al fotocatalizador muestra DUCN28/4/600. Lo primero que llama la atención es que en Figura 21 (i) no se puede decir si son tubos o cilindros. Sería necesario un análisis mediante TEM. En Figura 21 (j) y (k), aunque tienen una morfología que se presenta de manera más aislada, se aprecia un interior lleno de estructura aglomerada, por lo que se hablaría de cilindros. Por otro lado, Figura 21 en (i) los tubos o cilindros sintetizados son de un tamaño mayor,

del orden de varios μm , y de extremos más marcados, que contrastan con algunos cilindros menos frecuentes y de menores dimensiones, como es patente en Figura 21 (k). La aparición de estructura aglomerada es contradictoria con lo mencionado anteriormente, donde el aumento de la temperatura favorecía su desaparición (J. Zhu et al., 2014), (Mo et al., 2015), (Gu et al., 2015). Esto puede ser debido a que el grado de polimerización a determinadas temperaturas disminuye a causa de la descomposición del material, lo que también conllevaría una menor cantidad de producto (Junying Xu, Li, Peng, Lu, & Li, 2013). Sin embargo, sería necesaria una investigación más profunda.

3.8. Microscopía electrónica de transmisión.

El análisis de imagen de microscopía de transmisión de electrones de los preparados DUCN37/12/550, DUCN19/12/550, DUCN28/12/550 y DUCN28/4/550 está representado en Figura 22 para la primera y en Figura 23 para el resto de muestras aquí referidas. Las fotografías, como en el caso de SEM, se organizan en columna por muestra estudiada. En la esquina inferior izquierda de cada una se facilita la escala de referencia.

La muestra DUCN37/12/550 se puede ver en Figura 22 (a) y (b). El área bajo el perímetro de las circunferencias pretende señalar los extremos fragmentados de la estructura cónica mencionada en Figura 20 (i) – (l). En ambos el diámetro interior se encuentra entre 100 y 200 nm. Estas imágenes confirman la existencia de las partículas de aglomerado previamente mencionadas, aunque también la formación de estructura en hoja del mismo unas sobre otras.

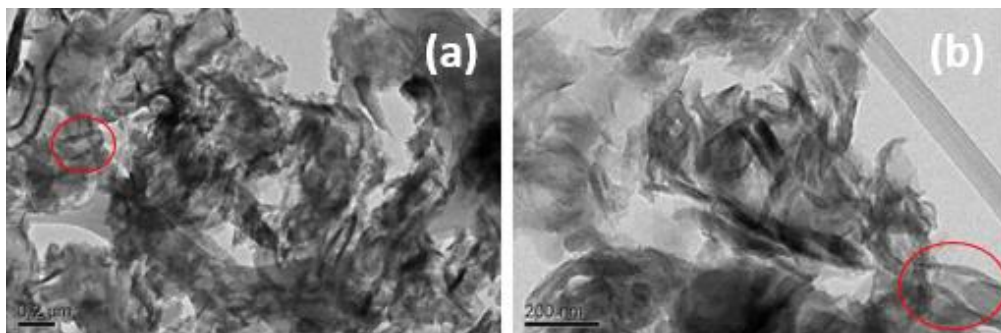


Figura 22. Imágenes (a) y (b) TEM para DUCN37/12/550.

En Figura 23 están representadas las muestras DUCN19/12/550, DUCN28/12/550 y DUCN28/4/550 como se ha dicho anteriormente. El estudio TEM ayuda a confirmar y examinar más o fondo lo reportado en el estudio de las imágenes SEM. Principalmente se pretende analizar si se trata de micro y nanotubos y/o cilindros, el grosor de las paredes de los micro y nanotubos y la porosidad de la muestra, así como el tamaño de estos poros. Siendo así, Figura 23 (a) – (c) y (e) - (g), de DUCN19/12/550 y DUCN28/12/550 respectivamente, muestran la variedad en el diámetro de los tubos, con unas dimensiones que oscilan entre los 100 nm que se observan en Figura 23 (c) para la muestra DUCN19/12/550 y los casi 400 nm para la misma muestra en Figura 23 (a).

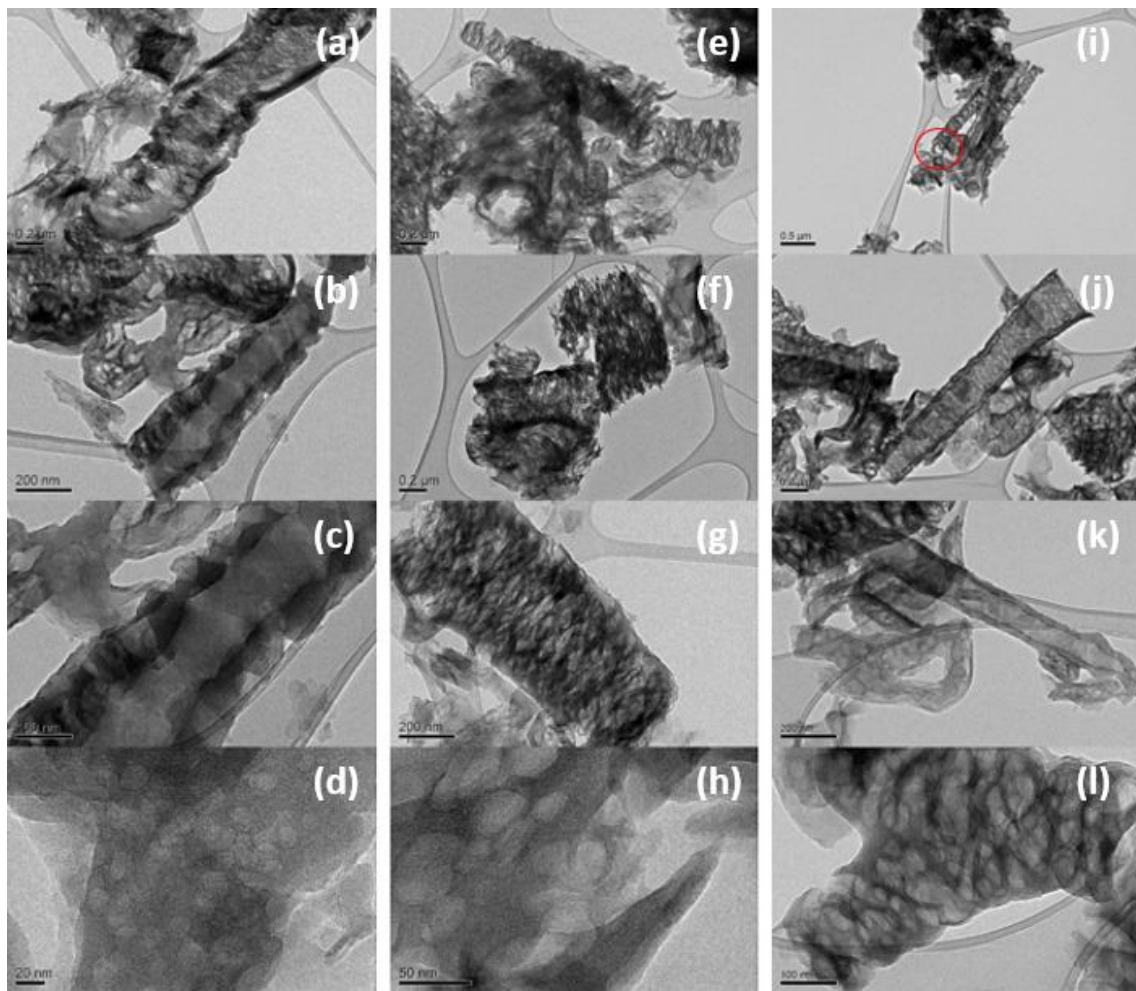


Figura 23. Imágenes TEM para las muestras DUCN19/12/550 (a) - (d), DUCN28/12/550 (e) - (h) y DUCN28/4/550 (i) - (l).

