

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



UANL

**SÍNTESIS DEL COMPOSITO Cu-BiVO_4 POR REDUCCIÓN
QUÍMICA PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS
FOTOINDUCIDOS**

PRESENTA:

ING. FLOR JOCELYN CRESPO CAMACHO

TESIS

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

**C.D UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N. L.,
ENERO 2024**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



FIME

**SÍNTESIS DEL COMPOSITO Cu-BiVO_4 POR REDUCCIÓN
QUÍMICA PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS
FOTOINDUCIDOS**

PRESENTA:

ING. FLOR JOCELYN CRESPO CAMACHO

TESIS

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

**C.D UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N. L.,
ENERO 2024**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIME

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “**Síntesis del compuesto Cu-BiVO₄ por reducción química para su aplicación en procesos fotoinducidos**”, realizada por la estudiante Flor Jocelyn Crespo Camacho, con número de matrícula 1631541, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Patricia del Carmen Zambrano Robledo
Director

Ulises Matias Garcia Pérez
Co-director

Josué Amilcar Aguilar Martínez
Revisor

David Avellaneda Avellaneda
Revisor

Brenda Rogelina Cruz Ortiz
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Ramón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 557546

Acta Núm. 43301

Ciudad Universitaria, a 29 de Febrero de 2024

FRASE

“La verdadera Ciencia enseña,
por encima de todo,
a dudar y ser ignorante”
(Miguel de Unamuno)

DEDICATORIA

A mi fiel compañero,
quien estuvo junto a mí en todo este tiempo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ulises Matías García Pérez,
por abrirme las puertas al mundo de la Ciencia
y por su inmenso apoyo a este trabajo.

A la Dra. Patricia del Carmen Zambrano Robledo,
por el apoyo brindado en el camino de la investigación.

Al CONAHCYT,
por el apoyo de la beca para los estudios de posgrado.

A la UANL, a FIME y al CIIIA
por otorgarme el equipo necesario para la elaboración de este trabajo.

A Eduardo Aguilera, Valeria Camarillo,
Ophélie Trussart y Maximiliano Oppenheimer,
por ser los mejores compañeros de laboratorio.

A todas esas personas,
que estuvieron presentes en este camino.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Antecedentes	2
1.2. Fotocatálisis heterogénea	3
1.3. Semiconductores utilizados en la fotocatalisis heterogénea.....	4
1.4. Vanadato de bismuto.....	5
1.5. Rutas para el mejoramiento de la actividad fotocatalítica en semiconductores....	7
1.5.1. Combinación de semiconductores.....	7
1.5.2. Uso de cocatalizadores.....	9
1.6. Métodos de síntesis de cobre metálico.....	11
1.7. Hipótesis.....	17
1.8. Objetivos.....	17
1.8.1. Objetivo general.....	17
1.8.2. Objetivos específicos.....	18
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
2.1. Síntesis de los materiales.....	19
2.1.1. Síntesis de BiVO ₄	19
2.1.2. Síntesis de los compositos Cu-BiVO ₄	20
2.2. Caracterización de los materiales	22
2.2.1. Difracción de rayos-X en polvo	22
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido.....	23
2.2.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.....	23
2.2.4. Fisisorción de N ₂	23
2.2.5. Espectroscopía de fotoluminiscencia UV-Vis.....	24
2.3. Evaluación de la fotoactividad.....	24
2.3.1. Determinación de carbono orgánico total	26
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	28
3.1. Síntesis de los compositos Cu-BiVO ₄	28
3.2. Caracterización de los fotocatalizadores por difracción de rayos-X en polvo.....	30
3.3. Caracterización morfológica de los fotocatalizadores por microscopía electrónica de barrido	34
3.4. Caracterización de las propiedades ópticas de los fotocatalizadores por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis	38
3.4.1. Espectros de absorción de los semiconductores	38
3.4.2. Banda de energía prohibida de los semiconductores.....	40
3.5. Propiedades superficiales de los fotocatalizadores	42
3.5.1. Determinación del área superficial mediante el método BET	42

3.6. Estudio de las propiedades luminiscentes por espectroscopía de fotoluminiscencia UV-Vis	44
3.7. Evaluación de la fotoactividad	47
3.7.1. Degradación oxidativa de naranja de metilo en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible con Cu-BiVO ₄	47
3.7.2. Estudio de la estabilidad del fotocatalizador	50
3.7.3. Estudio del carbono orgánico total	51

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	53
---------------------------------	-----------

REFERENCIAS	55
--------------------	-----------

APÉNDICES	69
------------------	-----------

Apéndice A.

A.1. Determinación de la banda de energía prohibida.....	69
--	----

Apéndice B.

B.1. Imágenes de EDX de los fotocatalizadores	70
---	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Condiciones de síntesis y tamaño de nanopartículas de cobre obtenidas por reducción química a partir de diferentes sales precursores de Cu y empleo de diferentes agentes estructurantes y agentes reductores.....	14
Tabla 2.1.	Concentración inicial de la sal precursora de Cu y cantidad de agente estructurante usadas para la síntesis de los compositos Cu-BiVO ₄	21
Tabla 3.1.	Porcentaje en peso de Cu metálico presente en los compositos Cu-BiVO ₄ sintetizados.....	29
Tabla 3.2.	Porcentajes de las fases presentes en los compositos Cu-BiVO ₄ sintetizados	32
Tabla 3.3.	Tipo y tamaño de partícula de Cu presentes en los polvos Cu-BiVO ₄ sintetizados de la serie 4.....	36
Tabla 3.4.	Contenido de Cu presente en los compositos Cu-BiVO ₄ sintetizados con P123 obtenido por EDX	38
Tabla 3.5.	Área superficial BET de los polvos Cu-BiVO ₄ sintetizados.....	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Esquema de los principales procesos que ocurren en la fotocatalisis heterogénea.....	3
Figura 1.2.	Espectro solar estándar que irradia a la superficie de la tierra (ASTM G-173-AMI.5).....	5
Figura 1.3.	a) Parámetros cristalinos y temperaturas de transición de los polimorfos BiVO_4 , b) estructura monoclinica tipo esquelita y estructura tetragonal del compuesto BiVO_4 . Imagen adaptada de las referencias [32-33].....	6
Figura 1.4.	Representación esquemática de los tres tipos de heteroestructuras de semiconductores.....	8
Figura 1.5.	Esquema del efecto LSPR. Imagen adaptada de la referencia [39].....	10
Figura 1.6.	Efecto sumidero de electrones, representado por la transferencia vectorial de cargas a la nanopartícula metálica. Imagen tomada de la referencia [41]	10
Figura 1.7.	Mecanismo de oxidación del ácido ascórbico. Imagen tomada de la referencia [91].....	13
Figura 2.1.	a) Sistema fotocatalítico utilizado en la degradación de naranja de metilo bajo irradiación de luz visible, b) sistema de enfriamiento.....	25
Figura 2.2.	Espectro de emisión de la lámpara LED.....	25
Figura 3.1.	Difractogramas de rayos-X en polvo de los compositos Cu-BiVO_4 sintetizados con diferentes agentes estructurantes y concentraciones de precursor de cobre: a) CMC, b) P123, c) SDBS, d) SDS, e) P10 y f) P20. Cu-BiV-AA se refiere a los polvos de los compositos sintetizados en ausencia de agente estructurante.....	31
Figura 3.2.	Difractogramas de rayos-X en polvo de Cu sintetizado en presencia de diferentes agentes estructurantes.....	33
Figura 3.3.	Imágenes de MEB de los polvos Cu-BiVO_4 de la serie 4 sintetizados en presencia de diferentes agentes estructurantes: a) CMC, b) P123, c) SDBS, d) SDS, e) P10 y f) P20. Imágenes de MEB de Cu-BiVO_4 g) sin agente estructurante y h) BiVO_4 puro.....	35
Figura 3.4.	Imágenes de MEB de los compositos: a) Cu-BiV-P123-1 , b) Cu-BiV-P123-2 , c) Cu-BiV-P123-3 y d) Cu-BiV-P123-4	37

Figura 3.5.	Espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de los compositos Cu-BiVO ₄ sintetizados con diferentes agentes estructurantes y concentraciones de la sal precursora de Cu: a) CMC, b) P123, c) SDBS, d) SDS, e) P10 y f) P20. Cu-BiV-AA se refiere a los polvos de los compositos sintetizados en ausencia de agentes estructurantes.....	39
Figura 3.6.	Gráficos de Tauc de los compositos Cu-BiVO ₄ sintetizados con diferentes agentes estructurantes y concentraciones del precursor de Cu: a) CMC, b) P123, c) SDBS, d) SDS, e) P10 y f) P20.....	41
Figura 3.7.	Isoterma de adsorción-desorción del composito Cu-BiV-CMC-3.....	44
Figura 3.8.	Espectros de fotoluminiscencia de los compositos Cu-BiVO ₄ sintetizados con diferentes agentes estructurantes y diferentes concentraciones de Cu: a) CMC, b) P123, c) SDBS, d) SDS, e) P10 y f) P20.....	45
Figura 3.9.	Diagrama esquemático del proceso de separación del par hueco-electrón en el composito Cu-BiVO ₄	46
Figura 3.10.	Cambio en la concentración de NM en disolución acuosa en función del tiempo de irradiación visible en presencia de los fotocatalizadores Cu-BiVO ₄ sintetizados.....	48
Figura 3.11.	Espectros de absorción UV-Vis de NM en solución acuosa usando polvos de Cu-BiV-P123-4 como fotocatalizador bajo irradiación de luz visible a diferentes tiempos de reacción	49
Figura 3.12.	Pruebas de estabilidad de la muestra Cu-BiV-P123-4 durante cinco ciclos de la degradación fotocatalítica de NM bajo irradiación de luz visible.....	50
Figura 3.13.	Difractograma de rayos-X en polvo de los compositos Cu-BiV-P123-4 después de cinco ciclos de uso.	51
Figura 3.14.	Mineralización de NM bajo irradiación de luz visible en presencia de Cu-BiV-P123-4.....	52
Figura B.1.	a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-AA-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.....	70
Figura B.2.	a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-CMC-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.....	70

Figura B.3.	a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-P123-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.....	71
Figura B.4.	a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-SDBS-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.....	71
Figura B.5.	a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-SDS-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.....	72
Figura B.6.	a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-P10-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.....	72
Figura B.7.	a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-P20-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.....	73

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis selectiva de polvos policristalinos del compuesto vanadato de bismuto decorado con cobre (Cu-BiVO_4) a través del método de reducción química utilizando carboximetilcelulosa (CMC), dodecilsulfonato sódico (SDBS), dodecilsulfato sódico (SDS), polietilenglicol 10,000 (P10), polietilenglicol 20,000 (P20) y polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol (P123) como agentes estructurantes.

La influencia del uso de diferentes agentes estructurantes y la concentración inicial de la sal precursora de Cu sobre las propiedades morfológicas, microestructurales, superficiales y ópticas de los materiales sintetizados se estudió a detalle.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por medio de difracción de rayos-X en polvo (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (ERD UV-Vis), fisisorción de N_2 mediante el método BET y espectroscopía de fotoluminiscencia UV-Vis. La fotoactividad de los polvos sintetizados fue evaluada para la degradación del colorante naranja de metilo (NM) en disolución acuosa bajo la acción de luz visible.

Los resultados evidenciaron que todos los polvos sintetizados pueden ser aplicados como fotocatalizadores para la degradación oxidativa de naranja de metilo, siendo el compuesto Cu-BiVO_4 sintetizado con P123 el que presentó una mayor actividad fotocatalítica.

El análisis de carbono orgánico total mostró que es factible llevar a cabo la mineralización del colorante bajo la acción de luz visible empleando como fotocatalizador el compuesto Cu-BiVO_4 sintetizado con P123.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Actualmente, la disponibilidad de agua con las propiedades adecuadas para su uso diversas aplicaciones representa uno de los problemas más críticos que enfrenta la sociedad como consecuencia del crecimiento acelerado de la industrialización, el aumento exacerbado de la población y cambio climático [1-5].

La existencia de la vida se encuentra vinculada con el agua, de tal manera que la atención a la problemática ambiental asociada con agua contaminada por desechos peligrosos, metales pesados, contaminantes orgánicos y materiales tóxicos, es sumamente esencial para la supervivencia humana [6]. Por ello, es importante disponer de las medidas correctas para cuidar nuestros recursos hídricos y contar con agua de la calidad necesaria para su uso por medio de la aplicación eficaz de tratamientos de agua sostenibles, con el propósito de satisfacer la urgente necesidad mundial de agua limpia.

Con la finalidad de dar soluciones para resolver estos importantes problemas, actualmente, se están realizando investigaciones enfocadas en la elaboración de nuevos materiales funcionales para la detección y eliminación de compuestos químicos dañinos, presentes tanto en el aire, suelo y agua [7-10].

Uno de los procesos fisicoquímicos que ha mostrado ser prometedor por su efectividad en la remoción de contaminantes orgánicos altamente tóxicos de medios acuosos mediante la utilización de la energía solar, es la fotocatalisis heterogénea.

1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es una tecnología que forma parte de los procesos avanzados de oxidación (PAOs), la cual se basa en el uso de semiconductores de banda ancha capaces de aprovechar fotones de una energía igual o mayor que su energía de banda prohibida (E_g), generando especies portadoras de carga (par hueco-electrón) capaces de efectuar reacciones de oxidación (h^+) y reducción (e^-).

