

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS DE BiVO_4 MEDIANTE PIRÓLISIS CON PULVERIZACIÓN
ULTRASÓNICA Y SU USO COMO BASE EN LOS
FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS DEL SISTEMA $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$**

PRESENTA:

EDUARDO AGUILERA RUIZ

TESIS

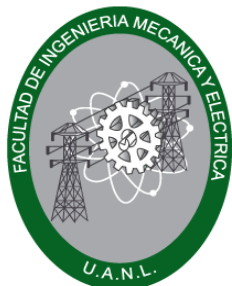
**EN OPCIÓN A OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N.L., JULIO 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



FIME

**SÍNTESIS DE BiVO_4 MEDIANTE PIRÓLISIS CON PULVERIZACIÓN
ULTRASÓNICA Y SU USO COMO BASE EN LOS
FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS DEL SISTEMA $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$**

PRESENTA:

EDUARDO AGUILERA RUIZ

TESIS

**EN OPCIÓN A OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N.L., JULIO 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “Síntesis de BiVO_4 mediante pirólisis con pulverización ultrasónica y su uso como base en los fotocatalizadores híbridos del sistema $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ ”, realizada por el alumno EDUARDO AGUILERA RUIZ, con matrícula 1510204, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Dra. Patricia del Carmen Zambrano Robledo
Director de Tesis



Dr. Ulises Matías García Pérez
Codirector de Tesis



Dr. Josué Amilcar Aguilar Martínez
Revisor



Dra. María de Jesús de la Garza Galván
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., Julio 2020

*“Aunque sea un típico solitario en mi vida diaria,
mi conciencia de pertenecer a la comunidad invisible de aquellos quienes
luchan por la verdad, la belleza y la justicia
me impide sentirme solo.”*

Albert Einstein



DEDICATORIA

A todas aquellas personas que
han luchado en la **soledad** y el **silencio**
de esta sociedad



AGRADECIMIENTOS

A la **vida**.

Al **Dr. Ulises Matías García Pérez**,
por su inmensa paciencia a este trabajo,
confianza y amistad.

A mis padres **Antonia** y **Mario**,
por todo el apoyo que siempre recibo de ellos.

Al **CONACYT**,
por el apoyo económico brindado
a través del programa PNPC.

A la **UANL**
por permitirme el uso de la infraestructura científica
y el apoyo académico a través del programa de becas.

Al **CIHA (FIME)**,
por permitirme el uso de sus instalaciones
y el apoyo brindado en la caracterización de los materiales.

A **Ophélie Trussart** y **Valeria Camarillo**,
por hacer más divertida esta tarea.

A **todas aquellas personas**,
que ayudaron a culminar esta meta.



ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Fotocatálisis heterogénea.....	4
1.3 Factores que influyen en las reacciones fotocatalíticas.....	6
1.4 Dióxido de titanio como fotocatalizador.....	9
1.5 Vanadato de bismuto como fotocatalizador.....	9
1.6 Estrategias para mejorar la fotoactividad de los semiconductores.....	11
1.6.1 Ruta de síntesis.....	11
1.6.2 Formación de heterouniones.....	15
1.6.3 Incorporación de nanopartículas metálicas.....	17
1.7 Hipótesis.....	21
1.8 Objetivos.....	21
1.8.1 Objetivo general.....	21
1.8.2 Objetivos específicos.....	21
CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN	23
2.1 Síntesis de semiconductores.....	23
2.1.1 Síntesis de semiconductores puros.....	23
2.1.1.1 Síntesis de BiVO ₄	23
2.1.1.2 Síntesis de Cu ₂ O.....	25
2.1.2 Síntesis de semiconductores heteroestructurados.....	26
2.1.2.1 Síntesis del composito Cu ₂ O/BiVO ₄	26
2.1.2.2 Platinización de BiVO ₄ , Cu ₂ O y Cu ₂ O/BiVO ₄	27
2.1.2.3 Síntesis de Cu ₂ O/Pt-BiVO ₄ y Pt-Cu ₂ O/BiVO ₄	27
2.2 Caracterización de los semiconductores.....	28
2.2.1 Difracción de rayos-X en polvo.....	28
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido.....	29
2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	29
2.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	29
2.2.5 Fisisorción de nitrógeno.....	30
2.3 Evaluación de la fotoactividad.....	30
2.3.1 Sistema fotocatalítico.....	31
2.3.2 Metodología de trabajo para la evaluación de la fotoactividad.....	32

2.3.3 Determinación del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).....	33
2.3.4 Metodología de trabajo para la detección del radical $\cdot\text{OH}$	35
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1 Caracterización estructural de los fotocatalizadores por difracción de rayos-X en polvo.....	37
3.1.1 BiVO_4 sintetizado mediante pirólisis por pulverización ultrasónica.....	37
3.1.2 Compositos del sistema Pt- Cu_2O - BiVO_4	45
3.2 Microscopia electrónica de barrido y transmisión.....	48
3.2.1 BiVO_4 sintetizado mediante USP.....	48
3.2.2 Materiales del sistema Pt- Cu_2O - BiVO_4	53
3.3 Caracterización de las propiedades ópticas de los fotocatalizadores por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	59
3.3.1 Espectros de absorción de los fotocatalizadores.....	59
3.3.2 Determinación de la banda prohibida mediante el gráfico de Tauc.....	61
3.4 Propiedades superficiales de los fotocatalizadores.....	65
3.4.1 Determinación del área superficial BET.....	65
3.5 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	68
3.5.1 Producción del radical hidroxilo.....	71
3.5.2 Mecanismos de transferencia de las cargas fotogeneradas.....	74
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	79
4.1 Conclusiones.....	79
4.2 Recomendaciones.....	81
REFERENCIAS	82
APÉNDICES	93
Apéndice A. Imágenes de MEB y MET de los fotocatalizadores.....	93
Apéndice B. Isotermas de adsorción de nitrógeno de los fotocatalizadores.....	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Métodos de síntesis y aditivos utilizados en la preparación de vanadato de bismuto. Tabla adaptada de la referencia [6].....	13
Tabla 2.1.	Condiciones experimentales durante la síntesis de BiVO_4	25
Tabla 3.1.	Fases cristalinas, anchura a media altura de la reflexión de mayor intensidad, tamaño de cristalito y color de los polvos sintetizados mediante USP variando el flujo de N_2	38
Tabla 3.2.	Fases cristalinas, anchura a media altura de la reflexión de mayor intensidad, tamaño de cristalito y color de los polvos sintetizados mediante USP variando la concentración de CMC.....	40
Tabla 3.3.	Fases cristalinas, anchura a media altura de la reflexión de mayor intensidad, tamaño de cristalito y color de los polvos sintetizados mediante USP a diferentes temperaturas.....	43
Tabla 3.4.	Fases cristalinas, anchura a media altura de la reflexión de mayor intensidad, tamaño de cristalito y color de los polvos ternarios sintetizados.....	47
Tabla 3.5.	Energía de banda prohibida calculados para los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante USP.....	63
Tabla 3.6.	Energía de banda prohibida calculados para los polvos del sistema Pt- Cu_2O - BiVO_4	65
Tabla 3.7.	Valores de área superficial BET obtenidos para los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante USP y coprecipitación.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Impacto global vs. probabilidad de los diferentes problemas que afronta la humanidad según el WEF. Escala: 1= impacto y probabilidad bajo, 5= impacto catastrófico y muy alta probabilidad. Categorías: Azul= Economía, Verde= Medio ambiente, Naranja= Geopolítica, Rojo= Social y Morado= Tecnología. Figura adaptada de la referencia [2].....	3
Figura 1.2.	Esquema de los principales procesos que ocurren durante la reacción fotocatalítica en una partícula semiconductor.....	5
Figura 1.3.	Espectro de radiación solar obtenido de la norma ASTM G-173.....	8
Figura 1.4.	a) Estructura cristalina de la fase monoclinica de BiVO_4 , b) representación de poliedros Bi-O (morados) tetraedros VO_4^{3-} (azul), c) cara superior y d) cara lateral de la estructura cristalina. Imagen tomada de la referencia [18].....	10
Figura 1.5.	Morfologías obtenidas de BiVO_4 mediante diferentes rutas de síntesis: a) y b) hidrotermal, c) molienda de bolas de alta energía mecanoquímica, d) y e) microondas y f) pirólisis por pulverización ultrasónica. Imágenes tomadas de las referencias [33], [34], [35], [36], [37] y [38], respectivamente.....	12
Figura 1.6.	Diagrama esquemático de a) un proceso típico de síntesis por USP y b) proceso químico simplificado de USP. Imagen adaptada de la referencia [71].....	14
Figura 1.7.	Arquitecturas utilizadas en la síntesis de heterouniones.....	16
Figura 1.8.	Espectros de absorción de diferentes nanopartículas de metales. Imagen adaptada de la referencia [90].....	18
Figura 1.9.	Efecto de SPR mostrado por nanopartículas de Au. Imágenes adaptadas de las referencias [91,92].....	19
Figura 1.10.	Efecto de sumidero de electrones, representado por la transferencia vectorial de cargas a la nanopartícula metálica (esfera negra). Imagen tomada de la referencia [93].....	19
Figura 1.11.	Estructura química del naranja de metilo.....	20
Figura 2.1.	Diagrama de conexión utilizado en la síntesis de BiVO_4 mediante pirólisis por pulverización ultrasónica.....	24
Figura 2.2.	Sistema fotocatalítico empleado en la degradación de NM bajo irradiación de luz visible.....	31

Figura 2.3.	Lámpara LED empleada durante las reacciones fotocatalíticas para la degradación de NM bajo irradiación visible (izquierda), espectro de emisión medido para la lámpara LED (derecha).....	32
Figura 2.4.	Proceso de oxidación del ácido tereftálico.....	34
Figura 2.5.	a) Sistema fotocatalítico empleado en la detección del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) utilizando ácido tereftálico, b) espectro de emisión medido de la lámpara de LEDs.....	35
Figura 3.1.	Difractogramas de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado mediante USP utilizando diferentes valores de flujo volumétrico de nitrógeno.....	39
Figura 3.2.	Difractogramas de rayos-X de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante USP utilizando diferentes concentraciones de CMC ($\bullet = \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ y $\blacklozenge = \text{Bi}_7\text{VO}_{13}$).....	41
Figura 3.3.	. Difractogramas de rayos-X de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante USP utilizando diferentes valores de temperatura dentro del horno tubular y una concentración de CMC de: a) 3% y b) 9%....	44
Figura 3.4.	Difractogramas de rayos-X en polvo de los compositos del sistema Pt- Cu_2O y BiVO_4 sintetizados.....	47
Figura 3.5.	Imágenes de MEB de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante el método de USP en presencia de 9% en peso de CMC a 400°C utilizando diferentes valores de flujo de nitrógeno: a) $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$, b) $0.2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$, c) $0.4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$, d) $0.6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$, e) $0.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ y f) $1.0 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$	48
Figura 3.6.	Imágenes de MEB de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante el método de USP a 400°C y un flujo de $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ utilizando diferentes concentraciones de CMC: a) 3% en peso y b) 9% en peso.....	49
Figura 3.7.	Imágenes de MEB de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante el método de USP con una concentración de 3% en peso de CMC y un flujo de $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ utilizando diferentes temperaturas de reacción: a) 250°C , b) 300°C , c) 350°C , d) 400°C , e) 450°C y f) 500°C	50
Figura 3.8.	Imágenes de MEB de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante el método USP con una concentración de CMC de 9% en peso y un flujo de $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ utilizando diferentes temperaturas de reacción: a) 250°C , b) 300°C , c) 350°C , d) 400°C , e) 450°C y f) 500°C	51
Figura 3.9.	Imagen de MET de la muestra BiV-C3-0.1-350 sintetizada mediante USP.....	52
Figura 3.10.	Imágenes de MEB de los materiales binarios sintetizados: a) Cu_2O , b) Pt- Cu_2O , c) BiVO_4 , d) Pt- BiVO_4 y e) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$	53

Figura 3.11.	Imágenes de MET de los materiales sintetizados: a) Pt-Cu ₂ O, b) Pt-BiVO ₄ , c) Cu ₂ O/BiVO ₄ y sus correspondientes espectros de energía dispersiva, d), e) y f), respectivamente. Los círculos verdes, rojos y amarillos corresponden a las partículas de Pt, Cu ₂ O y BiVO ₄ , respectivamente.....	55
Figura 3.12.	Imágenes de MEB de los materiales ternarios sintetizados: a) Pt-(Cu ₂ O/BiVO ₄), b) Pt-Cu ₂ O/BiVO ₄ y c) Cu ₂ O/ Pt-BiVO ₄ , correspondientes del sistema Pt-Cu ₂ O-BiVO ₄	56
Figura 3.13.	Imágenes de MET de los materiales ternarios sintetizados: a) Pt-(Cu ₂ O/BiVO ₄ , c) Pt-Cu ₂ O/BiVO ₄ , e) Cu ₂ O/Pt-BiVO ₄ y sus correspondientes espectros de energía dispersiva, b), d) y f), respectivamente. Los círculos verdes, rojos y amarillos corresponden a las partículas de Pt, Cu ₂ O y BiVO ₄ , respectivamente.....	58
Figura 3.14.	Espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de la serie de polvos de BiVO ₄ sintetizados mediante pirólisis por pulverización ultrasónica bajo diferentes condiciones: a) flujo volumétrico de nitrógeno, b) concentración de CMC, c) y d) temperatura de reacción.....	59
Figura 3.15.	Espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de los polvos del sistema Pt-Cu ₂ O-BiVO ₄	61
Figura 3.16.	Gráficos de Tauc de los vanadatos de bismuto sintetizados utilizando diferentes variables de estudio: a) flujo volumétrico de nitrógeno, b) concentración de CMC, c) y d) temperatura de reacción.....	62
Figura 3.17.	Gráficos de Tauc calculados para el sistema Pt-Cu ₂ O-BiVO ₄	64
Figura 3.18.	Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno representativos de las muestras de BiVO ₄ sintetizadas mediante USP bajo diferentes variables de estudio: a) flujo volumétrico de nitrógeno, b) concentración de CMC, c) y d) temperatura de síntesis utilizando concentraciones de 9% y 3% de CMC, respectivamente.....	68
Figura 3.19.	Cambio en la concentración de NM durante la degradación oxidativa bajo irradiación de luz visible usando polvos de BiVO ₄ sintetizados por los métodos de USP y coprecipitación.....	69
Figura 3.20.	Cambio en la concentración de NM durante la degradación oxidativa bajo irradiación de luz visible en presencia de los polvos sintetizados del sistema Pt-Cu ₂ O-BiVO ₄	70
Figura 3.21.	Producción de radicales hidroxilo medidas mediante la emisión de FL del ácido 2-hidroxitereftalico a 428nm después de 2 h de reacción fotocatalítica.....	71

Figura 3.22.	Espectros de fotoluminiscencia UV-Vis del ácido tereftálico en presencia de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt-BiVO}_4$ después de 0, 30, 60 y 120 min de irradiación de luz visible.....	72
Figura 3.23.	Espectros de fotoluminiscencia UV-Vis del ácido tereftálico en presencia de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4\text{-Cop}$ (verde) y $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4\text{-USP}$ (morado) después de 0 y 120 min de irradiación de luz visible.....	74
Figura 3.24.	Diagrama esquemático de los procesos de transferencia de las cargas fotogeneradas de diferentes composites del sistema Pt- $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}$: I. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$, II. Pt- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$, III. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt-BiVO}_4$ y IV. Pt-($\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$).....	75
Figura A1.	Imágenes de MET de los polvos sintetizados de BiVO_4 mediante USP.....	93
Figura A2.	Imágenes de MET de los polvos de Pt- BiVO_4	94
Figura B1.	Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno obtenido para BiVO_4 sintetizado por coprecipitación.....	95
Figura B2.	Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidos para BiVO_4 sintetizado mediante USP durante el estudio de flujo volumétrico de N_2 : a) $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, b) $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, c) $0.4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y d) $0.6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	96
Figura B3.	Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidos para BiVO_4 sintetizado mediante USP durante el estudio de la concentración de CMC: a) 9% y b) 3%.....	97
Figura B4.	Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidos para BiVO_4 sintetizado mediante USP durante el estudio de la temperatura de síntesis: a) 250°C , b) 300°C , c) 350°C , d) 400°C , e) 450°C con una concentración de 9% de CMC, f) 300°C , g) 350°C y h) 400°C con una concentración de 3% de CMC.....	98

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló una nueva ruta de síntesis de polvos de la fase monoclinica de BiVO_4 a través del método de pirólisis con pulverización ultrasónica utilizando ácido cítrico y carboximetilcelulosa como agentes de coordinación y estructurante, respectivamente.

El efecto de parámetros de procesamiento como concentración de agente estructurante, flujo volumétrico de N_2 y la temperatura durante la síntesis de BiVO_4 mediante pirólisis con pulverización ultrasónica fue estudiado con el propósito de determinar su influencia sobre las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y superficiales del material semiconductor.

Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización de materiales; tales como, difracción de rayos-X en polvo, microscopia electrónica de barrido y de transmisión, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, fisisorción de N_2 con el propósito de estudiar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y texturales, respectivamente.

Se sintetizaron *in-situ* 6 configuraciones del sistema Pt- Cu_2O - BiVO_4 con el fin de estudiar su fotoactividad y los procesos de transferencia de carga.

Las propiedades fotocatalíticas de los polvos sintetizados fueron evaluadas para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible y burbujeo constante de oxígeno. Además, se estudió la generación de radical hidroxilo durante la degradación fotocatalítica de ácido tereftálico en solución básica bajo irradiación de luz visible.

La investigación realizada permitió desarrollar una metodología para la síntesis selectiva y fácil de vanadato de bismuto nanoestructurado con mejores propiedades texturales para su uso como material base de los fotocatalizadores híbridos del sistema Pt- Cu_2O - BiVO_4 . Los resultados obtenidos permitieron elucidar los mecanismos de transferencia de las cargas fotogeneradas de los materiales, ayudando a entender su funcionamiento para aplicaciones verdaderas de descontaminación de agua.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Es bien sabido que, el 70% de la superficie del planeta Tierra está formada por agua; sin embargo, sólo 2.5% de este vital líquido es dulce. Además, el 2.47% del agua dulce es inaccesible debido a que esta confinada en glaciares, los casquetes polares, la atmósfera y en el subsuelo, contaminada por causas naturales y humanas o demasiado profundo para poder tener acceso a ella, debido a esto menos del 0.03% del agua dulce en la Tierra es accesible para su uso [1]. Por lo cual, es de suma importancia tener una buena cultura de cuidado del agua y diferentes estrategias para su uso efectivo.

El acelerado crecimiento industrial y demográfico sin control en distintas regiones del planeta ha generado problemas de escasez y contaminación de ríos, lagos y depósitos acuíferos subterráneos. Según los reportes del Foro Económico Mundial (WEF, por sus siglas en inglés), a partir del 2012 la escasez de agua ha sido tomada en cuenta dentro de los primeros 5 riesgos mundiales con mayor impacto social que afronta la humanidad. Asimismo, la crisis del agua está fuertemente relacionada con el cambio climático, el cual es uno de los riesgos mundiales con mayor probabilidad de ocurrir desde el año 2011. La figura 1.1 adaptada del reporte del WEF, muestra el impacto mundial y la probabilidad de los diferentes problemas que afronta la humanidad [2].

El acceso al agua potable es un derecho humano, a pesar de ello, las cifras de la UNESCO muestran que hoy en día 3 de cada 10 personas en el planeta no tienen acceso a agua potable y se espera que esta cifra siga subiendo, debido a que el consumo global de agua ha aumentado en 1% anual desde los años 80's y se espera que alcance un incremento en el consumo del 20 al 30% para el año 2050 [3].

El principal consumidor de este recurso es el sector agricultor (69%) seguido del sector industrial (19%) y finalmente el sector doméstico (12%), aunque se espera que las cifras de sector industrial y doméstico aumenten en los próximos años conforme al aumento de la población [3].

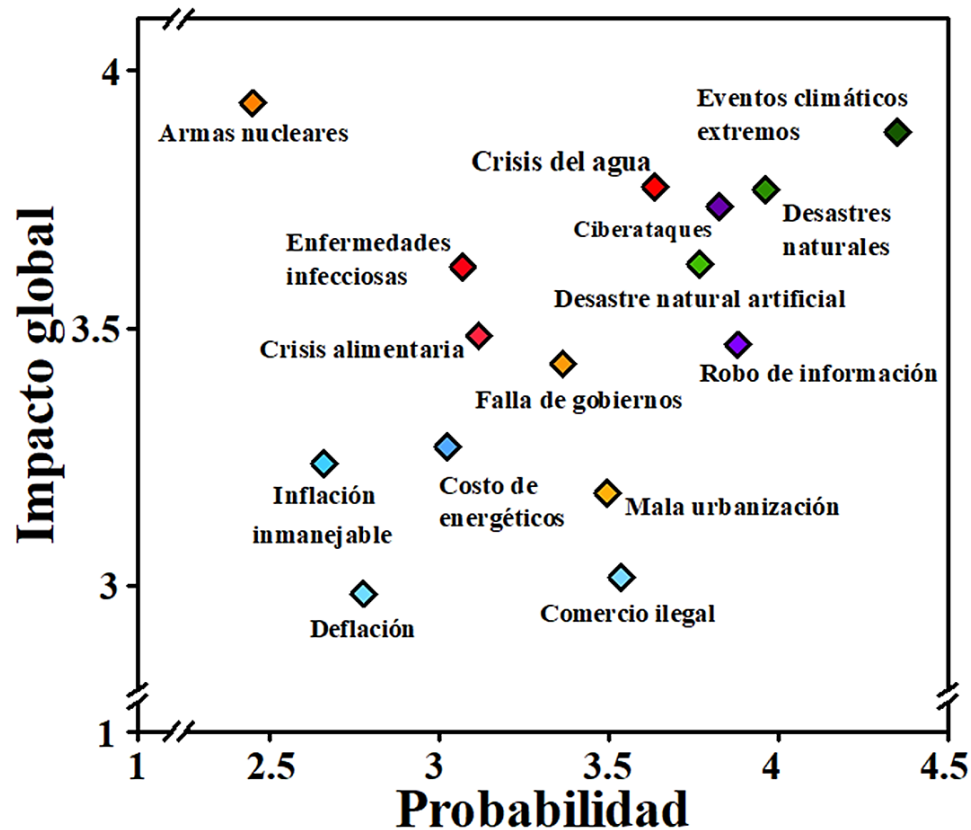


Figura 1.1. Impacto global vs. probabilidad de los diferentes problemas que afronta la humanidad según el WEF. Escala: 1= impacto y probabilidad bajo, 5= impacto catastrófico y muy alta probabilidad. Categorías: Azul= Economía, Verde= Medio ambiente, Naranja= Geopolítica, Rojo= Social y Morado= Tecnología. Figura adaptada de la referencia [2].

La realidad que enfrenta la humanidad es clara, las únicas soluciones que se tienen para sobrevivir o evitar la crisis del agua son el mejoramiento en la cultura y uso del vital líquido, así como, la implementación de técnicas eficaces, simples y amigables con el medio ambiente para la descontaminación y tratamiento de aguas residuales.

La preocupación por la descontaminación y limpieza de agua ha estado en la mente de los humanos desde hace muchas generaciones, hoy en día existe una gran cantidad de técnicas que permiten el tratamiento de agua como lo son: aeración, sedimentación,

desalinización, coagulación y floculación, desinfección mediante ebullición y los procesos avanzados de oxidación (PAO). Los PAO ciertamente han llamado la atención en las últimas tres décadas.

Desde la acuñación de su nombre en 1987 por Glaze *et. al.* [4], los procesos avanzados de oxidación han sido ampliamente estudiados, el fundamento básico de los PAO es la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) los cuales presentan uno de los potenciales de oxidación más altos, $E = 2.8 \text{ V}$.

Los radicales $\cdot\text{OH}$ son especies que pueden oxidar contaminantes en fase líquida sin necesidad de cambiar de fase y, además, son especies altamente reactivas con la capacidad de degradar sin discriminar a casi cualquier contaminante en medio acuoso. Asimismo, pueden llegar a precipitar metales pesados al formar hidroxicomplejos del tipo $\text{M}(\text{OH})_x$, en algunos casos alcanzando a remover metales del medio acuoso.

Los PAO son variados y se clasifican en procesos homogéneos y heterogéneos. Dentro de los procesos heterogéneos se encuentra la fotocatalisis heterogénea, la cual fue reportada por primera vez por Fujishima y Honda [5] cuando observaron hidrólisis en un electrodo de TiO_2 irradiado con luz UV y con la asistencia de un potencial. Esta investigación inició la búsqueda de semiconductores eficientes para llevar a cabo la separación de la molécula del agua, así como la remoción de contaminantes presentes en medios acuosos por la acción de radiación UV y/o visible.

1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso fotoquímico donde un catalizador comúnmente un semiconductor (SC) de banda ancha absorbe energía radiante con una intensidad igual o mayor que la energía de la banda prohibida del semiconductor para promover el movimiento de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y crear un par hueco-electrón, el cual puede llevar a cabo reacciones de

reducción y oxidación en las bandas de conducción y valencia, respectivamente. La figura 1.2 muestra el proceso general que ocurre durante una reacción fotocatalítica.

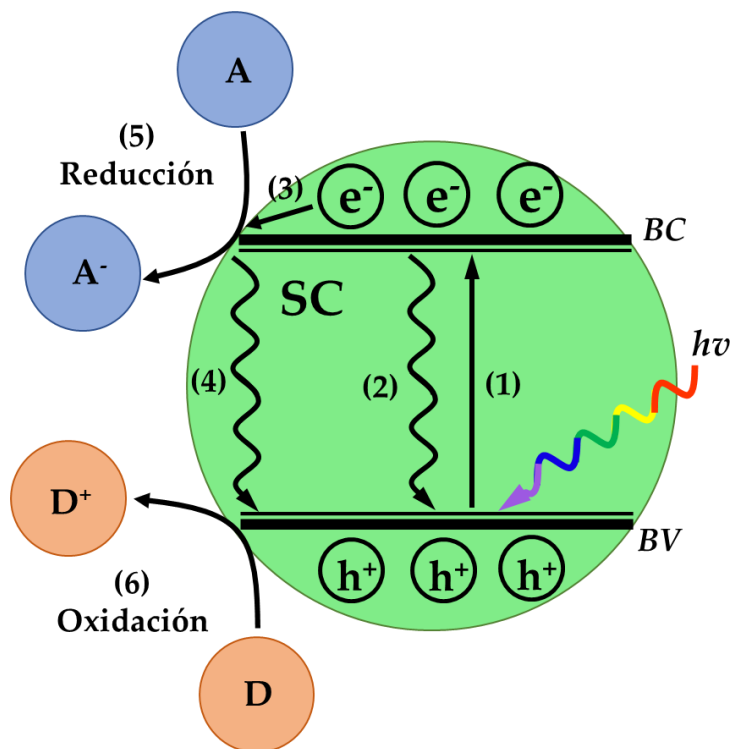


Figura 1.2. Esquema de los principales procesos que ocurren durante la reacción fotocatalítica en una partícula semiconductor.

El proceso fundamental en una reacción fotocatalítica es la generación del par hueco (h^+) - electrón (e^-) (paso 1). Este proceso inicia cuando el semiconductor es irradiado y absorbe los fotones, los cuales promueven la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando a su vez un vacío positivo libre en la BV, el cual se denomina hueco, la ecuación uno define este proceso.

Una vez creado el par hueco-electrón, existen dos procesos principales que pueden suceder, la recombinación (paso 2) o la reacción de los portadores de carga generados (paso 5 y 6).

El primer caso puede asociarse al relajamiento de los electrones a su nivel basal, cuando ocurre la recombinación de las cargas fotogeneradas la energía absorbida por los

electrones es liberada en forma de luz o calor propiciando la reducción de la fotoactividad del material. Asimismo, los electrones pueden difundir a la superficie del material (paso 3) y experimentar el proceso de recombinación con un hueco presente en la superficie del semiconductor (paso 4).

El segundo caso corresponde a la reacción de las cargas fotogeneradas que difunden a la superficie del semiconductor con las especies aceptoras (A) y donadoras (D) de electrones del medio presente. Las reacciones 2 y 3 muestran los procesos de reducción y oxidación, respectivamente, que pueden llegar a suceder en la superficie del fotocatalizador.



1.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS REACCIONES FOTOCATALÍTICAS.

La actividad fotocatalítica exhibida por los semiconductores varía según algunos factores como tamaño de partícula, área superficial y cristalinidad [6].

El primer factor está relacionado directamente con la distancia que una carga fotogenerada tiene que difundir hasta la superficie para reaccionar con las especies del medio, la movilidad electrónica (μ) y la vida media de las cargas fotogeneradas (τ) son propiedades fuertemente relacionadas a este factor, debido que a menor tamaño de partícula y valores adecuados de μ y τ , la difusión de las cargas a la superficie se ve favorecida.

El segundo factor, área superficial, ayuda a tener mayor cantidad de sitios activos donde las cargas fotogeneradas pueden reaccionar con el medio, a mayor área superficial mayor cantidad de sitios activos en el material.

Finalmente, la cristalinidad ayuda a eliminar los defectos cristalinos del catalizador, reduciendo los sitios de recombinación de cargas, a mayor cristalinidad menor es el número de defectos cristalinos.

Asimismo, existen factores que pueden llegar a influenciar en la cinética de la reacciones fotocatalíticas; tales como, concentración inicial de contaminante y fotocatalizador, pH de la suspensión, temperatura de reacción, intensidad luminosa, longitud de onda de la fuente luminosa, entre otros [7–9].

La concentración inicial del contaminante y el fotocatalizador tienen un rol importante en la cinética de reacción, ya que al tener la concentración ideal de contaminante este se puede adsorber completamente en la superficie del fotocatalizador. Por su parte la concentración del semiconductor es crucial para asegurar el número de sitios activos necesarios para llevar a cabo las reacciones químicas. Es importante evitar el exceso de fotocatalizador, dado que puede llegar a bloquear el paso de la luz con la que se irradia y así, desfavorecer la cantidad de fotones absorbidos necesarios para activar el semiconductor.

Por su parte, el pH de la suspensión ayuda a modificar la adsorción de la materia orgánica en la superficie del fotocatalizador, al variar el pH de la suspensión, la superficie del fotocatalizador y de la molécula orgánica se cargan (positiva o negativamente) dependiendo del valor del punto de carga isoelectrónico y constante de acidez, pK_a , respectivamente. Dando como resultado un mejoramiento en la adsorción del compuesto orgánico sobre la superficie del fotocatalizador, gracias a atracciones electroestáticas. Además, el aumento en el valor de pH propicia un mayor número de iones OH^- en la solución, los cuales pueden reaccionar en la superficie del semiconductor y ayudar en la generación de radicales $\cdot OH$.

La temperatura de las reacciones fotocatalíticas no es un factor determinante termodinámicamente, debido a que son reacciones activadas mediante fotones. No obstante, la temperatura juega un papel importante en los aspectos cinéticos de las

reacciones. De tal manera, que se ha establecido que el rango de temperatura idónea para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas es de 20°C a 80°C fuera de este rango la adsorción entre el catalizador y el contaminante disminuye resultando en una baja fotoactividad.

La cantidad de fotones que inciden en la superficie del reactor, denominada intensidad luminosa, determina la velocidad de la cinética de la reacción, a mayor flujo luminoso mayor velocidad de degradación. Por otro lado, un factor crucial es la longitud de onda con la que se irradia, ya que cada fotocatalizador tiene un valor de energía de banda prohibida propio, por lo tanto, es importante conocer este valor con el propósito de irradiar los materiales con fotones con el contenido energético necesario para generar el par hueco-electrón. La figura 1.3 muestra el espectro de radiación solar que llega a la superficie de la tierra, el cual es una base para elegir un material fotocatalizador en función de la radiación disponible en la superficie de la tierra.