En el caso de DUCN28/12/550, Figura 23 (e) y (f) se miden entre 200 y ± 300 nm correspondientemente. En Figura 23 (i) – (k), DUCN28/4/550 muestra ejemplos de la formación de nanotubos meso porosos, con diámetros ± 200 nm y tan delgados como 100 nm en Figura 23 (k). Es clara la creación de tubos al fijarse en la densidad de las

paredes respecto a la parte interna de estos. Las paredes tienen un grosor de hasta 100 nm, patente en Figura 23 (c) de DUCN19/12/550, pero en la mayoría de los casos son de ± 50 nm. Destaca también algún cilindro poroso como en Figura 23 (e) de DUCN28/12/550.

Las imágenes reflejan una gran porosidad de las muestras. DUCN19/12/550 en Figura 23 (d) presenta una distribución más regular en el tamaño de los poros de ± 20 nm de diámetro. Mientras DUCN28/12/550 y DUCN28/4/550 en Figura 23 (h) y (l) respectivamente, muestran mayor variedad en su tamaño, con algún poro cerca de los 50 nm de diámetro o incluso sobrepasándolo en el caso de DUCN28/4/550. En este caso DUCN19/12/550 y DUCN28/12/550 presentan poros calificados como mesoporos, para poros que oscilan de 2 - 50 nm y DUCN28/4/550 muestra mesoporos y macroporos para aquellos que superan los 50 nm (Thommes et al., 2015).

La estructura porosa de estos compuestos favorece el desempeño fotocatalítico del material debido al incremento en el tiempo de separación de los pares electrón – hueco debido al efecto de confinamiento cuántico, la interconexión de estos poros y la consiguiente mayor área de superficie que aumenta la exposición de sitios activos para la reacción (Tian et al., 2019).

3.9. Corriente foto – electroquímica.

Un buen fotocatalizador ha de ser capaz de absorber los fotones de la luz, generar pares electrón – hueco y mantenerlos separados por un mínimo de tiempo. El estudio de la corriente transitoria generada mediante ciclos de luz y oscuridad (on y off) aporta información respecto a la efectividad de la separación o la no recombinación de estos pares e^-/h^+ (Pawar et al., 2017), (Ismael, Wu, & Wark, 2019).

Las curvas de densidad de corriente vs tiempo quedan representadas en las gráficas de Figura 24 (a) y (b). El valor de la corriente generada se incrementa rápidamente en respuesta a la excitación de los fotones absorbidos de la luz (on), y decae tan pronto como la luz es apagada (off). Figura 24 (a) se mide la eficiencia de separación de los portadores de carga para las muestras UCN, DCN y DUCN sintetizadas a 580 °C. UCN presenta una mejor foto-respuesta frente a DCN y DUCN, donde tiene un valor intermedio. Esta foto-respuesta está de acuerdo con los valores obtenidos para las áreas de superficie y volumen poroso de estos tres fotocatalizadores en Tabla 2 y el análisis de SEM de Figura 19, pues el incremento de estos se traduce en una mayor

exposición de sitios activos y con ello la transferencia de un mayor número de electrones y separación de las parejas e^-/h^+ (Pawar et al., 2017), (Tian et al., 2019), (Ismael, Wu, Taffa, Bottke, & Wark, 2019). Estos valores, como se mencionaba en el análisis PL, contrastan con lo obtenido en el espectro de la misma para las muestras UCN y DCN. Hay que recordar que la mayor intensidad en el espectro es relacionada, en primera instancia, con un déficit en el proceso inhibitorio de la recombinación de los pares e^-/h^+ , lo cual puede ser indicativo de una menor actividad fotocatalítica. Sin embargo, este no es el caso, donde la menor intensidad del estudio PL era de DCN respecto a UCN, al igual que para la actividad fotoelectroquímica, lo que puede ser explicado como se ha mencionado anteriormente, debido al aumento en la concentración de portadores de cargas.

Por otro lado, ninguno de los fotocatalizadores en Figura 24 (a) presenta una actividad estable a lo largo del experimento. Esto implica inestabilidad de la muestra, traducida en la pérdida de la capacidad de separación de los portadores de cargas que se cree es mayoritariamente debida al desgaste o erosión sufrido por el fotocatalizador, como se pudo ver al extraerlo una vez finalizado el experimento. Este rápido desgaste no está de acuerdo con la estabilidad térmica y química del material según diversas revisiones (J. Zhu et al., 2014), (A. Wang et al., 2017). Sin embargo, Liao et al. (2019), puntualiza la necesidad de mejorar la estabilidad fotocatalítica para el desarrollo de $g-C_3N_4$.

Prestando una mayor atención a las fases de luz on en Figura 24 (a) y (b), cuando la luz irradia, se puede ver en la mayoría de los casos que el pico inicial de densidad de corriente difiere con el final para cada fase individualizada, e incluso durante el mismo ciclo la pendiente varía. La pendiente negativa indica un incremento de la recombinación de los pares e^-/h^+ con respecto al tiempo, una positiva indica lo contrario (Xiang, Yu, & Jaroniec, 2011).

Los fotocatalizadores de las gráficas (a) y (b) en Figura 24 no pueden ser comparados directamente porque los protocolos utilizados para la síntesis de muestras son diferentes.

Para Figura 24 (b) se ha medido esta eficacia de separación de los pares e^-/h^+ de los compuestos DUCN28/4/500 y DUCN28/4/600. Es evidente la superior actividad fotoelectroquímica de la muestra DUCN28/4/500 y la inhibición de la recombinación de los pares e^-/h^+ . El tamaño de los nanotubos de la muestra, del orden de nm, conlleva una gran área de superficie, unido a la porosidad de este; aspectos que se conocen favorecedores para el desempeño fotoeléctrico.