La Figura 1.1 describe los procesos principales que ocurren una vez que una partícula de un semiconductor absorbe energía radiante. La formación del par hueco-electrón comienza mediante la excitación de los electrones presentes en la banda de valencia (BV) del semiconductor a su banda de conducción (BC), creando así un estado vacante llamado hueco (h^+) en la BV y otro llamado electrón (e^-) en la BC (proceso 1). De igual manera, las especies fotogeneradas pueden recombinarse (proceso 2), logrando que su disponibilidad para llevar a cabo reacciones sea nula. Los portadores de cargas que consiguen migrar a la superficie pueden iniciar una serie de reacciones químicas con las especies adsorbidas en el fotocatalizador (proceso 3 y 4).

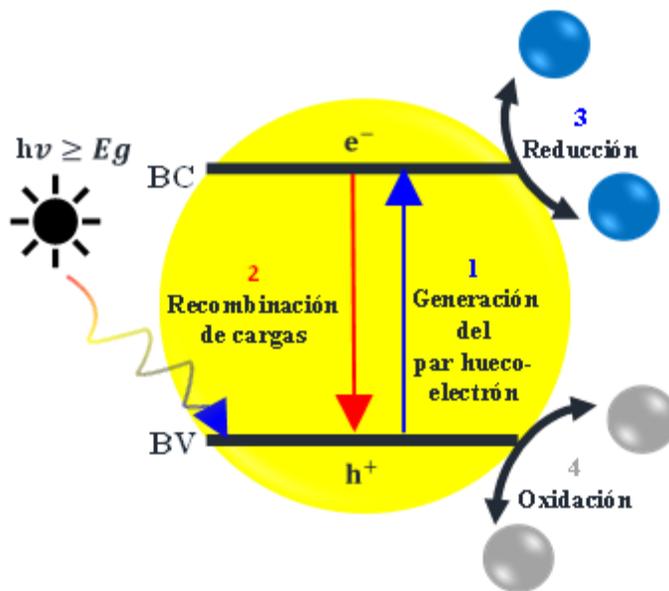


Figura 1.1. Esquema de los principales procesos que ocurren en la fotocatalisis heterogénea.

Las reacciones de oxidación y reducción pueden efectuarse, solamente cuando las moléculas o compuestos de interés presentan potenciales de reducción y oxidación favorecidos termodinámicamente con respecto al nivel de energía de la BC y BV del semiconductor [11].

Dentro de las principales aplicaciones probadas de los procesos fotocatalíticos se encuentran: eliminación de compuestos orgánicos o inorgánicos de fase acuosa o gas y microorganismos, inactivación de células cancerosas, generación de combustibles, eliminación de olores y autolimpieza de superficies [12-13].

Es bien conocido que la fotoactividad de los materiales semiconductores depende de ciertas propiedades del material; tales como: tamaño de partícula, cristalinidad y área superficial [14].

Conforme aumenta el tamaño de la partícula se incrementa la distancia de recorrido del par hueco-electrón fotogenerado desde el seno de la misma hasta la superficie, elevando la probabilidad del proceso de recombinación. El área superficial de los polvos semiconductores empleados como fotocatalizadores juega un papel clave en su actividad fotocatalítica, ya que las reacciones de oxidación-reducción ocurren en la superficie. Esto afecta el equilibrio de adsorción-desorción de los compuestos orgánicos involucrados en las reacciones expuestas a la irradiación de luz, así como a la velocidad de la reacción. En cuanto a la cristalinidad del fotocatalizador se refiere, un mayor grado de cristalinidad implica una menor presencia de defectos, reduciendo con ello la recombinación de huecos y electrones.

1.3 SEMICONDUCTORES UTILIZADOS EN LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

El TiO_2 es el semiconductor que más se ha empleado en la fotocatalisis heterogénea para aplicaciones ambientales y de energía. Este semiconductor tiene diversas ventajas con respecto a otros materiales semiconductores, destacando su alta estabilidad química, bajo coste y nula toxicidad [15]. Sin embargo, dado que su energía de banda prohibida es de alrededor 3.2 eV, únicamente puede ser activado por radiación UV, la cual está disponible en la superficie de la tierra únicamente en un 4% (Figura 1.2).

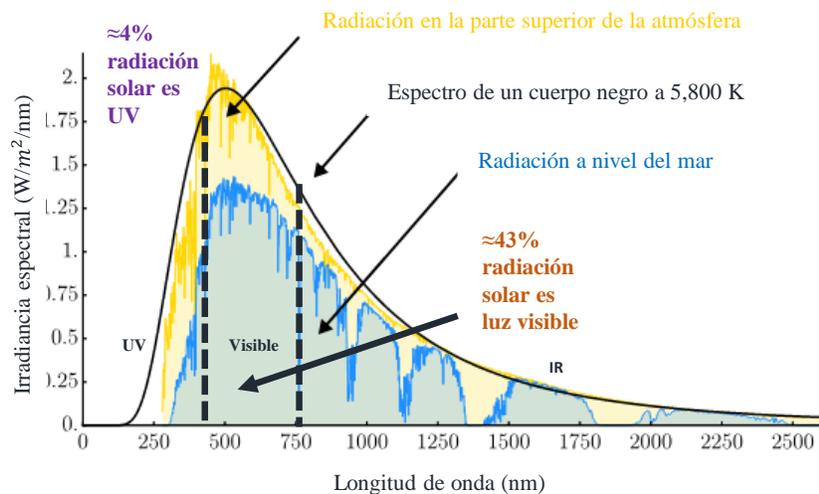


Figura 1.2. Espectro solar estándar que irradia a la superficie de la tierra (ASTM G-173-AMI.5).

Por esta razón, es importante el desarrollo de otros materiales semiconductores que puedan aprovechar la radiación visible que se encuentra disponible en la superficie terrestre en un 43%. Dentro de los materiales fotocatalizadores que han sido estudiados en los últimos años y que han mostrado ser una alternativa para su aplicación en procesos fotoinducidos, se destaca el WO_3 , el BiVO_4 , el CuO , el CdS , el Cu_2O , entre otros.

El uso de fotocatalizadores activos a la radiación visible no solo aumenta la posibilidad de aplicar la fotocatalisis heterogénea en procesos al exterior, sino que también potencia su empleo en aplicaciones en interiores donde es baja la presencia de la radiación UV. Por tal motivo, existe un gran interés en explorar otros semiconductores que absorban la luz visible de manera directa.

1.4 VANADATO DE BISMUTO

El vanadato de bismuto es considerado como uno de los semiconductores fotocatalizadores más atractivos para ser aplicados en procesos fotoinducidos, gracias a sus características fisicoquímicas, su capacidad de absorber luz visible, su baja toxicidad, y alta estabilidad química [16-22]. Además, cuenta con la posibilidad de obtenerse mediante variadas rutas de síntesis como coprecipitación, sol-gel, hidrotermal, deposición en baño químico, entre otros [23].

Este óxido ternario con estequiometría 1:1 de Bi:V presenta 3 fases cristalinas (véase Figura 1.3); tetragonal tipo zircón (tz-BiVO₄), tetragonal tipo esquelita (ts-BiVO₄) y monoclinica tipo esquelita (ms-BiVO₄), con E_g de 2.90 eV, 2.34 eV y 2.40 eV, respectivamente [24-28].

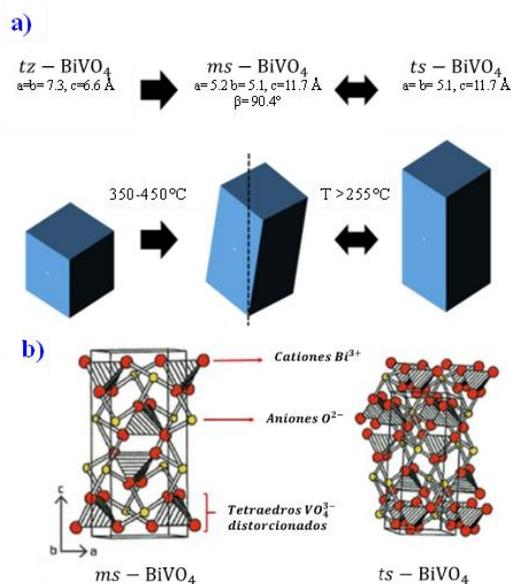


Figura 1.3. a) Parámetros cristalinos y temperaturas de transición de los polimorfos de BiVO₄, b) estructura monoclinica tipo esquelita y estructura tetragonal del compuesto BiVO₄. Imagen adaptada de las referencias [32-33].

La estructura cristalina está compuesta de tetraedros [VO₄] y poliedros [BiO₈]. La diferencia entre las fases tipo esquelita y la fase tipo zircón son la cantidad de unidades Bi que rodean a los tetraedros [VO₄] y el mayor grado de distorsión que presenta el arreglo de Bi y V en la fase ms-BiVO₄ en comparación de la fase ts-BiVO₄ (Figura 1.3a) [28]. La estructura tetragonal tipo esquelita es una fase que presenta una transición reversible a monoclinica tipo esquelita a 255°C; además, existe una transición irreversible entre la estructura tz-BiVO₄ y ts-BiVO₄ que se produce aproximadamente entre los 350-450°C (Figura 1.3b).

De los dos polimorfos de BiVO₄ estables a temperatura ambiente, la estructura monoclinica es la que ha mostrado la mejor actividad fotocatalítica por acción de luz visible gracias a su menor E_g y a la distorsión de las unidades de Bi y V, las cuales promueven el transporte de cargas en comparación de la estructura tz-BiVO₄ [22, 28-30].

Sin embargo, se ha encontrado que el ms-BiVO₄ presenta una limitante importante asociada a la elevada proporción de recombinación de las cargas fotogeneradas [22]. Con la finalidad de mejorar lo anterior, se han desarrollado diversas metodologías para sintetizar el material [31].

1.5 RUTAS PARA EL MEJORAMIENTO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN SEMICONDUCTORES

La modificación de la síntesis del material es la forma más común empleada con el propósito de modificar las propiedades morfológicas, microestructurales, optoelectrónicas, texturales, eléctricas, etc. de los semiconductores para mejorar el proceso de separación de los portadores de cargas en procesos fotoinducidos.

La separación de las cargas fotogeneradas de los semiconductores representa uno de los desafíos más importantes para la comunidad científica. Hoy en día, existen otras estrategias que se han estudiado y han demostrado ser adecuadas para mejorar la fotoactividad de un semiconductor, destacando la combinación de semiconductores y uso de nanopartículas metálicas como cocatalizador.

1.5.1 COMBINACIÓN DE SEMICONDUCTORES

La formación de heteroestructuras consiste en combinar semiconductores en donde los materiales absorban individualmente fotones acoplando sus estructuras electrónicas con la finalidad de ampliar el rango de respuesta a la luz, mejorando así la separación del par hueco-electrón [15]. Las heteroestructuras pueden ser de tres diferentes tipos dependiendo

de la posición relativa de los niveles de energía de la BV y BC de los semiconductores que la componen, véase la Figura 1.4.

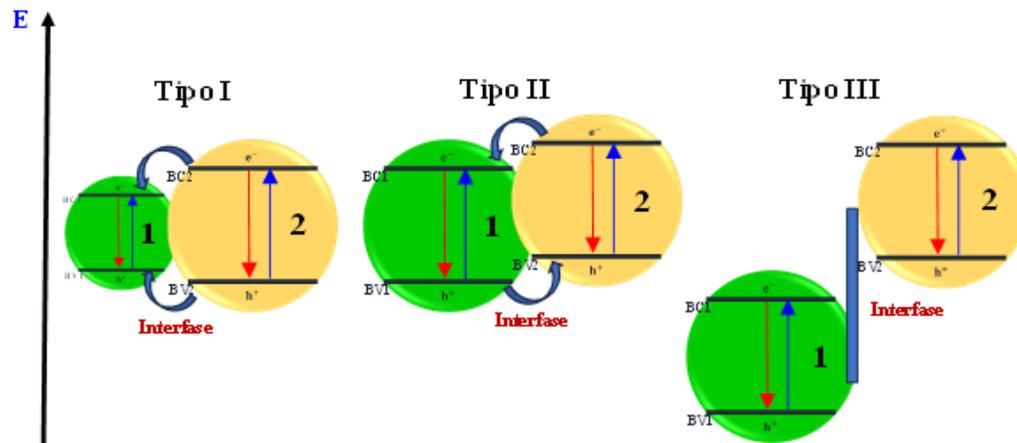


Figura 1.4. Representación esquemática de los tres tipos de heteroestructuras de semiconductores.

En la estructura tipo I, las cargas fotogeneradas h^+ y e^- son transferidas del semiconductor 2 al semiconductor 1, debido a que los niveles de energía de la BV y BC del semiconductor 1 (E_{g1}) son más positivo y negativo que los del semiconductor 2 (E_{g2}), respectivamente. Este tipo de heteroestructura no es la deseable, ya que las cargas son acumuladas en un semiconductor [34].

En la heteroestructura tipo III, las bandas de energía de los semiconductores 1 y 2 presentan una separación ancha entre sí, haciendo nula la transferencia de cargas entre ambos.

En el caso de la heteroestructura tipo II, el nivel de energía de la BC del semiconductor 1 es más negativo que la BC del semiconductor 2 y la BV del semiconductor 1 es más positiva que la BV del semiconductor 2, por lo que los electrones pueden transferirse sin dificultad de un semiconductor a otro, mientras que los huecos pueden migrar en el sentido contrario, evitando así la recombinación del par hueco-electrón. Lo anterior, permite que este tipo de arquitectura de semiconductores sea la opción más deseable y eficiente para favorecer la separación de las cargas fotogeneradas.

1.5.2 USO DE COCATALIZADORES

El empleo de cocatalizadores es una herramienta que ha resultado efectiva para mejorar el proceso de separación de cargas de semiconductores [35]. Existen cuatro tipos de cocatalizadores que han sido empleados principalmente; metales nobles (Pt, Au, Ag, Pd, Ru y Rh), sulfuros de metales de transición (CdS, MoS₂, PdS, FeS, etc.), óxidos de metales de transición (NiO, Cr₂O₃, Rh₂O₃, Mn₃O₄, RuO₂, etc.) y metales de transición (Co, Ni, Fe, Cr, Mn y Cu) [11]. Básicamente, el cocatalizador es cargado sobre la superficie del fotocatalizador para producir sitios activos y reducir la energía de activación requerida para las reacciones químicas [36].