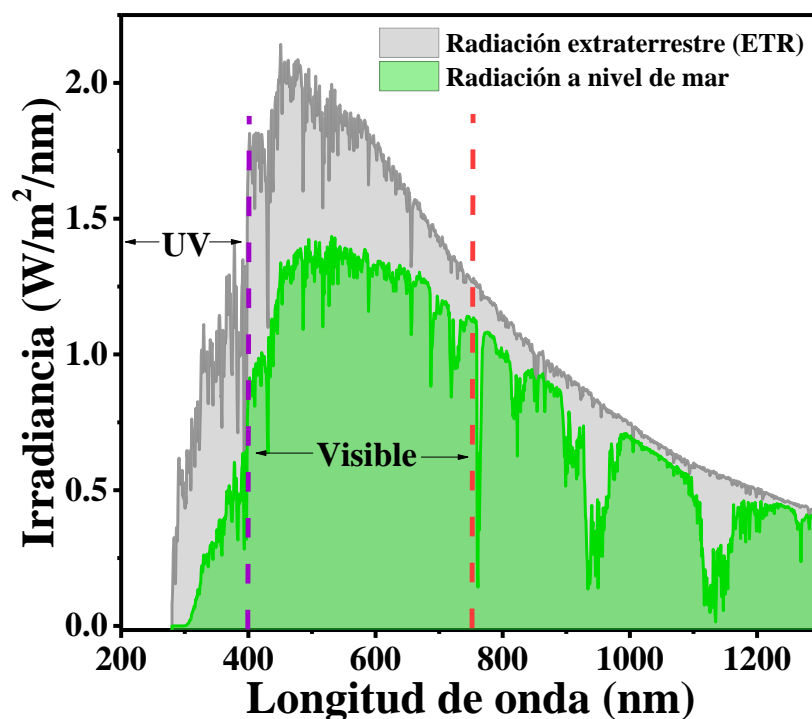


Figura 1.3. Espectro de radiación solar obtenido de la norma ASTM G-173.

1.4 DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR

Como se mencionó previamente, desde los años 70's con el reporte de Fujishima y Honda de la separación de la molécula de agua a través de TiO_2 , una extensa investigación se ha llevado a cabo sobre este fotocatalizador, debido a sus buenas propiedades fisicoquímicas, hoy en día sigue siendo uno de los principales materiales utilizados en fotocatálisis heterogénea. Sin embargo, presenta el inconveniente de requerir de una energía de ca. 3.2 eV para lograr ser activado. Fotones del espectro ultravioleta <400 nm, como se observa en la figura 1.3 alcanzan a llegar a la superficie terrestre en $\approx 4\%$, debido a esto, se han investigado materiales alternos que sean activos bajo irradiación de luz visible.

Algunos de los materiales alternos al TiO_2 activos bajo irradiación de luz visible que han sido estudiados y han mostrado resultados positivos para la degradación de materia orgánica y la reducción de la molécula de agua a H_2/O_2 son: CdS , WO_3 , Bi_2WO_6 , Bi_2O_3 , Ag_3VO_4 , Fe_2O_3 , Cu_2O BiVO_4 , entre otros [10–17].

El vanadato de bismuto, BiVO_4 , ha llamado la atención en las últimas dos décadas debido a la buena fotoactividad que ha mostrado para llevar a cabo diferentes tipos de reacciones fotocatalíticas.

1.5 VANADATO DE BISMUTO COMO FOTOCATALIZADOR

El vanadato de bismuto presenta 3 estructuras cristalinas diferentes: una monoclinica tipo esquelita ($m\text{-BiVO}_4$), una tetragonal tipo zircón (tz-BiVO_4) y una tetragonal tipo esquelita (ts-BiVO_4). Para aplicaciones fotocatalíticas la fase cristalina monoclinica tipo esquelita ha llamado poderosamente la atención de diversos grupos de investigación, dada la buena actividad mostrada [18,19].

La estructura cristalina de la fase monoclinica está conformada por átomos de V^{5+} unidos a 4 átomos de O^{2-} , resultando en la formación de tetraedros de VO_4^{3-} . Estos tetraedros se encuentran separados por átomos de Bi^{3+} , los cuales se encuentran

coordinados con 8 tetraedros, a través de los átomos de O, formando así poliedros de Bi-O, véase Figura 1.4.

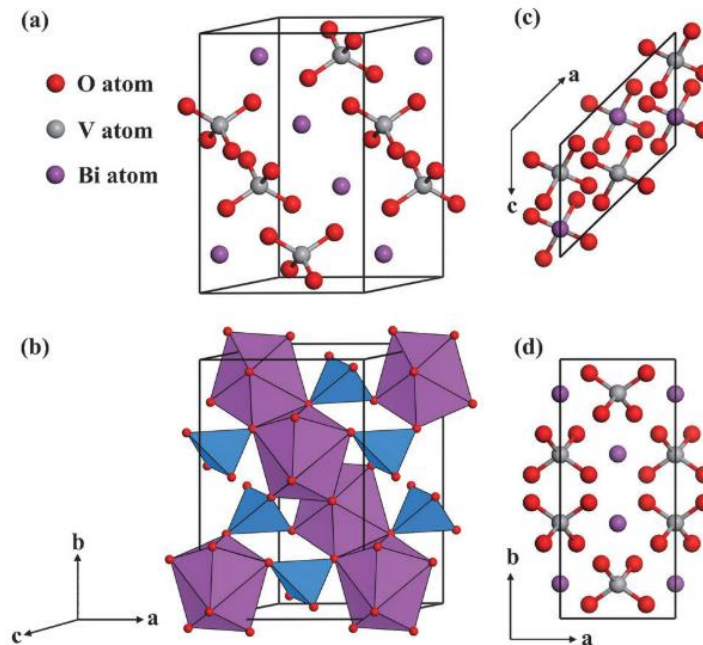


Figura 1.4. a) Estructura cristalina de la fase monoclinica de BiVO_4 , b) representación de poliedros Bi-O (morados) tetraedros VO_4^{3-} (azul), c) cara superior y d) cara lateral de la estructura cristalina. Imagen tomada de la referencia [18].

El m- BiVO_4 es un semiconductor tipo n con absorción en la región visible del espectro electromagnético ($E_g = 2.4 \text{ eV}$), el cual debido a su estabilidad química ha sido empleado en un gran número de aplicaciones entre las que se pueden mencionar: sensor de gases, electrolito en estado sólido, ánodo en baterías recargables de litio, pigmento amarillo en pinturas no tóxicas libres de plomo y cadmio y fotocatalizador [6].

La síntesis de vanadato de bismuto ha sido conseguida por distintos métodos entre los cuales se puede mencionar: coprecipitación, hidrotermal, combustión, pirólisis y sol-gel. Algunos de los métodos de síntesis han sido reportados empleando agentes estructurantes para controlar la agregación, morfología y/o tamaño de las partículas. Algunos agentes estructurantes que han sido empleados son: carboximetilcelulosa (CMC), Pluronic P-123, Pluronic F-127, EDTA, PEG 4000, por mencionar algunos [19–24].

El vanadato de bismuto es considerado como un material con pobres propiedades de transferencia de carga, debido a la alta tasa de recombinación de las cargas causada por la mezcla de los orbitales Bi 6s con los orbitales O 2p de la banda de valencia y los orbitales V 3d de la banda de conducción [25]. Sin embargo, ha sido ampliamente utilizado como ánodo en celdas fotoelectroquímicas para la producción de O₂/H₂ reportando las eficiencias de conversión más altas en el año 2014 (≈5%) bajo iluminación estándar AM1.5 [26].

La movilidad electrónica de BiVO₄ ha sido reportada de $4.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, resultando en una movilidad electrónica entre uno y dos órdenes menor al promedio de otros óxidos semiconductores tradicionalmente usados como fotocatalizadores. En cambio, el tiempo de vida media de las cargas en el vanadato de bismuto es de 40 ns, 1 a 3 órdenes mayor que el de los óxidos semiconductores, lo cual hace que la longitud de difusión de las cargas sea de 70 nm. Es debido a alto tiempo de vida media y longitud de difusión de las cargas que la eficiencia cuántica de BiVO₄ ha tenido reportes positivos y buenos para aplicaciones fotoelectroquímicas [25].

En los últimos años se han empleado estrategias para mejorar la fotoactividad de BiVO₄, algunas estrategias utilizadas son la reducción del tamaño de partícula, el uso de dopantes como W y Mo, la formación de heterouniones para mejorar la separación de cargas y el uso de nanopartículas metálicas como cocatalizadores [27–30].

1.6 ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LA FOTOACTIVIDAD DE LOS SEMICONDUCTORES

1.6.1 RUTA DE SÍNTESIS

Es bien sabido que, la ruta de síntesis empleada para obtener un material con una morfología y tamaño de partícula en específico está estrechamente relacionada con sus propiedades fisicoquímicas. Por tanto, resulta ser una de las estrategias básicas a seguir para mejorar la fotoactividad de los catalizadores semiconductores.

Los primeros reportes de síntesis de vanadato de bismuto se basaron en la obtención de polvos por el método cerámico tradicional, reacción en estado sólido, resultando en la síntesis de cristales con tamaño de partículas en el orden de los milímetros [31,32]. Posteriormente, se implementaron distintas rutas de síntesis como combustión, tratamiento hidrotérmal, métodos en medio acuoso y pirólisis en presencia de diversos aditivos como agentes estructurales para mejorar el control de la morfología de los materiales sintetizados. La tabla 1.1 muestra algunos de los métodos de síntesis y aditivos que han sido empleados para la síntesis de BiVO_4 .

En los últimos años, el interés por las nanopartículas y nanoestructuras ha crecido como consecuencia a la gran variedad de aplicaciones y singulares propiedades que se han encontrado para los materiales con estas características. La figura 1.5 muestra algunas morfologías que se han obtenido para polvos de BiVO_4 sintetizados por diferentes rutas. La pirólisis con pulverización ultrasónica (USP, por sus siglas en inglés) es una técnica que ha mostrado morfologías interesantes de una forma relativamente sencilla.

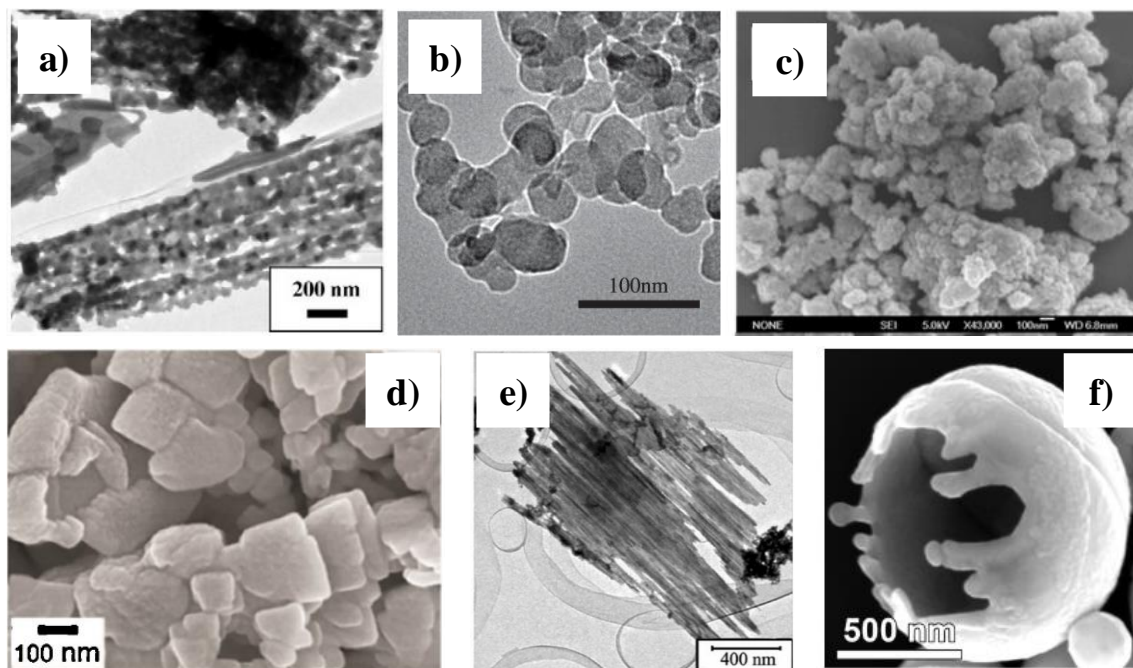


Figura 1.5. Morfologías obtenidas de BiVO_4 mediante diferentes rutas de síntesis: a) y b) hidrotérmal, c) molienda de bolas de alta energía mecanoquímica, d) y e) microondas y f) pirólisis por pulverización ultrasónica. Imágenes tomadas de las referencias [33], [34], [35], [36], [37] y [38], respectivamente.

Tabla 1.1. Métodos de síntesis y aditivos utilizados en la preparación de vanadato de bismuto. Tabla adaptada de la referencia [6].

Método de Síntesis	Aditivo	Ref.		
	-----	[39]		
	Urea	[40]		
	LiNO ₃	[41]		
Medio Acuoso	coprecipitación	DMA	[42]	
		CMC	[24]	
		Plurónico P-123	[23]	
		Plurónico F-127	[23]	
		microemulsión en fase reversa	1-hexanol	[43]
			Triton X-100	[43]
	/asistido de microondas	CTAB	[44]	
	/asistido de ultrasonido	-----	[45]	
		PEG 2000	[46]	
	/reflujo	-----	[47]	
CTAB		[48]		
Tratamiento Hidrotermal	hidrotermal	-----	[49]	
		EG	[50]	
		TMAH	[51]	
		SDBS	[52]	
		C ₁₂ - MADS	[53]	
		CTAB	[54]	
		SDS	[55]	
		PEG 4000	[56]	
		EDTA	[57]	
		CTAB y PEG	[58]	
ionotermal	NaF	[59]		
	Plurónico P-123	[60]		
	Oleato de Sodio	[61]		
	K ₂ SO ₄	[37]		
	EG	[62]		
	Urea	[63]		
solvotermal	-----	[64]		
	Ácido Oleico	[65]		
	CTAB	[66]		
Combustión	Urea	[67]		
	CMC	[19]		
	Urea y Ácido cítrico	[68]		
	Ácido cítrico	[69]		
Pirólisis	rocío en flama	-----	[70]	
	rocío ultrasónico	-----	[38]	

La técnica de USP se basa en la generación de gotas con un tamaño aproximado de 5 a 20 μm de una solución precursora a través de ondas ultrasónicas, las cuales actúan como microreactores químicos, estos viajan a través de un horno tubular para realizar la formación de los materiales, véase figura 1.6a.

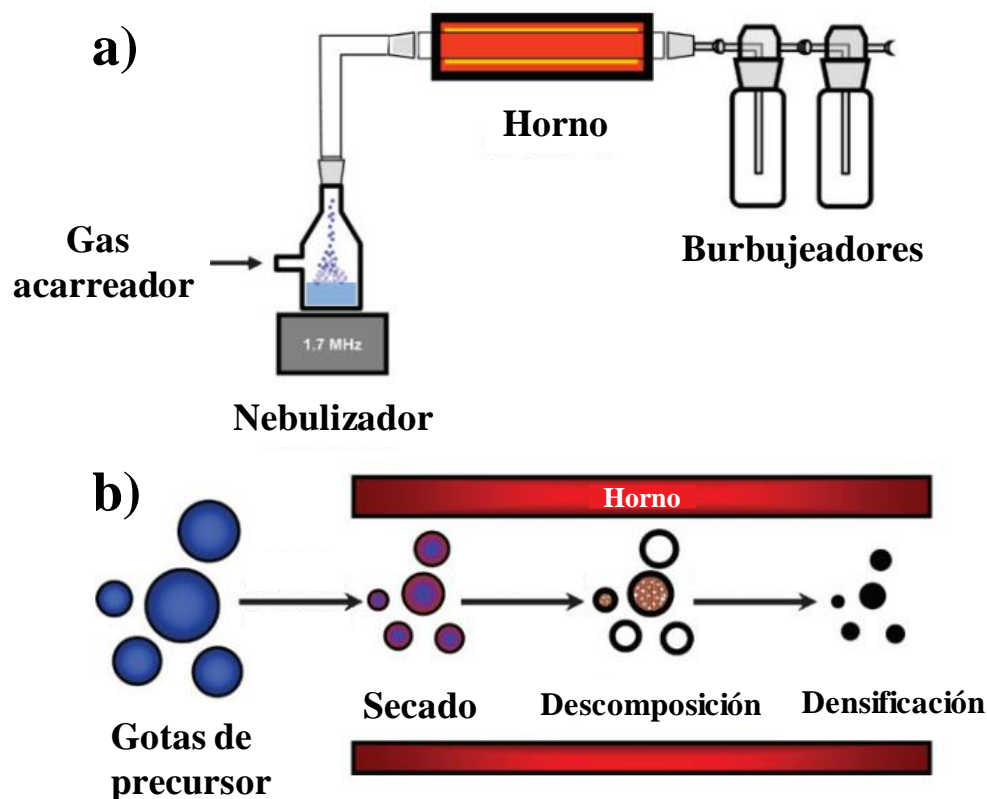


Figura 1.6. Diagrama esquemático de a) un proceso típico de síntesis por USP y b) proceso químico simplificado de USP. Imagen adaptada de la referencia [71].

Típicamente, se utiliza una alta frecuencia de ≈ 1.7 a 2 MHz para generar microgotas que son transportadas a través de un gas, comúnmente aire o nitrógeno, dentro de un horno. En el horno, inicialmente es evaporado el solvente presente en la superficie de las gotas provocando su contracción rápida. A continuación, a medida que las gotas siguen avanzando dentro del horno y por consecuencia calentándose, ocurre una supersaturación en la superficie, dando como resultado la formación de un precipitado. Finalmente, la descomposición de los precursores puede producir partículas huecas y/o porosas debido a los procesos de evaporación y calentamiento, las cuales pueden seguir densificando hasta producir partículas sólidas [71], véase figura 1.6b.

La atención que ha obtenido la síntesis de materiales por USP se debe a que es un proceso simple como se observa en la figura 1.6 La relación costo - eficiencia que ha demostrado esta técnica se fundamenta en la posibilidad de operación continua obteniendo valores de producción industrial de hasta toneladas por día. Además presenta un alto porcentaje de deposición y la posibilidad de depositar materiales sobre distintos tipos de sustratos y áreas [72].

Pocos reportes de la síntesis de BiVO_4 mediante USP han sido reportados en la literatura, en 2009 Dunkle y colaboradores [38] obtuvieron partículas esféricas huecas y fragmentadas con una superficie lisa y/o porosa con un tamaño de partícula de ca. $1 \mu\text{m}$. Estas partículas fueron sintetizadas a partir de las sales precursoras $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y NH_4VO_3 disueltas en HNO_3 utilizando una temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y aire como flujo de acarreador ($1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$).

En 2010, Li y colaboradores [73] realizaron películas delgadas de BiVO_4 mediante USP utilizando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y NH_4VO_3 como sales precursoras y EDTA como agente de coordinación, lo cual permitió obtener un tamaño de partícula de ca. 100 nm indicando que a través de este método se pueden conseguir partículas en la escala nanométrica. Las películas delgadas fueron sintetizadas sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido de indio y estaño a 350°C y con un flujo de nitrógeno de $2.67 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.6.2 FORMACIÓN DE HETEROUNIONES

La formación de heterouniones de semiconductores comúnmente de diferente naturaleza electrónica (tipo p y n) es una estrategia estudiada para reducir la recombinación de cargas fotogeneradas en los semiconductores puros y favorecer su estabilidad.

La heterounión de materiales se define como la interacción presente entre dos o más semiconductores puros con diferentes valores de energía de banda prohibida, con la intención de optimizar el proceso de separación de cargas de estos. Existen tres

arquitecturas de heterouniones que han sido estudiadas en los últimos años, véase la figura 1.7 [74,75].

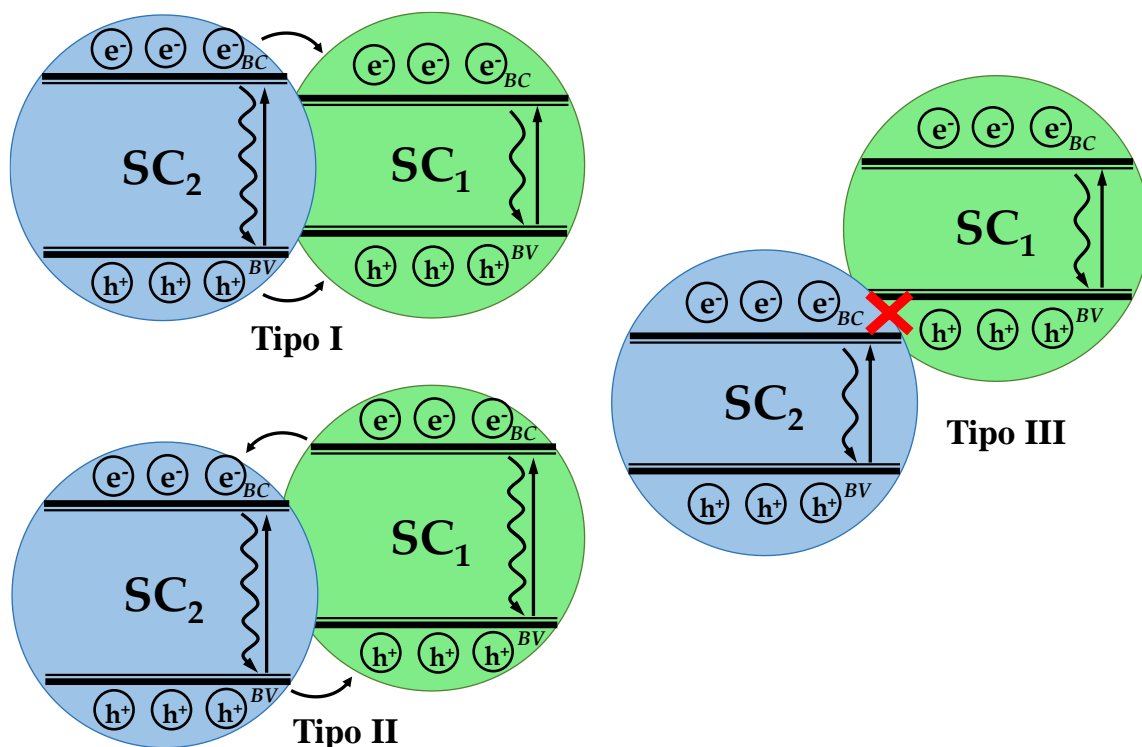


Figura 1.7. Arquitecturas utilizadas en la síntesis de heterouniones.

La arquitectura tipo I se basa en la acumulación de portadores de carga en un solo semiconductor. Las cargas fotogeneradas (huecos y electrones) del semiconductor 2 son inyectadas al semiconductor 1, como se observa en la figura 1.7. Debido a esta acumulación en un solo semiconductor no es una arquitectura usualmente empleada en los procesos fotocatalíticos. Por otro lado, la arquitectura tipo III presenta una separación entre las bandas de energía de los semiconductores 1 y 2, la transferencia de cargas entre ellos es la nula. Por lo que su uso para fines fotocatalíticos no es viable.

Dentro de las aplicaciones fotocatalíticas la arquitectura tipo II es la más empleada, debido a la separación de cargas entre los dos semiconductores. Los electrones fotoexcitados en la BC del SC₁ al no reaccionar con alguna especie en la superficie o recombinarse decaen al siguiente nivel energético, en este caso la banda de conducción

del SC_2 . Por su parte, los electrones en la banda de valencia del SC_2 al ser fotoexcitados se promueven al siguiente nivel energético, la banda de valencia del SC_1 . De esta manera las cargas fotogeneradas se mueven en una forma cíclica, haciendo este proceso más eficaz, reduciendo su recombinación y favoreciendo la actividad fotocatalítica de la heterounión.

El $BiVO_4$ ha sido empleado para la síntesis de heteroestructuras debido a la gran estabilidad química que presenta el material, siendo acoplado a materiales como MoO_3 , TiO_2 , Cu_2O , $BiOCl$, WO_3 , Bi_2O_3 , SnO_2 , entre otros [29,76–84].

Trabajos previos desarrollados por nuestro grupo de investigación [29,80] han demostrado que sólo es necesario adicionar 1% en peso de Cu_2O como cocatalizador para activar el $BiVO_4$ y degradar colorantes como naranja de metilo, rodamina B y pesticidas como 4-clorofenol. Como consecuencia de la posición de las bandas de ambos semiconductores (heterounión tipo 2), lo cual ha favorecido la separación de las cargas fotogeneradas.

La formación de heterouniones en la fotocatalisis heterogénea ha probado ser una estrategia fiable para la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso como lo han probado gran variedad de heteroestructuras de distintos materiales [17,29,85–89].

1.6.3 INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

El uso de nanopartículas metálicas en la superficie de los fotocatalizadores para sensibilizar fotónicamente el material en un rango más amplio del espectro electromagnético, es otra técnica para disminuir la tasa de recombinación de las cargas fotogeneradas.

Las extraordinarias propiedades ópticas de las nanopartículas de metales nobles como Ag, Au, y Pt han sido empleadas para una amplia gama de aplicaciones; tales como, guías de ondas plasmónicas, espectroscopia Raman y sensores químicos/biológicos en

tiempo real [90]. Estas nanoestructuras metálicas exhiben una inmensa banda de absorción, ya sea en la región UV y visible del espectro electromagnético (véase figura 1.8), la cual no se presenta en los materiales en bulto.

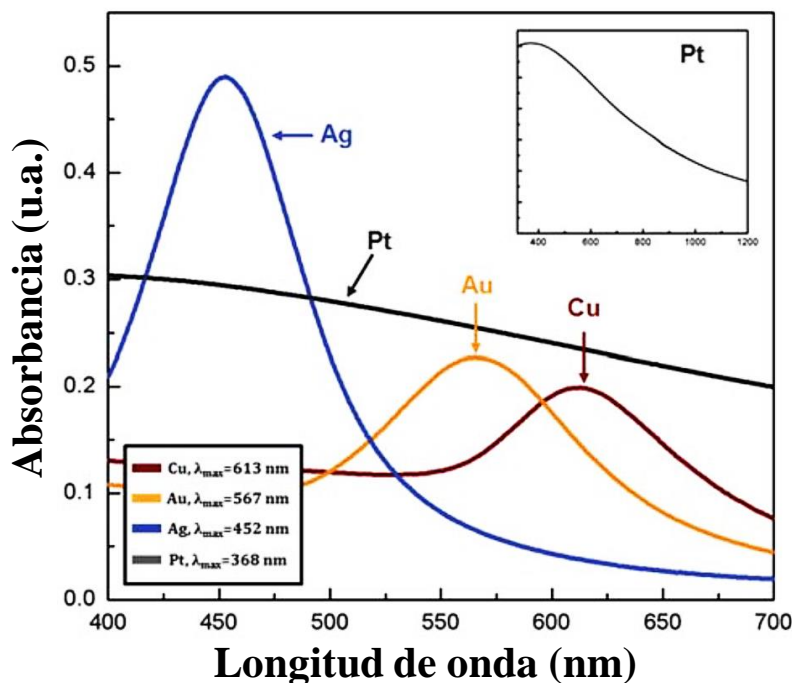


Figura 1.8. Espectros de absorción de diferentes nanopartículas de metales. Imagen adaptada de la referencia [90].

Una nanopartícula puede mostrar dos efectos dentro de un sistema fotocatalítico, el primero se conoce como resonancia de plasmón superficial (SPR, por sus siglas en inglés). Este efecto consiste en una oscilación en la densidad de carga confinada en las nanopartículas metálicas bajo resonancia cuando son irradiadas con fotones de una longitud de onda específica, resultando en un aumento en el campo magnético local y lejano de la partícula, véase figura 1.9. Las nanopartículas plasmónicas depositadas sobre los fotocatalizadores aumentan la eficiencia de los materiales debido a este intenso campo electromagnético local.

La longitud de onda e intensidad característica de SPR de cada nanopartícula depende en gran medida de la forma, tamaño, distancia entre partículas y el campo dieléctrico del medio [90].

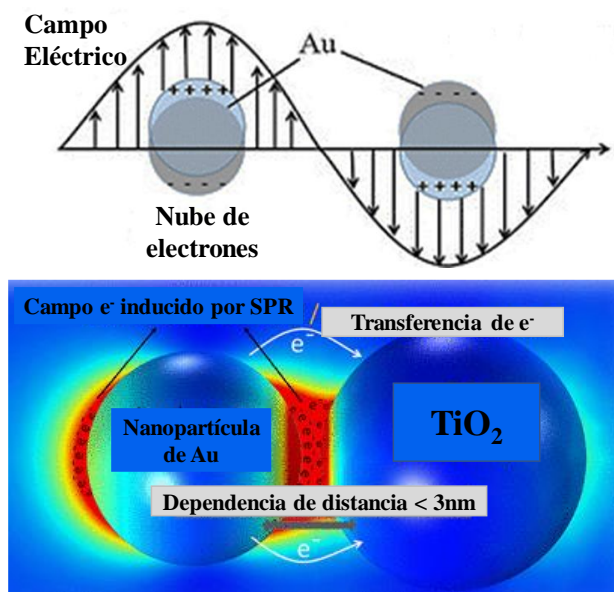


Figura 1.9. Efecto de SPR mostrado por nanopartículas de Au. Imágenes adaptadas de las referencias [91,92].

Como se observa en la figura 1.8 la banda de absorción de las nanopartículas está ligada directamente al efecto de SPR. Sin embargo, si es irradiado con fotones de menor intensidad la resonancia no puede tener lugar, dando paso al segundo efecto conocido como sumidero o alberca de electrones, véase figura 1.10.

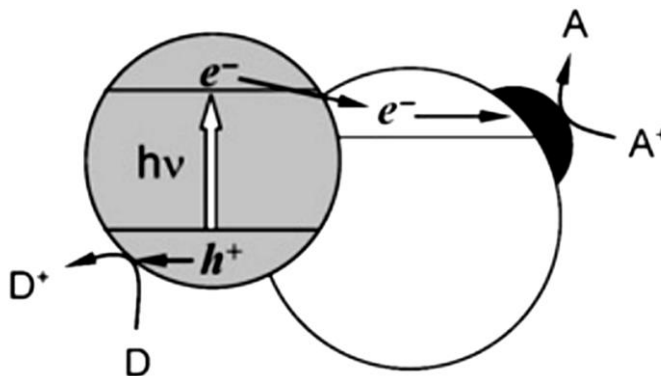


Figura 1.10. Efecto de sumidero de electrones, representado por la transferencia vectorial de cargas a la nanopartícula metálica (esfera negra). Imagen tomada de la referencia [93].

Este efecto sucede cuando las nanopartículas no son irradiadas con una longitud de onda que las haga entrar en resonancia y sólo se presenta el efecto metálico conductor de los materiales, provocando que los electrones del fotocatalizador sean transferidos a la

nanopartícula metálica y así ser aprovechados para distintas reacciones antes de que suceda la recombinación de las cargas fotogeneradas.

Con base en las diferentes estrategias mencionadas para favorecer la separación del par hueco-electrón con el fin de aumentar la eficiencia fotocatalítica de BiVO_4 , el presente trabajo tiene como propósito desarrollar una nueva metodología para sintetizar BiVO_4 a través del método de pirólisis con pulverización ultrasónica, debido a su sencillez y capacidad de obtención de materiales a escala nanométrica. Se estudiarán tres variables de síntesis: i) flujo volumétrico de nitrógeno (acarreador), ii) concentración de CMC como agente estructurante y iii) temperatura de síntesis, con la finalidad de obtener materiales nanoestructurados. La obtención de BiVO_4 nanoestructurado mejorará la tasa de recombinación de cargas fotogeneradas y aumentará su actividad fotocatalítica.