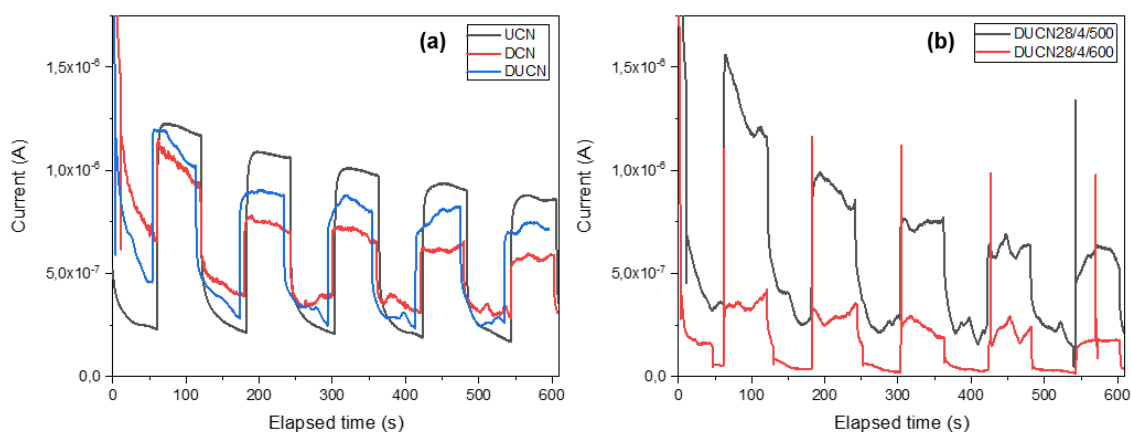


Figura 24. Transición de foto - corriente para las muestras UCN, DCN y DUCN (a); y DUCN28/4/500 y DUCN28/4/600 (b).

DUCN28/4/600 muestra unos resultados pobres respecto a DUCN28/4/500 pese a no ser los de este último idóneos. En su caso el tamaño de los cilindros observados en las imágenes SEM de Figura 21 (i) – (k) de mayor tamaño reducen el área de superficie, y al tratarse de cilindros con un interior relleno y no de tubos, también reduce la capacidad de aprovechamiento de la luz (Fu et al., 2017) y con ello se reduce la disponibilidad de sitios activos.

Si se observan las representaciones obtenidas para los dos compuestos en Figura 24 (b), al igual que ocurre en Figura 24 (a), en ninguno de estos la densidad de corriente generada se mantiene estable. El fotocatalizador sobre la pieza de FTO mostraba un considerable desgaste como es el caso para todos los fotocatalizadores estudiados.

3.10. Producción de H₂.

Una reacción catalítica heterogénea tiene lugar entre un sustrato y un reactivo en distintos estados de agregación. La reacción de evolución de hidrógeno o la producción de hidrógeno molecular por el nitruro de carbono gráfitico tiene lugar en la interfase de un sustrato sólido g-C₃N₄ y de un reactivo líquido H₂O. Es una consecuencia directa de diversos parámetros que se han medido y analizado durante el experimento. Estos son la estructura molecular cristalina, la recombinación de los pares e⁻/h⁺, el rango de luz que el material es capaz de absorber, así como su band – gap; el área de superficie y el volumen y distribución de tamaño poroso, la topografía y estructuras principales que

el material presenta, la velocidad de separación de los pares e^-/h^+ y la estabilidad fotocatalítica de las muestras de $g-C_3N_4$.

Además de medir la capacidad de producción de H_2 , este estudio también analiza la estabilidad fotocatalítica que este material presenta para complementar el apartado anterior.

La cantidad de hidrógeno producido en mg/min en intervalos de 1h para las muestras UCN y DCN está reflejado en Figura 25. En este caso la muestra UCN tiene una actividad de producción de H_2 muy superior a DCN. Esta última mantiene una actividad constante y baja para la generación del producto. La pequeña área de superficie de tan solo $3,876 m^2/g$ de la estructura bulk de DCN están en concordancia con este resultado. Muestra también un espectro de fotoluminiscencia menor que UCN (Figura 16).

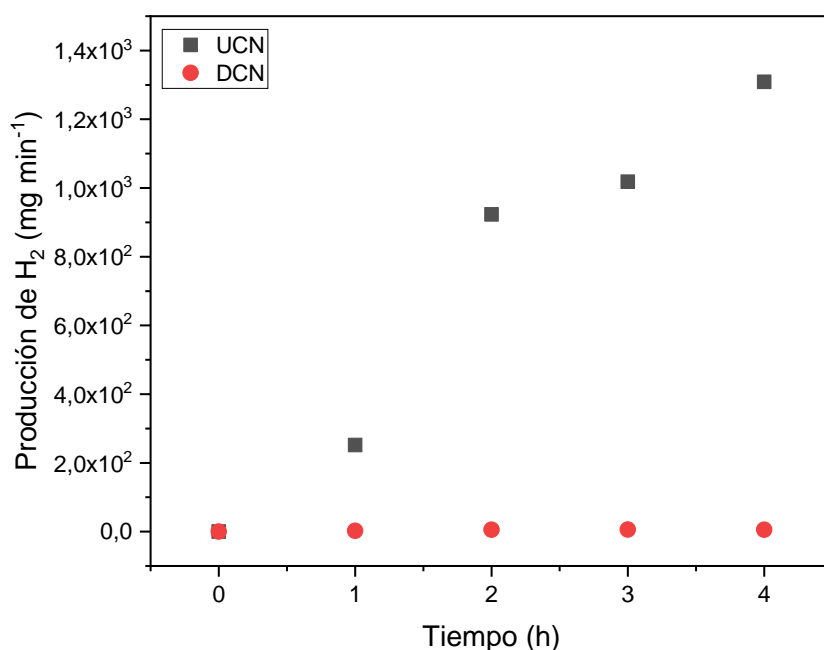


Figura 25. Cantidad de hidrógeno molecular producido por minuto medido en intervalos de tiempo de 1 hora para las muestras UCN y DCN.

En el caso de UCN la estructura 2-D en hoja de UCN visibles en Figura 19 (a) – (d) facilita el transporte electrónico entre hojas. Su buena actividad de producción fotocatalítica concuerda con el área de superficie calculada de $79,77 m^2/g$, que va a exponer una mayor cantidad de sitios activos para la reacción de hidrólisis del H_2O , así como por su volumen y distribución de tamaño de poros.

4. Conclusión.

En este estudio se han preparado numerosas muestras para la síntesis de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ utilizando dos precursores principales, urea y dicianodiamida, mediante una pirólisis fácil y directa en uno y dos tiempos con dos objetivos: (1) el estudio de las características morfológicas y electrónicas de las muestras sintetizadas y (2) el desarrollo de un protocolo reproducible para la producción de nanotubos de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

La formación en todas las muestras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ fue confirmada mediante el análisis FTIR gracias a la especificidad del espectro. A continuación con este trabajo sería conveniente realizar el análisis XRD para las muestras restantes y poder así determinar y comparar el grado de polimerización de todas, y su papel en este estudio en la capacidad fotocatalítica donde la muestra DUCN28/4/500 presenta un menor grado de ordenación cristalina que el visto en otros estudios ($d = 0,327 \text{ nm}$ vs $d = 0,34 \text{ nm}$). Se cree que la causa de una mayor intensidad en el estudio de fotoluminiscencia por parte de UCN y DUCN28/4/500 respecto a DCN es un incremento en la concentración de los portadores de carga. Asumiendo esta hipótesis, los datos obtenidos en el espectro de absorción y los band gaps calculados parecen estar de acuerdo, así como el estudio de la corriente foto - electroquímica y la producción de H_2 donde la muestra UCN es muy superior a DCN. La muestra resultante de la mezcla de urea y dicianodiamida en DUCN muestra valores intermedios en la absorción lumínica y band gap analizados, área de superficie y volumen poroso así como el estudio de corriente foto-electroquímica. En este último se puede apreciar que la habilidad y estabilidad en la separación de los pares e^-/h^+ para la muestra DUCN resultante de la mezcla, no ha sido mejorada, si no que presenta inestabilidad y diferentes comportamientos de recombinación en los ciclos luz on / luz off (Figura 24). La muestra DUCN muestra valores intermedios en comparación a las muestras puras de urea y dicianodiamida excepto el área de superficie y morfología donde se ve claramente más influenciada por la dicianodiamida debido a la menor degradación en el tratamiento térmico de la dicianodiamida. Para una información más completa sobre la capacidad de separación de los pares e^-/h^+ se requeriría además del espectro de fotoluminiscencia de DUCN.