Últimamente, el uso de partículas metálicas ha ganado relevancia debido a sus aplicaciones como materiales catalíticos, ópticos, magnéticos y eléctricos. Las características ópticas de estas partículas están estrechamente ligadas a factores como su forma, tamaño, campo dieléctrico del entorno y la separación entre partículas [37].

Una partícula metálica al interactuar con un semiconductor de banda ancha puede presentar ciertos fenómenos como lo son la resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR, por sus siglas en inglés) y el sumidero de electrones, los cuales pueden estar presentes de forma individual o combinada [38].

El efecto LSPR es un fenómeno óptico que consiste en que los electrones de una nanopartícula entran en resonancia con el campo eléctrico de la luz incidente, experimentando una oscilación coherente, véase Figura 1.5. Cuando la luz incide en una nanopartícula de menor tamaño que su longitud de onda, ciertos fotones se dispersan y otros se absorben a través de este fenómeno. La frecuencia de la resonancia LSPR es dependiente principalmente del tamaño, forma, y configuración del fotocatalizador [39-40].

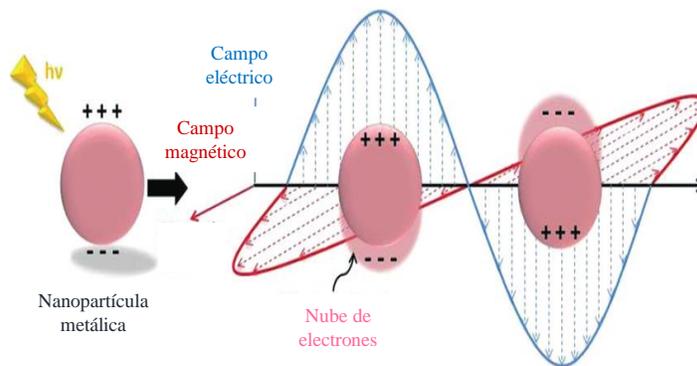


Figura 1.5 Esquema del efecto LSPR. Imagen adaptada de la referencia [40].

Cuando la partícula es irradiada por fotones de una menor intensidad, los cuales no le permiten entrar en resonancia, se genera el efecto llamado “alberca” o sumidero de electrones, véase Figura 1.6. En este proceso la partícula metálica actúa únicamente como conductor, facilitando la transferencia vectorial de los electrones desde la banda de conducción del fotocatalizador hacia ella. Mediante este mecanismo los electrones se aprovechan en diversas reacciones, evitando la recombinación de las cargas fotogeneradas. [41].

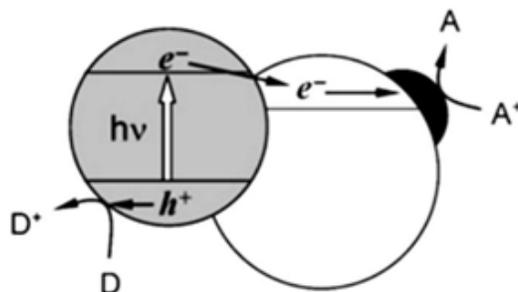


Figura 1.6. Efecto sumidero de electrones, representado por la transferencia vectorial de cargas a la nanopartícula metálica. Imagen tomada de la referencia [41].

El adición de nanopartículas metálicas como cocatalizador es considerada como una estrategia eficiente para separar el par hueco-electrón de los semiconductores empleados como catalizadores en procesos fotoinducidos [42].

La incorporación de nanopartículas metálicas de Ag, Au, Pt sobre BiVO_4 ha demostrado que incrementa la absorción de luz visible del semiconductor y favorece sus propiedades fotocatalíticas, favoreciendo la eliminación de sustancias orgánicas de medios acuosos por acción de luz visible [23, 42].

El uso de Cu como cocatalizador de BiVO₄ se ha reportado en la literatura principalmente en forma de óxido (Cu₂O o CuO), formando materiales heteroestructurados con semiconductores tipo n y p, entre los que destacan TiO₂, CdS, WO₃ y BiVO₄ [43-54]. En trabajos recientes, ha sido demostrado que nanopartículas de Cu metálico presentan el fenómeno de LSRP [55–58]. Mientras que, su empleo como cocatalizador en la formación de heteroestructuras con BiVO₄ no se encuentra reportado, en el mejor de nuestro conocimiento. Por lo que su estudio resulta atractivo en la búsqueda por desarrollar materiales eficientes, estables y de bajo coste que puedan ser empleados como fotocatalizadores en procesos oxidación para eliminar compuestos tóxicos de medios acuosos [55], [59].

Sin embargo, el cobre es extremadamente sensible al oxígeno presente en el aire, de tal manera que se forma una capa de óxido, por lo que se vuelve un reto sintetizar de manera selectiva partículas de cobre metálico.

1.6. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COBRE METÁLICO

La síntesis de partículas de cobre se ha llevado a cabo mediante el empleo de diversas técnicas, tales como: micro emulsión, sonoquímico, ablación láser, microondas, sol-gel, electrolisis, electroreducción, pirólisis por pulverización, evaporación en fase gaseosa, reducción química, hidrotermal, descomposición térmica, entre otros [60–75].

Por ejemplo Y. H. Kim *et al.* [76], sintetizaron nanopartículas esféricas de Cu de 7.2 a 25 nm mediante la descomposición del compuesto de coordinación de oleato de cobre a 290°C durante 2 h, donde el oleato de sodio fungió como estabilizador y antioxidante. También, R. Bentancourt-Galindo *et al.* [77], reportaron la obtención de nanopartículas esféricas de Cu de 4 a 18 nm por el mismo método, utilizando CuCl₂ y oleato de sodio en solución acuosa a 250°C por 30 min.

En otra investigación J. H. Kim *et al.* [64], efectuaron la síntesis de partículas de Cu por el método de pirólisis por pulverización a 600°C, alcanzando partículas de morfología uniforme de 100 nm.

M. Raja *et al.* [60], llevaron a cabo la síntesis de nanopartículas de cobre utilizando el método de electroreducción sin el uso de surfactantes, obteniendo partículas esféricas de un tamaño entre 40-60 nm.

X. Tang *et al.* [78], realizaron la síntesis selectiva nanopartículas esféricas de Cu vía electrólisis de diámetro entre 10-80 nm, variando parámetros de síntesis; tales como, concentración de agente estructurante (CTAB y PVP), concentración de agente reductor (NaPO_2H_2) y temperatura de reacción.

Diversos autores reportaron la síntesis de partículas de Cu por el método de microondas, como H. Zhu *et al.* [73], M. Blosi *et al.* [79], A. M. R. Galletti *et al.* [80], entre otros; donde comúnmente fueron usados CuSO_4 o $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ como sales precursoras de Cu. Bajo este método se han empleado diferentes agentes reductores; tales como, hipofosfito de sodio, hidrazina y ácido ascórbico. El tamaño promedio de las partículas alcanzado mediante este método de síntesis se encuentra en el rango de 7-50 nm.

En contraste con los métodos convencionales, la reducción química es un método rápido, eficiente y rentable para la producción de partículas metálicas de Cu con dimensiones y formas controladas [81].

A diferencia de la síntesis de metales nobles (oro y la plata), la síntesis de partículas de cobre presenta mayores desafíos debido a su notable inestabilidad en medio acuoso y la amplia variabilidad en el tamaño de las partículas [82]. Para prevenir la oxidación, comúnmente los métodos de reducción se llevan a cabo bajo atmósfera inerte, utilizando disolventes inorgánicos y en presencia de agentes protectores [83].

Se han utilizado polímeros solubles o tensioactivos como agentes estructurantes y/o estabilizadores para controlar el crecimiento de las partículas y recubrirlas, con la finalidad de evitar su oxidación o agregación [84–86]. Las moléculas estabilizadoras están diseñadas para proporcionar fuertes repulsiones electrostáticas y/o estéricas entre partículas para contrarrestar las fuerzas magnéticas y de Van der Waals [87].

Se ha empleado el uso de tensoactivos, como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), polietilenglicoles (PEG), polivinilpirrolidona (PVP), entre otros, en soluciones

acuosas como agentes estabilizadores o estructurantes para regular la distribución y el tamaño de las partículas, así como agentes protectores para prevenir su oxidación [88].

El borohidruro de sodio, el hipofosfito de sodio, la hidrazina y el ácido ascórbico se han utilizado como agentes reductores en la síntesis de cobre metálico nanoestructurado mediante reducción química. La hidrazina es particularmente peligrosa y tóxica como agente. Sin embargo, tanto el borohidruro de sodio como el hipofosfito de sodio generan impurezas, como las sales de sodio y boro, que resultan complicadas de eliminar de las muestras [89-90].

Con el propósito de desarrollar materiales sostenibles, ha sido estudiado el uso de ácido ascórbico como agente reductor, los resultados han demostrado que es posible sintetizar cobre metálico de manera pura [89–98].

El ácido ascórbico (potencial de hidrógeno de +0.08 V) es un agente reductor débil que puede reducir fácilmente los iones metálicos de Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} y Pt^{4+} , incluso sin un calentamiento [93]. Además, el ácido ascórbico posee propiedades antioxidantes dada su capacidad para donar un electrón en presencia de radicales libres o especies reactivas de oxígeno, ocasionado su oxidación en el radical semi-dehidroascorbato y ácido dehidroascórbico (DHA), véase Figura 1.7. Dichas propiedades antioxidantes del ácido ascórbico han sido aprovechadas con la finalidad de proteger y estabilizar químicamente nanopartículas de Ag, Au y Cu [99–102].

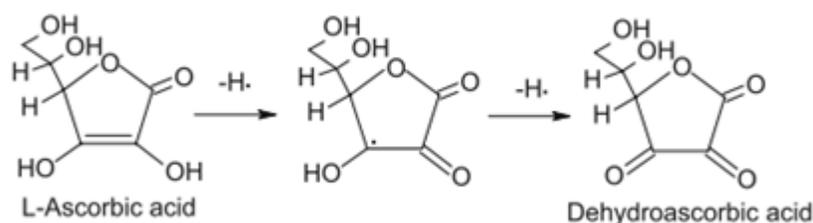


Figura 1.7. Mecanismo de oxidación del ácido ascórbico. Imagen tomada de la referencia [93].

En la literatura se encuentran reportes de trabajos en los que se ha logrado sintetizar selectivamente partículas de cobre mediante el uso de ácido ascórbico como agente reductor a partir de diferentes sales precursoras de Cu y agentes estabilizadores, véase tabla 1.1.

Tabla 1.1. Condiciones de síntesis de nanopartículas de Cu por reducción química a partir de diferentes sales precursoras de Cu y agentes estructurantes.

Precursor	Agente reductor	Agente estructurante	Temperatura de síntesis (°C)	Tiempo de reacción (h)	Tamaño de partícula (nm)	Referencia
Sulfato de cobre (II)	Ácido ascórbico	PEG-2000	80	2.5	2.5	[92]
		SDBS			3.8	
		SDS+PEG-6000			4.1	
		PEG-600			4.6	
	SDS	4.8				
	PVP	80	1	3	[96]	
	CTAB	85	0.5	90	[97]	
-	80	2	40	[103]		
Cloruro de cobre (II)	Ácido ascórbico	Ácido ascórbico	80	-	1.3	[98]
	Ácido ascórbico y borohidruro de sodio	SDS	-	-	14	[104]
Nitrato de cobre (II)	Ácido ascórbico	PVP	45	3	3.4	[93]
Hidróxido de cobre (II)	Ácido ascórbico	PEG-2000	80	0.5	135	[89]

En 2006, Cheng *et al.* [92], sintetizaron nanopartículas de cobre por medio de reducción química de CuSO_4 a 80°C durante 2.5 h, logrando un tamaño de partícula de 2.5 nm utilizando polietilenglicol (PEG), dodecilmecanosulfonato de sodio (SDBS) y dodecilsulfato de sodio (SDS) como agentes estructurantes y el ácido ascórbico como agente reductor.

En el mismo año, C. Wu *et al.* [93], obtuvieron nanopartículas de cobre de 3.4 nm usando ácido ascórbico y PVP como agente reductor y agente estructurante, respectivamente. Las partículas fueron obtenidas empleando nitrato de cobre (II) como sal precursora de cobre

a 45°C durante 3 h. Las partículas presentaron una morfología regular tipo esférica. El coloide de Cu presentó una banda de absorción a los 587 nm asociado al efecto LSPR.

En 2009, W. Yu *et al.* [96], reportaron la síntesis de nanopartículas de Cu esféricas empleando ácido ascórbico como agente reductor en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizador a 80°C durante 1 h, obteniendo un tamaño de partícula entre 3 a 5 nm.

M. Biçer *et al.* en el 2010 [97], llevaron a cabo la síntesis de nanopartículas de Cu usando ácido ascórbico y CTAB como agente reductor y agente protector, respectivamente. Obtuvieron diferentes morfologías de Cu, incluyendo poliedros, varillas, nanopartículas esféricas a través de la variación de factores como: la relación molar de los reactivos (agente reductor y CuSO₄), el pH, el tiempo y temperatura de la reacción. El aumento de pH y la proporción molar impactó en la disminución del tamaño. La disminución en el tiempo de reacción propició la formación de partículas esféricas con un diámetro promedio de 90 nm. El aumento del tiempo de la reacción promovió la generación de partículas con una morfología tipo varilla, con diámetros entre 100 y 250 nm y longitudes de 6 a 8 µm. Sin embargo, la disminución en la temperatura de reacción generó la formación de Cu₂O. Los materiales sintetizados evidenciaron la aparición de una banda de absorción a los 588 nm relacionado con el efecto LSPR.