El BiVO_4 nanoestructurado funcionará como base para la síntesis de heterouniones híbridas. Se desarrollará el sistema $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ sintetizando las configuraciones: i) Pt-BiVO_4 ii) $\text{Pt-Cu}_2\text{O}$ iii) $\text{Cu}_2\text{O/BiVO}_4$, iv) $\text{Pt-(Cu}_2\text{O/BiVO}_4)$, v) $\text{Pt-Cu}_2\text{O/BiVO}_4$ y vi) $\text{Cu}_2\text{O/Pt-BiVO}_4$.

La actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores será evaluada durante la degradación oxidativa de naranja de metilo (NM) un colorante de la familia Azo. El NM presenta un doble enlace nitrógeno, véase figura 1.11, este doble enlace nitrógeno hace al contaminante ser altamente recalcitrante.

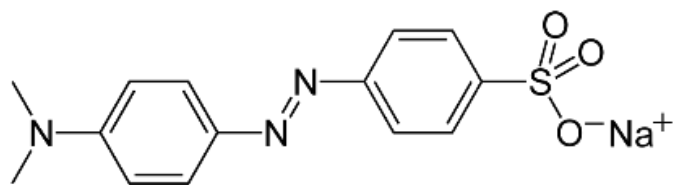


Figura 1.11. Estructura química del naranja de metilo.

Finalmente, se evaluará la generación del radical hidroxilo mediante la degradación fotocatalítica de ácido tereftálico con el fin de evaluar su relación con la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

1.7 HIPÓTESIS

La síntesis de BiVO_4 nanoestructurado mediante pirólisis con pulverización ultrasónica mejora las propiedades texturales para su empleo como semiconductor base en la obtención de fotocatalizadores híbridos del sistema $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$.

1.8 OBJETIVOS

1.8.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar BiVO_4 nanoestructurado mediante pirólisis con pulverización ultrasónica para utilizarlo como material base en la fabricación de fotocatalizadores híbridos del sistema $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$, caracterizar sus propiedades fisicoquímicas y evaluar su actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo.

1.8.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar BiVO_4 mediante el método de pirólisis por pulverización ultrasónica.
2. Evaluar el efecto del flujo volumétrico de nitrógeno (acarreador), concentración de CMC y temperatura de reacción en el tamaño, morfología y proceso de formación de las partículas de BiVO_4 .
3. Sintetizar los compositos: i) Pt-BiVO_4 ii) $\text{Pt-Cu}_2\text{O}$ iii) $\text{Cu}_2\text{O/BiVO}_4$, iv) $\text{Pt-(Cu}_2\text{O/BiVO}_4)$, v) $\text{Pt-Cu}_2\text{O/BiVO}_4$ y vi) $\text{Cu}_2\text{O/Pt-BiVO}_4$, usando como base el BiVO_4 sintetizado por USP.
4. Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los polvos sintetizados mediante las técnicas de Difracción de Rayos-X en polvo,

Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión y Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis.

5. Evaluar la actividad fotocatalítica de los semiconductores sintetizados en la reacción de degradación oxidativa de naranja de metilo en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible.
6. Determinar cualitativamente la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante espectroscopia de fotoluminiscencia durante la degradación de ácido tereftálico bajo irradiación de luz visible.

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN

En el presente capítulo se presenta a detalle la metodología experimental realizada para llevar a cabo la investigación establecida en el presente trabajo, la cual consta de 3 etapas principales; i) Síntesis de materiales, ii) Caracterización de materiales, y iii) Evaluación de la fotoactividad.

La primera etapa se compone de dos fases; la síntesis de semiconductores puros (BiVO_4 y Cu_2O) y, la síntesis de semiconductores heteroestructurados ($\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$). En la segunda etapa se describen a detalle las técnicas empleadas para estudiar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y superficiales de los materiales sintetizados. Finalmente, en la tercera etapa se especifican las condiciones de trabajo utilizadas para la evaluación a escala laboratorio de la actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible de los fotocatalizadores.

2.1 SÍNTESIS DE SEMICONDUCTORES

2.1.1 SÍNTESIS DE SEMICONDUCTORES PUROS

2.1.1.1 SÍNTESIS DE BiVO_4

El BiVO_4 fue sintetizado por el método de pirólisis por pulverización ultrasónica (USP, por sus siglas en inglés) empleando como agente estructurante carboximetilcelulosa, CMC. Inicialmente, 2.5×10^{-3} moles de NH_4VO_3 (Sigma-Aldrich, 99%) y 2.5×10^{-3} moles de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%), fueron disueltos en 15 mL de agua destilada a 70°C y 15 mL de HNO_3 1.5 M a temperatura ambiente, respectivamente. A continuación, 2.5×10^{-3} moles de ácido cítrico (Fermont, 99.6%) fueron agregados en cada una de las disoluciones de las sales metálicas. El pH de ambas disoluciones se ajustó a ≈ 7 utilizando NH_4OH 4 M.

Posteriormente, se agregaron 0.024, 0.072 y 0.120 g de CMC (Sigma-Aldrich, 99%), en las disoluciones precursoras de Bi y V, estas cantidades corresponden al 3, 9 y 15% en peso de la cantidad total de la muestra preparada, véase tabla 2.1. Subsecuente, se agitaron vigorosamente ambas soluciones durante 30 min. Después, se adicionó la solución de Bi en la de V, lo cual formó una disolución precursora de color verde oscuro que se dejó en agitación durante 15 min.

A continuación, se transfirió la disolución precursora a un matraz bola de dos bocas. Subsecuente, se colocó el matraz sobre un nebulizador comercial de 1.7 MHz y se conectó por una de sus bocas al horno tubular y por la otra a un rotámetro, el diagrama general del proceso de síntesis se presenta en la figura 2.1.



Figura 2.1. Diagrama de conexión utilizado en la síntesis de BiVO_4 mediante pirólisis por pulverización ultrasónica.

Como gas acarreador se utilizó N_2 con flujos volumétricos en el rango de 0.1 a 1 $\text{L}\cdot\text{m}^{-1}$. Las temperaturas de síntesis utilizadas dentro del horno tubular fueron en el rango de 250 a 500°C. La tabla 2.1 muestra las condiciones de síntesis empleadas.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales durante la síntesis de BiVO_4 .

Sistema	Concentración de CMC (%)	Flujo Volumétrico de N_2 ($\text{L}\cdot\text{m}^{-1}$)	Temperatura de Síntesis ($^{\circ}\text{C}$)
BiV	0	0.1	400
			250
			300
			350
			400
	3	0.1	450
			500
			250
			300
			350
	9	0.1	400
			450
			500
			0.2
			0.4
	15	0.1	0.6
			0.8
			1
			400
			400

Finalmente, se recolectaron los polvos de BiVO_4 y se realizó un tratamiento térmico a 350°C durante 1 h. Posteriormente, el material recolectado fue lavado utilizando agua destilada y secado a 80°C durante 24 h.

2.1.1.2 SÍNTESIS DE Cu_2O

La síntesis de Cu_2O mediante el método de reducción química en medio acuoso utilizando ácido ascórbico como agente reductor, se llevó a cabo utilizando la metodología experimental propuesta anteriormente por nuestro grupo de trabajo [28,29].

Inicialmente, 3.49×10^{-2} moles de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%) fueron disueltos en 40 mL de agua destilada a temperatura ambiente, nombrada disolución I. A continuación, 7×10^{-2} moles de NaOH (Jalmek, 97%) y 3.5×10^{-2} moles de tartrato de sodio-potasio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Fermont, 99.4%) fueron disueltos en 45 mL de agua destilada a temperatura ambiente, denominada disolución II. Subsecuentemente, la disolución II se adicionó a la disolución I manteniendo una agitación vigorosa durante 5 minutos, la mezcla resultante se denominó disolución III.

Posteriormente, 6.98×10^{-2} moles de ácido ascórbico fueron disueltos en 30 mL de agua destilada. Enseguida, se agregó lentamente la disolución de agente reductor a la disolución III. El pH final de la suspensión se ajustó a ≈ 10 utilizando NaOH 4 M y se colocó en agitación vigorosa durante 2 horas.

Una vez realizado lo anterior, los polvos de Cu_2O fueron separados mediante filtración y posteriormente se lavaron con agua destilada. Finalmente, los polvos fueron secados a 60°C en un horno a vacío durante 24 h.

2.1.2 SÍNTESIS DE SEMICONDUCTORES HETEROESTRUCTURADOS

2.1.2.1 SÍNTESIS DEL COMPOSITO $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$

Con el propósito de realizar la síntesis del composite $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ con un porcentaje en peso de 1% de Cu_2O , inicialmente, se dispersaron 400 mg de BiVO_4 en 50 mL de disolución que contiene iones cobre en medio básico en presencia de tartrato de sodio-potasio (denominada anteriormente con disolución III). La dispersión se mantuvo en agitación vigorosa por 5 min. Posteriormente, se adicionaron 20 mL de ácido ascórbico 3 mM y se prosiguió según lo descrito para la síntesis de Cu_2O por reducción química.

2.1.2.2 PLATINIZACIÓN DE BiVO_4 , Cu_2O Y $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$

Las nanopartículas de platino fueron depositadas sobre los materiales a través de la reducción química del ácido hexacloroplatínico siguiendo la metodología descrita por P. A. Brugger et. al. [94].

En un proceso típico de síntesis, inicialmente 3.24×10^{-5} moles de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, Pt \geq 37.5%) fueron disueltos en 120 mL de agua destilada bajo agitación vigorosa. La disolución resultante se llevó a punto de ebullición durante 15 min.

Posteriormente, se preparó una disolución de citrato de sodio 0.85 mM ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Sigma-Aldrich, 98%). Una vez que la solución de platino alcanzó el punto de ebullición se le agregaron 30 mL de la disolución de citrato. La concentración utilizada de citrato de sodio corresponde a la relación molar 1:1 con el platino.

A continuación, se agregaron 500 mg de fotocatalizador (Cu_2O , BiVO_4 o composito $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BiVO}_4$) a la disolución precursora de platino creando una suspensión, la cual se mantuvo en reflujo y agitación vigorosa durante 4 h.

Finalmente, se filtró la suspensión de fotocatalizador platinizado para recuperar los polvos y se lavaron con agua destilada.

2.1.2.3 SÍNTESIS DE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt}-\text{BiVO}_4$ Y $\text{Pt}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$

El procedimiento empleado para la síntesis de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt}-\text{BiVO}_4$ se llevó a cabo siguiendo lo antes descrito en el apartado 2.1.2.1. Para formar el composito con Cu_2O se utilizaron polvos de BiVO_4 platinizado obtenidos previamente, se utilizó 1% en peso de Cu_2O , posteriormente, se siguió la metodología descrita en el apartado 2.1.2.1.

Los polvos de $\text{Pt}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ fueron sintetizados siguiendo el método reportado anteriormente por nuestro grupo de trabajo. Como cocatalizador se emplearon polvos de óxido cuproso platinizado sintetizados anteriormente. La síntesis del composito se basó

en el mezclado mecánico en un mortero de ágata de polvos de Pt-Cu₂O con polvos de BiVO₄, se utilizó 1% en peso de Pt-Cu₂O. Posteriormente, la mezcla resultante se sometió a un tratamiento térmico a 200°C por 4 h [12].

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SEMICONDUCTORES

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

La caracterización estructural de los materiales sintetizados fue realizada mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando para dicho propósito un difractómetro PANalytical - Empyrean, con radiación de Cu K_α (λ=1.5406 Å equipado con el detector PIXcel^{3D}.

Las mediciones se hicieron en un rango de ángulo 2θ de 10 a 70°, usando un tamaño de paso de 0.01° y un tiempo de 10 segundos por cada paso. Se empleó un portamuestras de silicio cristalino unidireccional.

La estimación del tamaño promedio de cristalito de los polvos sintetizados se llevó a cabo mediante la ecuación de Scherrer, la cual determina que la anchura de la línea reflexión de difracción varía inversamente con el tamaño de cristalito y está definida por la siguiente ecuación:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Donde:

D → Tamaño promedio de cristalito (nm)

K → Constante de Scherrer (normalmente se utiliza un valor de 1)

λ → Longitud de onda de los rayos-X utilizados (nm)

B → Ancho a la altura media de la línea de reflexión característica de difracción de la muestra, FWHM (radianes)

θ → Ángulo de Bragg de la reflexión característica (grados)

2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La caracterización morfológica de los materiales se llevó a cabo mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido. Para lograr tal propósito se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6510LV.

Las muestras fueron preparadas dispersando los polvos sintetizados en acetona, posteriormente utilizando una pipeta Pasteur se colocó una gota de la dispersión sobre un portamuestras de aluminio y se dejó secar a temperatura ambiente. Finalmente, se colocaron dos recubrimientos de oro para crear una capa conductora. Las mediciones fueron realizadas en condiciones de alto vacío y a magnificaciones de 5,10 y 15 kX.

2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

El estudio morfológico y estructural a detalle de los materiales sintetizados fue realizado mediante la técnica de microscopia electrónica de transmisión, el equipo utilizado para realizar el análisis fue un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-ARM200F.

Las muestras fueron preparadas dispersando los polvos sintetizados en acetona, posteriormente utilizando una pipeta Pasteur se colocó una gota de la dispersión sobre una rejilla de cobre recubierta con carbono de tamaño de malla de 200. Posteriormente, se dejó secar la muestra a temperatura ambiente. Las mediciones fueron realizadas en condiciones de alto vacío utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV y a magnificaciones entre 2000 kX y 40 kX.

2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-Vis

La técnica de espectroscopia UV-Vis permitió estudiar las propiedades ópticas de los materiales sintetizados, a través de un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu, modelo 2600 con esfera de integración. Se empleó como referencia sulfato de bario (BaSO_4) y las

mediciones se hicieron en un rango de 190 a 900 nm. Los espectros de absorción medidos se usaron para calcular la energía de la banda prohibida de los semiconductores mediante el gráfico de Tauc, el cual ha sido descrito anteriormente por nuestro grupo de trabajo[12].

2.2.5 FISORCIÓN DE NITRÓGENO

La determinación del área superficial de los semiconductores sintetizados fue realizada mediante el método BET [95]. Para ello, se midieron las isoterms de absorción de nitrógeno de los polvos sintetizados a $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en un rango de presión relativa (p/p_0) de 0 a 1. El área superficial BET se determinó en el rango de presión relativa de 0.05 a 0.3 con un coeficiente de correlación lineal múltiple (r) ≥ 0.999 . Las mediciones fueron realizadas en analizador Micromeritics modelo 3Flex.

Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a 90°C por 12 h y posteriormente bajo condición de vacío fueron desgasificadas a 90°C por 2h, ambas rampas de calentamiento fueron de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, esto con el propósito de eliminar humedad y gases presentes en los polvos.

2.3 EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados fue probada para la degradación oxidativa de la molécula orgánica modelo, naranja de metilo (NM), bajo irradiación de luz visible.

Las reacciones fotocatalíticas fueron realizadas utilizando una solución de NM con una concentración de $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y un valor de $\text{pH} \approx 7$, flujo constante de oxígeno de $0.25\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y empleando 250 mg de fotocatalizador, estas condiciones fueron establecidas con relación los trabajos realizados previamente por el grupo de trabajo [28,29].

2.3.1 SISTEMA FOTOCATALÍTICO

La figura 2.2 muestra el sistema fotocatalítico empleado y enumera las partes que lo componen: i) reactor, ii) tapa y iii) lámpara LED.



Figura 2.2. Sistema fotocatalítico empleado en la degradación de NM bajo irradiación de luz visible.

- i. **Reactor.** Cilindro de borosilicato de 10 x 25 cm con doble pared de vidrio utilizado para contener la solución de contaminante y el fotocatalizador. El reactor cuenta con dos conexiones de vidrio; una en la parte superior y otra en la parte inferior, para recircular etilenglicol a 24°C a través de la chaqueta de enfriamiento y así mantener constante la temperatura de la reacción.
- ii. **Tapa.** Tubo de borosilicato con fondo sellado cuya función es contener la lámpara LED.
- iii. **Lámpara LED.** Consiste en una barra hueca hexagonal de aluminio con 30 LEDs de 3 W de los colores azul, verde y naranja, 10 de cada uno, dando una

potencia total de 90 W. La figura 2.3 muestra la lámpara utilizada y su espectro de emisión obtenido mediante un espectrofotómetro de fotoluminiscencia.

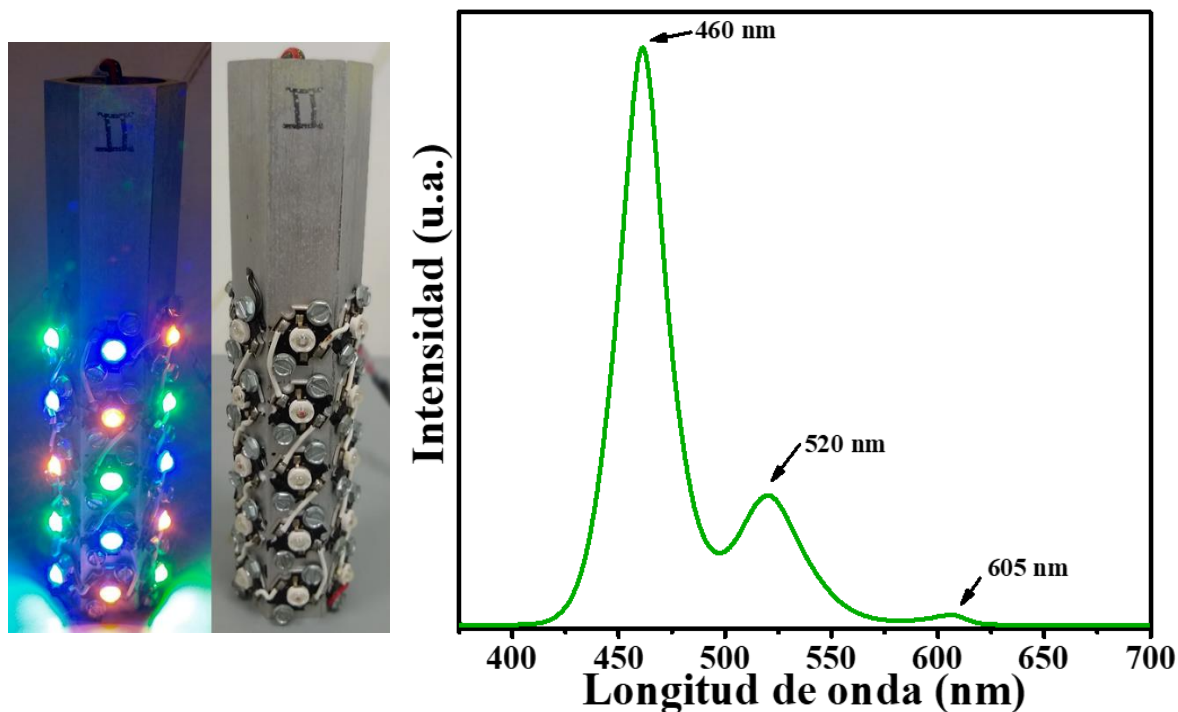


Figura 2.3. Lámpara LED empleada durante las reacciones fotocatalíticas para la degradación de NM bajo irradiación visible (izquierda), espectro de emisión medido para la lámpara LED (derecha).

Con la finalidad de evaluar el flujo de fotones de la lámpara, se realizó una actinometría de luz visible policromática, utilizando una disolución acuosa de la sal de Reinecke ($\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ - Sigma-Aldrich $\geq 93\%$). El flujo luminoso calculado de la lámpara es de 9.054×10^{15} fotones $\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.3.2 METODOLOGÍA DE TRABAJO PARA LA EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD

La metodología usada para evaluar la fotoactividad de los materiales sintetizados bajo irradiación de luz visible fue la siguiente:

Inicialmente, se preparó una disolución de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de NM y se pesaron 250 mg de fotocatalizador en un vaso de precipitados. Subsecuentemente, se añadieron 150 mL de la disolución de NM al vaso de precipitados con el fotocatalizador, la dispersión resultante se colocó 5 min en un baño de ultrasonido para eliminar agregados.

A continuación, se transfirieron los 150 mL de dispersión al reactor y se utilizaron 100 mL para arrastrar los residuos de fotocatalizador del vaso de precipitados al reactor. El volumen total de la disolución de contaminante de NM fue 250 mL.

Posteriormente, se colocó un agitador magnético dentro del reactor y se dejó en oscuridad la solución por 1 hora con agitación vigorosa y flujo constante de oxígeno de $0.25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Lo anterior se realizó con el propósito de favorecer el equilibrio de adsorción-desorción entre el fotocatalizador y el medio contaminante.

Transcurrida el tiempo de oscuridad, se tomó una alícuota de 9 mL como muestra inicial y se prosiguió a encender la lámpara LED y el sistema de enfriamiento para mantener la temperatura a 24°C . Una vez encendida la lámpara LED se tomaron alícuotas de 9 mL en diferentes intervalos de tiempo: 30, 60, 120, 180 y 240 min.

Finalmente, las muestras extraídas del reactor fueron centrifugadas por 30 minutos a 4000 rpm con el fin de separar el fotocatalizador de la disolución. La concentración de la disolución de naranja de metilo fue determinada mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis a la longitud de máxima absorción del contaminante, 463 nm.

2.3.3 DETERMINACIÓN DEL RADICAL HIDROXILO ($\cdot\text{OH}$)

En general, se considera que los huecos fotoinducidos durante los procesos fotocatalíticos oxidan iones hidroxilo o moléculas de agua para producir radicales $\cdot\text{OH}$ altamente oxidantes, los cuales atacan los contaminantes presentes en el medio. Sin embargo, la alta reactividad de las especies oxidantes como los radicales $\cdot\text{OH}$ dificultan su detección. Algunos de los principios para la detección de radicales son: la distribución de los productos de la hidroxilación [96,97], la resonancia paramagnética de electrones

(EPR) utilizando agentes receptores de radicales libres [98,99] y la formación de intermediarios de reacción hidroxilados fluorescentes [100,101].

En el presente trabajo decidimos utilizar la formación de intermediarios de reacción fluorescentes para la detección del radical hidroxilo, debido a que es un proceso rápido, sensible, que utiliza un equipo de caracterización sencillo, y una vez formados, los compuestos hidroxilados son estables en el medio sin afectar la formación de nuevos $\cdot\text{OH}$.

Algunas de las moléculas que se emplean son la cumarina y el ácido tereftálico, siendo la segunda la más utilizada [100–104]. Cuando estas especies reaccionan con el radical hidroxilo que se generan mediante el fotocatalizador forman las moléculas 7-hidroxicumarina y el ácido 2-hidroxitereftálico, respectivamente. De esta manera la reacción se ve favorecida cuando la cantidad de $\cdot\text{OH}$ generada por el fotocatalizador aumenta con el paso del tiempo durante un ensayo fotocatalítico, lo cual se puede observar cualitativamente en el aumento de la intensidad fotoluminiscente de los intermediarios hidroxilados.

La figura 2.4 muestra la reacción del ácido tereftálico con el radical hidroxilo para formar el ácido 2-hidroxitereftálico, el cual puede ser medido mediante espectroscopia de fotoluminiscencia UV-Vis a 425 nm utilizando una longitud de onda de excitación de 315 nm.

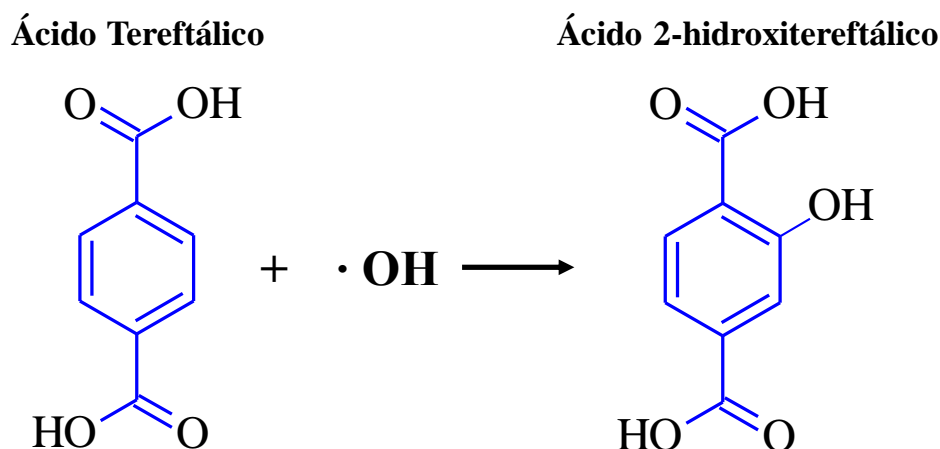


Figura 2.4. Proceso de oxidación del ácido tereftálico.

2.3.4 METODOLOGÍA DE TRABAJO PARA LA DETECCIÓN DEL RADICAL $\cdot\text{OH}$

La metodología usada para determinar la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ fue llevada completamente en obscuridad y se realizó de la siguiente manera:

Inicialmente, se preparó una disolución de ácido tereftálico 5×10^{-4} M utilizando como solvente $\text{NaOH } 2 \times 10^{-3}$ M, asimismo, se pesaron 250 mg de fotocatalizador en un vaso de precipitados de 150 mL, el cual cumplió la función de reactor fotocatalítico.

A continuación, se adicionaron 50 mL de ácido tereftálico al vaso de precipitados con el fotocatalizador. Subsecuentemente, se colocó un agitador magnético dentro del vaso de precipitados y se dejó por 1 hora bajo agitación vigorosa, para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. La figura 2.5 muestra el reactor utilizado en los ensayos.

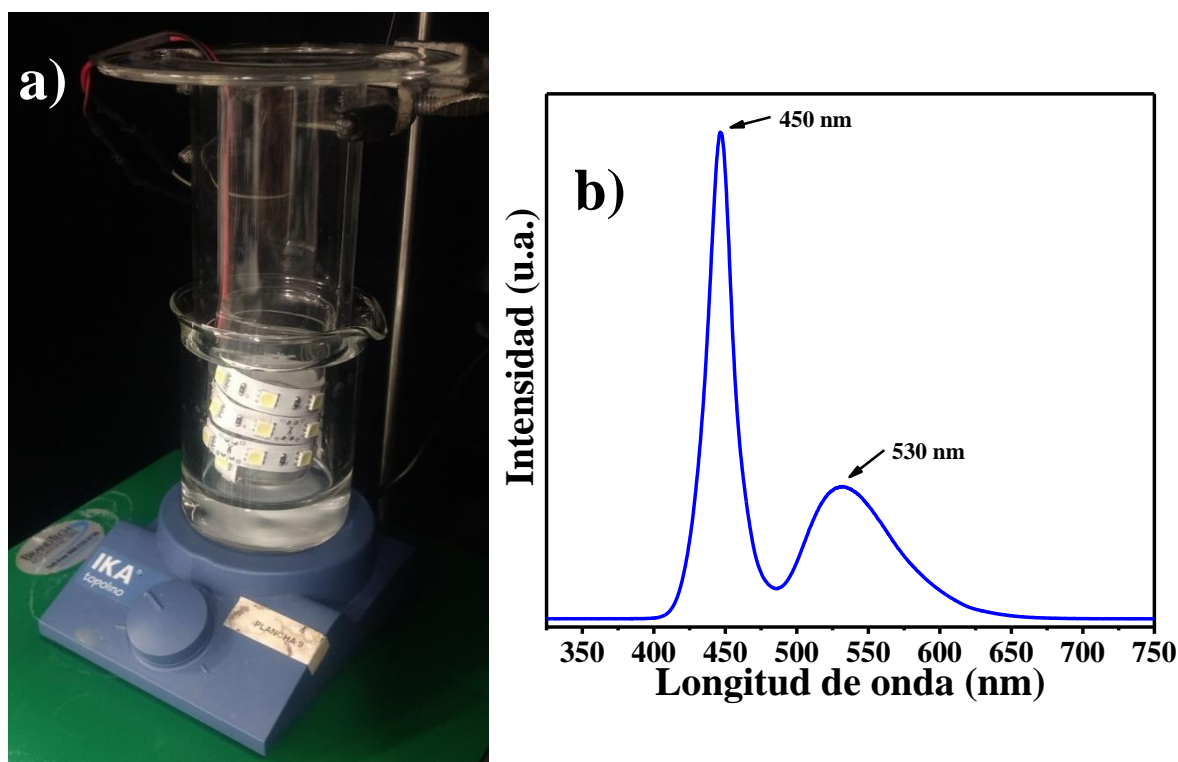


Figura 2.5. a) Sistema fotocatalítico empleado en la detección del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) utilizando ácido tereftálico, b) espectro de emisión medido de la lámpara de LEDs.

Transcurrida la hora de oscuridad, se tomó una alícuota de 3 mL como muestra inicial y se prosiguió a encender la lámpara conformada por una tira de LEDs con una potencia de 2W y un rango de emisión de 420 a 650 nm, el espectro de emisión se muestra en la figura 2.5, una vez encendida se tomaron alícuotas de 3 mL en diferentes intervalos de tiempo: 30, 60 y 120 min.

Finalmente, las muestras extraídas del reactor fueron centrifugadas por 15 minutos a 4000 rpm con el fin de separar el fotocatalizador de la solución, las alícuotas tomadas fueron analizadas por espectroscopia de fotoluminiscencia (FL) utilizando una longitud de onda de excitación de 315 nm y midiendo la intensidad máxima de emisión a 425 nm.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente capítulo muestra los resultados y discusiones derivadas de la ruta de síntesis y técnicas de caracterización empleadas para estudiar las propiedades de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante pirólisis por pulverización ultrasónica bajo diversas condiciones de proceso; tales como, flujo volumétrico de N_2 , concentración de CMC y temperatura de reacción. Los resultados presentados comprenden el análisis de técnicas empleadas para examinar las propiedades estructurales (difracción de rayos-X en polvo), morfológicas (microscopía electrónica de barrido y transmisión), texturales (fisisorción de N_2) y espectroscópicas (espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa) de los materiales sintetizados. Además, se exponen los resultados correspondientes a la caracterización de las propiedades fotocatalíticas de los fotocatalizadores obtenidos.

3.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS FOTOCATALIZADORES POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

3.1.1 BiVO_4 SINTETIZADO MEDIANTE PIRÓLISIS POR PULVERIZACIÓN ULTRASÓNICA

Como resultado del proceso de síntesis de pirólisis por pulverización ultrasónica llevado a cabo se obtuvieron polvos de BiVO_4 con diferentes colores como se menciona en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3. Diferentes variables de proceso; tales como, concentración de agente estructurante, flujo volumétrico del gas de arrastre y temperatura, fueron investigados con la finalidad de establecer su influencia sobre las propiedades estructurales de BiVO_4 .

Para tal motivo, se estableció el flujo volumétrico del gas acarreador (nitrógeno) usado en la síntesis de BiVO_4 como variable estudio con niveles en un rango de 0.1 a 1.0 L m^{-1} . Los materiales fueron sintetizados a una temperatura constante de 400°C y una concentración de CMC del 9% en peso.

La tabla 3.1 muestra la fase cristalina, la anchura a media altura de la reflexión de mayor intensidad (FWMH, por sus siglas en inglés) el tamaño de cristalito y el color de los polvos sintetizados. Los parámetros cristalinos fueron determinados mediante la ecuación de Scherrer.

Tabla 3.1. Fases cristalinas, anchura a media altura de la reflexión de mayor intensidad, tamaño de cristalito y color de los polvos sintetizados mediante USP variando el flujo de N_2 .

Muestra	Flujo de N_2 ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Fases cristalinas	FWMH ($^\circ$)	Tamaño de cristalito (nm)	Color
BiV-C9-400-0.1	0.1	ms	0.333	25.7	Amarillo
BiV-C9-400-0.2	0.2	ms	0.308	27.8	Amarillo
BiV-C9-400-0.4	0.4	ms	0.322	26.6	Amarillo
BiV-C9-400-0.6	0.6	ms	0.295	29.1	Amarillo
BiV-C9-400-0.8	0.8	ms	0.297	28.9	Amarillo
BiV-C9-400-1.0	1	ms	0.289	29.7	Amarillo-verdoso

ms = monoclinica tipo esquelita

La figura 3.1 muestra los difractogramas obtenidos para la serie de materiales sintetizados. Los resultados revelaron que todos los polvos de BiVO_4 cristalizaron de manera pura con estructura monoclinica tipo esquelita (ms), dado que todas las reflexiones detectadas corresponden a los planos cristalinos característicos a la fase monoclinica de acuerdo con la carta de referencia JCPDS 14-0688.