La realización de un análisis de espectroscopía de impedancia ayudaría a entender la resistencia en la superficie del material a la transferencia de carga así como la concentración de portadores de carga en la superficie de los electrodos, es decir, sería un estudio eléctrico y de cinética de la reacción complementarios de gran interés. Además, sería conveniente la investigación por medio de espectroscopía fotoelectrónica

de rayos – X para obtener información y complementar la existente de la composición química y estado electrónico de superficie de los sintetizados, que es de gran importancia junto con el área de superficie, para entender las interacciones que se dan en la superficie del fotocatalizador con agentes químicos externos.

Por otro lado, para las muestras DUCN19/12/550, DUCN28/12/550, DUCN37/12/550, DUCN28/4/450, DUCN28/4/500, DUCN28/4/550 y DUCN28/4/600 se pretendía además del estudio de sus propiedades, el desarrollo de un protocolo reproducible para la obtención de nanotubos de g-C₃N₄. En el aspecto morfológico se ha obtenido la síntesis de una variedad de nanotubos porosos. Destaca entre ellas DUCN28/4/500, debido a una distribución menos dañada y más homogénea de la red de nanotubos y a la longitud y diámetros externos e internos de los mismos, respecto al resto de muestras. Aunque otras también ofrecen resultados atractivos en el aspecto morfológico, su distribución más irregular hizo decantar la elección por la muestra DUCN28/4/500, al ser considerada más interesante para continuar con el trabajo y posibles futuros proyectos. Sería conveniente completar la información mediante análisis TEM y medición del grosor de las paredes de los nanotubos, el cálculo del área de superficie y la distribución y volumen poroso.

En el estudio de la corriente foto-electroquímica, la muestra DUCN28/4/500 solo pudo ser comparada con DUCN28/4/600, y aunque presentaba un rendimiento mucho mayor, esta presentaba una gran inestabilidad en la separación de los portadores de cargas. A fin de tener una mejor comprensión, el resto de muestras deberían ser medidas, además de proceder con el experimento de producción de H₂ y completar el resto de estudios aquí presentes.

Como continuación de este trabajo se plantearon diferentes objetivos: el cálculo de la posición de las bandas de valencia y conducción para situarlas respecto a los potenciales de oxidación y reducción de H₂O y H⁺ o CO₂ respectivamente, realización de experimentos donde se estudie la reducción fotocatalítica de CO₂ y la investigación de la reproducibilidad en la formación de los nanotubos mediante este protocolo.

iv. Agradecimientos.

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al profesor Dr. Ángel Serrano Aroca, por aceptar la tutoría del presente Trabajo de Fin de Grado y dirigir su realización, así como el seguimiento e interés que mostró en mi estancia en el laboratorio de Multifunctional Materials & Devices (MFMD) de la Universidad de Hanyang en Corea del Sur donde este proyecto se desarrolló.

A la profesora Phd. Caroline Sunyong Lee por acogerme en el laboratorio MFMD que ella dirige en la Universidad Hanyang de Corea de Sur, para la realización de las prácticas curriculares vinculadas al Trabajo de Fin de Grado y darme la oportunidad de participar en el congreso internacional ENGE 2018 que tuvo lugar en la isla de Jeju el día 13 de noviembre de 2018, como co-autor junto a Joonyoung Jang y Suhee Kang del póster “Fabrication of Eco-friendly Graphitic Carbon Nitride Hetero-junction Using Transition Metal Dichalcogenides Materials for Photo Electrochemical Performance”.

Al investigador Joonyoung Jang, por su papel de mentor y su ayuda durante la estancia y atención a cualquier pregunta que haya podido surgir en este proyecto.

A la investigadora Suhee Kang por su supervisión durante mi tiempo en el laboratorio.

A los investigadores del equipo del laboratorio Dahyun Choi y Hyojun Kim por la colaboración mostrada en el laboratorio.

A los miembros de la dirección de la Facultad de Veterinaria y Ciencias Experimentales de la Universidad Católica de Valencia por la flexibilidad mostrada para permitir la presentación de este trabajo.

A la secretaria María Amparo Valero por la gestión administrativa.

Y por último a la beca Mundus del banco Santander que me concedieron la oportunidad de participar en esta experiencia en la Universidad de Hanyang de Corea del Sur.

5. Referencias.

- Abdullahi, Y. Z., Yoon, T. L., Halim, M. M., Hashim, M. R., & Lim, T. L. (2016). Mechanical and electronic properties of graphitic carbon nitride sheet: First-principles calculations. *Solid State Communications*, *248*, 144–150. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2016.10.005>
- Al-Hamamre, Z., Saidan, M., Hararah, M., Rawajfeh, K., Alkhasawneh, H. E., & Al-Shannag, M. (2017). Wastes and biomass materials as sustainable-renewable energy resources for Jordan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *67*, 295–314. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.09.035>
- Allakhverdiev, S. I., Kreslavski, V. D., Thavasi, V., Zharmukhamedov, S. K., Klimov, V. V., Nagata, T., ... Ramakrishna, S. (2009). Hydrogen photoproduction by use of photosynthetic organisms and biomimetic systems. *Photochem. Photobiol. Sci.*, *8*(2), 148–156. <https://doi.org/10.1039/B814932A>
- Alsayegh, S., Johnson, J. R., Ohs, B., & Wessling, M. (2019). Methanol production via direct carbon dioxide hydrogenation using hydrogen from photocatalytic water splitting: Process development and techno-economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, *208*, 1446–1458. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.10.132>
- Awramik, S. M. (1992). The oldest records of photosynthesis. In *Photosynthesis Research* (Vol. 33). Retrieved from <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF00039172.pdf>
- Bai, Jiaxin, Han, Q., Cheng, Z., & Qu, L. (2018). Wall-Mesoporous Graphitic Carbon Nitride Nanotubes for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chemistry - An Asian Journal*, *13*(21), 3160–3164. <https://doi.org/10.1002/asia.201801209>
- Bai, Jirong, Yin, C., Xu, H., Chen, G., Ni, Z., Wang, Z., ... Li, X. (2018). Facile urea-assisted precursor pre-treatment to fabricate porous g-C₃N₄ nanosheets for remarkably enhanced visible-light-driven hydrogen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, *532*, 280–286. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2018.07.108>
- Band Theory for Solids. (n.d.). Retrieved November 13, 2019, from <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/band.html#c1>
- Bansod, N. D., Roy, K., Das, C., Vidyasagar, D., & Potiyaraj, P. (2019). Development and characterization of graphitic carbon nitride as nonblack filler in natural rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 48136. <https://doi.org/10.1002/app.48136>
- Barber, J. (2008). *Photosynthetic energy conversion: natural and artificial*. <https://doi.org/10.1039/b802262n>
- Ben-Refael, A., Benisti, I., & Paz, Y. (2018). Transient photoinduced phenomena in graphitic carbon nitride as measured at nanoseconds resolution by step-scan FTIR. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.11.010>
- Blankenship, R. E., Tiede, D. M., Barber, J., Brudvig, G. W., Fleming, G., Ghirardi, M., ... Sayre, R. T. (2011). Comparing Photosynthetic and Photovoltaic Efficiencies and Recognizing the Potential for Improvement. *Science*, *332*(6031), 805–809. <https://doi.org/10.1126/science.1200165>
- Bojdys, M. J., Müller, J.-O., Antonietti, M., & Thomas, A. (2008). Ionothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride. *Chemistry - A European Journal*, *14*(27), 8177–8182. <https://doi.org/10.1002/chem.200800190>