En otro trabajo, J. Xiong *et al.* [98], sintetizaron nanopartículas de Cu a partir de la reducción de CuCl₂ utilizando el ácido ascórbico como agente reductor y estructurante a 80°C, logrando un tamaño de partícula de 1.3 nm. Los autores colocaron el sobrenadante en condiciones ambientales y no observaron ningún signo de sedimentación después de 2 meses, indicando así que las nanopartículas sintetizadas con ácido ascórbico son altamente estables.

En el 2014, R. Soomro *et al.* [104] obtuvieron partículas de Cu metálico utilizando ácido ascórbico y borohidruro de sodio como agentes reductores y SDS como agente estabilizador. Las partículas formaron aglomerados regulares de un tamaño de 14 nm. Los autores reportaron que la banda de absorción de las muestras relacionada con el efecto LSPR, presentó un corrimiento al rojo conforme se aumentó la concentración de SDS y de la sal precursora.

Y. Zhang *et al.* en el año 2014 [89], llevaron a cabo la reducción química de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ con ácido ascórbico utilizando PEG-2000 como agente protector a 80°C durante 30 minutos. La reducción dio lugar a partículas de Cu dispersas de 135 nm, las cuales fueron expuestas al aire durante 30 días sin presentar oxidación. También, se reportó la detección de la banda de absorción alrededor de los 590 nm.

En mismo año, M. Alam *et al.* [103], reportaron la reducción química de CuSO_4 utilizando ácido ascórbico como agente reductor, obteniendo partículas de Cu de 40 nm. Los resultados evidenciaron que el incremento de la concentración del precursor de Cu propició la generación del cobre metálico disminuyendo la formación de la fase cristalina de óxido de cobre (I).

Existen otros agentes estructurantes que han sido estudiados y han mostrado ser efectivos en el control del tamaño de partícula y estructura de otros materiales semiconductores; por ejemplo, Pluronic P-123 y carboximetilcelulosa de sodio [105-116].

El Pluronic P-123 es un copolímero con capacidad para autoensamblarse e interactuar superficialmente con partículas [105]. Así mismo, este compuesto puede ser removido sin dificultad gracias a su alta solubilidad en agua. Este surfactante ha sido utilizado en diversas síntesis de materiales como m-BiVO_4 [106-107], TiO_2 [108], Y_2O_3 [109], entre otros; y nanopartículas de Pd [110] y Ag [111].

La carboximetilcelulosa de sodio (CMC) es un biopolímero derivado de la celulosa con grupos funcionales carboxilato e hidroxilo. Es un material biodegradable, económico, no tóxico y químicamente estable [112]. Se ha reportado como agente estabilizador en la síntesis de partículas de Fe [87], Ag [113], Au [114], Cu [115] y nanofibras Cu-CMC [116].

Con base en lo anteriormente mencionado, el presente trabajo tiene como finalidad realizar el estudio para establecer las condiciones para la síntesis del fotocatalizador BiVO_4 decorado con Cu a través del método de reducción química gracias a su simplicidad. Como agente reductor se ha elegido usar ácido ascórbico (vitamina C,

dado que es reductor que ha mostrado obtener partículas de Cu de manera selectiva siguiendo una ruta de síntesis no tóxica, rentable y amigable con el medio ambiente.

Específicamente, se estudiará el efecto que tienen variables de síntesis como agente estructurante y concentración de la sal precursora de Cu sobre la formación, morfología y textura del composite Cu-BiVO₄.

Se analizará la capacidad fotocatalítica de los semiconductores para eliminar un contaminante modelo (naranja de metilo) en solución acuosa por acción luz visible. El naranja de metilo (NM), pertenece a la familia de los colorantes Azo y es considerado un contaminante altamente recalcitrante como consecuencia de la estabilidad que le proporciona el doble enlace nitrógeno presente en su estructura molecular.

1.7 HIPÓTESIS

La incorporación de partículas metálicas de cobre sobre BiVO₄ sintetizadas por el método de reducción química mejora su fotoactividad para la degradación de compuestos orgánicos.

1.8 OBJETIVOS

1.8.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar el composito Cu-BiVO₄ por el método de reducción química, caracterizar sus propiedades y examinar su fotoactividad para la degradación de naranja de metilo en medio acuoso por acción de luz visible.

1.8.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el composito Cu-BiVO₄ por el método de reducción química empleando ácido ascórbico como agente reductor y en presencia de diferentes agentes estabilizadores.

- Estudiar el efecto de SDBS, SDS, CMC, Pluronic P-123, PEG20, PEG10 como agentes estabilizadores en el control de la morfología y tamaño de partícula de cobre.
- Sintetizar el composito Cu-BiVO₄ con diferentes contenidos de cobre.
- Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y espectroscópicas de los materiales obtenidos.
- Examinar la fotoactividad de los compositos a través de la reacción de degradación oxidativa de naranja de metilo en solución acuosa mediante la exposición de radiación visible.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se detalla la metodología experimental empleada para la deposición de Cu sobre partículas de BiVO_4 por el método de reducción química en presencia de agentes estabilizantes o estructurantes para aplicaciones en procesos fotoinducidos. La experimentación se realizó en tres etapas: i. Síntesis de los materiales, ii. Caracterización de los materiales, y iii. Evaluación de la fotoactividad.

En la primera etapa se detallan los procedimientos típicos de síntesis aplicados para obtener los polvos de BiVO_4 y Cu-BiVO_4 . La segunda aborda a detalle las técnicas de caracterización empleadas, así como las condiciones utilizadas para analizar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y superficiales de los polvos sintetizados. Por último, la tercera etapa especifica las condiciones utilizadas para examinar la fotoactividad de los compositos a través de la reacción de degradación oxidativa de naranja de metilo bajo la exposición de radiación visible.

2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

2.1.1 SÍNTESIS DE BiVO_4

El vanadato de bismuto se obtuvo por la técnica de coprecipitación siguiendo el procedimiento reportado previamente por nuestro grupo de trabajo [106].

Inicialmente fueron disueltos por separado 0.03 moles de NH_4VO_3 (Sigma Aldrich, 99%) en 100 mL de NH_4OH 2 M a 80°C y 0.03 moles de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de HNO_3 4 M, convirtiéndose en la disolución V y Bi, respectivamente. Subsecuentemente, se prepararon dos soluciones de carboximetilcelulosa (CMC) disolviendo 0.92 g del surfactante

en 50 mL de agua desionizada a temperatura ambiente. Seguidamente, se adicionó cada disolución del surfactante en las disoluciones V y Bi a temperatura ambiente. Las mezclas fueron puestas en agitación vigorosa durante 15 minutos.

A continuación, se incorporó la disolución Bi a la disolución V a temperatura ambiente y se ajustó el pH de la mezcla a ≈ 9 . Posteriormente, la mezcla se agitó bajo calentamiento a 85°C hasta lograr la evaporación del solvente. Subsecuentemente, los polvos formados fueron recuperados y homogeneizados en un mortero de ágata.

Después, los polvos del precursor formado fueron tratados térmicamente a 350°C durante 24 horas. Sucesivamente, los polvos fueron homogeneizados en un mortero de ágata y lavados con 3 L de agua desionizada. Finalmente, los polvos sintetizados se secaron a 80°C durante 1 hora.

2.1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS Cu-BiVO₄

Con el propósito de sintetizar los compositos Cu-BiVO₄, se siguió el método de reducción química reportado en 2006 por Cheng *et al.* [92], usando ácido ascórbico como agente reductor. La síntesis se llevó a cabo en presencia de diferentes agentes estabilizantes o estructurantes: CMC, dodecibencensulfonato sódico (SDBS), dodecilsulfato sódico (SDS), polietilenglicol 10,000 (P10), polietilenglicol 20,000 (P20) y polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol (P123), conocido comercialmente como Pluronic® P123.

El procedimiento típico de síntesis consistió en disolver cierta cantidad de CuSO₄·5H₂O (Sigma Aldrich, ACS 98%) en 50 mL de agua desionizada (disolución I). Con la finalidad de variar el contenido de cobre en los compositos se emplearon cuatro concentraciones iniciales de CuSO₄·5H₂O, véase Tabla 2.1. Por separado fueron disueltos 0.0340 moles de ácido ascórbico (Fermont, ACS), en 50 mL de agua desionizada (disolución II).

Tabla 2.1. Concentración inicial de la sal precursora de Cu y cantidad de agente estructurante usadas para la síntesis de los compositos Cu-BiVO₄.

Muestra	[CuSO ₄ .5H ₂ O] (M)	Cantidad de agente estabilizante (g)
Cu-BiV-CMC-1	0.032	0.92
Cu-BiV-P123-1		0.5
Cu-BiV-SDBS-1		6
Cu-BiV-SDS-1		6
Cu-BiV-P10-1		6
Cu-BiV-P20-1		6
Cu-BiV-CMC-2		0.064
Cu-BiV-P123-2	0.5	
Cu-BiV-SDBS-2	6	
Cu-BiV-SDS-2	6	
Cu-BiV-P10-2	6	
Cu-BiV-P20-2	6	
Cu-BiV-CMC-3	0.129	
Cu-BiV-P123-3		0.5
Cu-BiV-SDBS-3		6
Cu-BiV-SDS-3		6
Cu-BiV-P10-3		6
Cu-BiV-P20-3		6
Cu-BiV-CMC-4		0.250
Cu-BiV-P123-4	0.5	
Cu-BiV-SDBS-4	6	
Cu-BiV-SDS-4	6	
Cu-BiV-P10-4	6	
Cu-BiV-P20-4	6	
Cu-BiV-AA*-4	0	

*AA: En ausencia de agente estructurante.

Posteriormente, se adicionaron 2 g de BiVO₄ y la cantidad necesaria de agente estabilizador en la disolución II. La mezcla resultante se agitó vigorosamente hasta alcanzar la disolución completa del agente estabilizador. Después, se calentó la disolución II a 80°C. Enseguida, se agregó lentamente la disolución I en la disolución II por goteo a una velocidad

de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Subsecuentemente, se mantuvo la dispersión formada a 80°C durante una hora.

Después, los polvos formados fueron recolectados mediante filtración a vacío y lavados con agua desionizada abundantemente. Por último, los polvos fueron secados a 80°C en un horno de vacío durante 20 min.

La nomenclatura utilizada para identificar los materiales sintetizados fue Cu-BiV-XXX-1, donde Cu-BiV hace alusión al compuesto Cu-BiVO_4 , XXX corresponde a la abreviación del agente estabilizador o estructurante usado en la síntesis, y el número está asociado a la concentración molar empleada de la sal precursora de Cu.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

Las propiedades cristalográficas de los materiales sintetizados se estudiaron mediante difracción de rayos-X en polvo, empleando para este fin un difractorómetro PANalytical - Empyrean con radiación de Co K_α ($\lambda=1.79026 \text{ \AA}$), equipado con el detector PIXcel^{3D}.

Los difractogramas se midieron en el rango de ángulo 2θ de 10° a 90° , con un tamaño de paso de 0.01° y un tiempo por cada paso de 20.4 segundos. Las muestras fueron colocadas sobre un portamuestras de silicio cristalino unidireccional.

El porcentaje de la fase monoclinica de BiVO_4 presente en las muestras de los polvos sintetizados se calculó a partir de la relación de las intensidad máxima de la reflexión (112) de la fase monoclinica de BiVO_4 y la reflexión (111) de la fase cúbica de Cu (ecuación 2.1) [117]:

$$\text{Porcentaje de fase BiVO}_4 (\%) = \frac{I_{\text{BiVO}_4}}{I_{\text{BiVO}_4} + I_{\text{Cu}}} \times 100 \quad (2.1)$$

2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La técnica de microscopía electrónica de barrido fue empleada con la finalidad de examinar las características morfológicas de los materiales sintetizados, empleando para dicho objetivo un microscopio marca Zeiss, modelo Sigma 300 VP.

Inicialmente, se dispersaron 10 mg de los polvos obtenidos en acetona. Luego, se aplicó una gota de la dispersión sobre un portamuestras de aluminio y se dejó secar a temperatura ambiente. Después, se aplicó un recubrimiento de oro sobre las muestras para formar una capa conductora. Las imágenes fueron capturadas con aumentos de 1, 3, 10, 20, 25 y 50 kX utilizando el detector InLens en condiciones de alto vacío.

2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-Vis

La investigación de las características ópticas de los materiales se llevó a cabo por medio de la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis utilizando el equipo Shimadzu, modelo 2600, equipado con una esfera de integración. Las mediciones se realizaron en un rango de 190 a 900 nm, utilizando sulfato de bario (BaSO_4) como referencia.

De la misma manera, los datos obtenidos de los espectros de absorción se emplearon para determinar la energía de banda prohibida de los materiales semiconductores a través de la construcción del gráfico de Tauc. Estos espectros se encuentran en el Apéndice A.

2.2.4 FISISORCIÓN DE N_2

El área superficial de los fotocatalizadores sintetizados fue determinada a través del método BET (Brunauer-Emmett-Teller), en el cual se realizó la fisisorción de N_2 . Para tales ensayos, se utilizó un equipo Micromeritics modelo 3Flex. Previo al análisis, las muestras se desgasificaron a 90°C durante 12 h bajo un flujo constante de nitrógeno, y posteriormente a 90°C por 2 h bajo vacío. El rango de presión relativa (P/P_0) utilizado para obtener las mediciones del área superficial BET fue de 0.05 a 0.3 con un coeficiente de correlación lineal múltiple ($r \geq 0.999$).