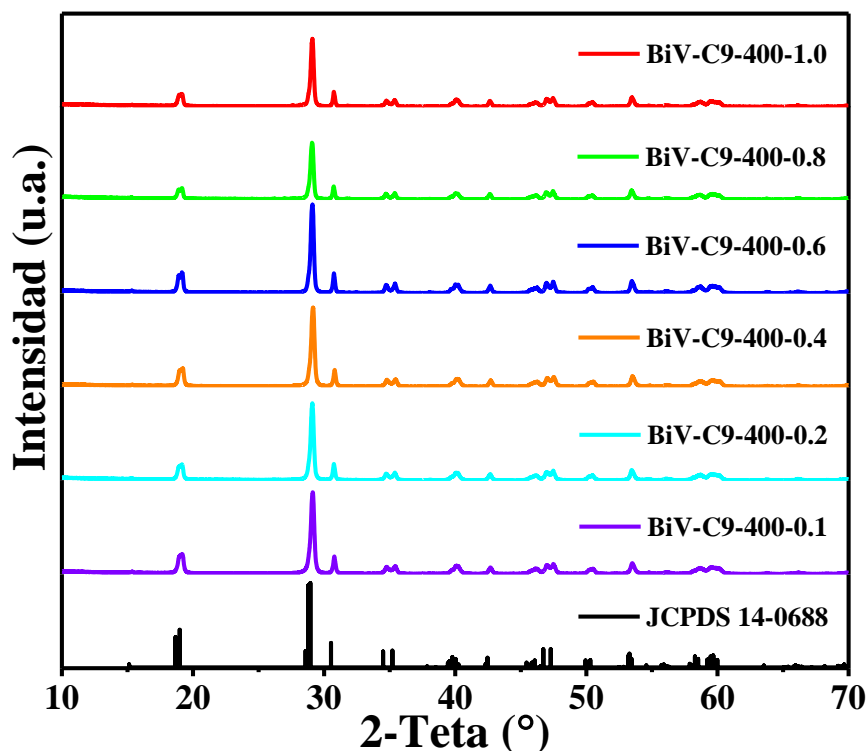


Figura 3.1. Difractogramas de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado mediante USP utilizando diferentes valores de flujo volumétrico de nitrógeno.

Además, los difractogramas revelaron que el aumento del flujo volumétrico utilizado durante la síntesis de los materiales favoreció a la disminución de la intensidad de las reflexiones, es posible observarlo con mayor notoriedad en el ángulo $2\theta = 28.8^\circ$ correspondiente al plano $\bar{1}21$, lo cual puede ser asociado a la reducción de la cristalinidad de los materiales. Lamir y colaboradores han reportado que durante la síntesis de películas delgadas de CuO mediante USP existe un aumento en la tensión interna de la red cristalina como consecuencia del aumento en el flujo del gas acarreador [105]. Dando como resultado la síntesis de materiales que presentaron reflexiones de intensidad baja, dada la existencia de la gran cantidad de defectos cristalinos.

El aumento en la intensidad de las reflexiones cristalinas al utilizar bajos flujos volumétricos puede relacionarse con el tiempo de residencia que pasó el material dentro del horno tubular, ya que a bajos flujos volumétricos del gas acarreador el tiempo en el reactor aumentó significativamente en comparación a los flujos altos. Resultando en la síntesis de polvos con una mayor cristalinidad, lo cual es de suma importancia para la

reducción de la tasa de recombinación de las cargas fotogeneradas que favorece el aumento de la actividad de los fotocatalizadores.

El tamaño de cristalito calculado para los materiales reveló que el incremento del flujo de nitrógeno utilizado durante la síntesis mostró de manera general un aumento del tamaño de cristalito de los polvos obtenidos, pasando de un tamaño de cristalito de 25.7 nm a 29.7 nm para los flujos de 0.1 y 1.0 L min⁻¹ (véase tabla 3.1).

Con base a las propiedades cristalinas que se obtuvieron de los materiales sintetizados, se eligió el flujo volumétrico de 0.1 L·m⁻¹ de nitrógeno para proseguir con los trabajos de síntesis a través del método de USP.

Otra variable del proceso de síntesis estudiada con el propósito de evaluar su efecto sobre las propiedades estructurales de los polvos de BiVO₄ fue la concentración inicial de agente estructurante en la solución precursora. Las características de color de los polvos sintetizados se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Fases cristalinas, anchura a media altura de la reflexión de mayor intensidad, tamaño de cristalito y color de los polvos sintetizados mediante USP variando la concentración de CMC.

Muestra	Concentración de CMC (%)	Fases cristalinas	FWMH (°)	Tamaño de cristalito (nm)	Color
BiV-400-0.1-C0	0	ms + Bi ₇ VO ₁₃	0.319	26.9	Amarillo
BiV-400-0.1-C3	3	ms	0.319	26.9	Amarillo
BiV-400-0.1-C9	9	ms	0.322	26.6	Amarillo
BiV-400-0.1-C15	15	ms + Bi ₇ VO ₁₃ + Bi ₄ V ₂ O ₁₁	0.347	24.7	Amarillo

ms = monoclinica tipo esquelita

La figura 3.2 muestra los difractogramas obtenidos para la serie de muestras sintetizadas utilizando diferentes concentraciones de CMC (0, 3, 9 y 15% en peso) a 400°C y un flujo de nitrógeno de 0.1 L·m⁻¹.

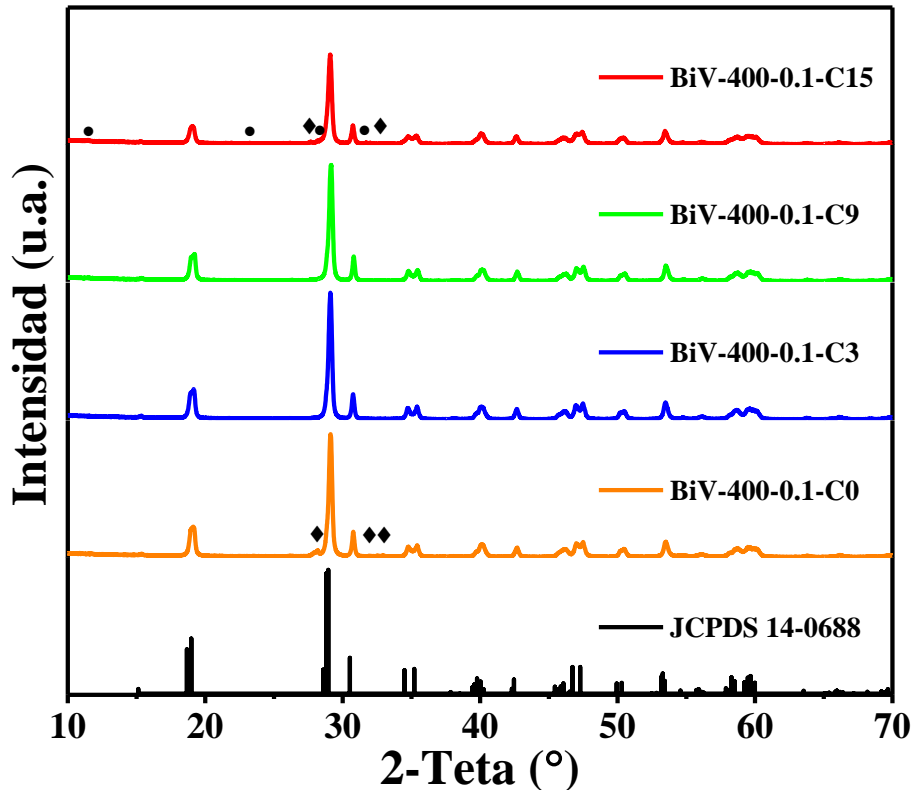


Figura 3.2. Difractogramas de rayos-X de los polvos de BiVO₄ sintetizados mediante USP utilizando diferentes concentraciones de CMC (● = Bi₄V₂O₁₁ y ♦ = Bi₇VO₁₃).

Los difractogramas obtenidos evidenciaron que los experimentos realizados con concentraciones de CMC de 3 y 9% en peso, mostraron las reflexiones en el ángulo 2θ correspondientes a la referencia de BiVO₄ en su fase monoclinica. Indicando así la cristalización pura del material.

Además, se detectó que los polvos sintetizados usando una concentración de 15% en peso presentaron reflexiones adicionales a las del polimorfo monoclinico, las cuales pueden ser atribuidas a la formación de dos impurezas, la primera correspondiente a la fase Bi₄V₂O₁₁ (ángulos 2θ = 11.48°, 23.21°, 28.45° y 31.72°) acorde a la carta de referencia JCPDS 40-0940 y, la segunda asociada a la fase Bi₇VO₁₃ (ángulos 2θ = 27.68°, 28.15°, 32.04° y 32.92°) según la carta de referencia JCPDS 44-0322. La formación de

estas impurezas puede ser relacionada con la cantidad de energía en forma de calor que se produce durante el proceso de combustión del CMC presente en una alta concentración. Este resultado concuerda con lo observado por Jiang y colaboradores durante la síntesis de BiVO_4 por el método de combustión utilizando urea como combustible, donde la concentración de urea tuvo un rol fundamental en las propiedades estructurales del material [68].

Por otra parte, el difractograma obtenido para los polvos sintetizados en ausencia de CMC reveló la formación de una impureza, dada la detección de las reflexiones en los ángulos $2\theta = 27.89^\circ$, 28.17° , 31.99° y 32.95° , las cuales pueden ser atribuidas a la fase $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$ de acuerdo con la carta de referencia JCPDS 44-0322. La formación de impurezas en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ a temperatura cercanas a los 400°C ha sido reportadas anteriormente [19,106]. Quedando en evidencia la importancia que tiene el uso y concentración del CMC durante la síntesis de BiVO_4 mediante pirólisis por pulverización ultrasónica.

El tamaño de cristalito calculado mediante a ecuación de Scherrer para los polvos sintetizados mediante USP no mostró una variación significativa entre los polvos obtenidos con estructura monoclinica pura en presencia de diferentes concentraciones de CMC (véase tabla 3.2).

Debido a las impurezas encontradas al utilizar una concentración de 0 y 15% de CMC, se optó por realizar los barridos de temperatura utilizando concentraciones de 3 y 9% de CMC con el propósito de estudiar esta variable durante el proceso de síntesis.

Para tal propósito, se realizó la síntesis del material a diferentes temperaturas en el rango de los 250°C a 500°C . Las reacciones de BiVO_4 mediante USP se llevaron a cabo utilizando un flujo volumétrico constante de nitrógeno de $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ y una concentración de CMC del 3 y del 9% en peso. Las características de color y propiedades cristalinas de los polvos sintetizados se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Fases cristalinas, anchura a media altura de la reflexión de mayor intensidad, tamaño de cristalito y color de los polvos sintetizados mediante USP a diferentes temperaturas.

Muestra	Temperatura (°C)	Fases cristalinas	FWMH (°)	Tamaño de cristalito (nm)	Color
BiV-C9-0.1-250	250	ms	0.482	17.8	Naranja oscuro
BiV-C9-0.1-300	300	ms	0.403	21.3	Naranja oscuro
BiV-C9-0.1-350	350	ms	0.375	22.9	Naranja
BiV-C9-0.1-400	400	ms	0.333	25.8	Amarillo
BiV-C9-0.1-450	450	ms	0.274	31.29	Amarillo
BiV-C9-0.1-500	500	ms + impurezas	0.252	34.02	Amarillo
BiV-C3-0.1-250	250	ms	0.434	19.76	Naranja oscuro
BiV-C3-0.1-300	300	ms	0.351	24.43	Naranja oscuro
BiV-C3-0.1-350	350	ms	0.338	25.37	Amarillo
BiV-C3-0.1-400	400	ms	0.319	26.88	Amarillo
BiV-C3-0.1-450	450	ms	0.289	29.67	Amarillo
BiV-C3-0.1-500	500	ms	0.261	32.85	Amarillo

ms = monoclinica tipo esquelita

La figura 3.3 muestra los difractogramas de rayos-X en polvo de los materiales obtenidos.

Los difractogramas obtenidos evidenciaron que de acuerdo con la carta de referencia JCPDS 14-0688 casi todos los polvos sintetizados cristalizaron de manera pura con estructura monoclinica. A excepción de la muestra sintetizada a 500°C en presencia de 9% de CMC, la cual presentó diversas reflexiones no correspondientes al polimorfo monoclinico en los ángulos $2\theta = 14.63^\circ, 26.21^\circ, 26.98^\circ, 27.53^\circ, 27.66^\circ, 31.88^\circ$ y 32.68° . Dichas reflexiones no pudieron ser atribuidas a una fase en específico del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$.

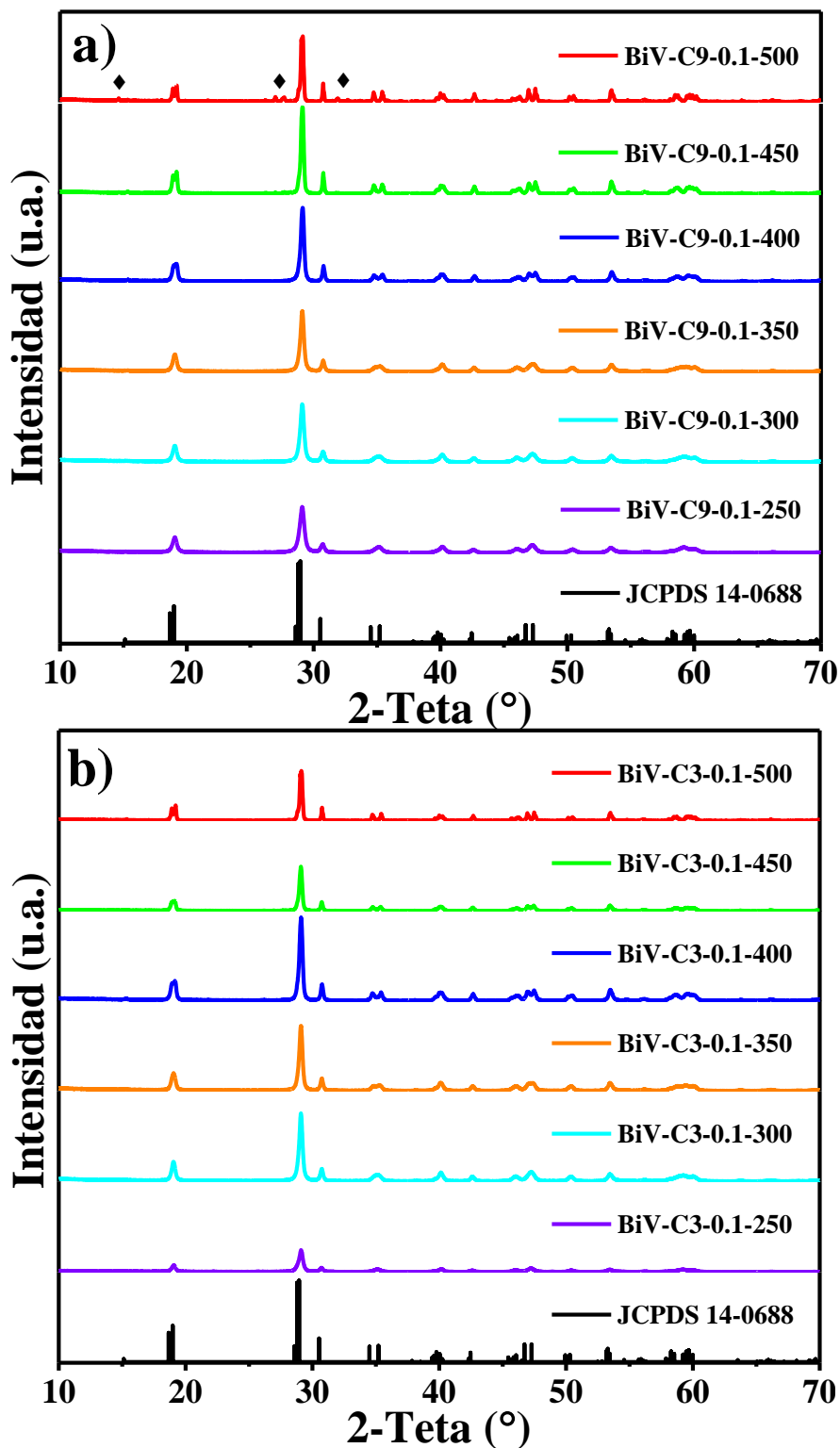


Figura 3.3. Difractogramas de rayos-X de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante USP utilizando diferentes valores de temperatura dentro del horno tubular y una concentración de CMC de: a) 3% y b) 9%.

Los resultados también revelaron que las muestras sintetizadas con 9% de CMC a 250, 300 y 350°C presentaron reflexiones con una menor intensidad en comparación con las sintetizadas a 400 y 450°C. Un comportamiento similar se observó para la serie muestras sintetizadas en el rango de los 250°C a 500°C y con una concentración de 3% de CMC. Dicho comportamiento puede deberse a que a bajas temperaturas es menor el orden en las redes cristalinas, proporcionándole a los materiales una baja cristalinidad y reflexiones ensanchadas y superpuestas en los ángulos 2θ . La

Con respecto al tamaño de cristalito las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas y con una concentración de CMC de 3 y 9% presentaron un comportamiento similar al observado durante el estudio de la variación del flujo volumétrico de nitrógeno, donde el tamaño de cristalito aumentó al incrementar la temperatura.

3.1.2 COMPOSITOS DEL SISTEMA Pt-Cu₂O-BiVO₄

Con base en los resultados antes expuestos de la técnica de caracterización de rayos-X en polvo se decidió utilizar como material base para el desarrollo de los materiales binarios y ternarios la muestra de BiVO₄ denominada BiV-C3-350-0.1, la cual fue sintetizada utilizando una concentración de 3% de CMC, temperatura del horno tubular de 350°C y un flujo volumétrico de nitrógeno de 0.1 L·m⁻¹.

La tabla 3.4 muestra las propiedades cristalinas de los polvos ternarios sintetizados mediante diferentes rutas de síntesis durante este trabajo.

Tabla 3.4. Fases cristalinas, anchura a media altura de la reflexión de mayor intensidad, tamaño de cristalito y color de los polvos ternarios sintetizados.

Muestra	Fases cristalinas detectadas	FWMH (°)	Tamaño de cristalito (nm)	Color
BiVO ₄	ms	0.338	25.37	Amarillo
Cu ₂ O	cúbica	0.774	11.30	Naranja
Pt-BiVO ₄	ms	0.335	25.59	Amarillo
Pt-Cu ₂ O	cúbica	0.666	13.25	Naranja oscuro
Cu ₂ O/BiVO ₄	ms	0.342	25.07	Amarillo
Pt-(Cu ₂ O/BiVO ₄)	ms	0.342	25.07	Amarillo
Cu ₂ O/Pt-BiVO ₄	ms	0.342	25.07	Amarillo
Pt-Cu ₂ O/BiVO ₄	ms	0.335	25.59	Amarillo

ms = monoclinica tipo esquelita

La figura 3.4 muestra los difractogramas obtenidos de los polvos de los composites del sistema Pt-Cu₂O-BiVO₄ sintetizados por las diversas rutas de síntesis descritas en el Capítulo 2.

Los difractogramas evidenciaron que de acuerdo con la carta de referencia JCPDS 14-0688 todos los polvos de BiVO₄ conservaron la estructura monoclinica. La no detección de las reflexiones características correspondientes a Cu₂O y Pt, de acuerdo con las cartas de referencia 65-3288 y 04-0802 correspondientes a las fases cúbicas de Cu₂O y Pt, respectivamente, se puede atribuir a la baja concentración de los materiales empleada para la formación de los composites, las cuales se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica de difracción de rayos-X en polvo.

Asimismo, los resultados revelaron que no fue posible detectar reflexiones correspondientes a impurezas después de realizar la platinización/heterounión de los materiales base.

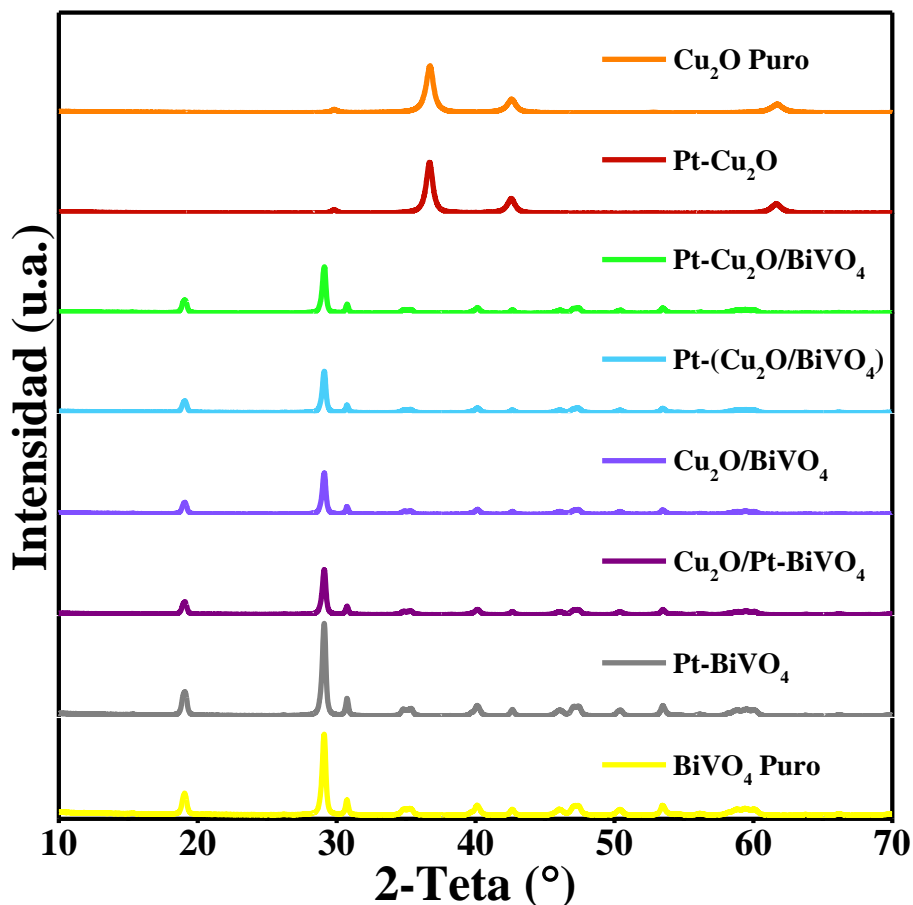


Figura 3.4. Difractogramas de rayos-X en polvo de los composites del sistema Pt-Cu₂O y BiVO₄ sintetizados.

Los materiales base BiVO₄ y Cu₂O, al ser platinizados no mostraron cambios en fase cristalina, lo cual permitió demostrar la estabilidad química de los semiconductores durante y después de realizar las síntesis para la formación de las heterouniones.

Los tamaños de cristalito evidenciaron que las muestras de los semiconductores platinizados presentaron un ligero aumento con respecto a los materiales base, lo cual puede ser debido a la adición de las nanopartículas de platino sobre los semiconductores. Por otro lado, las heterouniones mostraron un tamaño de cristalito similar.

3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN

3.2.1 BiVO₄ SINTETIZADO MEDIANTE USP

La figura 3.5 muestra las imágenes de MEB obtenidas para la serie polvos de BiVO₄ sintetizados mediante el método de pirólisis por pulverización ultrasónica con diferentes flujos de nitrógeno (0.1 – 1 L·m⁻¹).

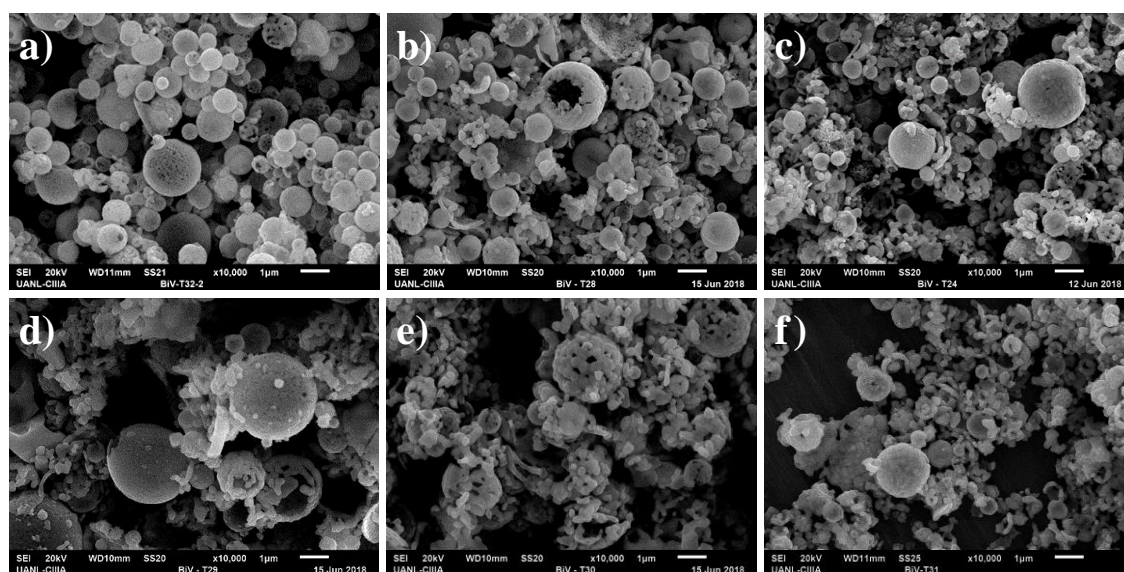


Figura 3.5. Imágenes de MEB de los polvos de BiVO₄ sintetizados mediante el método de USP en presencia de 9% en peso de CMC a 400°C utilizando diferentes valores de flujo de nitrógeno: a) 0.1 L·m⁻¹, b) 0.2 L·m⁻¹, c) 0.4 L·m⁻¹, d) 0.6 L·m⁻¹, e) 0.8 L·m⁻¹ y f) 1.0 L·m⁻¹.

La figura 3.5a reveló que las partículas sintetizadas a un flujo de 0.1 L·m⁻¹ presentaron una morfología regular tipo esfera con un tamaño de partícula que osciló entre los 150 nm a 3 µm, véase figura 3.5a. Imágenes a mayores magnificaciones evidenciaron que las microesferas se encuentran conformadas por partículas con un tamaño entre los 30 y 150 nm, el apéndice A muestra las imágenes obtenidas a mayores magnificaciones obtenidas.

Las imágenes obtenidas de los polvos de BiVO₄ sintetizados usando flujos de nitrógeno entre los 0.2 y 1.0 L·m⁻¹ (figura 5b-f) evidenciaron que el aumento del flujo de

nitrógeno condujo a la síntesis de partículas con una morfología esférica irregular, debido a la rapidez de evaporación del solvente como ha sido descrito por Bang y colaboradores [71]. Lo anterior fue más notorio para el flujo de nitrógeno de $1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$, donde las partículas con forma esférica presentaron fragmentación que condujo a la formación de partículas de un tamaño aproximado a los 200 nm. Este tipo de morfología observada al utilizar $1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ corresponde con lo reportado por Dunkle y colaboradores al sintetizar vanadato de bismuto bajo la misma condición de flujo de acarreamiento [11].

El efecto de la concentración de CMC sobre la morfología de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante el método de USP a 400°C y un flujo de N_2 de $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ se presenta en la figura 3.6.

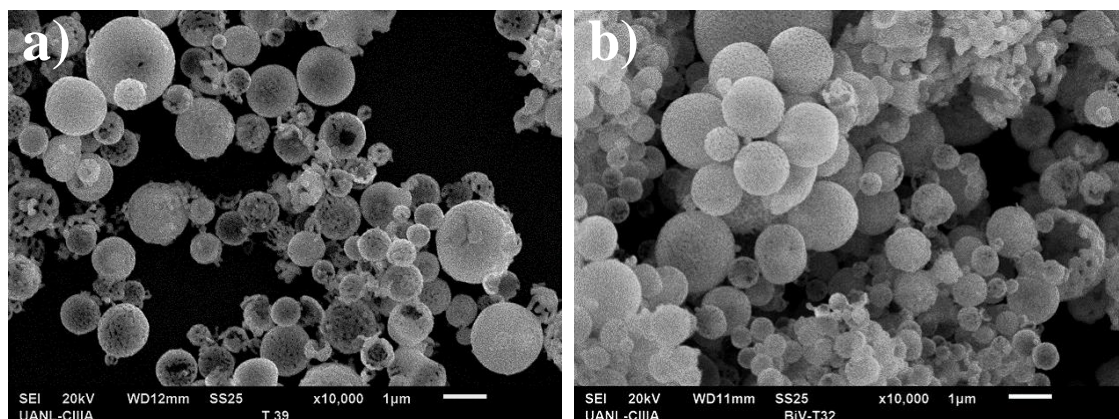


Figura 3.6. Imágenes de MEB de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante el método de USP a 400°C y un flujo de $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ utilizando diferentes concentraciones de CMC: a) 3% en peso y b) 9% en peso.

Las imágenes obtenidas que se muestran en las figuras 3.6a y 3.6b correspondientes a las concentraciones de CMC del 3 y 9% en peso, respectivamente, revelaron que los polvos de BiVO_4 presentaron una morfología regular formada principalmente por partículas esféricas con un tamaño en el rango de 200 nm a $3\mu\text{m}$. Por lo tanto, las concentraciones de CMC del 3 y 9% en peso no mostraron un rol primordial en la morfología de las partículas.

El efecto de la temperatura de síntesis sobre la morfología de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante el método de USP a 400°C utilizando concentraciones de CMC del 3 en peso y un flujo de N_2 de $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ se presenta en la figura 3.7.

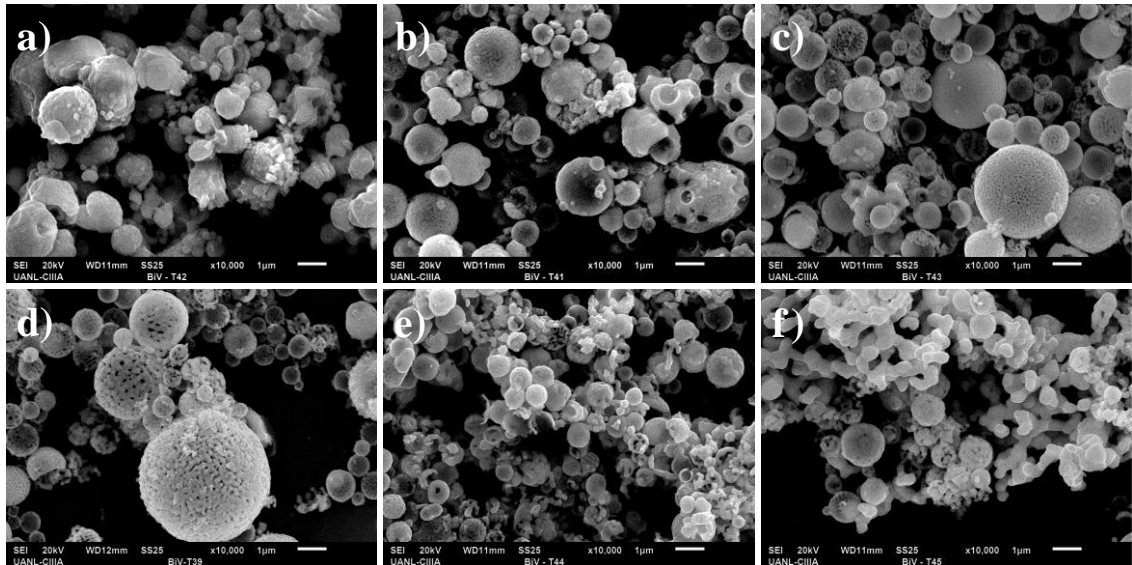


Figura 3.7. Imágenes de MEB de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante el método de USP con una concentración de 3% en peso de CMC y un flujo de $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ utilizando diferentes temperaturas de reacción: a) 250°C , b) 300°C , c) 350°C , d) 400°C , e) 450°C y f) 500°C .