- Bothe, H., & Newton, W. E. (2014). *Nitrogenase-Dependent Hydrogen Production by Cyanobacteria*. https://doi.org/10.1007/978-94-017-8554-9_6
- Brotosudarmo, T. H. P., Prihastyanti, M. N. U., Gardiner, A. T., Carey, A. M., & Cogdell, R. J. (2014). The light reactions of photosynthesis as a paradigm for solar fuel production. *Energy Procedia*, *47*, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.226>
- Cao, S., & Yu, J. (2016, February 5). Carbon-based H₂-production photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 27, pp. 72–99. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.04.002>
- Chandrasekaran, S., Yao, L., Deng, L., Bowen, C., Zhang, Y., Chen, S., ... Zhang, P. (2019). Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond. *Chemical Society Reviews*, *48*(15), 4178–4280. <https://doi.org/10.1039/C8CS00664D>
- Chen, W., Chen, Z., Liu, T., Jia, Z., & Liu, X. (2014). Fabrication of highly visible light sensitive graphite-like C₃N₄ hybridized with Zn_{0.28}Cd_{0.72}S heterojunctions photocatalyst for degradation of organic pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(3), 1889–1897. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2014.07.019>
- Choudhury, B., & Giri, P. K. (2016). Isotype heterostructure of bulk and nanosheets of graphitic carbon nitride for efficient visible light photodegradation of methylene blue. *RSC Advances*, *6*(30), 24976–24984. <https://doi.org/10.1039/C6RA00933F>
- Crabtree, G. W., & Lewis, N. S. (2007). Solar energy conversion. *Physics Today*, *60*(3), 37–42. <https://doi.org/10.1063/1.2718755>
- Crawley, G. M. (2013). *The World Scientific Handbook of Energy*. <https://doi.org/10.1142/8114>
- Cui, Y., Wang, Y., Wang, H., Cao, F., & Chen, F. (2016). Polycondensation of ammonium thiocyanate into novel porous g-C₃N₄ nanosheets as photocatalysts for enhanced hydrogen evolution under visible light irradiation. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, *37*(11), 1899–1906. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62509-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62509-3)
- Dai, X., Han, Z., Waterhouse, G. I. N., Fan, H., & Ai, S. (2018). Ordered graphitic carbon nitride tubular bundles with efficient electron-hole separation and enhanced photocatalytic performance for hydrogen generation. *Applied Catalysis A: General*, *200*–206. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.001>
- Dincer, I., & Acar, C. (2015, April 1). A review on clean energy solutions for better sustainability. *International Journal of Energy Research*, Vol. 39, pp. 585–606. <https://doi.org/10.1002/er.3329>
- Fina, F., Callear, S. K., Carins, G. M., & Irvine, J. T. S. (2015). Structural Investigation of Graphitic Carbon Nitride via XRD and Neutron Diffraction. *Chemistry of Materials*, *27*(7), 2612–2618. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00411>
- Fu, J., Zhu, B., Jiang, C., Cheng, B., You, W., & Yu, J. (2017). Hierarchical Porous O-Doped g-C₃N₄ with Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Activity. *Small*, *13*(15), 1603938. <https://doi.org/10.1002/sml.201603938>
- FUJISHIMA, A., & HONDA, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, *238*(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

- Gao, Q., Hu, S., Du, Y., & Hu, Z. (2017). The origin of the enhanced photocatalytic activity of carbon nitride nanotubes: a first-principles study. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(10), 4827–4834. <https://doi.org/10.1039/c6ta09747b>
- Gu, Q., Gao, Z., Zhao, H., Lou, Z., Liao, Y., & Xue, C. (2015). Temperature-controlled morphology evolution of graphitic carbon nitride nanostructures and their photocatalytic activities under visible light. *RSC Advances*, 5(61), 49317–49325. <https://doi.org/10.1039/C5RA07284K>
- Han, Q., Wang, B., Gao, J., Cheng, Z., Zhao, Y., Zhang, Z., & Qu, L. (2016). Atomically Thin Mesoporous Nanomesh of Graphitic C₃N₄ for High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Nano*, 10(2), 2745–2751. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07831>
- HILL, R., & BENDALL, F. (1960). Function of the Two Cytochrome Components in Chloroplasts: A Working Hypothesis. *Nature*, 186(4719), 136–137. <https://doi.org/10.1038/186136a0>
- Huang, Z., Li, F., Chen, B., & Yuan, G. (2015). Porous and low-defected graphitic carbon nitride nanotubes for efficient hydrogen evolution under visible light irradiation. *RSC Advances*, 5(124), 102700–102706. <https://doi.org/10.1039/c5ra23419k>
- INOUE, T., FUJISHIMA, A., KONISHI, S., & HONDA, K. (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698), 637–638. <https://doi.org/10.1038/277637a0>
- Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. (n.d.). Retrieved from http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/BR50555_E_0513M_H_1.pdf
- Ismael, M., Wu, Y., Taffa, D. H., Bottke, P., & Wark, M. (2019). Graphitic carbon nitride synthesized by simple pyrolysis: role of precursor in photocatalytic hydrogen production. *New Journal of Chemistry*, 43(18), 6909–6920. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00859D>
- Ismael, M., Wu, Y., & Wark, M. (2019). Photocatalytic activity of ZrO₂ composites with graphitic carbon nitride for hydrogen production under visible light. *New Journal of Chemistry*, 43(11), 4455–4462. <https://doi.org/10.1039/c8nj06507a>
- Jang, J., Kang, S., Pawar, R. C., & Lee, C. S. (2018). Electrospun one-dimensional graphitic carbon nitride-coated carbon hybrid nanofibers (GCN/CNFs) for photoelectrochemical applications. *Current Applied Physics*, 18(9), 1006–1012. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.05.016>
- Jü, B., Irran, E., Rgen Senker, J., Kroll, P., Mü, H., & Schnick, W. (2003). *Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies*. <https://doi.org/10.1021/ja0357689>
- Kang, S., Jang, J., Ahn, S., & Lee, C. S. (2019). Novel design of hollow g-C₃N₄ nanofibers decorated with MoS₂ and S, N-doped graphene for ternary heterostructures. *Dalton Transactions*, 48(6), 2170–2178. <https://doi.org/10.1039/C8DT04656E>
- Kang, S., Jang, J., Pawar, R. C., Ahn, S.-H., & Lee, C. S. (2018). Low temperature fabrication of Fe₂O₃ nanorod film coated with ultra-thin g-C₃N₄ for a direct z-scheme exerting photocatalytic activities. *RSC Advances*, 8(59), 33600–33613. <https://doi.org/10.1039/C8RA04499F>