2.2.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA UV-Vis

La técnica de espectroscopía de fotoluminiscencia UV-Vis se empleó con la finalidad de investigar el proceso de separación de las cargas fotogeneradas de los semiconductores obtenidos. Las mediciones se ejecutaron utilizando un espectrómetro Shimadzu modelo RF-5301 PC. Los espectros fueron registrados en el rango de longitud de onda de 400-800 nm. La longitud de onda de excitación fue de 400 nm.

2.3 EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD

La capacidad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó para la degradación oxidativa del colorante naranja de metilo en disolución acuosa mediante la exposición a la luz visible.

Los ensayos fotocatalíticos se realizaron de la siguiente manera: inicialmente, se colocaron 250 mg de fotocatalizador en un vaso de precipitados. Posteriormente, se añadieron 150 mL de disolución de naranja de metilo (10 mg L^{-1}) al mismo recipiente. Subsecuentemente, se sometió la dispersión en un baño de ultrasonido durante 10 minutos con la finalidad de eliminar posibles agregados. Después, se transfirió la dispersión a un reactor de borosilicato de 250 mL, equipado con doble pared de vidrio para controlar la temperatura de reacción, véase Figura 2.1. Para asegurar la transferencia completa de los residuos del fotocatalizador al reactor, el vaso de precipitados fue lavado con 100 mL de la disolución de naranja de metilo. La proporción empleada de disolución de NM con el fotocatalizador fue 1:1.

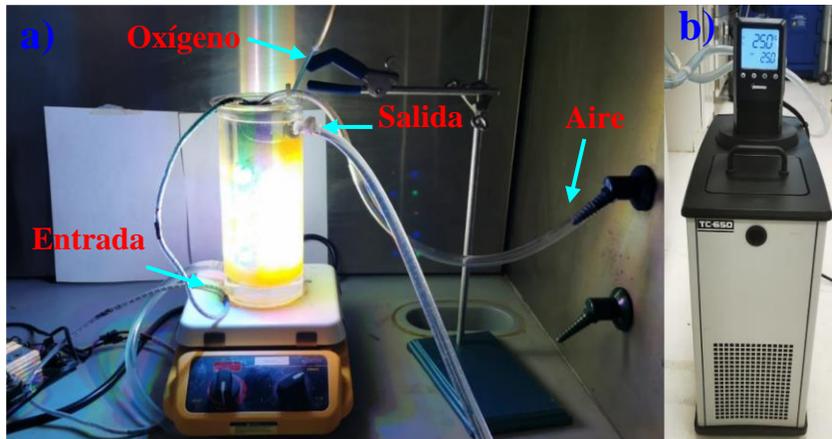


Figura 2.1. a) Sistema fotocatalítico utilizado en la degradación de naranja de metilo bajo irradiación de luz visible, b) sistema de enfriamiento.

A continuación, se procedió a colocar la tapa de borosilicato en el reactor y dentro de ella se colocó la lámpara LED. La lámpara usada está conformada por 30 LEDs de 3 W cada uno; 10 azules, 10 verdes y 10 naranjas, teniendo como potencia total 90 W y un flujo luminoso de 9.054×10^{15} fotones \cdot s $^{-1}$ \cdot cm $^{-2}$. El espectro de emisión de la lámpara se muestra en la Figura 2.2.

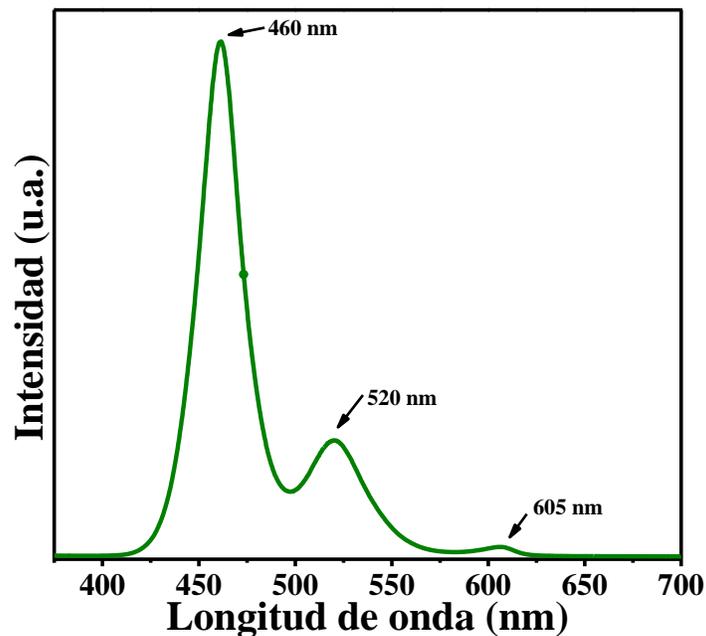


Figura 2.2. Espectro de emisión de la lámpara LED.

Posteriormente, se introdujo un burbujeador en el reactor con la finalidad de suministrar un flujo constante de oxígeno durante la reacción. Luego, la dispersión se colocó 1 hora en oscuridad bajo agitación vigorosa con el fin de promover el equilibrio de adsorción-desorción entre el compuesto orgánico y el fotocatalizador.

Al concluir lo anterior, se procedió con el encendido de la lámpara LED y el sistema de enfriamiento del reactor con el propósito de conservar una temperatura constante de $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2$. Además, se inició el burbujeo de oxígeno ($0.25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Después de encender el sistema de irradiación se tomaron alícuotas en los intervalos de tiempo 0, 30, 60, 120, 180, 240 y 300 min. Las muestras tomadas se centrifugaron por 5 minutos a 3,500 rpm con el propósito de apartar los polvos del fotocatalizador de la disolución del colorante. Al finalizar, se midió la concentración de NM de las muestras por medio de la técnica de espectroscopía UV-Vis a la longitud de onda de máxima absorción de 463 nm.

El porcentaje de degradación de naranja de metilo fue calculado a través de la ecuación 2.2:

$$\text{Porcentaje de degradación de NM (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Donde C_0 y C_t son la concentración inicial y concentración final del colorante a un determinado tiempo de reacción, respectivamente.

2.3.1 DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL

El grado de mineralización del compuesto orgánico se obtuvo estudiando el contenido de carbono orgánico total (COT) de la solución durante la reacción fotocatalítica.

El análisis de carbono orgánico total es una técnica que se utiliza para establecer la capacidad de los procesos aplicados para eliminar compuestos orgánicos de medios acuosos. El estudio fue llevado a cabo en un analizador de carbono orgánico total marca Shimadzu, modelo TOC-L, usando el método de oxidación catalítica a 680°C .

El porcentaje de mineralización se calculó utilizando la ecuación 2.3:

$$\text{Porcentaje de mineralización (\%)} = \frac{COT_0 - COT_t}{COT_0} \times 100 \quad (2.3)$$

Donde COT_0 es el carbono orgánico total inicial y COT_t es el carbono orgánico total final a un determinado tiempo.

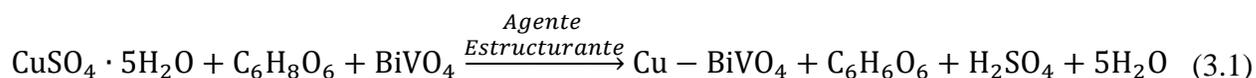
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se expone el análisis y discusión de los resultados derivados de la síntesis del composito Cu-BiVO₄ llevada a cabo mediante la reducción química de iones Cu²⁺ sobre partículas de BiVO₄, empleando diversos agentes estructurantes y ácido ascórbico como agente reductor. Asimismo, se aborda la caracterización de las propiedades cristalográficas, morfológicas, ópticas y superficiales de los materiales obtenidos.

También, se discuten los resultados de la fotoactividad de los polvos sintetizados para la degradación oxidativa de naranja de metilo en disolución acuosa.

3.1 SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS Cu-BiVO₄

La síntesis de Cu-BiVO₄ se realizó a pH 3 mediante el método de reducción química de iones Cu²⁺ sobre polvos de BiVO₄ en presencia de diferentes agentes estructurantes, utilizando ácido ascórbico (+0.08 V) como agente reductor (reacción 3.1) [97, 118].



La formación de Cu metálico se efectuó como consecuencia de la reacción entre el ácido ascórbico con los iones de Cu²⁺, generando ácido dehidroascórbico, ácido sulfúrico y agua como subproductos de la reacción. Todos los polvos obtenidos presentaron una coloración amarillo-verdoso.

En la Tabla 3.1 se muestra el contenido de Cu presente en los compositos Cu-BiVO₄ determinado por gravimetría. No fue posible obtener el contenido de Cu de los compositos sintetizados con CMC debido a que se presentaron dificultades en la separación de los polvos sintetizados con el líquido madre, lo cual conllevó a pérdidas de material.

Tabla 3.1. Porcentaje en peso de Cu metálico presente en los compositos Cu-BiVO₄ sintetizados.

Muestra	[Cu], % en peso
Cu-BiV-P123-1	0.87
Cu-BiV-P123-2	3.95
Cu-BiV-P123-3	6.11
Cu-BiV-P123-4	14.57
Cu-BiV-SDBS-1	1.15
Cu-BiV-SDBS-2	5.84
Cu-BiV-SDBS-3	11.60
Cu-BiV-SDBS-4	16.51
Cu-BiV-SDS-1	No determinado
Cu-BiV-SDS-2	4.72
Cu-BiV-SDS-3	8.79
Cu-BiV-SDS-4	14.66
Cu-BiV-P10-1	No determinado
Cu-BiV-P10-2	3.29
Cu-BiV-P10-3	6.23
Cu-BiV-P10-4	14.35
Cu-BiV-P20-1	0.75
Cu-BiV-P20-2	4.05
Cu-BiV-P20-3	9.84
Cu-BiV-P20-4	12.22

Los resultados encontrados revelaron que la concentración de cobre en los sistemas estudiados varió en el rango de concentración de 0.75-16.51% en peso. De tal forma que se logró aumentar el contenido de Cu conforme se aumentó la concentración inicial de la sal precursora de cobre.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

La Figura 3.1 presenta los difractogramas obtenidos de los polvos de los compositos Cu-BiVO₄ sintetizados por el método de reducción química en presencia de diferentes agentes estructurantes y concentraciones del precursor de cobre.

Los resultados evidenciaron que todos los polvos de los compositos presentaron las reflexiones características de la fase monoclinica de BiVO₄ (JCPDS No. 14-0688). Asimismo, se detectó la presencia de dos reflexiones ubicadas en los ángulos 2θ de 50.81° y 59.46°, las cuales de acuerdo con la carta JCPDS No. 04-0836 corresponden a los planos cristalinos (111) y (200) de la fase cúbica centrada en las caras (FCC) de cobre metálico, respectivamente.

En las muestras de las series 1 y 2 de los sistemas en los que se usó P123, SDBS, P10 y P20 solamente se logró detectar con baja intensidad la reflexión principal de la fase FCC de cobre metálico ubicada en el ángulo 2θ de 50.81°. Mientras que, en los compositos sintetizados con CMC y SDS no fue posible detectarla. Lo anterior puede ser atribuido al bajo contenido de la fase de cobre presente en las muestras, que excede el límite de detección de la técnica de caracterización utilizada.

En ningún caso fueron detectadas las reflexiones características de Cu₂O y CuO, demostrando que los polvos de los compositos Cu-BiVO₄ fueron sintetizados selectivamente con Cu metálico bajo las condiciones experimentales usadas.

Los porcentajes de las fases de BiVO₄ y Cu metálico se obtuvieron a partir de los difractogramas medidos mediante la fórmula descrita en el capítulo anterior, véase Tabla 3.2. Los contenidos de cobre determinados revelaron que conforme aumentó el cobre cristalizado, las reflexiones características de BiVO₄ disminuyeron su intensidad. Este comportamiento se pudo observar en la mayoría de los compositos sintetizados.

También, de manera general se observó que el porcentaje de la fase FCC de Cu incrementó conforme se aumentó la concentración del precursor de Cu en la síntesis, evidenciando una mayor intensidad en los planos cristalinos (111) y (200).

Este comportamiento exhibió una correspondencia con los resultados derivados de la gravimetría, los cuales fueron detallados en el apartado anterior.