La figura 3.7a correspondiente a la temperatura de síntesis de 250°C muestra que las partículas presentaron un alto índice de densificación y una morfología cuasiesférica con un tamaño de 1 a $2 \mu\text{m}$. La densificación puede ser atribuida a la baja tasa de evaporación del medio líquido debido a la temperatura empleada.

El aumento de la temperatura de síntesis a 300°C (figura 3.7b) evidenció la existencia de una mezcla de partículas con morfología esférica tipo cerebro de $\approx 2 \mu\text{m}$ de diámetro y partículas sólidas con morfología y tamaño irregulares. La formación de partículas huecas comienza cuando la evaporación del medio líquido se lleva a cabo de una manera más rápida como consecuencia del aumento en la temperatura de síntesis, lo cual promueve la densificación sobre la superficie de las gotas de precursor que entran en la zona caliente.

Las figuras 3.7c y 7d correspondientes a las partículas de BiVO_4 sintetizadas a 350 y 400°C, respectivamente, evidenciaron que los polvos presentaron una morfología esférica regular conformada por esferas porosas con un tamaño de partícula en el rango de 200 nm a 3 μm .

El aumento de la temperatura de síntesis a 450°C conllevó a la obtención de partículas de BiVO_4 con una mezcla de morfologías; esférica y tipo cacahuate. La formación de la morfología cacahuate se vio favorecida con el aumento de la temperatura de síntesis a 500°C (figura 3.7f)

El estudio del efecto de la temperatura de reacción utilizando una concentración de 9% de CMC se presenta en la figura 3.8. Las imágenes muestran una relación con lo observado en la figura 3.6, correspondiente a una concentración de 3% de CMC.

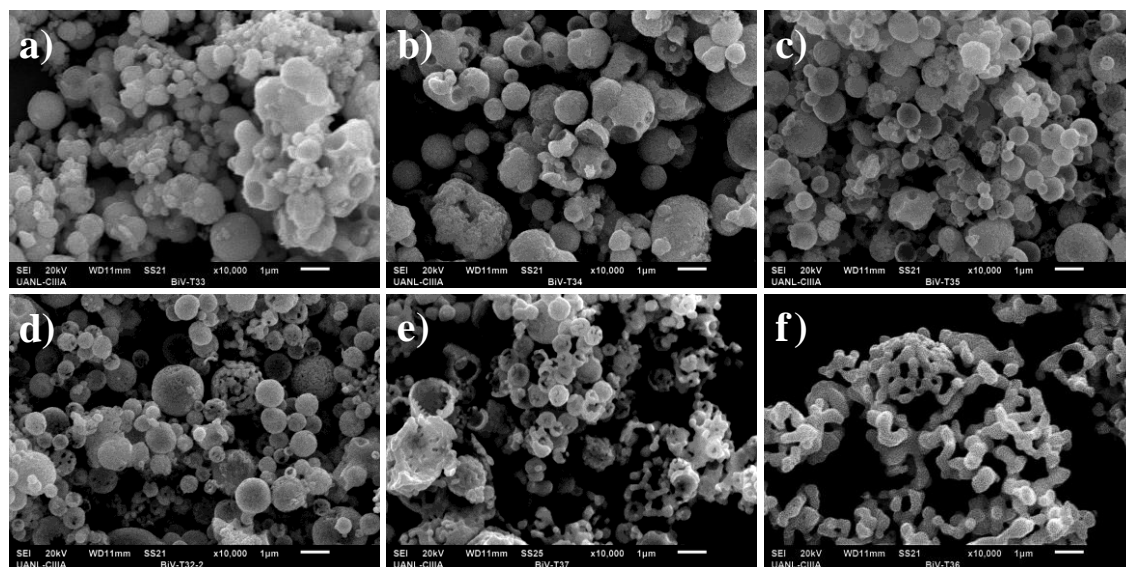


Figura 3.8. Imágenes de MEB de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante el método USP con una concentración de CMC de 9% en peso y un flujo de 0.1 L·m⁻¹ utilizando diferentes temperaturas de reacción: a) 250°C, b) 300°C, c) 350°C, d) 400°C, e) 450°C y f) 500°C.

Las figuras 3.8a y b, mostraron el mismo comportamiento de aglomeración relacionado con la velocidad de evaporación del medio acuoso y la densificación del soluto. La mayor regularidad de las partículas se observó para los materiales sintetizados a las temperaturas de 350 y 400°C (figura 3.8 c-d), donde se obtuvieron esferas porosas

de un tamaño entre los 300 nm y 2 μ m. A la temperatura de 350°C aún fue posible identificar aglomerados como los observados a 300°C.

La morfología presente a 500°C correspondió completamente con los cacahuates observados anteriormente, esta morfología puede ser atribuida a la formación de impurezas, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos de la técnica de DRX en polvo.

La figura 3.9 muestra una imagen de MET de la muestra sintetizada a 350°C donde se observa con mayor detalle la superficie porosa de las esferas, las cuales están conformadas por nanopartículas como se mencionó previamente.

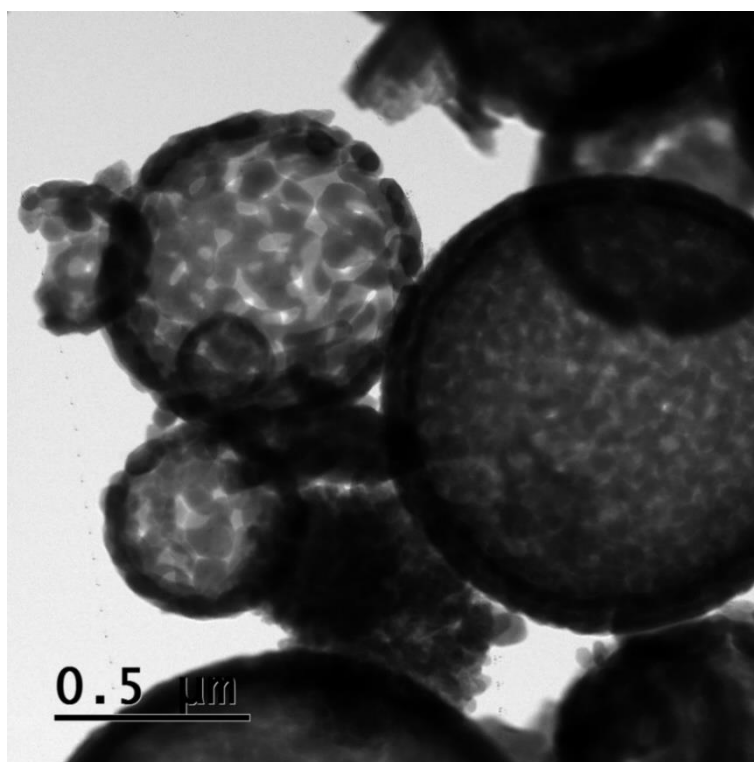


Figura 3.9. Imagen de MET de la muestra BiV-C3-0.1-350 sintetizada mediante USP.

3.2.2 MATERIALES DEL SISTEMA Pt-Cu₂O-BiVO₄

Con el propósito de dar seguimiento a la morfología de las partículas de los compositos del sistema Pt-Cu₂O-BiVO₄ sintetizados mediante los procedimientos descritos en el Capítulo 2, se llevó a cabo la caracterización de los polvos por medio de la microscopía electrónica de barrido y de transmisión. La figura 3.10 muestra las imágenes de MEB correspondientes a los materiales binarios.

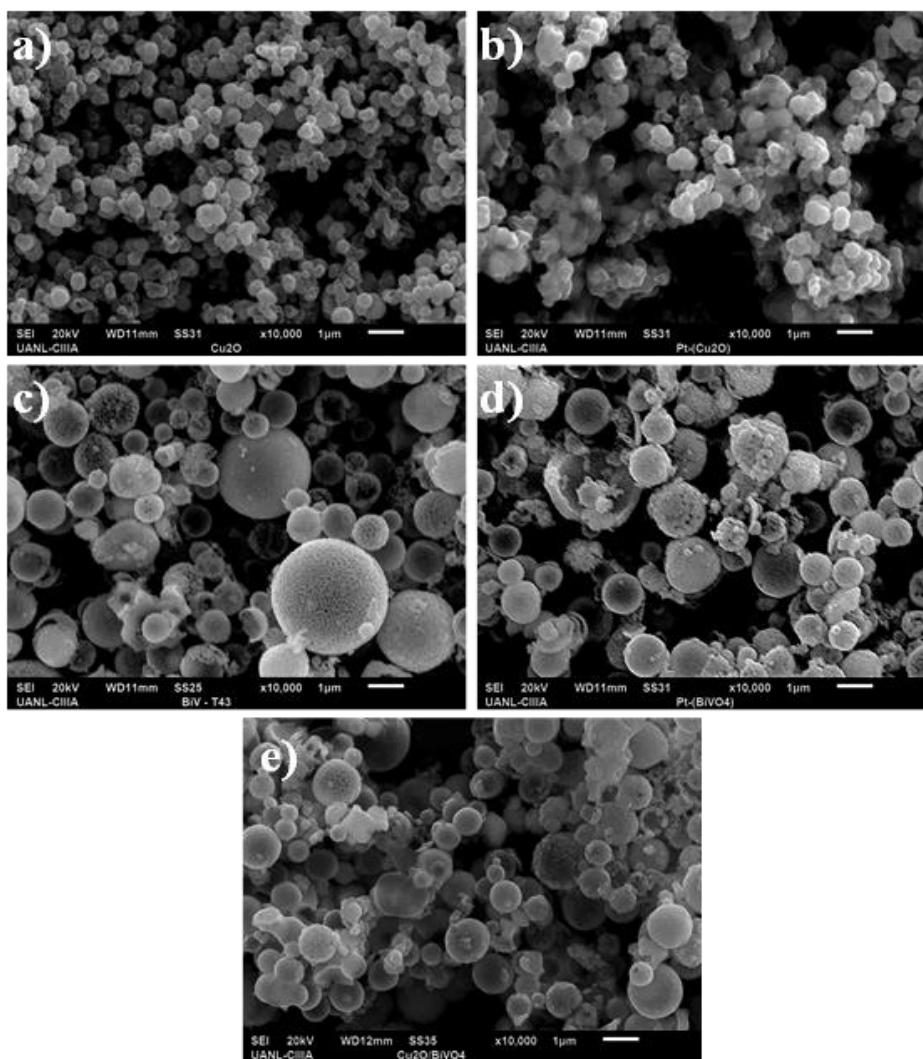


Figura 3.10. Imágenes de MEB de los materiales binarios sintetizados: a) Cu₂O, b) Pt-Cu₂O, c) BiVO₄, d) Pt-BiVO₄ y e) Cu₂O/BiVO₄.

Las imágenes de MEB revelaron que después de someter los polvos de Cu₂O al proceso de platinización por el método de reflujo a 100°C durante 4 h (figura 10b), las

partículas presentaron una morfología cuasiesférica con una evidente sinterización y agregación, lo cual puede ser atribuido a la temperatura de síntesis usada. De tal manera que es posible decir que la morfología de Cu_2O platinizado no sufrió un cambio significativo con respecto al material base (figura 10a).

Mientras que, los polvos de BiVO_4 platinizados mostraron irregularidad en su morfología observándose rompimiento de las esferas y aglomerados de partículas. Lo cual evidenció que el proceso de platinización seguido modificó la morfología del material base (figura 10c). Además, las imágenes obtenidas revelaron que no fue posible determinar la morfología de las partículas de platino.

La figura 3.10e muestra la morfología obtenida para el composito $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BViO}_4$ sintetizado in-situ mediante el método de reducción química, la cual está formada principalmente por partículas esféricas porosas correspondientes al BiVO_4 y aglomerados de partículas con un tamaño de partícula similar a lo observado en los polvos de Cu_2O puro.

La figura 3.11 muestra las imágenes de MET obtenidas de los materiales base platinizados y composito, y su correspondiente espectro de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).

Como se observa en la figura 3.11a las partículas de Cu_2O están conformadas por aglomerados de nanopartículas con un tamaño entre 20 y 65 nm, asimismo. En las figuras 3.11a y c es posible identificar partículas facetadas (círculos verdes) sobre la superficie de las partículas de Cu_2O y BiVO_4 , las cuales se pueden atribuir a nanopartículas de platino, los espectros de energía dispersiva (figura 3.11b y d) corroboraron la composición de las muestras.

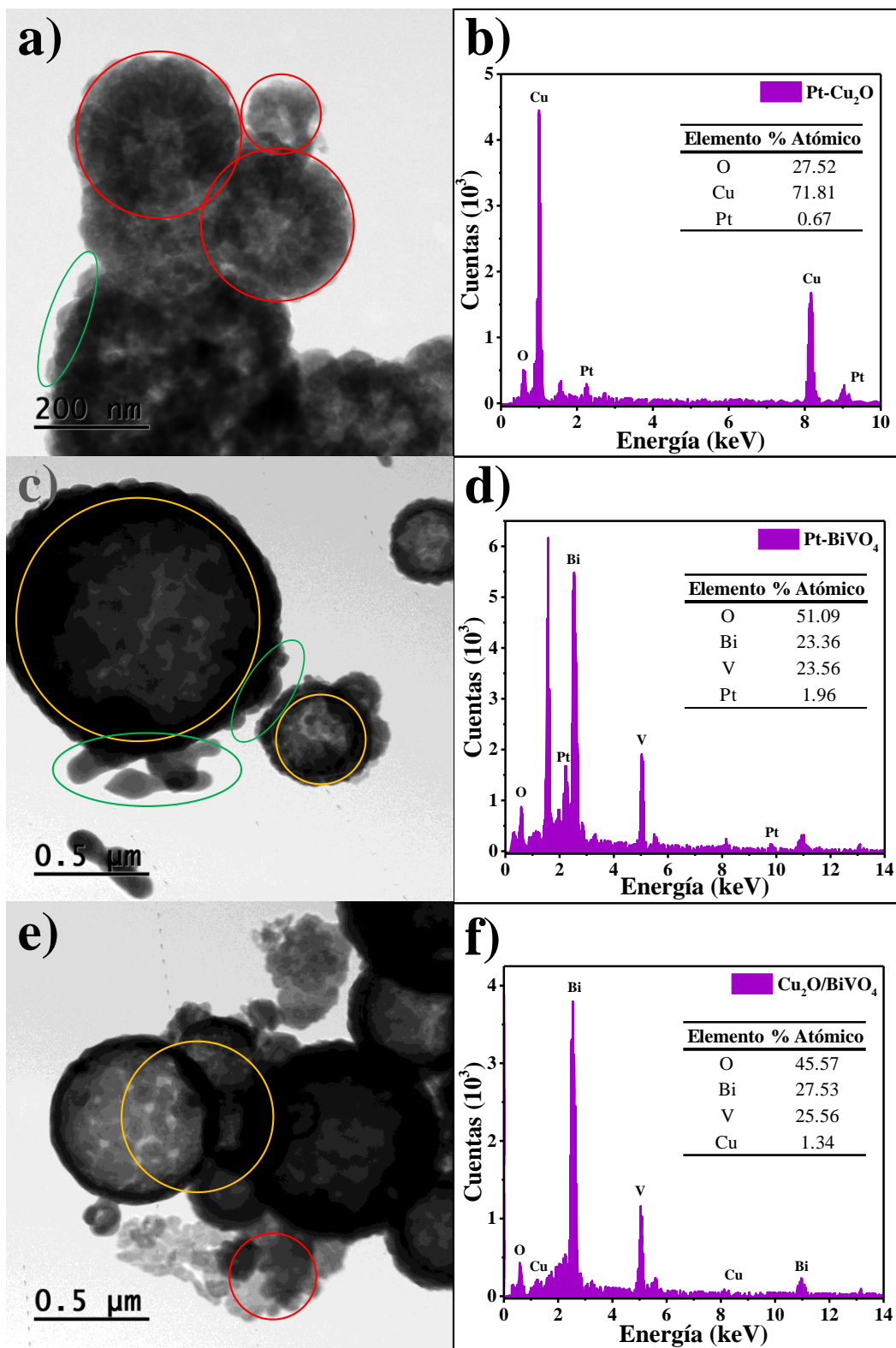


Figura 3.11. Imágenes de MET de los materiales sintetizados: a) Pt-Cu₂O, b) Pt-BiVO₄, c) Cu₂O/BiVO₄ y sus correspondientes espectros de energía dispersiva, d), e) y f), respectivamente. Los círculos verdes, rojos y amarillos corresponden a las partículas de Pt, Cu₂O y BiVO₄, respectivamente.

La figura 3.11e muestra la deposición de partículas de Cu_2O (círculo rojo) sobre la superficie del BiVO_4 (círculo amarillo), lo cual corroboró que la ruta de síntesis empleada condujo a la formación de la heterounión p-n de los semiconductores. Además, se muestra el análisis elemental obtenido del material, figura 3.11f.

La figura 3.12 muestra las imágenes de MEB obtenidas para los compositos ternarios del sistema $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ sintetizados por mediante los procedimientos descritos en el Capítulo 2.

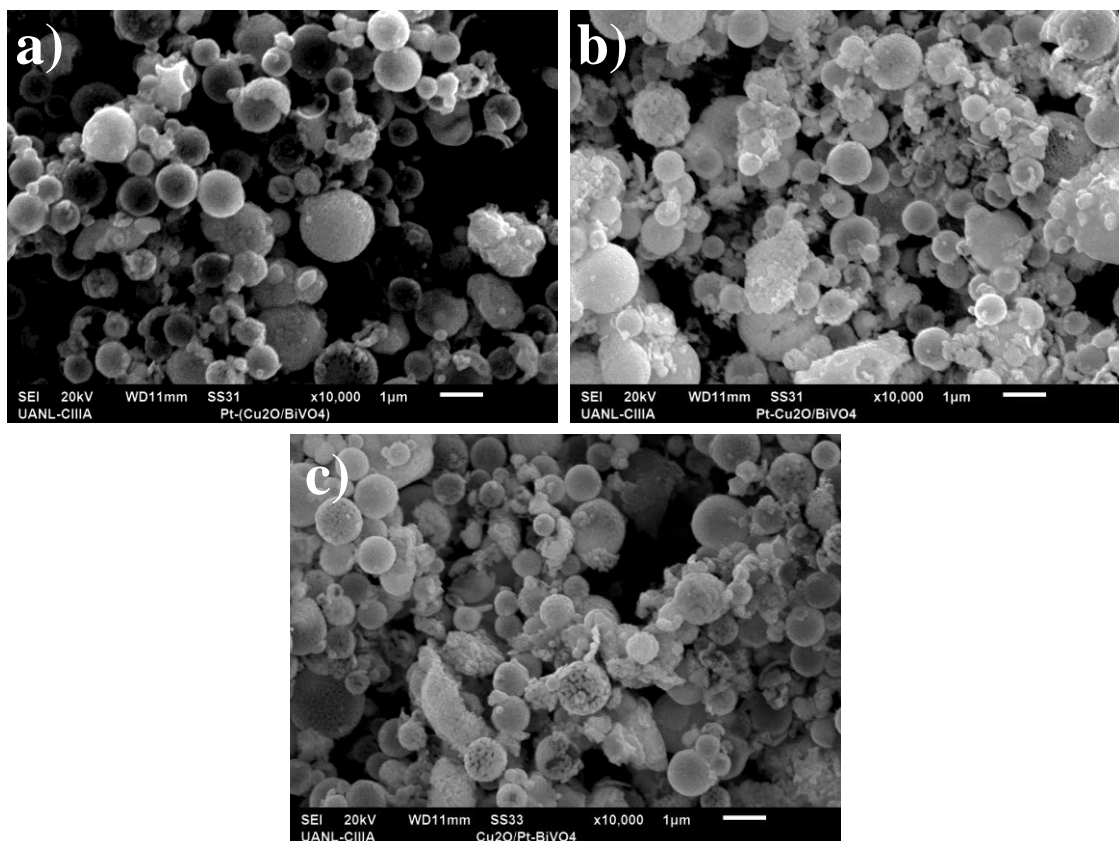


Figura 3.12. Imágenes de MEB de los materiales ternarios sintetizados: a) $\text{Pt-(Cu}_2\text{O/BiVO}_4)$, b) $\text{Pt-Cu}_2\text{O/BiVO}_4$ y c) $\text{Cu}_2\text{O/ Pt-BiVO}_4$, correspondientes del sistema $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$.

La incorporación de Pt al composito $\text{Cu}_2\text{O/BiVO}_4$ como se presenta en la figura 3.12a, no modificó significativamente la morfología del material en comparación al material sin platino.

Las figuras 3.12b y 3.12c evidenciaron que los polvos de los materiales Pt-Cu₂O/BiVO₄ y Cu₂O/Pt-BiVO₄, respectivamente, presentaron una morfología muy similar, compuesta por esferas porosas de BiVO₄ y aglomerados de pequeñas partículas cuasiesféricas correspondientes al Cu₂O. Las partículas de platino no lograron ser identificadas por esta técnica. Por ello, se realizaron análisis de EDS para confirmar su presencia.

Con el propósito de asegurar las composiciones presentes de Cu₂O y Pt en los materiales, se llevó a cabo la medición de los espectros de energía dispersiva de las muestras. Los espectros medidos de los materiales Pt-Cu₂O/BiVO₄ confirmó la presencia de Pt y Cu₂O en una composición en peso de $\approx 1\%$, lo cual corresponde a la concentración nominal experimental considerada para cada uno (véase figura 13).

Las figuras 3.13a, c y e permiten demostrar la interacción entre las partículas de Pt, Cu₂O y BiVO₄, lo cual comprueba que las rutas de síntesis seguidas para la obtención de los composites ternarios condujeron a la formación de la unión entre los semiconductores utilizados.

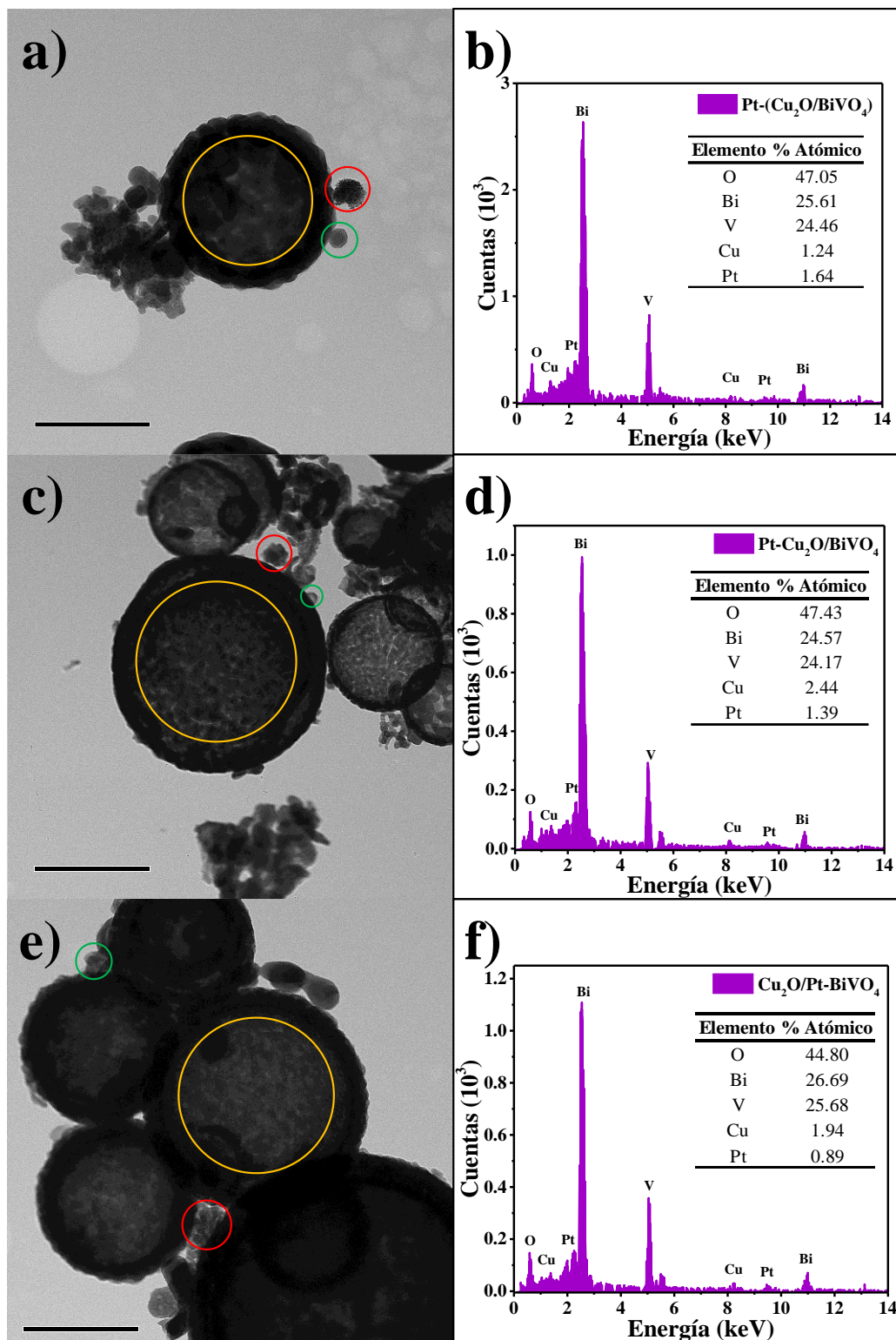


Figura 3.13. Imágenes de MET de los materiales ternarios sintetizados: a) Pt-(Cu₂O/BiVO₄), c) Pt-Cu₂O/BiVO₄, e) Cu₂O/Pt-BiVO₄ y sus correspondientes espectros de energía dispersiva, b), d) y f), respectivamente. Los círculos verdes, rojos y amarillos corresponden a las partículas de Pt, Cu₂O y BiVO₄, respectivamente.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS FOTOCATALIZADORES POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-Vis

3.3.1 ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

Con el propósito de conocer la capacidad de absorción óptica de los materiales semiconductores sintetizados se midieron los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis. La figura 3.14 muestra los espectros de absorción de la serie de polvos de vanadato de bismuto sintetizados mediante USP bajo diferentes condiciones de flujo volumétrico de gas acarreador, concentración de CMC y temperatura de reacción.

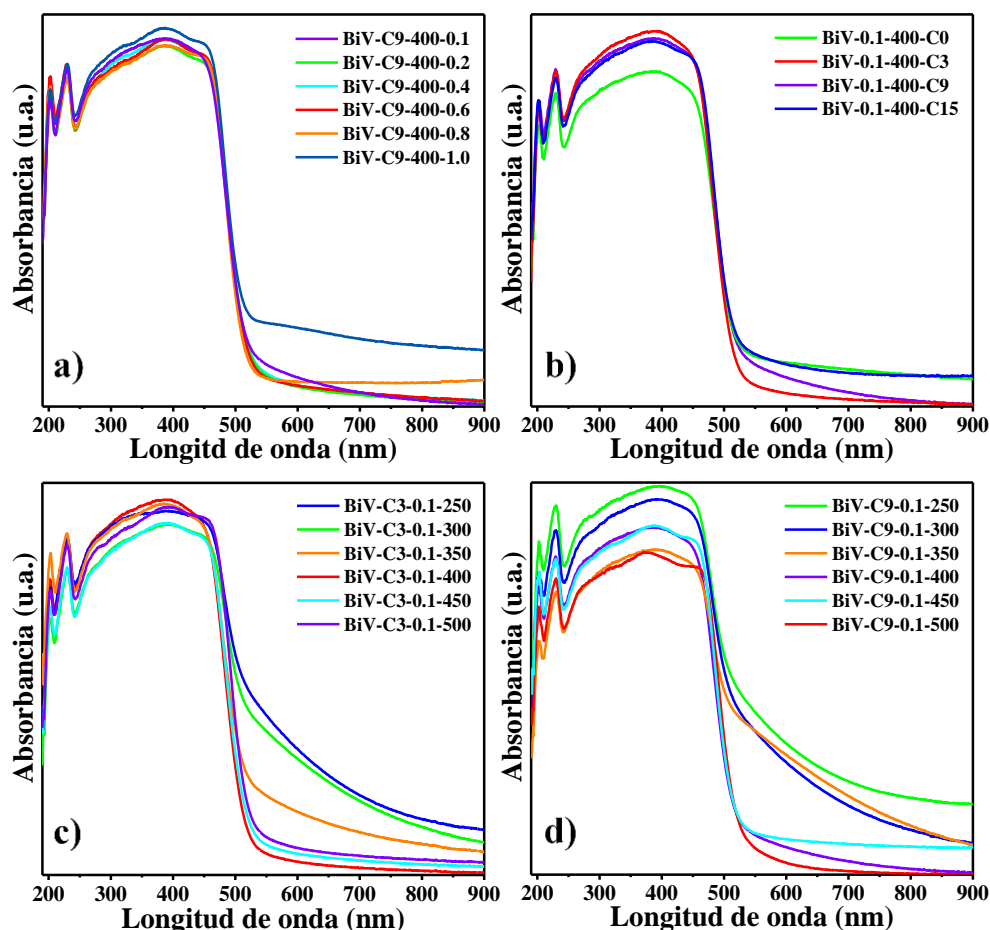


Figura 3.14. Espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de la serie de polvos de BiVO₄ sintetizados mediante pirólisis por pulverización ultrasónica bajo diferentes condiciones: a) flujo volumétrico de nitrógeno, b) concentración de CMC, c) y d) temperatura de reacción.

La figura 3.14a presenta los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de la serie de polvos de BiVO_4 sintetizados bajo diferentes flujos de nitrógeno a 400°C . Los resultados obtenidos mostraron que todos los polvos sintetizados presentaron una fuerte absorción de energía en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético, teniendo una longitud de onda de máxima absorción de 520 nm. Los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de los polvos de BiVO_4 sintetizados con diferentes concentraciones de CMC (figura 3.14b) mostraron un comportamiento similar.

Con respecto al efecto de la temperatura de reacción sobre las propiedades ópticas de los polvos de BiVO_4 sintetizados, los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis evidenciaron una absorción en un rango de longitud de onda de máxima absorción entre los 510 nm a 540 nm. Indicando que todos los semiconductores sintetizados bajo las diferentes variables de síntesis presentan una absorción en la región visible del espectro electromagnético de tal manera que es posible que sean activos para la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso bajo irradiación de luz visible.

Con el propósito de conocer las propiedades ópticas de los materiales ternarios sintetizados se midieron los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de los polvos obtenidos del sistema $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ (véase figura 3.15).

Los polvos de Cu_2O puro y $\text{Pt-Cu}_2\text{O}$ mostraron una fuerte absorción en las regiones visible y UV del espectro electromagnético y presentaron una longitud de onda de máxima absorción en la región visible de 635nm y 612 nm, respectivamente. Mientras que los materiales a base de BiVO_4 presentaron una longitud de onda de máxima absorción de en el rango de los 516 nm a 522 nm.