- Khan, M. M., Adil, S. F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 462–464. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2015.04.003>
- Khetkorn, W., Rastogi, R. P., Incharoensakdi, A., Lindblad, P., Madamwar, D., Pandey, A., & Larroche, C. (2017). Microalgal hydrogen production – A review. *Bioresource Technology*, 243, 1194–1206. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.07.085>
- Kim, D.-H., & Kim, M.-S. (2011). Hydrogenases for biological hydrogen production. *Bioresource Technology*, 102(18), 8423–8431. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.02.113>
- Kim, W., McClure, B. A., Edri, E., & Frei, H. (2016, June 7). Coupling carbon dioxide reduction with water oxidation in nanoscale photocatalytic assemblies. *Chemical Society Reviews*, Vol. 45, pp. 3221–3243. <https://doi.org/10.1039/c6cs00062b>
- Kumar, A., & Pandey, G. (n.d.). *A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.15406/mseij.2017.01.00018>
- Lan, H., Li, L., An, X., Liu, F., Chen, C., Liu, H., & Qu, J. (2017). Microstructure of carbon nitride affecting synergetic photocatalytic activity: Hydrogen bonds vs. structural defects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.022>
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., & Pozzer, & A. (n.d.). *The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale*. <https://doi.org/10.1038/nature15371>
- Lewis, M., Neill, S. P., Robins, P. E., & Hashemi, M. R. (2015). Resource assessment for future generations of tidal-stream energy arrays. *Energy*, 83, 403–415. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.02.038>
- Li, H., Zhang, Z., Liu, Y., Cen, W., & Luo, X. (2018). Functional Group Effects on the HOMO-LUMO Gap of g-C₃N₄. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 8(8). <https://doi.org/10.3390/nano8080589>
- Li, X., Yu, J., & Jaroniec, M. (2016, May 7). Hierarchical photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, Vol. 45, pp. 2603–2636. <https://doi.org/10.1039/c5cs00838g>
- Li, X., Yu, J., Low, J., Fang, Y., Xiao, J., & Chen, X. (2015). Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(6), 2485–2534. <https://doi.org/10.1039/C4TA04461D>
- Liao, G., Gong, Y., Zhang, L., Gao, H., Yang, G.-J., & Fang, B. (2019). Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: the “holy grail” for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light. *Energy & Environmental Science*, 12(7), 2080–2147. <https://doi.org/10.1039/C9EE00717B>
- LIEBIG, J. (1834). Über einige Stickstoff - Verbindungen. *Annalen Der Pharmacie*, 10(1), 1–47. <https://doi.org/10.1002/jlac.18340100102>
- Liu, Bin, Xu, B., Li, S., Du, J., Liu, Z., & Zhong, W. (2019). Heptazine-based porous graphitic carbon nitride: a visible-light driven photocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(36), 20799–20805. <https://doi.org/10.1039/c9ta03646f>
- Liu, Bing, Ye, L., Wang, R., Yang, J., Zhang, Y., Guan, R., ... Chen, X. (2018). Phosphorus-Doped Graphitic Carbon Nitride Nanotubes with Amino-rich Surface for Efficient CO₂ Capture, Enhanced Photocatalytic Activity, and Product

- Selectivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *10*(4), 4001–4009. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17503>
- Liu, G., Niu, P., Sun, C., Smith, S. C., Chen, Z., Lu, G. Q. (Max), & Cheng, H.-M. (2010). Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C₃N₄. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(33), 11642–11648. <https://doi.org/10.1021/ja103798k>
- Liu, S., Yu, J., & Wang, W. (2010). Effects of annealing on the microstructures and photoactivity of fluorinated N-doped TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *12*(38), 12308. <https://doi.org/10.1039/c0cp00036a>
- Lu, L., Lv, Z., Si, Y., Liu, M., & Zhang, S. (2018). Recent progress on band and surface engineering of graphitic carbon nitride for artificial photosynthesis. *Applied Surface Science*, *462*, 693–712. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.131>
- Luo, B., Song, R., Geng, J., Jing, D., & Zhang, Y. (2018). Facile preparation with high yield of a 3D porous graphitic carbon nitride for dramatically enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, *238*, 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.039>
- Macleod, G., Mckeown, C., Hall, A. J., & Russell, M. J. (n.d.). *HYDROTHERMAL AND OCEANIC pH CONDITIONS OF POSSIBLE RELEVANCE TO THE ORIGIN OF LIFE*.
- Maeda, K., An, D., Kuriki, R., Lu, D., & Ishitani, O. (2018). Graphitic carbon nitride prepared from urea as a photocatalyst for visible-light carbon dioxide reduction with the aid of a mononuclear ruthenium(II) complex. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, *14*, 1806–1812. <https://doi.org/10.3762/bjoc.14.153>
- Miller, T. S., Jorge, A. B., Suter, T. M., Sella, A., Corà, F., & McMillan, P. F. (2017). Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(24), 15613–15638. <https://doi.org/10.1039/C7CP02711G>
- Mishra, A., Mehta, A., Basu, S., Shetti, N. P., Reddy, K. R., & Aminabhavi, T. M. (2019). Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal-free photocatalysts for water splitting: A review. *Carbon*, *149*, 693–721. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.104>
- Mo, Z., She, X., Li, Y., Liu, L., Huang, L., Chen, Z., ... Li, H. (2015). Synthesis of g-C₃N₄ at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution. *RSC Advances*, *5*(123), 101552–101562. <https://doi.org/10.1039/C5RA19586A>
- Neill, S. P., Hashemi, M. R., & Lewis, M. J. (2014). The role of tidal asymmetry in characterizing the tidal energy resource of Orkney. *Renewable Energy*, *68*, 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.052>
- Niu, P., Liu, G., & Cheng, H.-M. (2012). *Nitrogen Vacancy-Promoted Photocatalytic Activity of Graphitic Carbon Nitride*. <https://doi.org/10.1021/jp301026y>
- Niu, P., Zhang, L., Liu, G., & Cheng, H.-M. (2012). Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities. *Advanced Functional Materials*, *22*(22), 4763–4770. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200922>
- Nocera, D. G. (2012). The artificial leaf. *Accounts of Chemical Research*, *45*(5), 767–776. <https://doi.org/10.1021/ar2003013>
- Olson, S. L., Schwieterman, E. W., Reinhard, C. T., & Lyons, T. W. (2018). Earth:

- Atmospheric Evolution of a Habitable Planet. In *Handbook of Exoplanets* (pp. 2817–2853). https://doi.org/10.1007/978-3-319-55333-7_189
- Ong, W.-J., Tan, L.-L., Ng, Y. H., Yong, S.-T., & Chai, S.-P. (2016). Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chemical Reviews*, 116(12), 7159–7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
- Paul, D. R., Sharma, R., Nehra, S. P., & Sharma, A. (2019). Effect of calcination temperature, pH and catalyst loading on photodegradation efficiency of urea derived graphitic carbon nitride towards methylene blue dye solution. *RSC Advances*, 9(27), 15381–15391. <https://doi.org/10.1039/C9RA02201E>
- Pawar, R. C., Kang, S., Park, J. H., Kim, J., Ahn, S., & Lee, C. S. (2017). Evaluation of a multi-dimensional hybrid photocatalyst for enrichment of H₂ evolution and elimination of dye/non-dye pollutants. *Catalysis Science & Technology*, 7(12), 2579–2590. <https://doi.org/10.1039/C7CY00466D>
- Pawar, R. C., Son, Y., Kim, J., Ahn, S. H., & Lee, C. S. (2016). Integration of ZnO with g-C₃N₄ structures in core–shell approach via sintering process for rapid detoxification of water under visible irradiation. *Current Applied Physics*, 16(1), 101–108. <https://doi.org/10.1016/J.CAP.2015.11.002>
- Praus, P., Svoboda, L., Ritz, M., Troppová, I., Šihor, M., & Kočí, K. (2017). Graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 193, 438–446. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.03.008>
- Qin, J., Wang, S., Ren, H., Hou, Y., & Wang, X. (2015). Photocatalytic reduction of CO₂ by graphitic carbon nitride polymers derived from urea and barbituric acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.005>
- Ren, G., Wan, J., Liu, J., Yu, D., & Söder, L. (2018). Analysis of wind power intermittency based on historical wind power data. *Energy*, 150, 482–492. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2018.02.142>
- Renewables 2018. (n.d.). Retrieved August 28, 2019, from <https://www.iea.org/renewables2018/>
- Sabarinathan, M., Harish, S., Archana, J., Navaneethan, M., Ikeda, H., & Hayakawa, Y. (2017). *Highly efficient visible-light photocatalytic activity of MoS₂-TiO₂ mixtures hybrid photocatalyst and functional properties †*. <https://doi.org/10.1039/c7ra03633g>
- Sato, N., & Moriyama, T. (2018). Photosynthesis. In *Cyanidioschyzon merolae: A New Model Eukaryote for Cell and Organelle Biology* (pp. 263–281). https://doi.org/10.1007/978-981-10-6101-1_17
- Schuur, E. A. G., Mcguire, A. D., Schädel, C., Grosse, G., Harden, J. W., Hayes, D. J., ... Vonk, J. E. (n.d.). *Climate change and the permafrost carbon feedback*. <https://doi.org/10.1038/nature14338>
- Shen, M., Zhang, L., Wang, M., Tian, J., Jin, X., Guo, L., ... Shi, J. (2019). *Carbon-vacancy modified graphitic carbon nitride: enhanced CO₂ photocatalytic reduction performance and mechanism probing †*. <https://doi.org/10.1039/c8ta09302d>
- Siavash Moakhar, R., Masudy-Panah, S., Jalali, M., Goh, G. K. L., Dolati, A., Ghorbani, M., & Riahi-Noori, N. (2016). Sunlight driven photoelectrochemical light-to-

- electricity conversion of screen-printed surface nanostructured TiO₂ decorated with plasmonic Au nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 219, 386–393. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.10.022>
- Son, E. J., Lee, Y. W., Ko, J. W., & Park, C. B. (2018). *Amorphous Carbon Nitride as a Robust Photocatalyst for Biocatalytic Solar-to-Chemical Conversion*. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05487>
- Stutz, B., Le Pierres, N., Kuznik, F., Johannes, K., Palomo Del Barrio, E., Bédécarrats, J.-P., ... Minh, D. P. (2017). Storage of thermal solar energy. *Comptes Rendus Physique*, 18(7–8), 401–414. <https://doi.org/10.1016/J.CRHY.2017.09.008>
- Su, Q., Sun, J., Wang, J., Yang, Z., Cheng, W., & Zhang, S. (2014). Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO₂ conversion into cyclic carbonates. *Catalysis Science and Technology*, 4(6), 1556–1562. <https://doi.org/10.1039/c3cy00921a>
- Sun, J., Zhang, J., Zhang, M., Antonietti, M., Fu, X., & Wang, X. (2012). Bioinspired hollow semiconductor nanospheres as photosynthetic nanoparticles. *Nature Communications*, 3. <https://doi.org/10.1038/ncomms2152>
- Thermo Scientific - ES. (n.d.). Retrieved from <https://www.thermofisher.com/es/es/home/brands/thermo-scientific.html>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). *IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tian, N., Huang, H., Du, X., Dong, F., & Zhang, Y. (2019). Rational nanostructure design of graphitic carbon nitride for photocatalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(19), 11584–11612. <https://doi.org/10.1039/C9TA01819K>
- Tiwari, A., & Pandey, A. (2012). Cyanobacterial hydrogen production – A step towards clean environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 139–150. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2011.09.100>
- Wang, A., Wang, C., Fu, L., Wong-Ng, W., & Lan, Y. (2017). Recent Advances of Graphitic Carbon Nitride-Based Structures and Applications in Catalyst, Sensing, Imaging, and LEDs. *Nano-Micro Letters*, 9(4), 47. <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0148-2>
- Wang, J., Chen, Y., Shen, Y., Liu, S., & Zhang, Y. (2017). Coupling polymorphic nanostructured carbon nitrides into an isotype heterojunction with boosted photocatalytic H₂ evolution. *Chemical Communications*, 53(20), 2978–2981. <https://doi.org/10.1039/C7CC00356K>
- Wang, K., Li, Q., Liu, B., Cheng, B., Ho, W., & Yu, J. (2015). Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.045>
- Wang, S., Li, C., Wang, T., Zhang, P., Li, A., & Gong, J. (2014). Controllable synthesis of nanotube-type graphitic C₃N₄ and their visible-light photocatalytic and fluorescent properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(9), 2885. <https://doi.org/10.1039/c3ta14576j>
- Wang, Xiaoshuai, Zhou, C., Shi, R., Liu, Q., Waterhouse, G. I. N., Wu, L., ... Zhang, T. (2019). Supramolecular precursor strategy for the synthesis of holey graphitic carbon nitride nanotubes with enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance. *Nano Research*, 12(9), 2385–2389. <https://doi.org/10.1007/s12274->