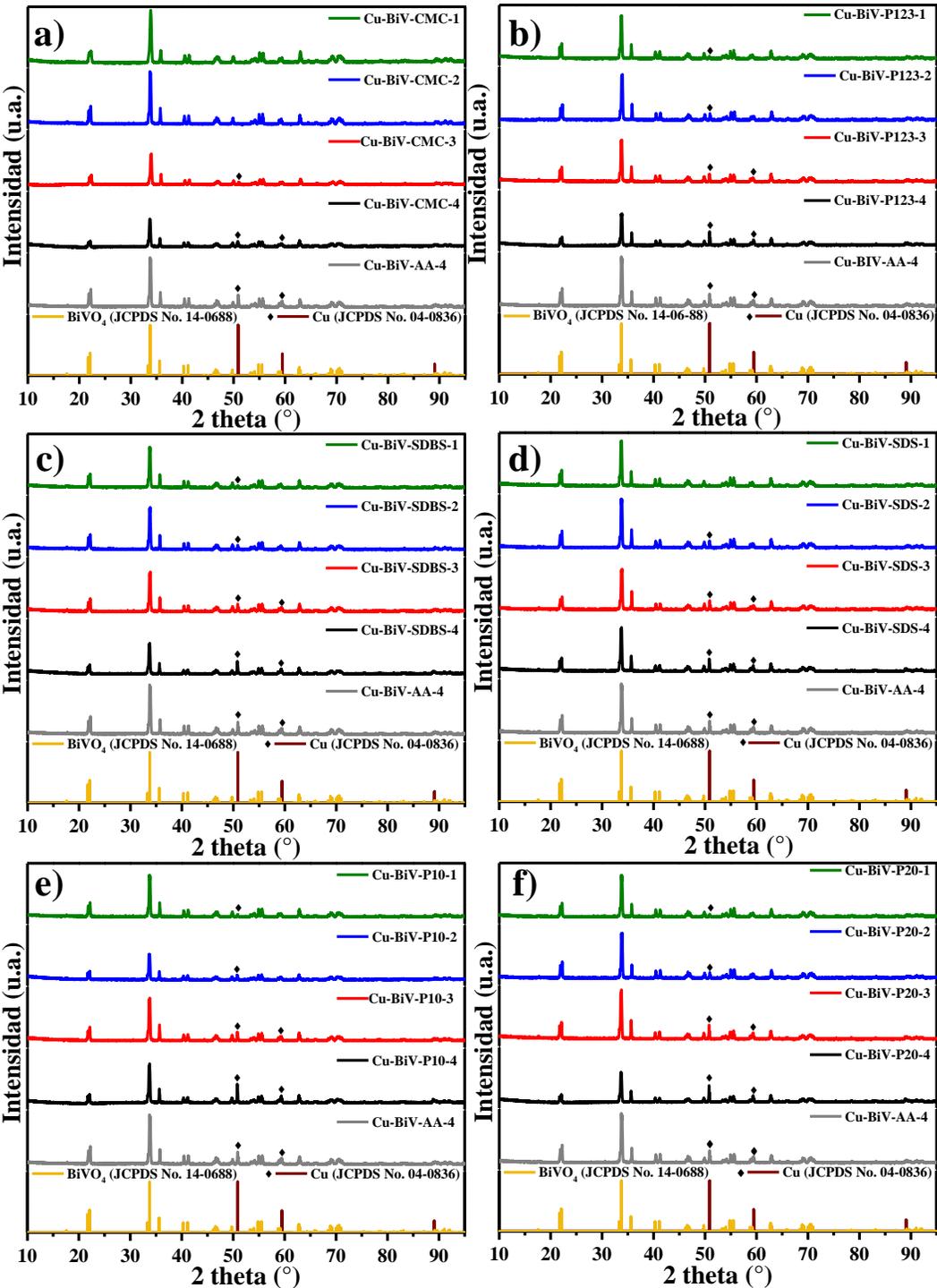


Figura 3.1. Difractogramas de rayos-X en polvo de los composites Cu-BiVO_4 sintetizados con diferentes agentes estructurantes y concentraciones de precursor de cobre: a) CMC, b) P123, c) SDBS, d) SDS, e) P10 y f) P20. Cu-BiV-AA se refiere a los polvos de los composites sintetizados en ausencia de agente estructurante.

Tabla 3.2. Porcentajes de las fases presentes en los compositos Cu-BiVO₄ sintetizados.

Muestra	Fase BiVO ₄ (%)	Fase Cu (%)
Cu-BiV-CMC-1	98.71	1.28
Cu-BiV-CMC-2	98.80	1.19
Cu-BiV-CMC-3	89.09	10.90
Cu-BiV-CMC-4	81.04	18.95
Cu-BiV-P123-1	95.38	4.61
Cu-BiV-P123-2	87.85	12.14
Cu-BiV-P123-3	85.18	14.81
Cu-BiV-P123-4	69.85	30.14
Cu-BiV-SDBS-1	96.45	3.54
Cu-BiV-SDBS-2	90.83	9.16
Cu-BiV-SDBS-3	85.28	14.71
Cu-BiV-SDBS-4	71.11	28.88
Cu-BiV-SDS-1	98.40	1.59
Cu-BiV-SDS-2	88.53	11.46
Cu-BiV-SDS-3	82.08	17.91
Cu-BiV-SDS-4	78.68	21.31
Cu-BiV-P10-1	94.70	5.29
Cu-BiV-P10-2	80.64	19.35
Cu-BiV-P10-3	83.83	16.16
Cu-BiV-P10-4	67.76	32.23
Cu-BiV-P20-1	94.41	5.58
Cu-BiV-P20-2	89.66	10.33
Cu-BiV-P20-3	78.61	21.38
Cu-BiV-P20-4	64.58	35.41
Cu-BiV-AA-4	77.53	22.46

Con el propósito de comprobar el rol de los agentes estructurantes utilizados sobre las propiedades cristalinas de los compositos, se sintetizó el material en ausencia de agente estructurante siguiendo el procedimiento de síntesis mencionado en el Capítulo II. El difractograma de la muestra Cu-BiV-AA-4 se puede visualizar en la Figura 3.1.

Los polvos sintetizados presentaron las reflexiones características principales de la fase cúbica de Cu de acuerdo con la carta JCPDS No. 04-08-36 y no se detectaron otras reflexiones asociadas a otro compuesto o impurezas.

Este resultado evidenció la posibilidad de obtener el material en ausencia de agentes estructurantes, lo cual puede ser atribuido a papel que juega el ácido ascórbico como agente protector durante el proceso de síntesis, dado que previene la oxidación de las partículas de cobre metálico como consecuencia de sus propiedades antioxidantes que favorecen la eliminación de radicales libres y las moléculas reactivas de oxígeno [93].

Con la finalidad de corroborar la cristalización selectiva de los polvos de cobre, se realizó la síntesis en ausencia de BiVO_4 siguiendo el procedimiento de síntesis descrito en el Capítulo II. En la Figura 3.2 se observan los difractogramas de los polvos obtenidos.

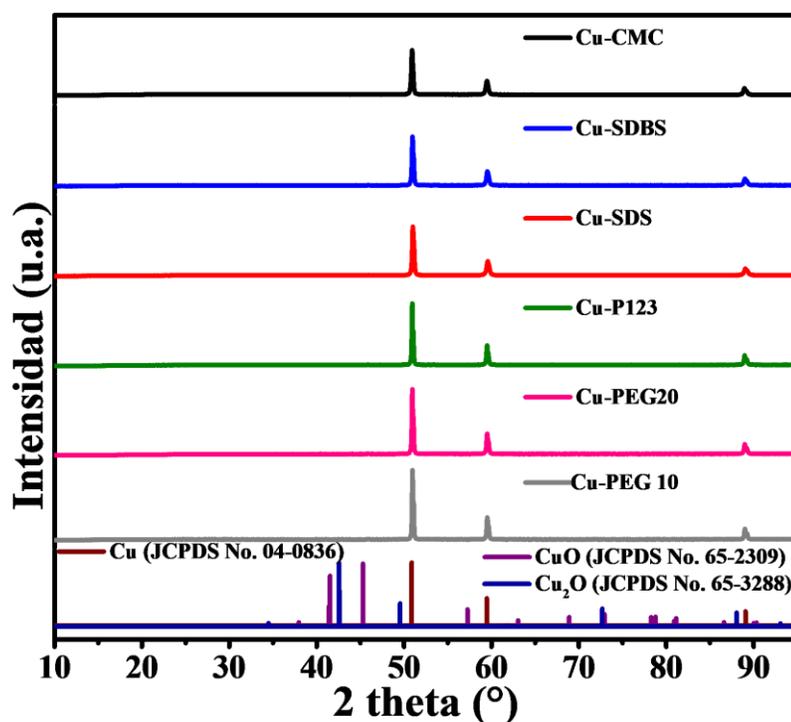


Figura 3.2. Difractogramas de rayos-X en polvo de Cu sintetizado en presencia de diferentes agentes estructurantes.

Los resultados revelaron que los polvos presentaron únicamente las reflexiones características a la FCC de Cu de acuerdo con la carta JCPDS No. 04-08-36. No se detectó ninguna otra reflexión asociada a otro compuesto o impureza.

3.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS FOTOCATALIZADORES POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La morfología de las partículas y, el contenido y distribución de cobre de los polvos de los compositos sintetizados en presencia de diferentes agentes estructurantes fue examinada por medio de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX), respectivamente. En la Figura 3.3 se observan las imágenes de MEB de los compositos Cu-BiVO₄ sintetizados con mayor contenido de Cu (serie 4) de cada uno de los sistemas estudiados.

Las imágenes obtenidas de los polvos sintetizados evidenciaron que en todos los compositos las partículas de BiVO₄ conservaron una morfología similar al material puro, véase Figura 3.3h. Esto quiere decir que, los agentes estructurantes y agente reductor empleados en la síntesis de los compositos, no modificaron las propiedades morfológicas del material base usado.

Las Figuras 3.3c, 3.3d y 3.3g correspondientes a los polvos sintetizados en presencia de SDBS, SDS y sin agente estructurante, revelaron que el uso de esos agentes o su ausencia favoreció la formación de aglomerados de partículas de Cu. En el caso de las partículas sintetizadas con CMC, P123, P10, P20 y SDBS (Figuras 3.3a, 3.3b, 3.3c, 3.3e y 3.3f), se propició a la formación de agregados de partículas de Cu. Además, las imágenes obtenidas permitieron observar partículas de Cu depositadas sobre partículas de BiVO₄, véase Figuras 3.3a, 3.3d y 3.3g.

Para los polvos sintetizados utilizando P10 y P20 como agente estructurante (Figuras 3.3e y 3.3f) fue posible observar agregados de Cu en forma de varilla de 4.11 $\mu\text{m} \times 700 \text{ nm}$ y 21.85 $\mu\text{m} \times 900 \text{ nm}$, respectivamente. Dicha morfología concuerda con lo reportado en la literatura [119-120], en donde los polietilenglicoles han sido utilizados como agentes para controlar la morfología en las síntesis materiales por su capacidad para confinar el crecimiento de los cristales en ciertas direcciones mediante el efecto de impedimento estérico [121-122].

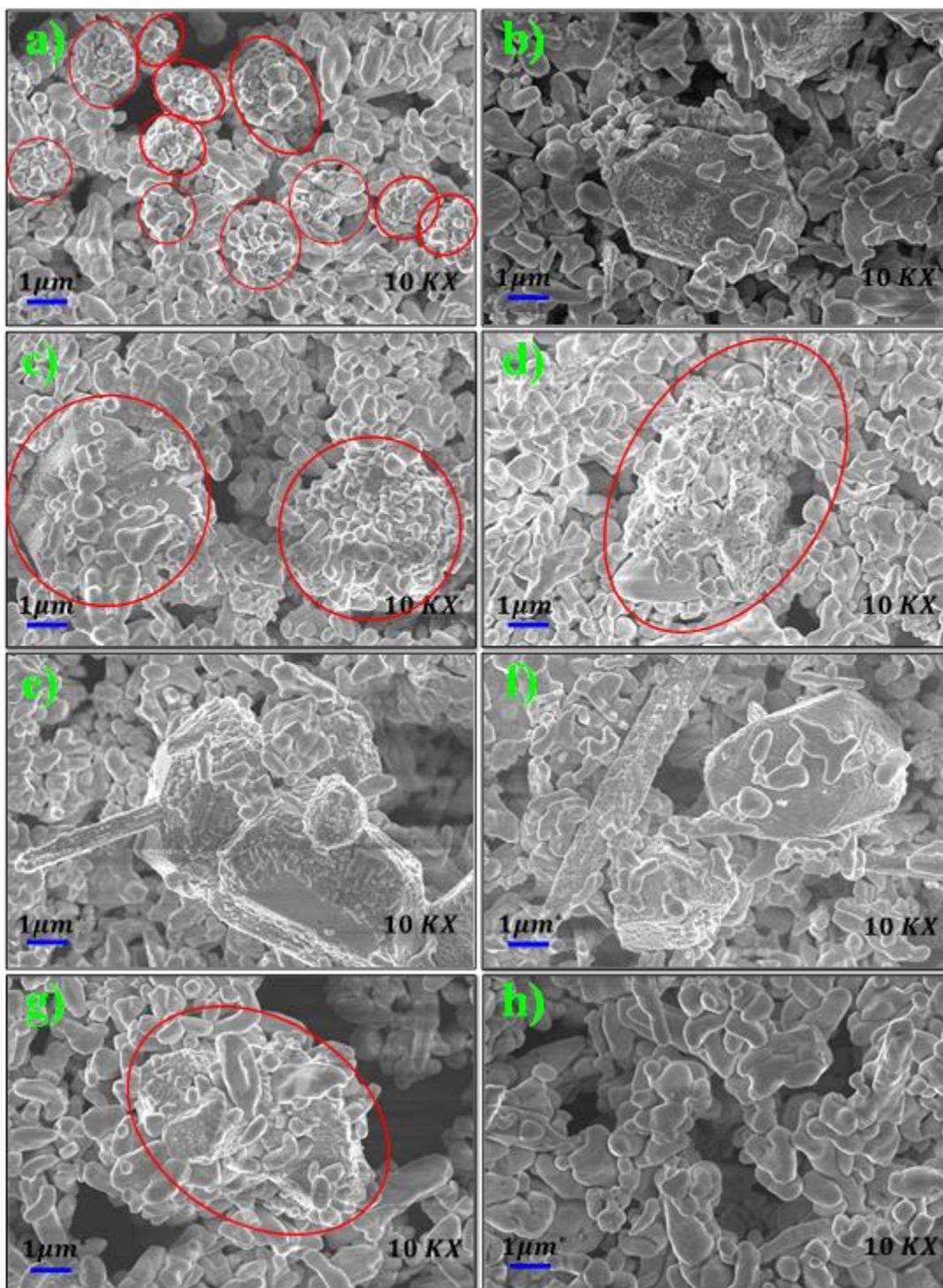


Figura 3.3. Imágenes de MEB de los polvos Cu-BiVO₄ de la serie 4 sintetizados en presencia de diferentes agentes estructurantes: a) CMC, b) P123, c) SDBS, d) SDS, e) P10 y f) P20. Imágenes de MEB de Cu-BiVO₄ g) sin agente estructurante y h) BiVO₄ puro.