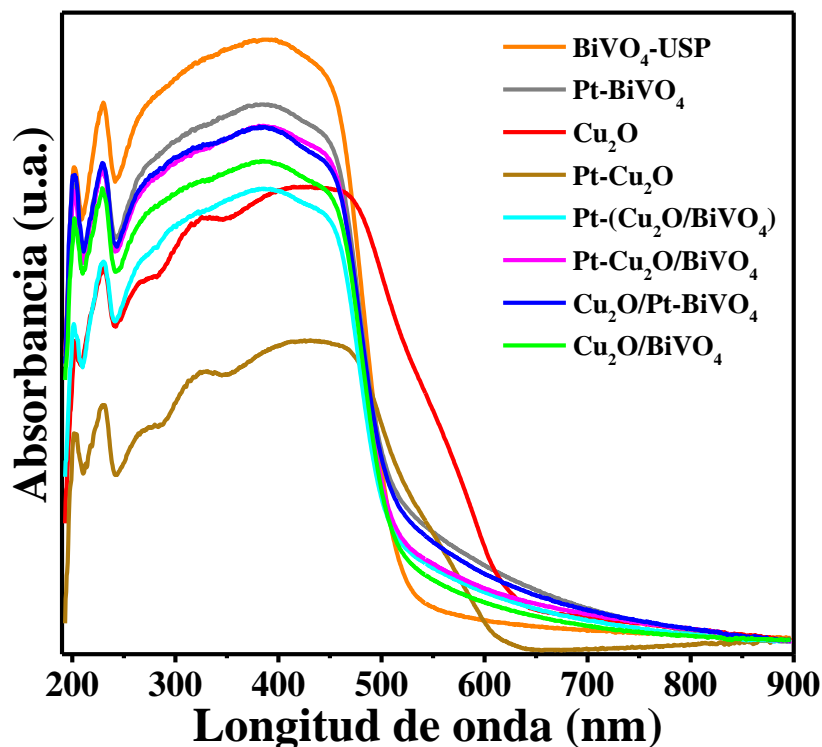


Figura 3.15. Espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de los polvos del sistema Pt-Cu₂O-BiVO₄.

En los espectros medidos no fue posible identificar la banda de absorción correspondiente al platino, la cual ha sido reportada alrededor de los 368 nm [90]. Lo anterior puede ser atribuido a la baja concentración de platino utilizada ($\approx 1\%$ en peso).

El amplio rango de absorción en la región UV y visible mostrado por las configuraciones del sistema Pt-Cu₂O-BiVO₄ reveló la capacidad de los materiales para ser aplicados como fotocatalizadores para la remoción de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz visible.

3.3.2 DETERMINACIÓN DE LA BANDA PROHIBIDA MEDIANTE EL GRÁFICO DE TAUC

La energía de la banda prohibida de los semiconductores sintetizados fue determinada a partir de los gráficos de Tauc obtenidos de la relación de $(\alpha h\nu)^2$ versus la energía absorbida de los materiales (véase la figura 3.16).

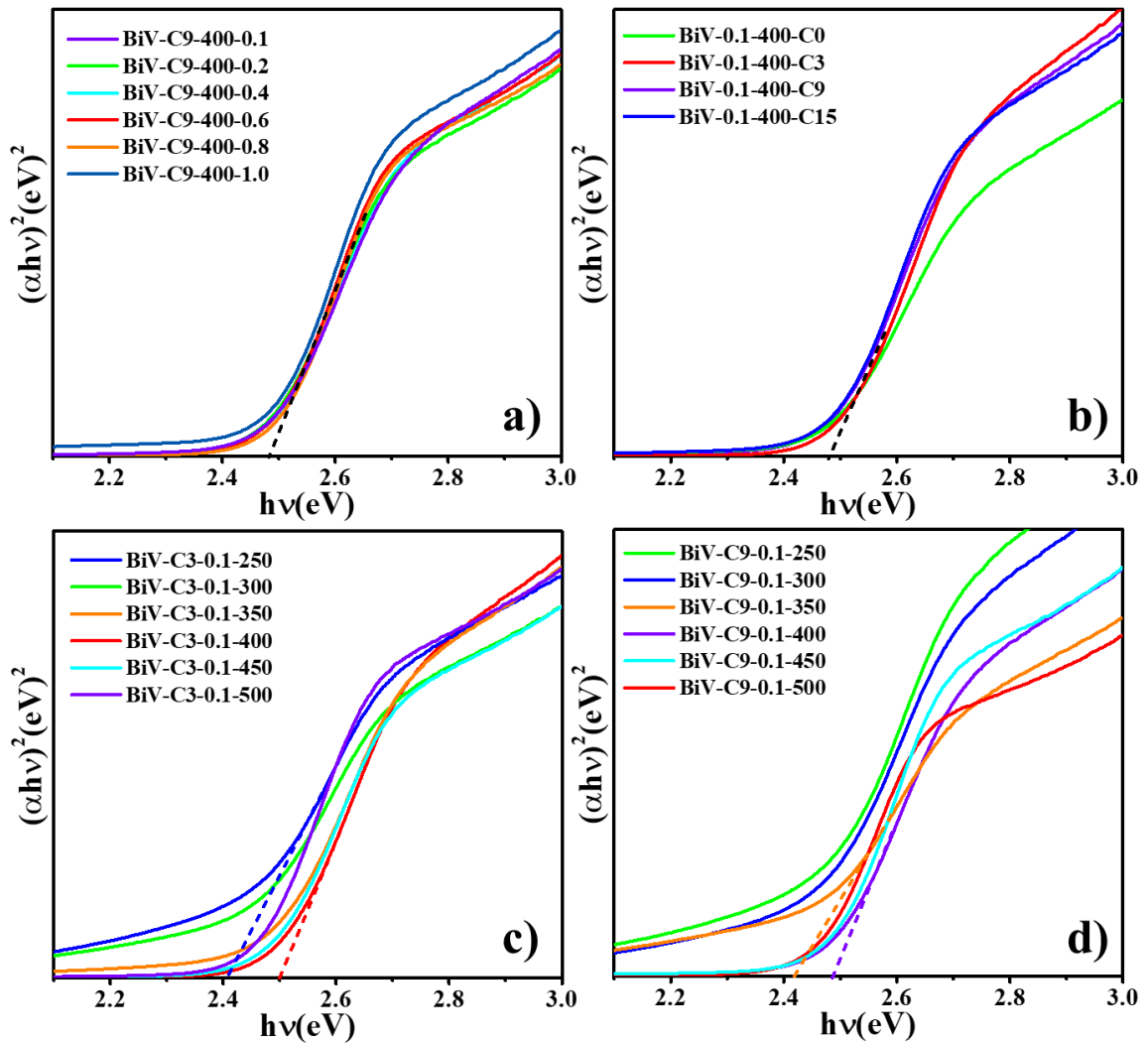


Figura 3.16. Gráficos de Tauc de los vanadatos de bismuto sintetizados utilizando diferentes variables de estudio: a) flujo volumétrico de nitrógeno, b) concentración de CMC, c) y d) temperatura de reacción.

El valor de la energía de banda prohibida obtenido para las series de vanadato de bismuto sintetizados utilizando diferentes variables de estudio osciló en un rango de 2.40 eV a los 2.50 eV, véase tabla 3.5. Los diferentes niveles estudiados de las variables de flujo volumétrico de nitrógeno y la concentración de CMC no mostraron cambios significativos en los valores de la energía de banda prohibida de los polvos.

Tabla 3.5. Energía de banda prohibida calculados para los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante USP.

Condición estudiada	Material	Banda Prohibida (Eg)
Flujo Volumétrico de Nitrógeno	BiV-C9-400-0.1	2.49
	BiV-C9-400-0.2	2.48
	BiV-C9-400-0.4	2.49
	BiV-C9-400-0.6	2.49
	BiV-C9-400-0.8	2.50
	BiV-C9-400-1.0	2.48
Concentración de CMC	BiV-C3-400-0.1	2.50
	BiV-C9-400-0.1	2.49
Temperatura de Reacción	BiV-C3-250-0.1	2.41
	BiV-C3-300-0.1	2.41
	BiV-C3-350-0.1	2.48
	BiV-C3-400-0.1	2.50
	BiV-C3-450-0.1	2.49
	BiV-C3-500-0.1	2.46
	BiV-C9-250-0.1	2.43
	BiV-C9-300-0.1	2.43
	BiV-C9-350-0.1	2.42
	BiV-C9-400-0.1	2.49
BiV-C9-450-0.1	2.48	

Por otra parte, los materiales sintetizados a diferentes temperaturas de reacción presentaron una variación diferentes valores, desde 2.40 eV a 2.50 eV, siendo las temperaturas más bajas (250 – 350°C) las que presentaron los menores valores de la energía de banda prohibida.

Asimismo, se determinaron los valores de la energía de banda prohibida de los polvos del sistema Pt-Cu₂O-BiVO₄, véase figura 3.17.

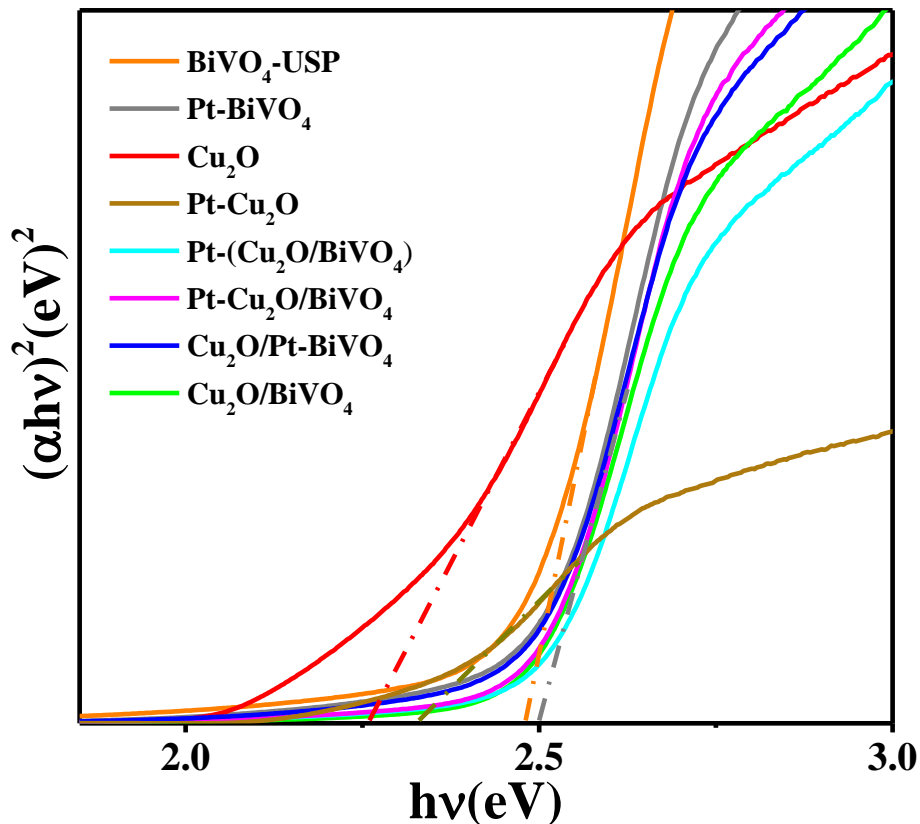


Figura 3.17. Gráficos de Tauc calculados para el sistema Pt-Cu₂O-BiVO₄.

La adición de partículas de platino y óxido cuproso sobre BiVO₄ puro no afectó significativamente los valores obtenidos de la banda de energía prohibida, los valores de la energía de banda prohibida de los polvos de Cu₂O/BiVO₄ (2.49 eV), Pt-BiVO₄(2.50), Pt-(Cu₂O/BiVO₄) (2.50 eV), Pt-Cu₂O/BiVO₄ (2.49 eV) y Cu₂O/Pt-BiVO₄ (2.50 eV) determinados revelaron la existencia de un ligero corrimiento al azul en la absorción de los materiales con respecto a los semiconductores puros (Cu₂O 2.26 eV) y BiVO₄ (2.48 eV).

La tabla 3.6 muestra los valores de banda de energía prohibida calculados mediante el gráfico de Tauc de los polvos sintetizados del sistema Pt-Cu₂O-BiVO₄.

Tabla. 3.6. Energía de banda prohibida calculados para los polvos del sistema Pt-Cu₂O-BiVO₄.

Muestra	Banda prohibida (Eg)
BiVO ₄	2.48
Cu ₂ O	2.26
Pt-BiVO ₄	2.50
Pt-Cu ₂ O	2.33
Cu ₂ O/BiVO ₄	2.49
Pt-(Cu ₂ O/BiVO ₄)	2.50
Cu ₂ O/Pt-BiVO ₄	2.50
Pt-Cu ₂ O/BiVO ₄	2.49

Las propiedades ópticas obtenidas de todos los semiconductores revelaron que todos presentaron una fuerte absorción de energía radiante en las regiones visible y UV del espectro electromagnético. Esto indica que los materiales sintetizados pueden llegar a ser aplicados para la degradación fotocatalítica de contaminantes bajo irradiación de luz solar.

3.4 PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS FOTOCATALIZADORES

3.4.1 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL BET

La caracterización de las propiedades superficiales se llevó a cabo utilizando los polvos puros de BiVO₄ sintetizados mediante pirólisis por pulverización ultrasónica. En el apéndice B se muestra el isoterma de BiVO₄ sintetizado mediante el método tradicional de coprecipitación con la finalidad de usarlo como referencia comparativa. La tabla 3.7 muestra los valores de área superficial obtenidos para cada material.

Tabla 3.7. Valores de área superficial BET obtenidos para los polvos de BiVO₄ sintetizados mediante USP y coprecipitación.

Metodo de síntesis	Variable de estudio	Condición estudiada	Muestra	Área superficial (m ² ·g ⁻²)	Factor de correlación (r)
USP	Flujo de acarreador	0.1 L·min ⁻¹	BiV-C9-400-0.1	8.64	0.9996
		0.2 L·min ⁻¹	BiV-C9-400-0.2	5.72	0.9992
		0.4 L·min ⁻¹	BiV-C9-400-0.4	4.97	0.9997
		0.6 L·min ⁻¹	BiV-C9-400-0.6	7.28	0.9990
	Concentración de CMC	3%	BiV-C3-400-0.1	8.06	0.9995
		9%	BiV-C9-400-0.1	8.64	0.9996
	Temperatura 9% CMC	250 °C	BiV-C9-250-0.1	14.01	0.9992
		300 °C	BiV-C9-300-0.1	8.13	0.9990
		350 °C	BiV-C9-350-0.1	9.37	0.9991
		400 °C	BiV-C9-400-0.1	8.64	0.9996
		450 C	BiV-C9-450-0.1	5.81	0.9991
	Temperatura 3% CMC	300 °C	BiV-C3-300-0.1	7.11	0.9992
		350 °C	BiV-C3-350-0.1	8.67	0.9998
		400 °C	BiV-C3-400-0.1	8.06	0.9995
	Coprecipitación	N/A	N/A	BiVO ₄ - Cop	3.68

El aumento del área superficial es de suma importancia para los materiales fotocatalizadores con aplicaciones en la degradación de contaminantes orgánicos, debido al incremento de espacios activos donde los contaminantes pueden ser adsorbidos y oxidados mediante las reacciones fotocatalíticas del semiconductor.

Para la variable de flujo de nitrógeno, el área superficial disminuyó de manera inversamente proporcional al flujo. Mientras que, los polvos sintetizados con diferentes concentraciones de CMC no mostraron un cambio significativo en su área superficial. Finalmente, los materiales sintetizados a diferentes temperaturas, de manera general se obtuvo que el área superficial aumentó al disminuir la temperatura de síntesis.

Los valores de área superficial obtenidos para los polvos de BiVO_4 sintetizado mediante USP evidenciaron que los polvos sintetizados presentaron un aumento en el área superficial de hasta un 380% con respecto al material de referencia. Los valores de área superficial obtenidos son ligeramente menores a los reportados en literatura por el método de hidrotermal, $10.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [34], $12.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [33], $8.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [33] y $13.09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [107]. No obstante, la síntesis pura y selectiva de BiVO_4 por la técnica de USP representa un desarrollo para la obtención del material bajo condiciones sencillas, económicas, seguras y escalables para un proceso industrial.

Los isothermas característicos de las muestras sintetizadas por el método de pirólisis por pulverización ultrasónica bajo diferentes condiciones de síntesis se muestran en la figura 3.18. Las curvas no presentadas de los materiales se muestran en el apéndice B.

Las figuras 3.18a, b y d presentan los isothermas característicos obtenidos para las muestras de BiVO_4 sintetizadas por USP bajo diferentes variables de estudio; volumen de gas nitrógeno, concentración de CMC y temperatura de síntesis. Los isothermas obtenidos indicaron que todos los materiales presentaron isothermas de adsorción-desorción tipo III con un lazo de histéresis H1, característico de materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme, acorde a la clasificación IUPAC [108].

La figura 3.18c presenta el isoterma característico obtenido para las muestras de BiVO_4 sintetizadas por USP a diferente temperatura con una concentración de 9% de CMC. El isoterma presentó un comportamiento característico tipo II y lazo de histéresis H3. Este comportamiento de histéresis corresponde a materiales con partículas agregadas, los cuales presentan poros delgados y alargados, conocidos en inglés como slit-shape.

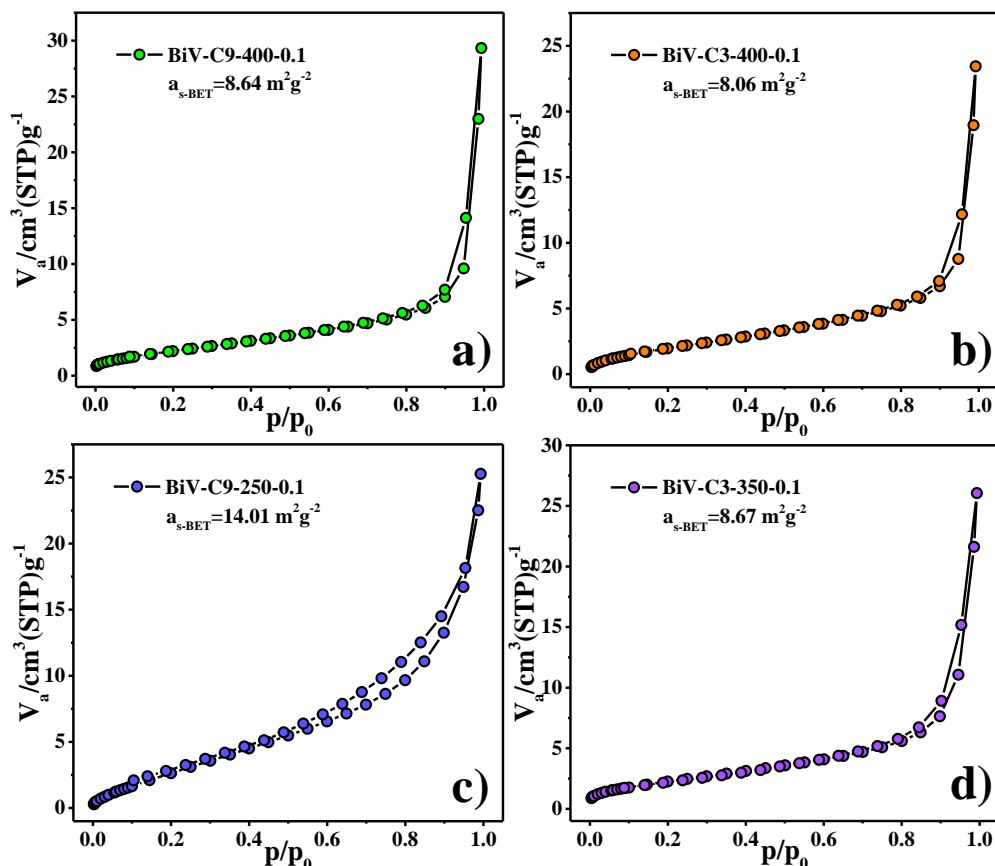


Figura 3.18. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno representativas de las muestras de BiVO_4 sintetizadas mediante USP bajo diferentes variables de estudio: a) flujo volumétrico de nitrógeno, b) concentración de CMC, c) y d) temperatura de síntesis utilizando concentraciones de 9% y 3% de CMC, respectivamente.

3.5 EVAUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La actividad fotocatalítica de los polvos de BiVO_4 sintetizados mediante el método de pirolisis por pulverización ultrasónica fue estudiada durante la degradación oxidativa de naranja de metilo (NM) en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible. Los polvos seleccionados para hacer el estudio fueron los sintetizados a 350°C utilizando una concentración de 3% en peso de CMC y un flujo volumétrico de nitrógeno de $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$, dado que fueron los que presentaron una morfología regular y homogénea.

La figura 3.19 muestra el cambio en la concentración del naranja de metilo en disolución acuosa durante la degradación oxidativa bajo irradiación de luz visible en presencia de polvos de BiVO_4 sintetizados por los métodos de USP y coprecipitación.

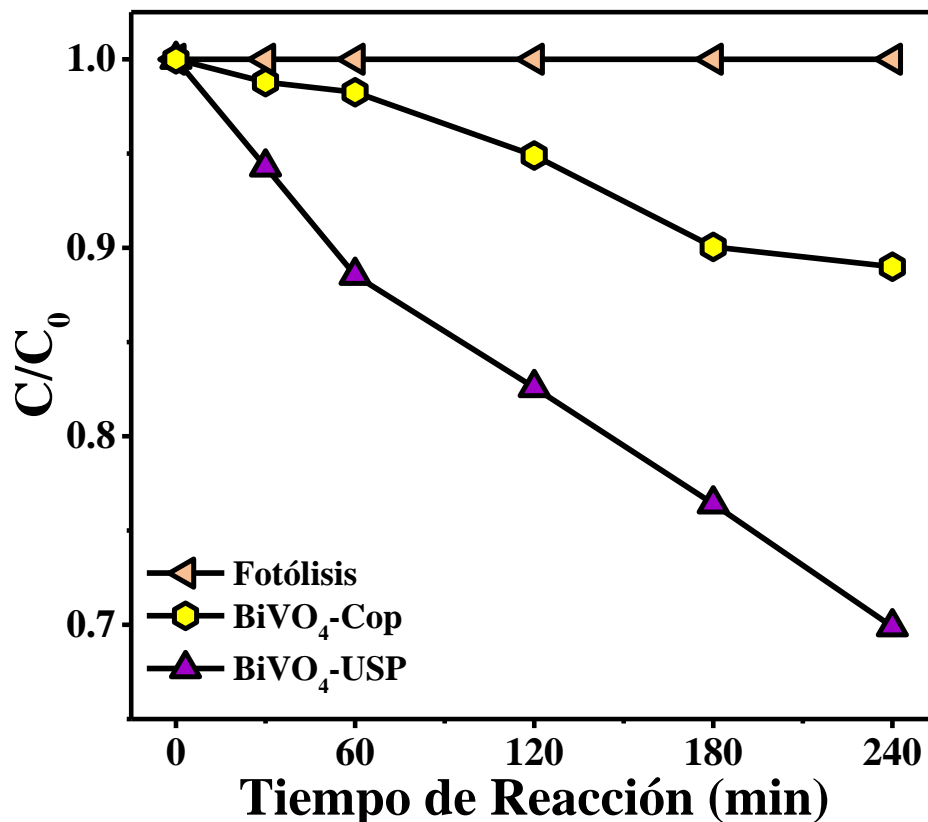


Figura 3.19. Cambio en la concentración de NM durante la degradación oxidativa bajo irradiación de luz visible usando polvos de BiVO₄ sintetizados por los métodos de USP y coprecipitación.

La fotoactividad de los polvos de BiVO₄ sintetizados mediante USP fue aproximadamente 3 veces mayor que la registrada por los polvos de BiVO₄ sintetizados mediante coprecipitación después de transcurridos 240 minutos de reacción. Los resultados obtenidos evidenciaron el efecto significativo positivo que juega el mejoramiento de las propiedades superficiales sobre la fotoactividad de los polvos catalizadores. Lo anterior puede ser asociado a la reducción del tamaño de partícula y porosidad alcanzados mediante la síntesis del material por el método de pirolisis por pulverización ultrasónica.

La figura 3.20 muestra el cambio en la concentración del naranja de metilo en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible en presencia de polvos del sistema Pt-Cu₂O-BiVO₄.

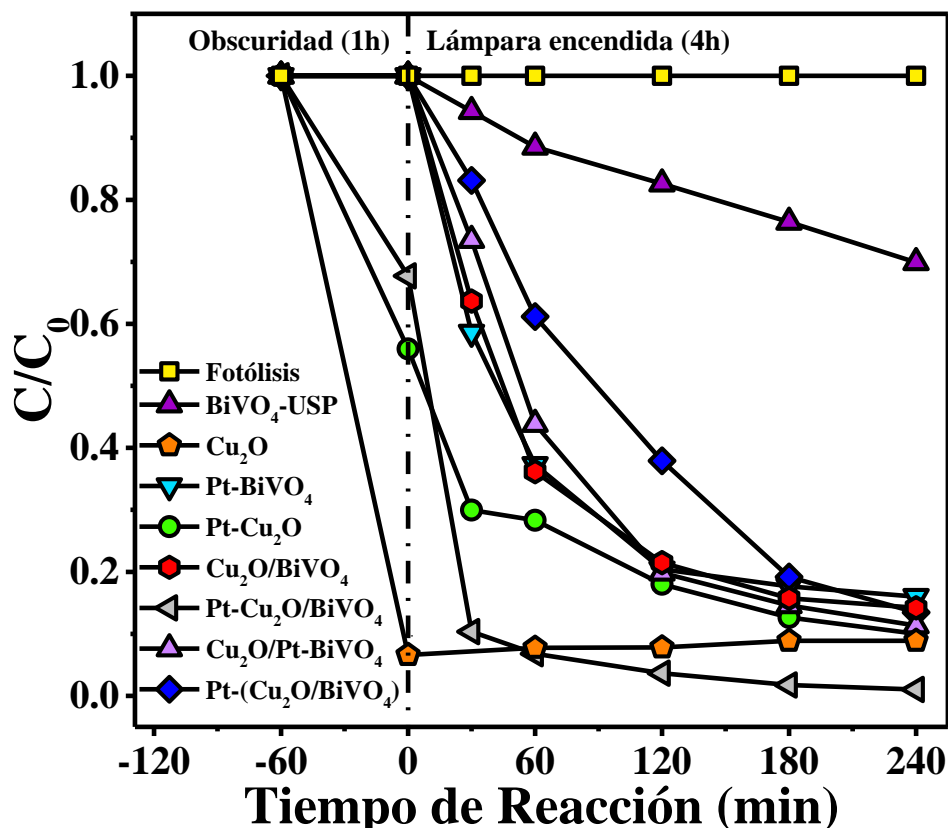


Figura 3.20. Cambio en la concentración de NM durante la degradación oxidativa bajo irradiación de luz visible en presencia de los polvos sintetizados del sistema Pt-Cu₂O-BiVO₄.

Las curvas obtenidas revelaron que los polvos de Cu₂O, Pt-Cu₂O y Pt-Cu₂O/BiVO₄ presentaron una absorción del 95, 45, 32% de NM durante la hora de oscuridad, respectivamente. También, es posible observar que en la curva correspondiente a la fotoactividad de Cu₂O conforme transcurre el tiempo de reacción, el compuesto orgánico absorbido puede ser liberado. Este es un efecto indeseable durante las reacciones fotocatalíticas, ya que no permite realizar una cuantificación confiable del cambio de concentración de la molécula orgánica estudiada. De tal manera que, estos materiales no son aptos para ser utilizados como fotocatalizadores para la remoción de contaminantes orgánicos mediante procesos fotocatalíticos.

Por otro lado, los polvos de Pt-BiVO₄, Cu₂O/BiVO₄, Pt-(Cu₂O/BiVO₄) y Cu₂O/Pt-BiVO₄ alcanzaron un porcentaje de degradación del naranja de metilo en un 84%, 86%, 87% y 89%, respectivamente. Todos los materiales presentaron una mejoría substancial en la fotoactividad con respecto a los polvos de BiVO₄ puro (30% de degradación). Dicha

mejoría puede ser asociada a la presencia de partículas de platino como cocatalizador, las cuales mediante el efecto de “sumidero de electrones” pueden favorecer el proceso de separación del par hueco-electrón fotogenerado [30,93]

3.5.1 PRODUCCIÓN DEL RADICAL HIDROXILO

Con el propósito de estudiar cualitativamente la producción del radical $\cdot\text{OH}$ usando como fotocatalizadores los polvos de Pt-BiVO_4 , $\text{Cu}_2\text{O/BiVO}_4$, $\text{Pt-(Cu}_2\text{O/BiVO}_4)$ y $\text{Cu}_2\text{O/Pt-BiVO}_4$ bajo irradiación de luz visible, se llevó a cabo la reacción fotocatalítica utilizando ácido tereftálico como molécula generadora de productos hidroxilados fluorescentes. El método se basa en la formación del ácido 2-hidroxitereftálico con fluorescencia a 428nm, la cual está directamente relacionada con la concentración de radical $\cdot\text{OH}$ [101]. La figura 3.21 muestra las intensidades relativas alcanzadas de cada material.

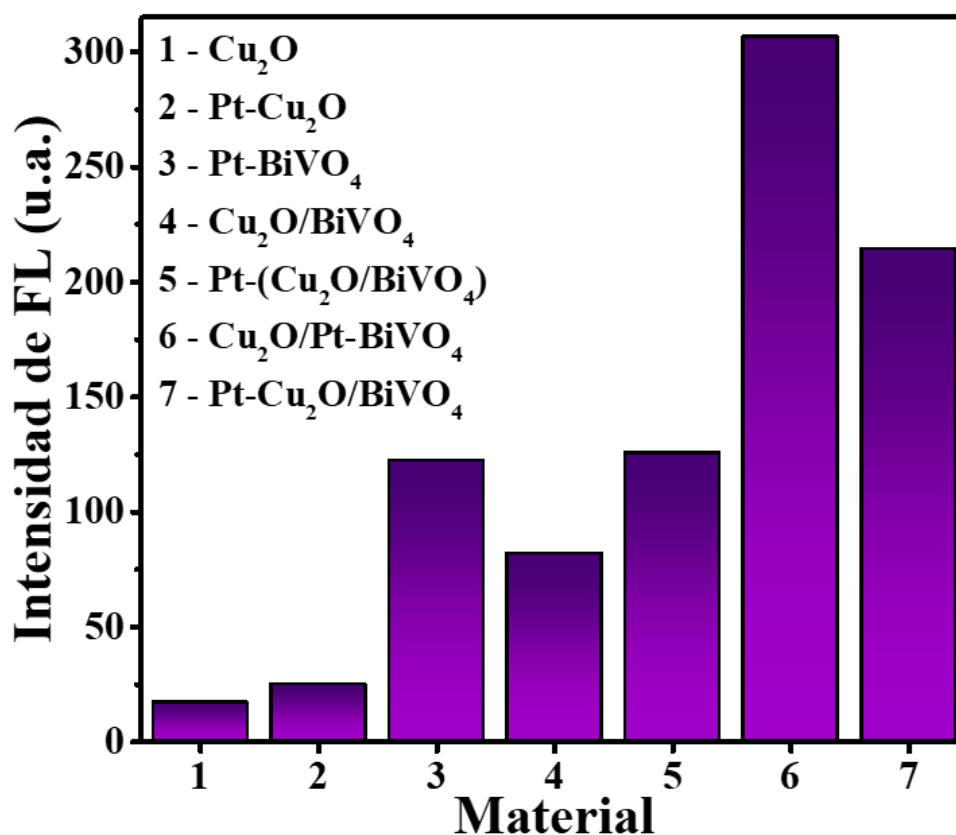


Figura 3.21. Producción de radicales hidroxilo medidas mediante la emisión de FL del ácido 2-hidroxitereftálico a 428nm después de 2 h de reacción fotocatalítica.

Los resultados obtenidos revelaron que la incorporación de partículas de platino sobre los materiales produjo una mayor cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$. Siendo más evidente el efecto en los materiales ternarios del sistema Pt-Cu₂O-BiVO₄ sintetizados, donde el material Cu₂O/Pt-BiVO₄ produjo casi 4 veces más radicales hidroxilo en comparación con la heterounión p/n clásica Cu₂O/BiVO₄.