019-2357-0

- Wang, Xuan, Yang, X., Wang, N., Lv, J., Wang, H., Choi, M. M. F., & Bian, W. (2018). Graphitic carbon nitride quantum dots as an “off-on” fluorescent switch for determination of mercury(II) and sulfide. *Microchimica Acta*, 185(10), 471. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2994-0>
- Wei, J., Hing, P., & Mo, Z. Q. (1999). TEM, XPS and FTIR characterization of sputtered carbon nitride films. *Surface and Interface Analysis*, 28(1), 208–211. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199908\)28:1<208::AID-SIA578>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199908)28:1<208::AID-SIA578>3.0.CO;2-8)
- Wen, J., Xie, J., Chen, X., & Li, X. (2017). A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Surface Science*, 391, 72–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>
- Wen, J., Xie, J., Zhang, H., Zhang, A., Liu, Y., Chen, X., & Li, X. (2017). Constructing Multifunctional Metallic Ni Interface Layers in the g-C₃N₄ Nanosheets/Amorphous NiS Heterojunctions for Efficient Photocatalytic H₂ Generation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(16), 14031–14042. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02701>
- Wu, M., Zhang, J., He, B., Wang, H., Wang, R., & Gong, Y. (2019). In-situ construction of coral-like porous P-doped g-C₃N₄ tubes with hybrid 1D/2D architecture and high efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 241, 159–166. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.09.037>
- X-ray diffraction | Rigaku. (n.d.). Retrieved August 18, 2019, from <https://www.rigaku.com/en/techniques/xrd>
- Xiang, Q., Yu, J., & Jaroniec, M. (2011). Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity of Graphene/C₃N₄ Composites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(15), 7355–7363. <https://doi.org/10.1021/jp200953k>
- Xing, W., Tu, W., Han, Z., Hu, Y., Meng, Q., & Chen, G. (2018). *Template-Induced High-Crystalline g-C₃N₄ Nanosheets for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution*. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01328>
- Xu, H.-Y., Wu, L.-C., Zhao, H., Jin, L.-G., & Qi, S.-Y. (2015). Synergic Effect between Adsorption and Photocatalysis of Metal-Free g-C₃N₄ Derived from Different Precursors. *PLoS One*, 10(11), e0142616. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0142616>
- Xu, H., Yan, J., Xu, Y., Song, Y., Li, H., Xia, J., ... Wan, H. (2013). Novel visible-light-driven AgX/graphite-like C₃N₄ (X=Br, I) hybrid materials with synergistic photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 182–193. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.015>
- Xu, Jie, Wu, F., Jiang, Q., & Li, Y.-X. (2015). Mesoporous carbon nitride grafted with n-bromobutane: a high-performance heterogeneous catalyst for the solvent-free cycloaddition of CO₂ to propylene carbonate. *Catalysis Science & Technology*, 5(1), 447–454. <https://doi.org/10.1039/C4CY00770K>
- Xu, Junying, Li, Y., Peng, S., Lu, G., & Li, S. (2013). Eosin Y-sensitized graphitic carbon nitride fabricated by heating urea for visible light photocatalytic hydrogen evolution: the effect of the pyrolysis temperature of urea. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(20), 7657. <https://doi.org/10.1039/c3cp44687e>
- Xu, L., Xia, J., Wang, L., Ji, H., Qian, J., Xu, H., ... Li, H. (2014). Graphitic Carbon

- Nitride Nanorods for Photoelectrochemical Sensing of Trace Copper(II) Ions. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(23), 3665–3673. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402051>
- Yan, S. C., Li, Z. S., & Zou, Z. G. (2009). Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir*, 25(17), 10397–10401. <https://doi.org/10.1021/la900923z>
- Yurkov, V V, Krieger, S., Stackebrandt, E., & Beatty, J. T. (1999). Citromicrobium bathyomarimum, a novel aerobic bacterium isolated from deep-sea hydrothermal vent plume waters that contains photosynthetic pigment-protein complexes. *Journal of Bacteriology*, 181(15), 4517–4525. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10419948>
- Yurkov, Vladimir, & Beatty, J. T. (1998). Isolation of Aerobic Anoxygenic Photosynthetic Bacteria from Black Smoker Plume Waters of the Juan de Fuca Ridge in the Pacific Ocean. In *APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY* (Vol. 64). Retrieved from <http://aem.asm.org/>
- Zarfl, C., Lumsdon, A. E., Berlekamp, J., Tydecks, L., & Tockner, K. (2014). A global boom in hydropower dam construction. *Aquatic Sciences*, 77(1), 161–170. <https://doi.org/10.1007/s00027-014-0377-0>
- Zeng, Z., Li, K., Yan, L., Dai, Y., Guo, H., Huo, M., & Guo, Y. (2014). Fabrication of carbon nitride nanotubes by a simple water-induced morphological transformation process and their efficient visible-light photocatalytic activity. *RSC Adv.*, 4(103), 59513–59518. <https://doi.org/10.1039/C4RA12740D>
- Zhan, Y., Liu, Z., Liu, Q., Huang, D., Wei, Y., Hu, Y., ... Hu, C. (2017). A facile and one-pot synthesis of fluorescent graphitic carbon nitride quantum dots for bio-imaging applications. *New Journal of Chemistry*, 41(10), 3930–3938. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00058H>
- Zhang, G., Zhang, M., Ye, X., Qiu, X., Lin, S., & Wang, X. (2014). Iodine Modified Carbon Nitride Semiconductors as Visible Light Photocatalysts for Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*, 26(5), 805–809. <https://doi.org/10.1002/adma.201303611>
- Zhang, L., Ding, N., Hashimoto, M., Iwasaki, K., Chikamori, N., Nakata, K., ... Meng, Q. (2018). Sodium-doped carbon nitride nanotubes for efficient visible light-driven hydrogen production. *Nano Research*, 11(4), 2295–2309. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1853-3>
- Zhang, M., Bai, X., Liu, D., Wang, J., & Zhu, Y. (2015). Enhanced catalytic activity of potassium-doped graphitic carbon nitride induced by lower valence position. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.020>
- Zhang, P., Li, X., Shao, C., & Liu, Y. (2015). Hydrothermal synthesis of carbon-rich graphitic carbon nitride nanosheets for photoredox catalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(7), 3281–3284. <https://doi.org/10.1039/C5TA00202H>
- Zhang, Y., Liu, J., Wu, G., & Chen, W. (2012). Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production. *Nanoscale*, 4(17), 5300. <https://doi.org/10.1039/c2nr30948c>
- Zhao, H., Wu, Q., Hu, S., Xu, H., & Rasmussen, C. N. (2015). Review of energy storage system for wind power integration support. *Applied Energy*, 137, 545–553.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.103>

- Zhao, R., Gao, J., Mei, S., Wu, Y., Wang, X., Zhai, X., ... Yan, J. (2017). Facile synthesis of graphitic C₃N₄ nanoporous-tube with high enhancement of visible-light photocatalytic activity. *Nanotechnology*, 28(49). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa929a>
- Zhao, Z., Ma, Y., Fan, J., Xue, Y., Chang, H., Masubuchi, Y., & Yin, S. (2018). Synthesis of graphitic carbon nitride from different precursors by fractional thermal polymerization method and their visible light induced photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.033>
- Zheng, Yun, Lin, L., Wang, B., & Wang, X. (2015). Polymeres graphitisches Kohlenstoffnitrid für die nachhaltige Photoredoxkatalyse. *Angewandte Chemie*, 127(44), 13060–13077. <https://doi.org/10.1002/ange.201501788>
- Zheng, Yunzhong, Han, Q., Qi, M., & Qu, L. (2017). Graphitic carbon nitride nanofibers in seaweed-like architecture for gas chromatographic separations. *Journal of Chromatography A*, 1496, 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.03.060>
- Zhou, H., Liu, Y., Zhang, L., Li, H., Liu, H., & Li, W. (2019). Transition metal-doped amorphous molybdenum sulfide/graphene ternary cocatalysts for excellent photocatalytic hydrogen evolution: Synergistic effect of transition metal and graphene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 533, 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.084>
- Zhu, J., Xiao, P., Li, H., & Carabineiro, S. A. C. (2014). Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(19), 16449–16465. <https://doi.org/10.1021/am502925j>
- Zhu, X.-G., Long, S. P., & Ort, D. R. (2010). Improving Photosynthetic Efficiency for Greater Yield. *Annual Review of Plant Biology*, 61(1), 235–261. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042809-112206>