En general, los agregados y aglomerados de partículas detectados presentaron un tamaño promedio alrededor de 5 μm , véase tabla 3.3, con excepción del sistema que usó CMC como agente estructurante, en donde el tamaño de las agrupaciones de las partículas fue de 1.9 μm con un tamaño de partícula de 330 nm.

Tabla 3.3. Tipo y tamaño de partícula de Cu presentes en los polvos Cu-BiVO₄ sintetizados de la serie 4.

Muestra	Tipo de agrupación de partículas de Cu	Tamaño promedio de agrupación (μm)	Tamaño promedio de partícula (nm)
Cu-BiV-CMC-4	Agregados	1.9	330
Cu-BiV-P123-4	Agregados facetados	5.2	120
Cu-BiV-SDBS-4	Aglomerados/Agregados	4.2	1,970
Cu-BiV-SDS-4	Aglomerados	5.1	200
Cu-BiV-P10-4	Agregados	5.1	210
Cu-BiV-P20-4	Agregados	4.5	220
Cu-BiV-AA-4	Aglomerados	4.0	170

El efecto que presentaron los agentes estructurantes en la agrupación y control de la morfología de las partículas de Cu puede ser atribuido a los mecanismos de impedimento estérico para el caso de P123 [123] y los polietilenglicoles P10 y P20 [121-122], o inclusive una combinación de impedimento estérico y repulsión electrostática como sucede con CMC [87], SDBS [124] y SDS [125].

Con el propósito de elucidar sobre el efecto que tiene la concentración de la sal precursora de Cu en la morfología de las partículas de Cu, se seleccionó el sistema P123 y se le dio seguimiento mediante MEB como se logra observar en la Figura 3.4.

Utilizando la concentración de 0.032 M (serie 1) del precursor de Cu se observaron agregados de partículas de Cu con una morfología esférica y un tamaño aproximado de 720 nm como se muestra en la Figura 3.4a. Conforme incrementó la concentración (series 2-4) se detectó la formación de agregados facetados con morfología poliédrica y un rango de tamaño de 2.5 a 5 μm .

Esto quiere decir que a partir de la concentración de 0.032 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ya no existió un cambio significativo en la morfología y en el tamaño de los agregados de partículas de Cu.

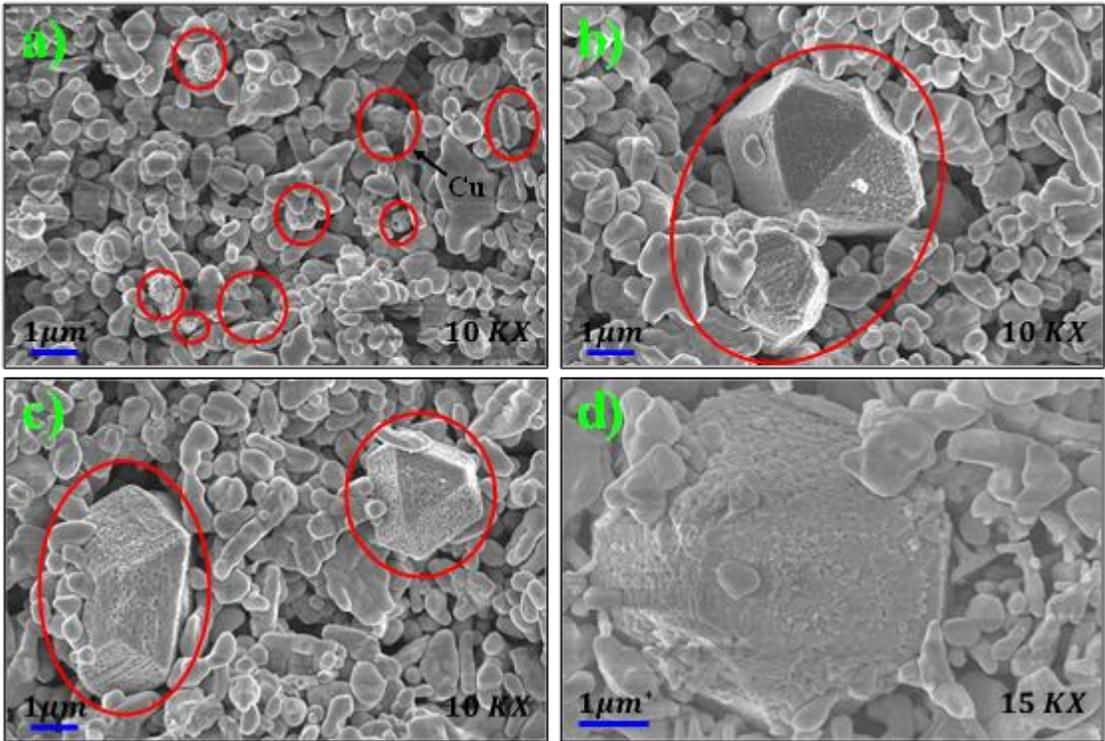


Figura 3.4. Imágenes de MEB de los composites: a) Cu-BiV-P123-1, b) Cu-BiV-P123-2, c) Cu-BiV-P123-3 y d) Cu-BiV-P123-4.

El contenido elemental y distribución de cobre presente en los composites de la serie 4 de todos los sistemas se determinó por espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X. En el Apéndice A se muestran todos los espectros de EDX de los materiales.

El porcentaje en peso de cobre presente en los composites de la serie 4 sintetizados en presencia de CMC, P123, SDBS, SDS, P10 y P20; y sin agente estructurante fue de 14.69, 8.79, 14.46, 19.73, 5.38, 15.27 y 12.20, respectivamente. La variación en la concentración de Cu, se puede atribuir a la formación de las agrupaciones de partículas. De acuerdo con los mapeos realizados se observó que los agregados y/o aglomerados corresponden a Cu. Así mismo, se detectó la presencia de partículas dispersas de Cu en escala nanométrica en todas las muestras.

Para el caso de las muestras sintetizadas empleando diferentes concentraciones de la sal precursora de Cu del sistema P123, los resultados de EDX evidenciaron que el contenido de cobre aumentó conforme se incrementó la concentración del precursor, véase Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Contenido de Cu presente en los compositos Cu-BiVO₄ sintetizados con P123 obtenido por EDX.

Muestra	% en peso de Cu
Cu-BiV-P123-1	3.33
Cu-BiV-P123-2	4.92
Cu-BiV-P123-3	6.72
Cu-BiV-P123-4	8.79

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS FOTOCATALIZADORES POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS

3.4.1 ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LOS SEMICONDUCTORES

Para determinar la absorción óptica de los polvos semiconductores Cu-BiVO₄ sintetizados, se registraron los espectros de absorción mediante reflectancia difusa UV-Vis.

La Figura 3.5 presenta los espectros de absorción de los compositos Cu-BiVO₄ sintetizados en presencia de alguno de los 6 agentes estructurantes con diferente concentración de la sal precursora de cobre.

Los resultados indicaron que todos los compositos sintetizados presentan una absorción de energía en el rango de la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético. La incorporación de Cu sobre el BiVO₄ en diferentes concentraciones, así como el uso de los agentes estructurantes en la síntesis no favoreció que el rango de absorción de los productos sintetizados se ampliara más en la región visible con respecto a BiVO₄. A comparación de BiVO₄, los polvos Cu-BiVO₄ mostraron un ligero corrimiento al azul.

Los espectros evidenciaron que los semiconductores presentaron diferentes longitudes de onda de máxima absorción en el visible, oscilando en el rango de 505 nm a 520 nm. La absorción de los compositos en el rango de la región visible y ultravioleta demuestra

la oportunidad de utilizar estos materiales como fotocatalizadores para la degradación oxidativa de moléculas orgánicas por irradiación de luz visible.

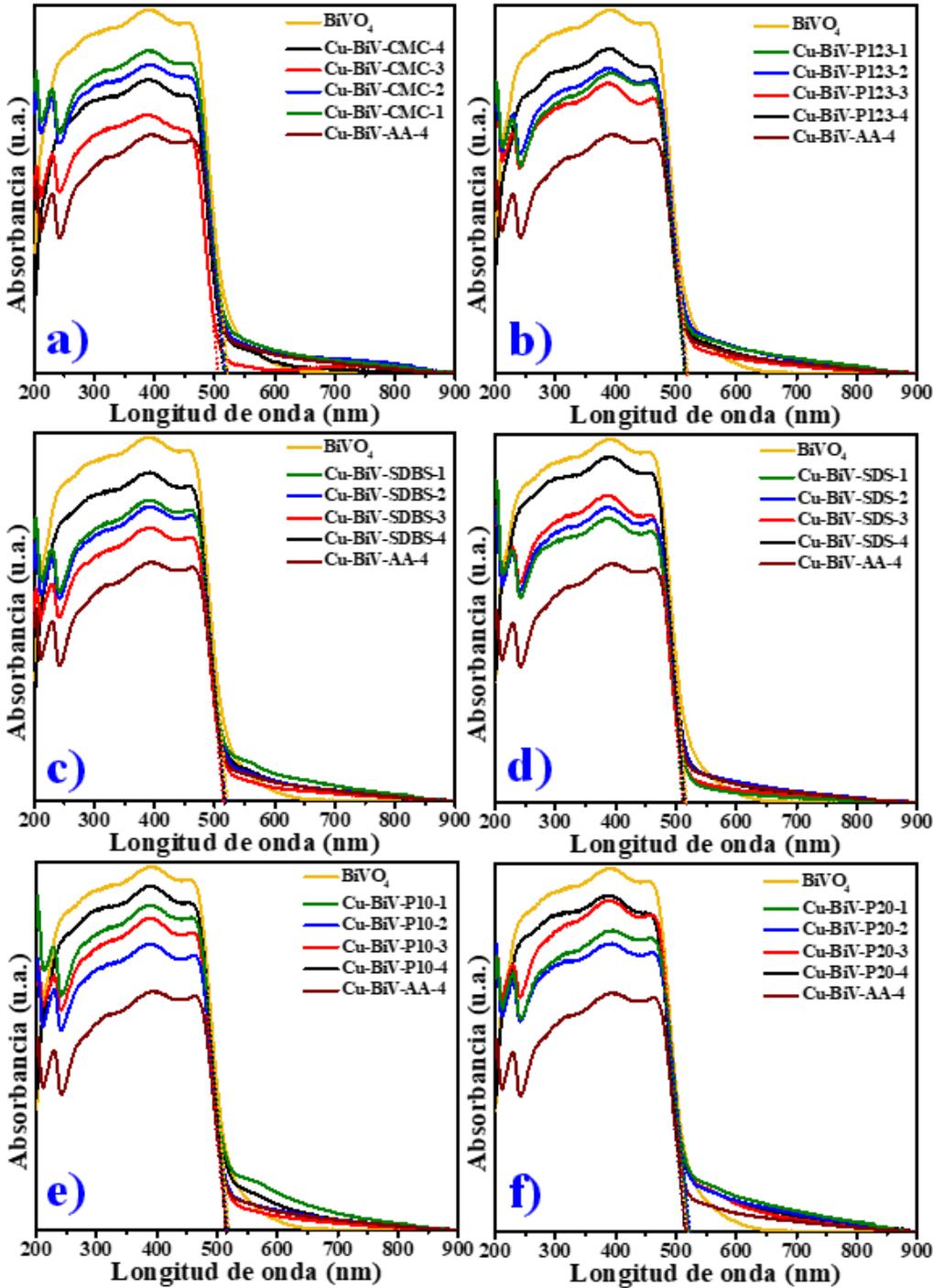


Figura 3.5. Espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de los compositos Cu-BiVO₄ sintetizados con diferentes agentes estructurantes y concentraciones de la sal precursora de Cu: a) CMC, b) P123, c) SDBS, d) SDS, e) P10 y f) P20. Cu-BiV-AA se refiere a los polvos de los compositos sintetizados en ausencia de agentes estructurantes.

3.4.2 BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA DE LOS SEMICONDUCTORES

El cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) de los fotocatalizadores sintetizados fue realizado a partir de los gráficos de Tauc, considerando $(\alpha h\nu)^2$ en el eje de las ordenadas y la energía del fotón en el eje de las abscisas. La metodología general empleada para la determinación de E_g de los semiconductores se detalla en el Apéndice A.

Las gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ versus la energía del fotón de los polvos sintetizados se pueden observar en la Figura 3.6. Considerando como base la extrapolación de $\alpha=0$, los resultados obtenidos de la energía de banda prohibida de los compositos Cu-BiVO₄ sintetizados utilizando los diferentes agentes estructurantes con diferentes contenidos de cobre oscilaron en un rango de 2.46 eV a 2.51 eV.

En la mayoría de los sistemas analizados en el presente trabajo, la energía de banda prohibida incrementó conforme se aumentó la concentración del precursor de Cu, teniendo una tendencia de corrimiento al azul. Los únicos compositos que mostraron tener una E_g cercano al rojo a comparación del vanadato de bismuto fueron los sintetizados con SDS de la serie 1 y 2.

Trabajos previos reportados en la literatura han revelado que la adición de diferentes partículas metálicas (por ejemplo: Au, Ag y Pt) a BiVO₄ desplaza al rojo la energía de banda prohibida de los materiales [126-130]. Este corrimiento ha sido atribuido a fenómenos que presentan las partículas metálicas como el efecto LSPR en la superficie del fotocatalizador y/o la transferencia de carga interfacial entre el semiconductor-partícula metálica.

De manera general, los resultados encontrados indicaron que la incorporación de las partículas de Cu en la matriz de BiVO₄ y el uso de los diferentes agentes durante la síntesis no generaron alteraciones significativas en los valores de la energía de banda prohibida de los compositos.