Por su parte, el Pt-BiVO₄ presentó una generación de radical hidroxilo similar a los materiales del sistema Pt-(Cu₂O-BiVO₄) y Pt-Cu₂O/BiVO₄. Mientras que, el composito Cu₂O/Pt-BiVO₄ mostró la mayor intensidad de la banda de emisión a 428 nm, siendo un claro indicativo de una mayor generación de radicales. La figura 3.22 muestra los espectros fotoluminiscencia UV-Vis obtenidos durante el estudio de la formación del radical hidroxilo bajo irradiación de luz visible.

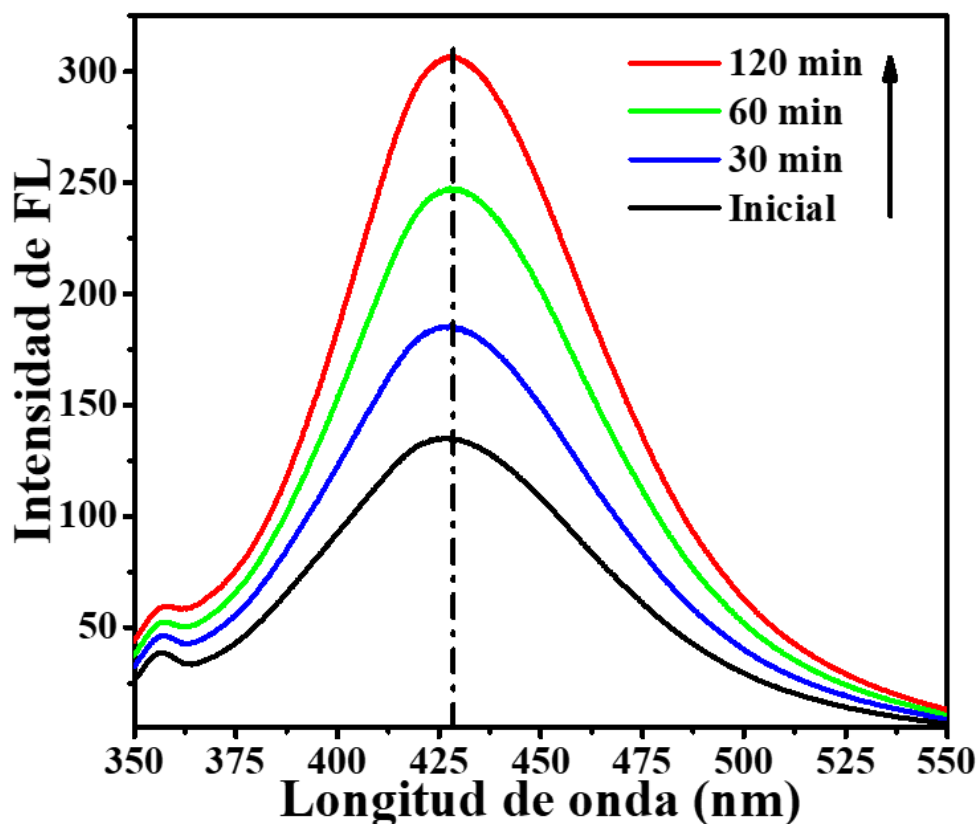


Figura 3.22. Espectros de fotoluminiscencia UV-Vis del ácido tereftálico en presencia de Cu₂O/Pt-BiVO₄ después de 0, 30, 60 y 120 min de irradiación de luz visible.

Este resultado concuerda con lo observado durante la degradación oxidativa de naranja de metilo bajo irradiación de luz visible, donde el $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt-BiVO}_4$ presentó la mejor fotoactividad. Además, coincide con lo observado por Park y colaboradores [93] donde este acomodo de los materiales permite una transferencia vectorial unidireccional de los electrones libres generados, lo cual favorece el proceso de separación de cargas de una manera más eficiente.

Por otro lado, la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ del BiVO_4 -USP no logró ser medida adecuadamente, debido a que no fue posible separarlas del medio líquido mediante centrifugación. De tal forma que, se generó ruido en las mediciones realizadas por espectroscopia de fotoluminiscencia UV-Vis.

Para evaluar el efecto del material BiVO_4 sobre la generación del radical $\cdot\text{OH}$ se realizaron ensayos fotocatalíticos usando ácido tereftálico como molécula generadora de productos hidroxilados fluorescentes en presencia de polvos del composito $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ sintetizados utilizando vanadato de bismuto sintetizado por los métodos de USP y coprecipitación, véase figura 3.23.

Los resultados obtenidos demostraron que el composito $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ sintetizado con polvos de BiVO_4 preparados por el método de pirolisis por pulverización ultrasónica presentó una mayor intensidad de la banda de emisión a los 428 nm con respecto a la registrada para el composito sintetizado con polvos de BiVO_4 preparados por coprecipitación, confirmando que el BiVO_4 sintetizado por USP generó más radicales $\cdot\text{OH}$.

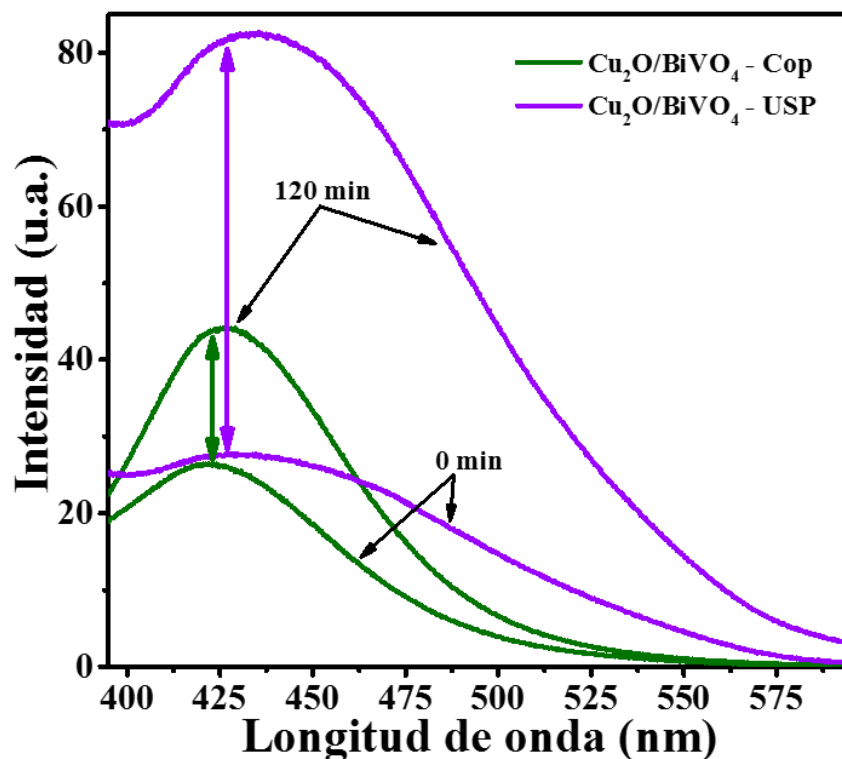


Figura 3.23. Espectros de fotoluminiscencia UV-Vis del ácido tereftálico en presencia de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4\text{-Cop}$ (verde) y $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4\text{-USP}$ (morado) después de 0 y 120 min de irradiación de luz visible.

3.5.2 MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE LAS CARGAS FOTOGENERADAS

Los mecanismos de transferencia de las cargas fotogeneradas durante las reacciones fotocatalíticas son una forma de comprender mejor la manera en que los electrones y huecos pueden llegar a interactuar con las moléculas orgánicas y especies oxidantes presentes en medio acuoso.

Con base en los resultados de degradación fotocatalítica y producción de radicales hidroxilo obtenidos durante la presente investigación y trabajos previos [29,80,83], a continuación se detallan los mecanismos de transferencia de cargas que pueden llegar a suceder en los diferentes materiales sintetizados del sistema $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ durante las reacciones fotocatalíticas bajo irradiación de luz visible. La figura 3.24 muestra

esquemáticamente los procesos propuestos para la transferencia de cargas en los materiales $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$, $\text{Pt}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt}-\text{BiVO}_4$ y $\text{Pt}-(\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4)$.

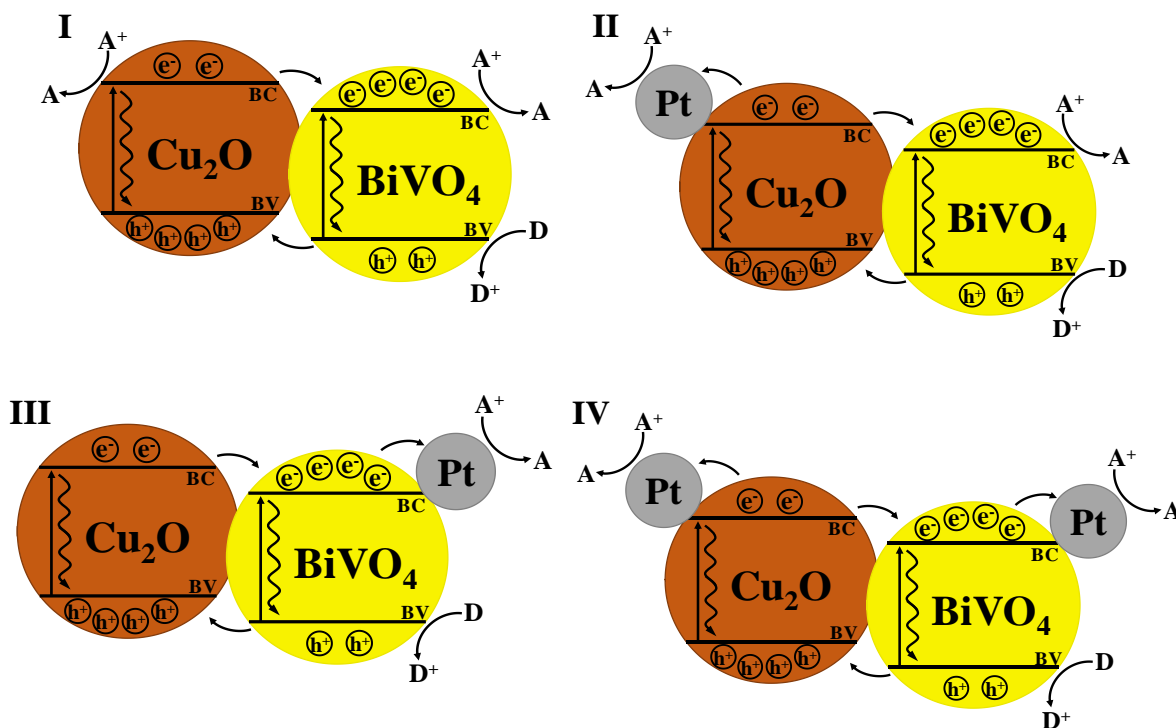
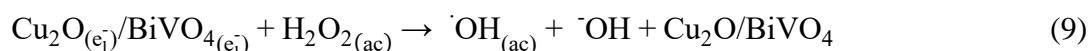
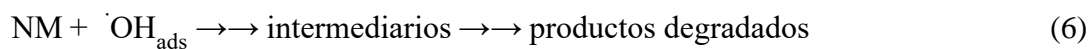
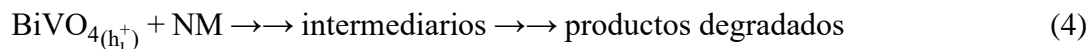
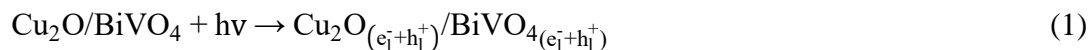


Figura 3.24. Diagrama esquemático de los procesos de transferencia de las cargas fotogeneradas de diferentes composites del sistema $\text{Pt}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{BiVO}_4$: I. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$, II. $\text{Pt}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$, III. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt}-\text{BiVO}_4$ y IV. $\text{Pt}-(\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4)$.

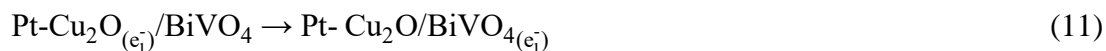
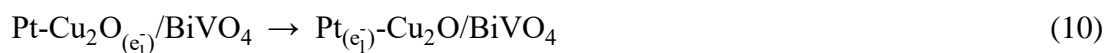
❖ Sistema I $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$:

Este sistema representa la clásica arquitectura tipo II de heterouniones conformadas por un semiconductor tipo n (BiVO_4) y otro tipo p (Cu_2O), los cuales al absorber fotones de una energía mayor o igual que su energía de banda prohibida generan el par hueco-electrón en sus bandas de valencia y de conducción, respectivamente (Ecuación 1). Sucesivamente, los electrones fotogenerados en la BC de Cu_2O pasan a la BC de BiVO_4 (Ecuación 2) y los huecos fotogenerados de la BV de BiVO_4 pasan a la BV de Cu_2O (Ecuación 3). Resultando en la separación de cargas capaces de llevar a cabo procesos de oxidación en las bandas de valencia (Ecuaciones 4-6), y de reducción en las bandas de conducción (Ecuaciones 7-9).



❖ Sistema II Pt-Cu₂O/BiVO₄:

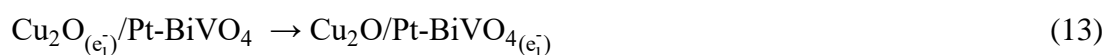
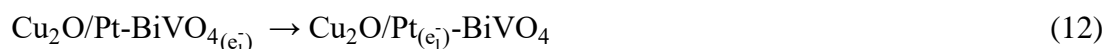
Este sistema representa la clásica arquitectura tipo II de heterouniones conformadas por un semiconductor tipo n (BiVO₄) y otro tipo p (Cu₂O) impregnado con nanopartículas de un metal noble (Pt). La presencia de nanopartículas de Pt sobre Cu₂O promueve la transferencia de los electrones fotogenerados en la BC de Cu₂O hacia las partículas de platino (Ecuación 10), debido al efecto de “sumidero de electrones” característico del Pt. Asimismo, los electrones fotogenerados en la BC del Cu₂O pueden pasar a la BC del BiVO₄ (Ecuación 11), dando como resultado una reacción competitiva por los electrones de Cu₂O que puede desfavorecer el proceso de separación de cargas en la heterounión, este fenómeno fue reportado anteriormente por Park y colaboradores [93].



❖ Sistema III Cu₂O/Pt-BiVO₄:

Este sistema representa la clásica arquitectura tipo II de heterouniones conformadas por un semiconductor tipo n (BiVO₄) impregnado con nanopartículas de un metal noble (Pt) y otro tipo p (Cu₂O). La adición de nanopartículas de platino sobre el BiVO₄ permite la transferencia de los electrones fotogenerados en la BC al platino debido

al efecto de "sumidero de electrones" (Ecuación 12), de igual manera los electrones fotogenerados en la BC del Cu₂O están termodinámicamente favorecidos para ser transferidos a la BC del BiVO₄ (Ecuación 13) Este sistema mostró la mayor degradación y producción de radicales hidroxilo, debido a que la transferencia de las cargas fotogeneradas se lleva acabo de una manera secuencial o vectorial, Cu₂O → BiVO₄ → Pt, este fenómeno fue observado anteriormente por Park y colaboradores en el sistema ternario CdS/TiO₂/Pt [93].



❖ **Sistema IV Pt-(Cu₂O/BiVO₄):**

Este sistema representa la clásica arquitectura tipo II de heterouniones conformadas por un semiconductor tipo n (BiVO₄) y otro tipo p (Cu₂O) ambos impregnados con nanopartículas de un metal noble (Pt). La adición de nanopartículas de Pt sobre el Cu₂O de manera similar al sistema II promueve la transferencia de electrones de la BC de Cu₂O al platino (Ecuación 14) y al vanadato de bismuto (Ecuación 15), por su parte los electrones de la BC del BiVO₄ pueden ser transferidos a las nanopartículas de Pt (Ecuación 16) de manera similar al sistema III. Como se puede observar este material presenta, de manera similar al sistema II, transferencias competitivas entre las cargas fotogeneradas, lo cual reduce la eficiencia del proceso de separación.



Estos mecanismos y resultados de fotocatalisis reafirman la importancia del modo de deposición y orden de los semiconductores, así como la reducción del tamaño de las partícula de BiVO₄, como se mostró en los diferentes sistemas, la reducción de la recombinación de las cargas fotogeneradas, debido al acortamiento de la longitud de

difusión permitieron una mayor producción de radicales hidroxilo y mayor cantidad de electrones almacenados en las nanopartículas de platino, condujo a la obtención de fotocatalizadores más eficientes.

Como se ha mencionado durante el presente capítulo, la síntesis mediante pirólisis por pulverización ultrasónica permitió obtener diferentes muestras puras de vanadato de bismuto con fase monoclinica y una morfología esférica regular parecida a cerebros conformadas por partículas aglomeradas con un tamaño entre los 30 y 150 nm. Asimismo, las propiedades ópticas de los semiconductores y composites indicaron que ambos materiales presentaron una fuerte absorción del espectro electromagnético tanto visible como UV. Finalmente, las propiedades texturales mostradas por los polvos de BiVO_4 confirmaron la existencia de materiales macroporosos con poros alargados y delgados; así como, áreas superficiales con un incremento del casi 400%, lo cual significa que existen mayores sitios activos en los que se pueden llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

Polvos de $m\text{-BiVO}_4$ fueron sintetizados puros mediante el método de pirólisis por pulverización ultrasónica usando 3% de CMC como agente estructurante a una temperatura de 350°C bajo un flujo de nitrógeno de 0.1 L min^{-1} .

La concentración de CMC y temperatura de tratamiento térmico resultaron ser parámetros de síntesis fundamentales para la obtención de polvos de $m\text{-BiVO}_4$ nanoestructurado con morfología regular y tamaño de partícula en el rango de los 30-150 nm.

Los polvos de BiVO_4 nanoestructurado sintetizados por USP fueron utilizados como material base para la formación de fotocatalizadores heteroestructurados en el sistema $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$.

La concentración de CMC en la síntesis de BiVO_4 por USP jugó un rol preponderante en sus propiedades estructurales para la obtención de la fase monoclinica. Dado que la ausencia y uso de concentraciones elevadas (15%) condujo a la formación de impurezas del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$.

El flujo volumétrico de nitrógeno durante la síntesis de BiVO_4 por USP mostró un rol fundamental en el control de las partículas. Al flujo de $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ se obtuvieron partículas esféricas huecas y porosas con una morfología regular, mientras que, a flujos superiores a $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ se favoreció la formación de partículas irregulares y fragmentadas.

La temperatura de síntesis fue una variable clave para modificar la morfología de los polvos puros de BiVO_4 sintetizados por USP. A temperaturas menores a 300°C , se formaron partículas sólidas con una morfología quasi esférica y una distribución de tamaño irregular. El rango de temperatura de síntesis de 350°C a 450°C condujo a la obtención de polvos con una morfología esférica regular con partículas huecas y porosas.

Los materiales del sistema $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ no revelaron la presencia de impurezas de CuO , cobre metálico o impurezas del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ después de realizar la formación de las heteroestructuras.

La morfología obtenida en los sistemas $\text{Pt-Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ reveló que después de realizar los procesos de formación de la heterounión y platinización, las partículas se agregaron y las esferas porosas de BiVO_4 presentaron fragmentación.

Las propiedades ópticas de los materiales sintetizados mostraron que todos los semiconductores presentaron una fuerte absorción de la región visible y UV del espectro electromagnético, debido a la energía de la banda prohibida calculadas, $2.26 - 2.50$ eV. Asimismo, se encontró que los espectros de absorción de los compositos no presento un corrimiento significativo con relación al BiVO_4 puro. La capacidad de absorción de energía en la región visible y UV de los materiales sintetizados evidenció su posibilidad para llegar a ser aplicados para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz solar.

La caracterización de las propiedades superficiales mostró que el BiVO_4 sintetizado mediante USP presentó un área superficial hasta 4 veces mayor con respecto a los polvos sintetizados por el método de coprecipitación.

Los resultados fotocatalíticos indicaron que los polvos de BiVO_4 sintetizados por USP fueron tres veces más eficaces que los polvos de BiVO_4 sintetizados por coprecipitación durante la degradación oxidativa de NM después de transcurridos 240 min de reacción. Los resultados fotocatalíticos obtenidos evidenciaron el efecto significativo

que juega la reducción del tamaño de partícula y por consecuente, el área superficial de los materiales sobre el mejoramiento de la fotoactividad de los materiales.

Los resultados de la generación de radical hidroxilo revelaron que existe una relación directa con la degradación fotocatalítica de NM, a mayor generación de radicales hidroxilo mayor degradación de NM. Esto es debido al alto potencial oxidativo que tiene el radical.

La degradación fotocatalítica de NM y la producción de radical hidroxilo durante la degradación oxidativa de ácido tereftálico revelaron que la configuración $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt-BiVO}_4$ mostró las mejores propiedades fotocatalíticas, lo cual fue asociado al mejoramiento del proceso de separación de las cargas fotogeneradas mediante el mecanismo de transferencia vectorial de cargas.

4.2 RECOMENDACIONES

Para continuar con el presente trabajo en futuras investigaciones se hacen las siguientes recomendaciones:

Estudiar el uso de otros semiconductores tipo p como cocatalizadores en la formación de fotocatalizadores híbridos base BiVO_4 , los cuales deben ser fotoactivos a la radiación visible y poseer niveles de energía de las bandas de valencia y conducción más positivos que BiVO_4 con el propósito de mejorar el proceso de separación de cargas.

Sintetizar fotocatalizadores híbridos base BiVO_4 usando como cocatalizador nanopartículas metálicas que presenten el efecto de resonancia plasmónica superficial bajo irradiación de luz visible con la finalidad de conocer su impacto sobre la fotoactividad de los materiales durante la degradación de contaminantes orgánicos.

Evaluar la fotoactividad de los materiales estudiados para la degradación de moléculas orgánicas de diferente naturaleza con el fin de corroborar la efectividad de los fotocatalizadores.

REFERENCIAS

- [1] Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental A.C., Agua en el Planeta, <https://agua.org.mx/en-el-planeta/> (accesado Febrero 12, 2020).
- [2] World Economic Forum, Global Risks Report 2019, 2019.
- [3] UNESCO, Informe Mundial de Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019 “No dejar a nadie atrás,” 2019.
- [4] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335–352.
- [5] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode., *Nature.* 238 (1972) 37–38.
- [6] U.M. García Pérez, Síntesis de m-BiVO₄ por los métodos de combustión, co-precipitación e hidrotermal en presencia de agentes estructurantes y evaluación de sus propiedades fotocatalíticas, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
- [7] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357.
- [8] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 311–330.
- [9] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [10] S. Girish Kumar, K.S.R. Koteswara Rao, Tungsten-based nanomaterials (WO₃ & Bi₂WO₆): Modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photocatalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 939–958.
- [11] S.S. Dunkle, R.J. Helmich, K.S. Suslick, BiVO₄ as a Visible-Light Photocatalyst Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 11980–
- [12] E. Aguilera-Ruiz, Síntesis del composito Cu₂O/BiVO₄ y evaluación de su fotoactividad para la degradación de contaminantes orgánicos bajo irradiación de

- luz visible, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2017.
- [13] M. Wang, G. Fang, P. Liu, D. Zhou, C. Ma, D. Zhang, J. Zhan, Fe₃O₄@β-CD nanocomposite as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol (4-CP), *Appl. Catal. B Environ.* 188 (2016) 113–122.
- [14] H. Chen, W. Leng, Y. Xu, Enhanced visible-light photoactivity of CuWO₄ through a surface-deposited CuO, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 9982–9989.
- [15] G. Jimenez-Cadena, E. Comini, M. Ferroni, G. Sberveglieri, Synthesis of Cu₂O bipyramids by reduction of Cu(OH)₂ in solution, *Mater. Lett.* 64 (2010) 469–471.
- [16] Y. Liu, H. Dong, H. Jia, B. Xu, C. Yu, Z. Zhang, CdS nanowires decorated with Cu₂O nanospheres: Synthesis, formation process and enhanced photoactivity and stability, *J. Alloys Compd.* 644 (2015) 159–164.
- [17] C.F. Lin, C.H. Wu, Z.N. Onn, Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 1033–1039.
- [18] Z. Zhao, Z. Li, Z. Zou, Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO₄, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 4746.
- [19] U.M. García Pérez, S. Sepúlveda-Guzmán, A. Martínez-de la Cruz, U. Ortiz Méndez, Photocatalytic activity of BiVO₄ nanospheres obtained by solution combustion synthesis using sodium carboxymethylcellulose, *J. Mol. Catal. A Chem.* 335 (2011) 169–175.
- [20] A. Martínez-de la Cruz, U.M. García-Pérez, S. Sepúlveda-Guzmán, Characterization of the visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst synthesized via a polymer-assisted hydrothermal method, *Res. Chem. Intermed.* 39 (2013) 881–894.
- [21] A. Martínez-de la Cruz, U.M. García-Pérez, Photocatalytic properties of BiVO₄ prepared by the co-precipitation method : Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 135–141.
- [22] U.M. García-Pérez, A. Martínez-de la Cruz, S. Sepúlveda-Guzmán, J. Peral, Low-temperature synthesis of BiVO₄ powders by Pluronic-assisted hydrothermal method: Effect of the surfactant and temperature on the morphology and structural control, *Ceram. Int.* 40 (2014) 4631–4638.
- [23] U.M. García-Pérez, S. Sepúlveda-Guzmán, A. Martínez-de la Cruz, J. Peral,

- Selective synthesis of monoclinic bismuth vanadate powders by surfactant-assisted co-precipitation method: Study of their electrochemical and photocatalytic properties, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 9622–9632.
- [24] U.M. García-Pérez, S. Sepúlveda-Guzmán, A. Martínez-de la Cruz, Nanostructured BiVO₄ photocatalysts synthesized via a polymer-assisted coprecipitation method and their photocatalytic properties under visible-light irradiation, *Solid State Sci.* 14 (2012) 293–298.
- [25] F.F. Abdi, T.J. Savenije, M.M. May, B. Dam, R. van de Krol, The Origin of Slow Carrier Transport in BiVO₄ Thin Film Photoanodes: A Time-Resolved Microwave Conductivity Study, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 2752–2757.
- [26] J. Ravensbergen, F.F. Abdi, J.H. van Santen, R.N. Frese, B. Dam, R. van de Krol, J.T.M. Kennis, Unraveling the Carrier Dynamics of BiVO₄: A Femtosecond to Microsecond Transient Absorption Study, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 27793–27800.
- [27] K. Tolod, S. Hernández, N. Russo, Recent Advances in the BiVO₄ Photocatalyst for Sun-Driven Water Oxidation: Top-Performing Photoanodes and Scale-Up Challenges, *Catalysts.* 7 (2017) 13.
- [28] E. Aguilera-Ruiz, U.M. García-Pérez, M. de la Garza-Galván, P. Zambrano-Robledo, B. Bermúdez-Reyes, J. Peral, Efficiency of Cu₂O/BiVO₄ particles prepared with a new soft procedure on the degradation of dyes under visible-light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 328 (2015) 361–367.
- [29] E. Aguilera-Ruiz, M. de la Garza-Galván, P. Zambrano-Robledo, J.C. Ballesteros-Pacheco, J. Vazquez-Arenas, J. Peral, U.M. García-Pérez, Facile synthesis of visible-light-driven Cu₂O/BiVO₄ composites for the photomineralization of recalcitrant pesticides, *RSC Adv.* 7 (2017) 45885–45895.
- [30] S.-W. Cao, Z. Yin, J. Barber, F.Y.C. Boey, S.C.J. Loo, C. Xue, Preparation of Au-BiVO₄ Heterogeneous Nanostructures as Highly Efficient Visible-Light Photocatalysts, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 418–423.
- [31] J.D. Bierlein, A.W. Sleight, Ferroelasticity in BiVO₄, *Solid State Commun.* 16 (1975) 69–70.

- [32] A.R. Lim, S.H. Choh, M.S. Jang, Prominent ferroelastic domain walls in BiVO₄ crystal, *J. Phys. Condens. Matter.* 7 (1995) 7309–7323.
- [33] H. Jiang, H. Dai, X. Meng, K. Ji, L. Zhang, J. Deng, Porous olive-like BiVO₄: Alchoo-hydrothermal preparation and excellent visible-light-driven photocatalytic performance for the degradation of phenol, *Appl. Catal. B Environ.* 105 (2011) 326–334.
- [34] W. Sun, M. Xie, L. Jing, Y. Luan, H. Fu, Synthesis of large surface area nano-sized BiVO₄ by an EDTA-modified hydrothermal process and its enhanced visible photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 3050–3054.
- [35] Q. Luo, L. Zhang, X. Chen, O.K. Tan, K.C. Leong, Mechanochemically synthesized m-BiVO₄ nanoparticles for visible light photocatalysis, *RSC Adv.* 6 (2016) 15796–15802.
- [36] K. Pingmuang, A. Nattestad, W. Kangwansupamonkon, G.G. Wallace, S. Phanichphant, J. Chen, Phase-controlled microwave synthesis of pure monoclinic BiVO₄ nanoparticles for photocatalytic dye degradation, *Appl. Mater. Today.* 1 (2015) 67–73.
- [37] Y. Zhou, K. Vuille, A. Heel, B. Probst, R. Kontic, G.R. Patzke, An inorganic hydrothermal route to photocatalytically active bismuth vanadate, *Appl. Catal. A Gen.* 375 (2010) 140–148.
- [38] S.S. Dunkle, R.J. Helmich, K.S. Suslick, BiVO₄ as a Visible-Light Photocatalyst Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 11980–11983.
- [39] C.-M. Huang, G.-T. Pan, P.-Y. Peng, T.C.K. Yang, In situ DRIFT study of photocatalytic degradation of gaseous isopropanol over BiVO₄ under indoor illumination, *J. Mol. Catal. A Chem.* 327 (2010) 38–44.
- [40] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, P. Jiang, Photocatalytic water splitting for O₂ production under visible-light irradiation on BiVO₄ nanoparticles in different sacrificial reagent solutions, *Appl. Catal. A Gen.* 350 (2008) 111–117.
- [41] C. Li, G. Pang, S. Sun, S. Feng, Phase transition of BiVO₄ nanoparticles in molten salt and the enhancement of visible-light photocatalytic activity, *J. Nanoparticle Res.* 12 (2010) 3069–3075.

- [42] L. Li, B. Yan, BiVO₄/Bi₂O₃ submicrometer sphere composite: Microstructure and photocatalytic activity under visible-light irradiation, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 624–628.
- [43] C.-Y. Chung, C.-H. Lu, Reverse-microemulsion preparation of visible-light-driven nano-sized BiVO₄, *J. Alloys Compd.* 502 (2010) L1–L5.
- [44] H.M. Zhang, J.B. Liu, H. Wang, W.X. Zhang, H. Yan, Rapid microwave-assisted synthesis of phase controlled BiVO₄ nanocrystals and research on photocatalytic properties under visible light irradiation, *J. Nanoparticle Res.* 10 (2008) 767–774.
- [45] W. Liu, L. Cao, G. Su, H. Liu, X. Wang, L. Zhang, Ultrasound assisted synthesis of monoclinic structured spindle BiVO₄ particles with hollow structure and its photocatalytic property, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 669–674.
- [46] M. Shang, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, W. Yin, Nanosized BiVO₄ with high visible-light-induced photocatalytic activity: Ultrasonic-assisted synthesis and protective effect of surfactant, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 338–344.
- [47] L. Zhou, W. Wang, L. Zhang, H. Xu, W. Zhu, Single-Crystalline BiVO₄ Microtubes with Square Cross-Sections: Microstructure, Growth Mechanism, and Photocatalytic Property, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 13659–13664.
- [48] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, L. Zhang, CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 194–199.
- [49] G. Li, D. Zhang, J.C. Yu, Ordered Mesoporous BiVO₄ through Nanocasting: A Superior Visible Light-Driven Photocatalyst, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3983–3992.
- [50] W. Yin, W. Wang, M. Shang, L. Zhou, S. Sun, L. Wang, BiVO₄ Hollow Nanospheres: Anchoring Synthesis, Growth Mechanism, and Their Application in Photocatalysis, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009 (2009) 4379–4384.
- [51] M. Gotić, S. Musić, M. Ivanda, M. Šoufek, S. Popović, Synthesis and characterisation of bismuth(III) vanadate, *J. Mol. Struct.* 744–747 (2005) 535–540.
- [52] L. Zhang, D. Chen, X. Jiao, Monoclinic Structured BiVO₄ Nanosheets: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism, and Coloristic and Photocatalytic Properties, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 2668–2673.

- [53] Y. Zheng, J. Wu, F. Duan, Y. Xie, Gemini Surfactant Directed Preparation and Photocatalysis of m-BiVO₄ Hierarchical Frameworks, *Chem. Lett.* 36 (2007) 520–521.
- [54] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, K. Dai, Effects of Hydrothermal Temperature on the Microstructures of BiVO₄ and Its Photocatalytic O₂ Evolution Activity under Visible Light, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4685–4691.
- [55] T. Yang, D. Xia, Self-assembly of highly crystalline spherical BiVO₄ in aqueous solutions, *J. Cryst. Growth.* 311 (2009) 4505–4509.
- [56] F. Dong, Q. Wu, J. Ma, Y. Chen, Mild oxide-hydrothermal synthesis of different aspect ratios of monoclinic BiVO₄ nanorods tuned by temperature, *Phys. Status Solidi.* 206 (2009) 59–63.
- [57] S. Sun, W. Wang, L. Zhou, H. Xu, Efficient Methylene Blue Removal over Hydrothermally Synthesized Starlike BiVO₄, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1735–1739.
- [58] Y. Liu, B. Huang, Y. Dai, X. Zhang, X. Qin, M. Jiang, M.-H. Whangbo, Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO₄ photocatalyst, *Catal. Commun.* 11 (2009) 210–213.
- [59] E.G. van der Linden, L.F.B. Malta, M.E. Medeiros, Evaluation of synthetic routes to pigmentary grade bismuth vanadate, *Dye. Pigment.* 90 (2011) 36–40.
- [60] X. Meng, L. Zhang, H. Dai, Z. Zhao, R. Zhang, Y. Liu, Surfactant-assisted hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic degradation of methylene blue over multiple morphological BiVO₄ single-crystallites, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 59–65.
- [61] Y. Sun, Y. Xie, C. Wu, S. Zhang, S. Jiang, Aqueous synthesis of mesostructured BiVO₄ quantum tubes with excellent dual response to visible light and temperature, *Nano Res.* 3 (2010) 620–631.
- [62] M. Shang, W. Wang, J. Ren, S. Sun, L. Zhang, A novel BiVO₄ hierarchical nanostructure: controllable synthesis, growth mechanism, and application in photocatalysis, *CrystEngComm.* 12 (2010) 1754.

- [63] W. Liu, Y. Yu, L. Cao, G. Su, X. Liu, L. Zhang, Y. Wang, Synthesis of monoclinic structured BiVO_4 spindly microtubes in deep eutectic solvent and their application for dye degradation, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 1102–1108.
- [64] L. Ren, L. Ma, L. Jin, J.-B. Wang, M. Qiu, Y. Yu, Template-free synthesis of BiVO_4 nanostructures: II. Relationship between various microstructures for monoclinic BiVO_4 and their photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B under visible light, *Nanotechnology*. 20 (2009) 405602.
- [65] Y. Sun, Y. Xie, C. Wu, R. Long, First Experimental Identification of $\text{BiVO}_4 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ and Its Evolution Mechanism to Final Monoclinic BiVO_4 , *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 602–607.
- [66] J. Yu, A. Kudo, Hydrothermal Synthesis of Nanofibrous Bismuth Vanadate, *Chem. Lett.* 34 (2005) 850–851.
- [67] B. Xie, H. Zhang, P. Cai, R. Qiu, Y. Xiong, Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO_4 under visible light irradiation, *Chemosphere*. 63 (2006) 956–963.
- [68] H. Jiang, H. Endo, H. Natori, M. Nagai, K. Kobayashi, Fabrication and photoactivities of spherical-shaped BiVO_4 photocatalysts through solution combustion synthesis method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2955–2962.
- [69] Z. Zhang, W. Wang, M. Shang, W. Yin, Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by solution combustion synthesized BiVO_4 photocatalyst, *Catal. Commun.* 11 (2010) 982–986.
- [70] N.C. Castillo, A. Heel, T. Graule, C. Pulgarin, Flame-assisted synthesis of nanoscale, amorphous and crystalline, spherical BiVO_4 with visible-light photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 95 (2010) 335–347.
- [71] J.H. Bang, K.S. Suslick, Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1039–1059.
- [72] S. Rahemi Ardekani, A. Sabour Rouh Aghdam, M. Nazari, A. Bayat, E. Yazdani, E. Saievar-Iranizad, A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 141 (2019) 104631.

- [73] M. Li, L. Zhao, L. Guo, Preparation and photoelectrochemical study of BiVO₄ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 7127–7133.
- [74] R. Marschall, Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 2421–2440.
- [75] S.J.A. Moniz, S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.-X. Guo, J. Tang, Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review, *Energy Environ. Sci.* 00 (2015) 1–29.
- [76] Y. Chen, M. Yang, J. Du, G. Ke, X. Zhong, Y. Zhou, F. Dong, L. Bian, H. He, MoO₃/BiVO₄ heterojunction film with oxygen vacancies for efficient and stable photoelectrochemical water oxidation, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 671–682.
- [77] B.-Y. Cheng, J.-S. Yang, H.-W. Cho, J.-J. Wu, Fabrication of an Efficient BiVO₄–TiO₂ Heterojunction Photoanode for Photoelectrochemical Water Oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 20032–20039.
- [78] Y. Wu, J. Wang, Y. Huang, Y. Wei, Z. Sun, X. Zheng, C. Zhang, N. Zhou, L. Fan, J. Wu, Solvothermal synthesis of Bi₂O₃/BiVO₄ heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic performances, *J. Semicond.* 37 (2016) 083004.
- [79] S. Xu, D. Fu, K. Song, L. Wang, Z. Yang, W. Yang, H. Hou, One-dimensional WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting, *Chem. Eng. J.* 349 (2018) 368–375.
- [80] E. Aguilera-Ruiz, U.M. García-Pérez, M. de la Garza-Galván, P. Zambrano-Robledo, B. Bermúdez-Reyes, J. Peral, Efficiency of Cu₂O/BiVO₄ particles prepared with a new soft procedure on the degradation of dyes under visible-light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 328 (2015) 361–367.
- [81] Q. Yuan, L. Chen, M. Xiong, J. He, S. Luo, C. Au, S. Yin, Cu₂O/BiVO₄ heterostructures: synthesis and application in simultaneous photocatalytic oxidation of organic dyes and reduction of Cr (VI) under visible light, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 394–402.

- [82] N. Wetchakun, S. Chaiwichain, B. Inceesungvorn, K. Pingmuang, S. Phanichphant, A.I. Minett, J. Chen, BiVO₄/CeO₂ nanocomposites with high visible-light-induced photocatalytic activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 3718–3723.
- [83] M. de la Garza-Galván, P. Zambrano-Robledo, J. Vazquez-Arenas, I. Romero-Ibarra, C. Ostos, J. Peral, U.M. García-Pérez, In situ synthesis of Au-decorated BiOCl/BiVO₄ hybrid ternary system with enhanced visible-light photocatalytic behavior, *Appl. Surf. Sci.* 487 (2019) 743–754.
- [84] S. Zhou, R. Tang, L. Zhang, L. Yin, Au Nanoparticles coupled Three-dimensional Macroporous BiVO₄/SnO₂ Inverse Opal Heterostructure For Efficient Photoelectrochemical Water Splitting, *Electrochim. Acta*. 248 (2017) 593–602.
- [85] C. Han, Z. Li, J. Shen, Photocatalytic degradation of dodecyl-benzenesulfonate over TiO₂-Cu₂O under visible irradiation, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 215–219.
- [86] L. Xiong, F. Yang, L. Yan, N. Yan, X. Yang, M. Qiu, Y. Yu, Bifunctional photocatalysis of TiO₂/Cu₂O composite under visible light: Ti³⁺ in organic pollutant degradation and water splitting, *J. Phys. Chem. Solids*. 72 (2011) 1104–1109.
- [87] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.-V. Weber, Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions, *Catal. Today*. 101 (2005) 315–321.
- [88] C. Cao, L. Xiao, C. Chen, Q. Cao, Synthesis of novel Cu₂O/BiOCl heterojunction nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity under visible light, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1171–1179.
- [89] G. Zhang, Y. Tan, Z. Sun, S. Zheng, Synthesis of BiOCl/TiO₂ heterostructure composites and their enhanced photocatalytic activity, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1196–1204.
- [90] D.O. Shin, J.-R. Jeong, T.H. Han, C.M. Koo, H.-J. Park, Y.T. Lim, S.O. Kim, A plasmonic biosensor array by block copolymer lithography, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 7241.
- [91] J. Wu, C. Luo, D. Li, Q. Fu, C. Pan, Preparation of Au nanoparticle-decorated ZnO/NiO heterostructure via nonsolvent method for high-performance photocatalysis, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 1285–1295.

- [92] R. Asapu, N. Claes, R.-G. Ciocarlan, M. Minjauw, C. Detavernier, P. Cool, S. Bals, S.W. Verbruggen, Electron Transfer and Near-Field Mechanisms in Plasmonic Gold-Nanoparticle-Modified TiO₂ Photocatalytic Systems, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 4067–4074.
- [93] H. Park, W. Choi, M.R. Hoffmann, Effects of the preparation method of the ternary CdS/TiO₂/Pt hybrid photocatalysts on visible light-induced hydrogen production, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2379–2385.
- [94] P.-A. Brugger, P. Cuendet, M. Graetzel, Ultrafine and specific catalysts affording efficient hydrogen evolution from water under visible light illumination, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2923–2927.
- [95] M. Naderi, Surface Area, in: *Prog. Filtr. Sep.*, Elsevier, 2015: pp. 585–608.
- [96] M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂, *Nature.* 293 (1981) 206–208.
- [97] C. Richard, Regioselectivity of oxidation by positive holes (h⁺) in photocatalytic aqueous transformations, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 72 (1993) 179–182.
- [98] J.R. Harbour, M.L. Hair, Transient radicals in heterogeneous systems: Detection by spin trapping, *Adv. Colloid Interface Sci.* 24 (1985) 103–141.
- [99] C.D. Jaeger, A.J. Bard, Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at titanium dioxide particulate systems, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3146–3152.
- [100] S. Khanchandani, S. Kundu, A. Patra, A.K. Ganguli, Band Gap Tuning of ZnO/In₂S₃ Core/Shell Nanorod Arrays for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalysis, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 5558–5567.
- [101] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 207–210.
- [102] J. Yu, W. Wang, B. Cheng, B.-L. Su, Enhancement of Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Powders by Hydrothermal Surface Fluorination Treatment, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 6743–6750.

- [103] M. Zhou, J. Zhang, B. Cheng, H. Yu, Enhancement of Visible-Light Photocatalytic Activity of Mesoporous Au-TiO₂ Nanocomposites by Surface Plasmon Resonance, *Int. J. Photoenergy*. 2012 (2012) 1–10.
- [104] J. Yu, Q. Xiang, M. Zhou, Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 595–602.
- [105] M. Lamri Zeggar, L. Chabane, M.S. Aida, N. Attaf, N. Zebbar, Solution flow rate influence on properties of copper oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 30 (2015) 645–650.
- [106] K. Shantha, G.N. Subbanna, K.B.R. Varma, Mechanically Activated Synthesis of Nanocrystalline Powders of Ferroelectric Bismuth Vanadate, *J. Solid State Chem.* 142 (1999) 41–47.
- [107] Y. Lu, Y.-S. Luo, H.-M. Xiao, S.-Y. Fu, Novel core–shell structured BiVO₄ hollow spheres with an ultra-high surface area as visible-light-driven catalyst, *CrystEngComm*. 16 (2014) 6059–6065.
- [108] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chemestry*. 54 (1982) 2201–22018.

APÉNDICE A

Como se menciona en el apartado 3.2, las esferas de BiVO_4 están conformadas por partículas con un tamaño < 150 nm. Las siguientes figuras A1 y A2 correspondientes a BiVO_4 puro sintetizado por USP y Pt- BiVO_4 , respectivamente, muestran a mayor detalle las nanopartículas que conforman las esferas tipo cerebro de BiVO_4 .

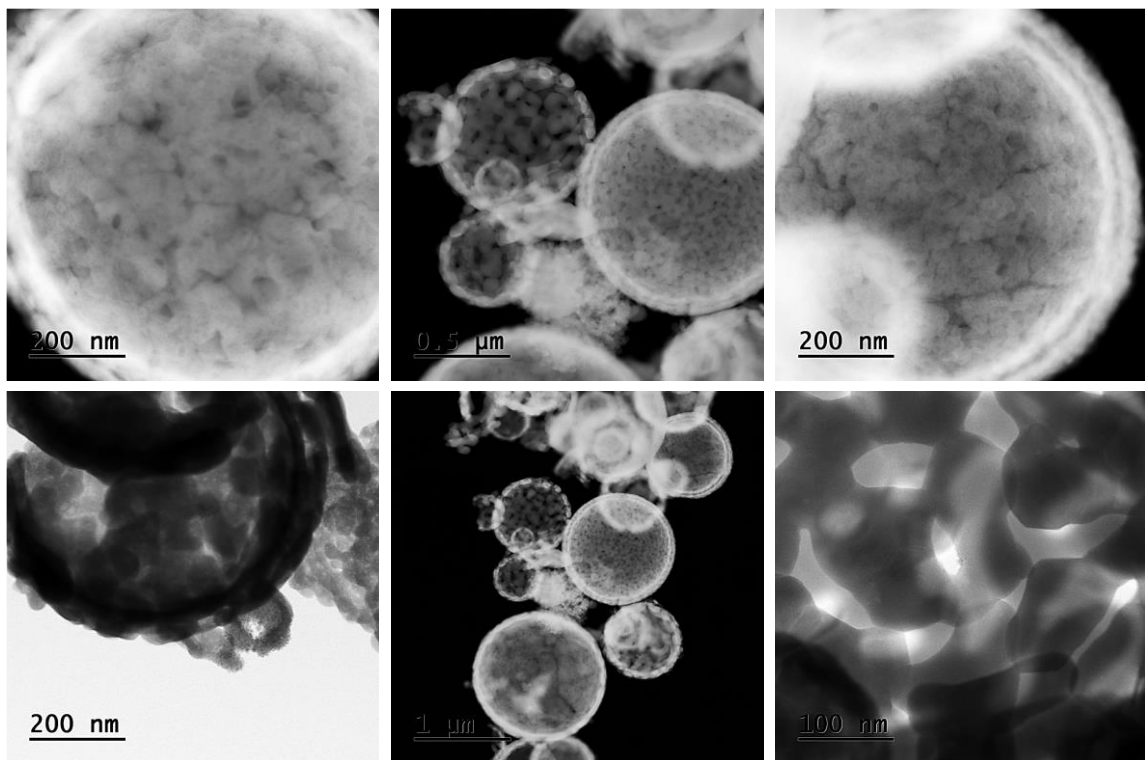


Figura A1. Imágenes de MET de los polvos sintetizados de BiVO_4 mediante USP.

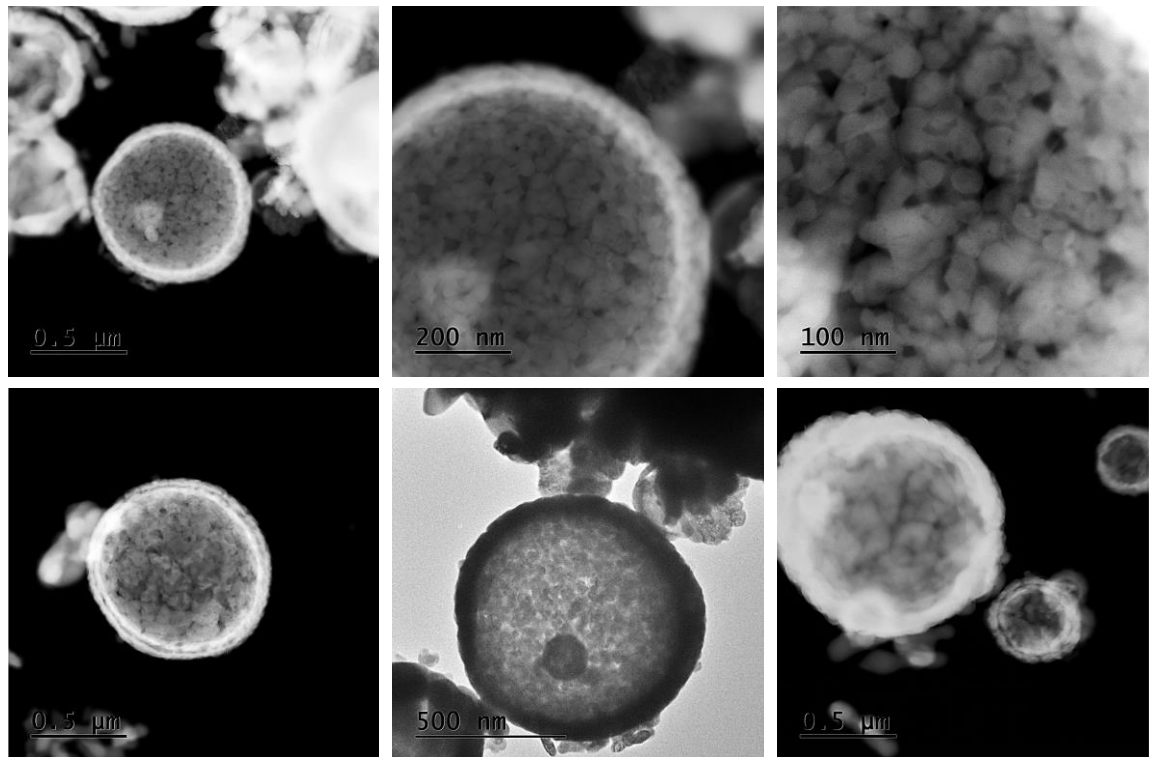


Figura A2. Imágenes de MET de los polvos de Pt-BiVO₄.

APÉNDICE B

El siguiente apéndice muestra los isotermas de adsorción / desorción de nitrógeno obtenidos para los polvos de BiVO_4 sintetizado mediante coprecipitación, véase figura B1. Asimismo, la figura B2, B3 y B4 muestra los isotermas de polvos sintetizadas mediante USP durante el estudio de las variables de flujo volumétrico de nitrógeno, concentración de CMC y temperatura de síntesis, respectivamente.

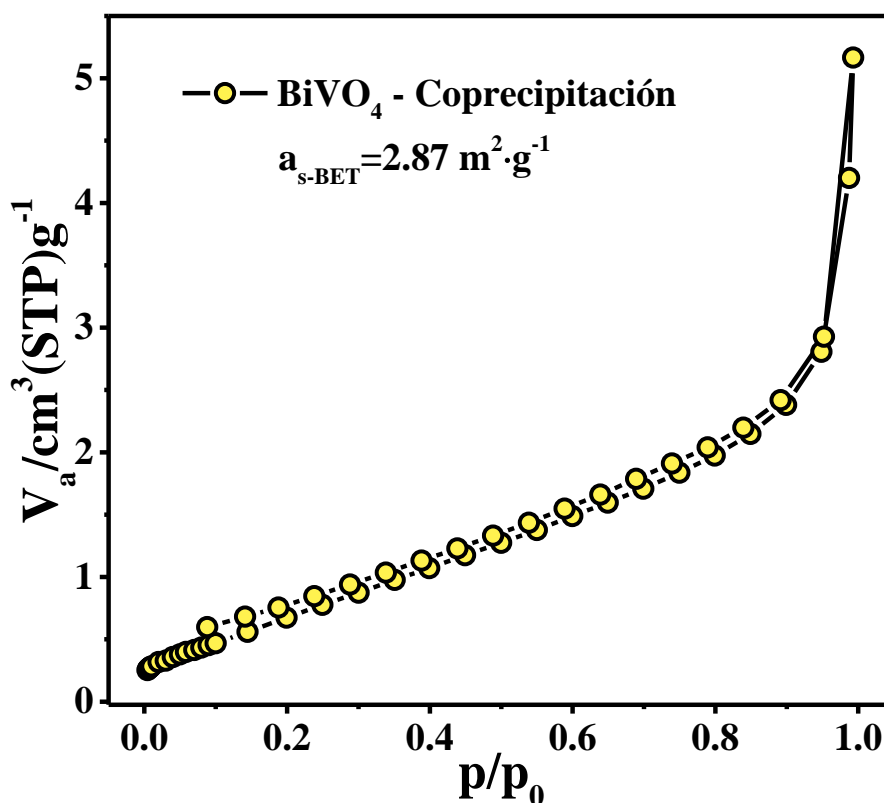


Figura B1. Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno obtenido para BiVO_4 sintetizado por coprecipitación.

La figura B1 muestra un isoterma tipo III con un lazo de histéresis H3. Este comportamiento de histéresis corresponde a materiales con partículas agregadas o en forma de placa, los cuales presentan poros delgados y alargados.

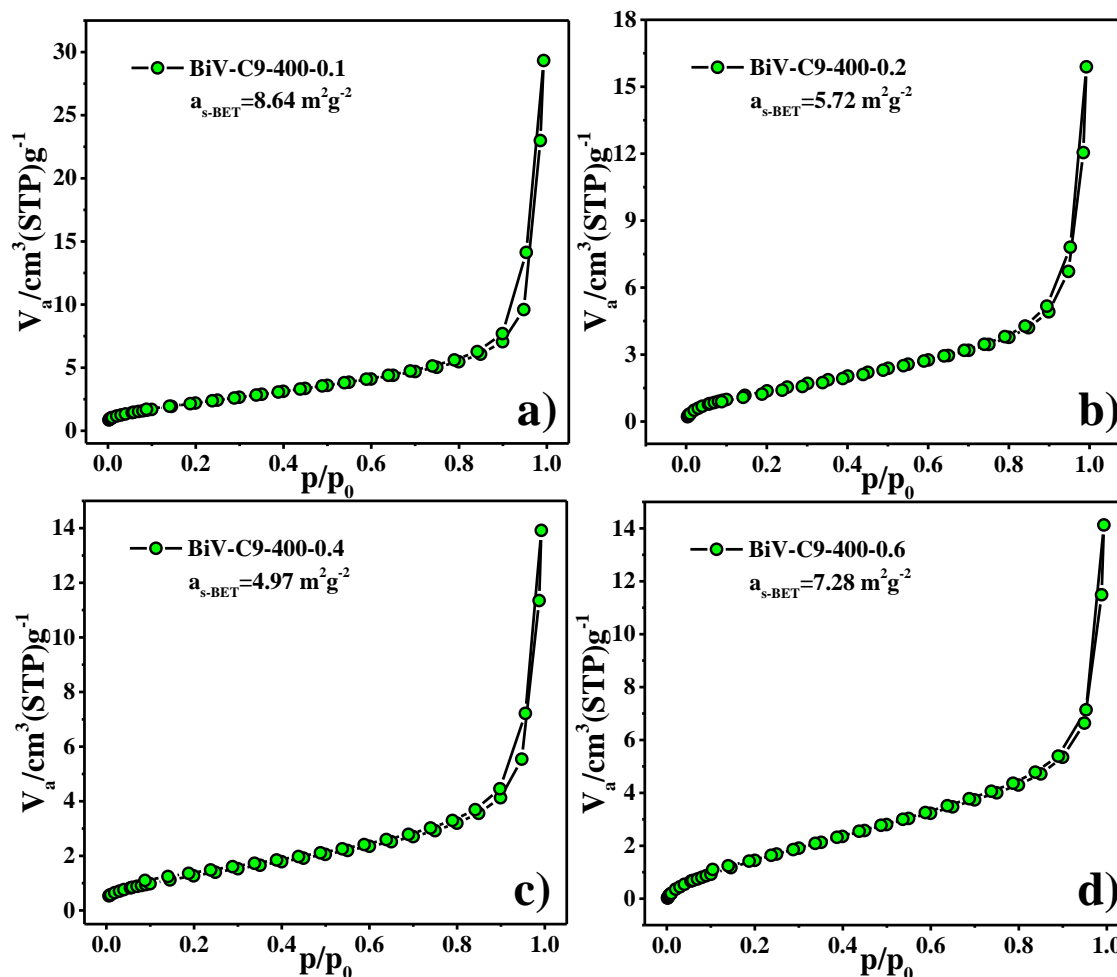


Figura B2. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidos para BiVO_4 sintetizado mediante USP durante el estudio de flujo volumétrico de N_2 : a) $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, b) $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, c) $0.4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y d) $0.6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Los isotermas muestran un comportamiento tipo III con un lazo de histéresis H1. Este lazo de histéresis es característico de materiales porosos los cuales están formados por aglomerados de arreglos esféricos uniformes, por lo tanto, tienen una distribución de tamaño de poro estrecha.

La figura B3 muestra los isotermas de las muestras obtenidas durante el estudio de la concentración de CMC en la síntesis de BiVO_4 mediante USP, los isotermas muestran un comportamiento tipo III con un lazo de histéresis H1, similar al observado durante el estudio del flujo volumétrico de nitrógeno.

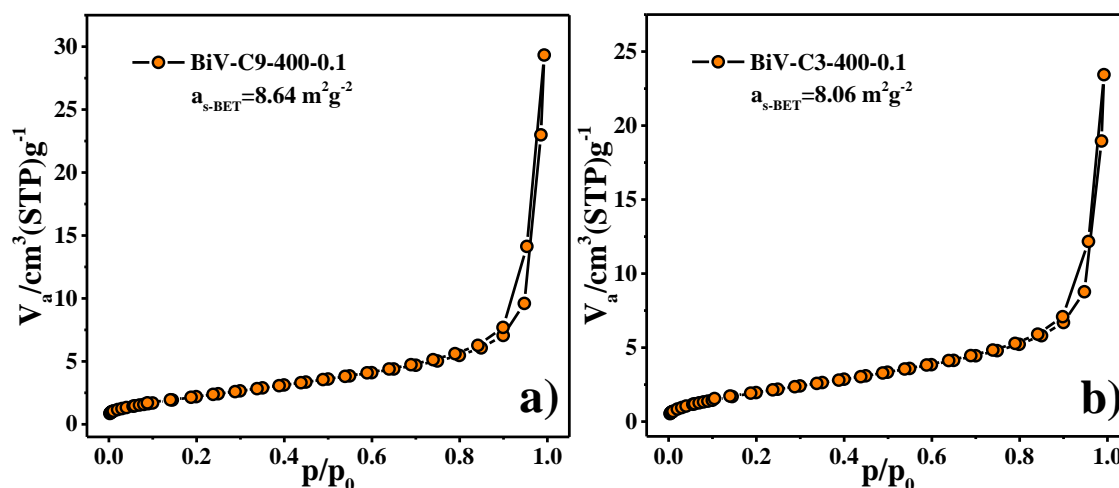


Figura B3. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidos para BiVO_4 sintetizado mediante USP durante el estudio de la concentración de CMC: a) 9% y b) 3%.

Los isothermas obtenidos durante el estudio de la temperatura de síntesis utilizando 3% y 9% de CMC se muestran en la figura B4. Los resultados muestran que los isothermas a), b) c) y f) correspondientes a 250°C, 300°C, 350°C con una concentración de 9% de CMC y 300°C con una concentración de 3% de CMC, respectivamente, mostraron un comportamiento característico tipo II y lazo de histéresis H3. Este comportamiento de histéresis corresponde a materiales con partículas agregadas, los cuales presentan poros delgados y alargados.

Por otro lado, los isothermas d), e) g) y h) correspondientes a 400°C, 450°C con una concentración de 9% de CMC, 350°C y 400°C con una concentración de 3% de CMC, mostraron un comportamiento tipo III con un lazo de histéresis H1 similar a lo observado en los estudios de flujo volumétrico de N_2 y concentración de CMC.

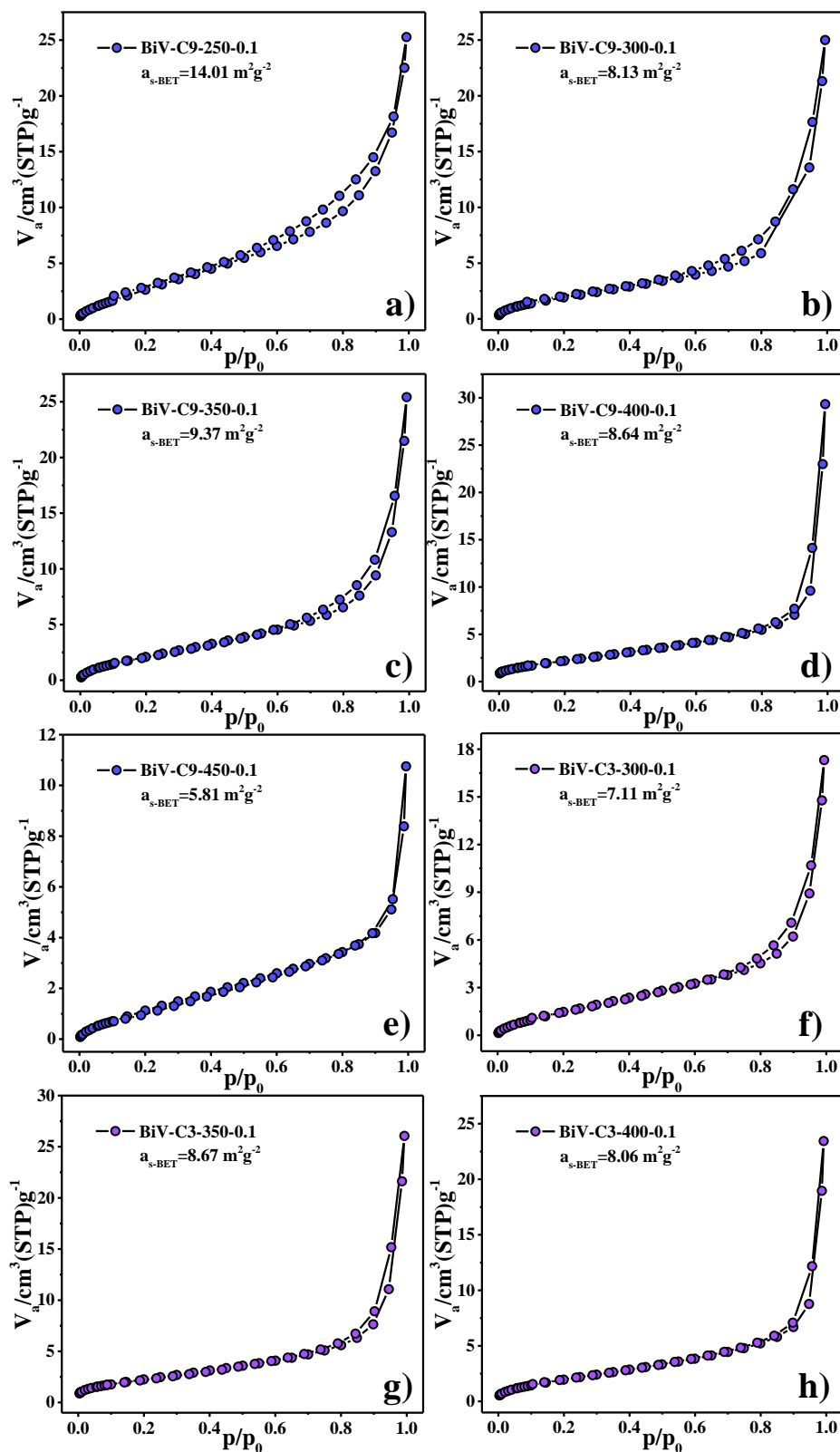


Figura B4. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidos para BiVO_4 sintetizado mediante USP durante el estudio de la temperatura de síntesis: a) 250°C, b) 300°C, c) 350°C, d) 400°C, e) 450°C con una concentración de 9% de CMC, f) 300°C, g) 350°C y h) 400°C con una concentración de 3% de CMC.