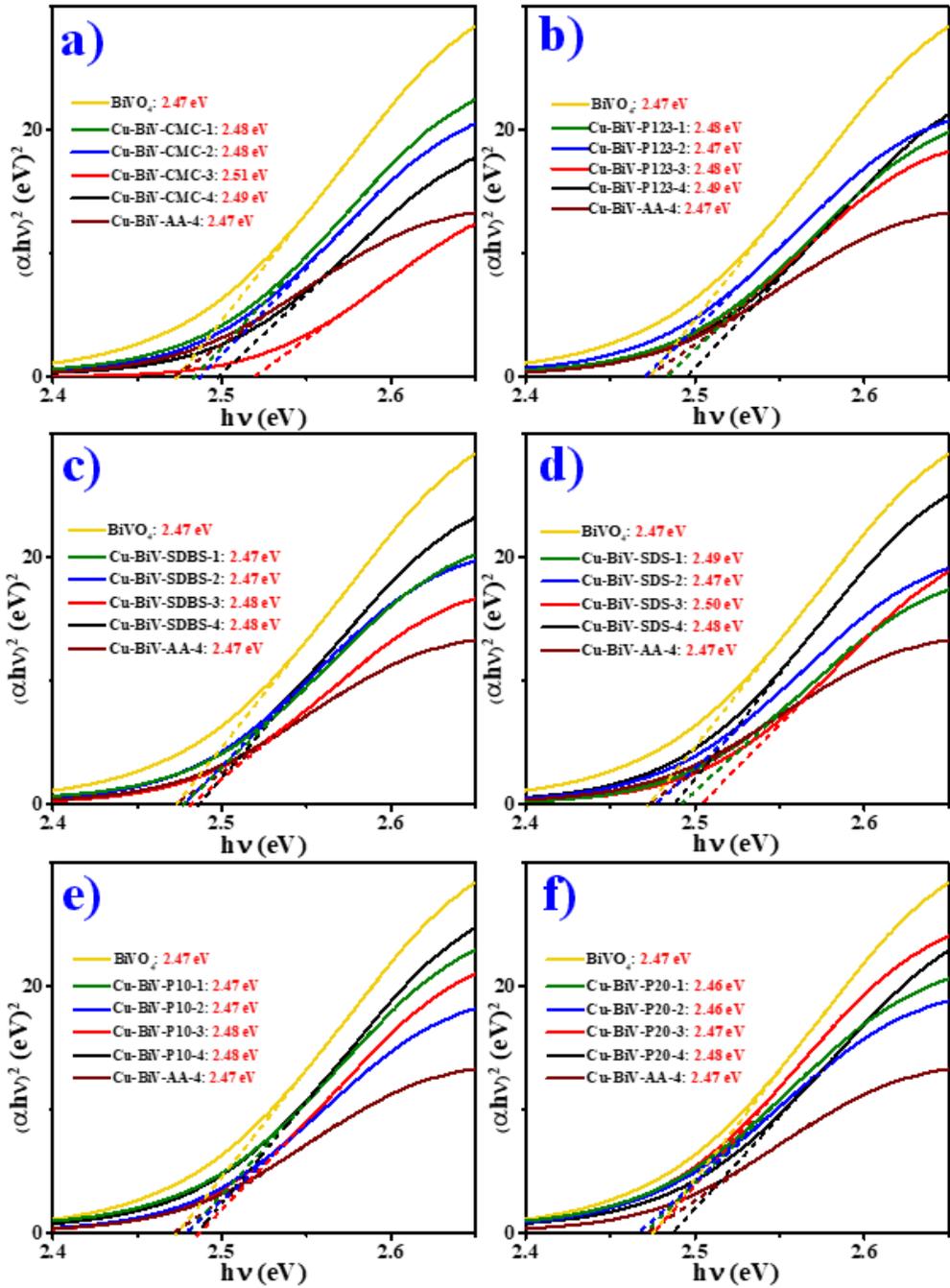


Figura 3.6. Gráficos de Tauc de los compositos Cu-BiVO₄ sintetizados con diferentes agentes estructurantes y concentraciones del precursor de Cu: a) CMC, b) P123, c) SDBS, d) SDS, e) P10 y f) P20.

3.5 PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS FOTOCATALIZADORES

3.5.1 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL MEDIANTE EL MÉTODO BET

El área superficial de los polvos semiconductores Cu-BiVO₄ sintetizados en presencia de diversos agentes estructurantes con diferentes contenidos de cobre fue determinada a través del método BET (Brunauer-Emmett-Teller) detallado en la sección 2.2.4. Los datos referentes al área superficial obtenidos para cada uno de los polvos están detallados en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Área superficial BET de los polvos Cu-BiVO₄ sintetizados.

Muestra	Área superficial (m ² ·g ⁻²)	Factor de correlación (r)
Cu-BiV-CMC-1	2.08	0.9998
Cu-BiV-CMC-2	2.04	0.9997
Cu-BiV-CMC-3	2.86	0.9998
Cu-BiV-CMC-4	2.48	0.9996
Cu-BiV-P123-1	2.15	0.9997
Cu-BiV-P123-2	1.51	0.9999
Cu-BiV-P123-3	1.72	0.9998
Cu-BiV-P123-4	2.17	0.9996
Cu-BiV-SDBS-1	1.73	0.9999
Cu-BiV-SDBS-2	1.52	0.9999
Cu-BiV-SDBS-3	1.52	0.9998
Cu-BiV-SDBS-4	1.65	0.9999
Cu-BiV-SDS-1	1.96	0.9999
Cu-BiV-SDS-2	1.41	0.9997
Cu-BiV-SDS-3	1.80	0.9998
Cu-BiV-SDS-4	1.79	0.9997
Cu-BiV-P10-1	1.82	0.9999
Cu-BiV-P10-2	1.52	0.9999
Cu-BiV-P10-3	1.45	0.9999
Cu-BiV-P10-4	1.75	0.9998
Cu-BiV-P20-1	1.56	0.9999
Cu-BiV-P20-2	1.51	0.9999
Cu-BiV-P20-3	1.53	0.9999
Cu-BiV-P20-4	1.98	0.9999
Cu-BiV-AA-4	1.43	0.9999
BiVO ₄	1.76	0.9999

El área superficial de los polvos sintetizados osciló en el rango de $1.41 - 2.85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, revelando que el uso en la síntesis de los diferentes agentes estructurantes y el contenido de cobre en los compositos no influenciaron de manera significativa en el aumento del área superficial de los polvos sintetizados. Los valores medidos mostraron una similitud con lo reportado en la literatura al utilizar partículas metálicas de Co [48] y Ag [131] como cocatalizadores de BiVO_4 .

De los agentes estructurantes estudiados, la muestra Cu-BiV-CMC-3 fue la que registró el mayor incremento de área superficial, 1.62 veces con respecto los polvos puros de vanadato de bismuto. Por lo general, el aumento en el área superficial es un factor de gran importancia en la fotocatalisis, debido a que es asociado con el incremento de sitios activos en el material y, con ello el aumento de su capacidad de adsorción de las moléculas reactivas, mejorando así la actividad fotocatalítica de los semiconductores.

En la Figura 3.7 se observa el isoterma de la muestra Cu-BiV-CMC-3. Todos los compositos Cu-BiVO_4 sintetizados en presencia de alguno de los agentes estructurantes con diferentes contenidos de Cu, al igual que el composito Cu-BiV-AA-4 sintetizado sin agente estructurante y los polvos de BiVO_4 puro, presentaron los mismos tipos de isotermas de adsorción-desorción tipo II con lazo de histéresis H1, según la clasificación IUPAC [132]. Este tipo de isoterma puede ser asociado a materiales no porosos o macroporosos que consisten en aglomerados con distribuciones estrechas de tamaño de poro.

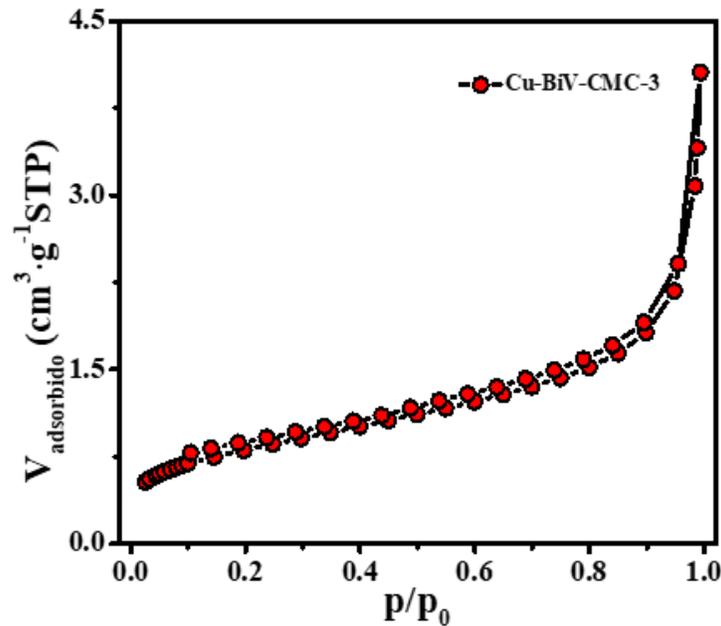


Figura 3.7. Isoterma de adsorción-desorción del compuesto Cu-BiV-CMC-3.

3.6 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA UV-Vis

Para comprender el proceso de separación de las cargas fotogeneradas en los polvos semiconductores sintetizados, se analizaron las muestras por medio de espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) UV-Vis.

En la Figura 3.8 se presentan los espectros de PL medidos de los composites sintetizados utilizando alguno de los diferentes agentes estructurantes y diferentes concentraciones de Cu. Los resultados obtenidos evidenciaron que todos los espectros mostraron una banda de emisión con una longitud de onda máxima alrededor de los 603 nm.

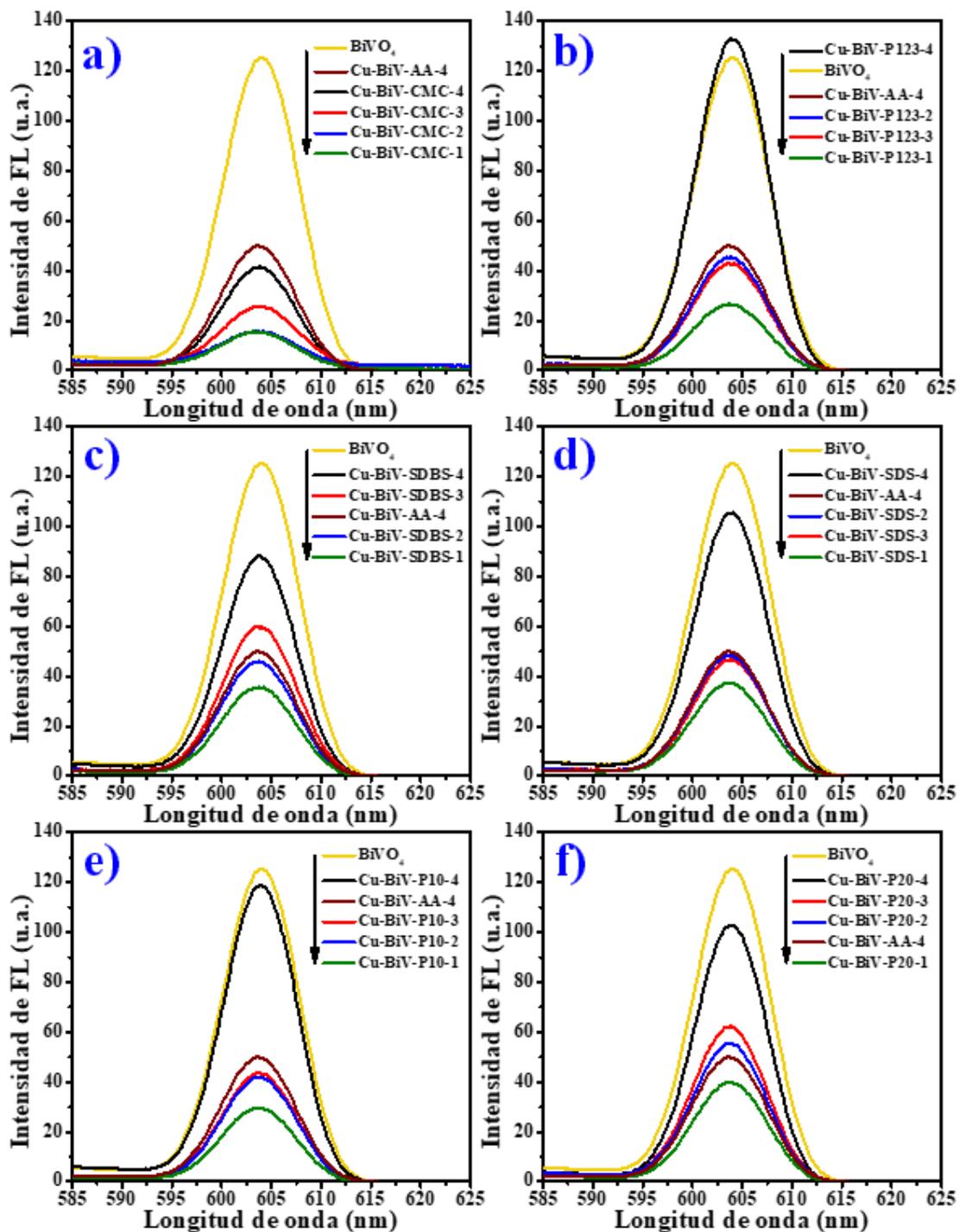


Figura 3.8. Espectros de fotoluminiscencia de los composites Cu-BiVO₄ sintetizados con diferentes agentes estructurantes y diferentes concentraciones de Cu: a) CMC, b) P123, c) SDBS, d) SDS, e) P10 y f) P20.

Los polvos de vanadato de bismuto puro presentaron una intensidad de PL mayor que los compositos, a excepción de la muestra Cu-BiV-P123-4. La banda de emisión de fotoluminiscencia de los compositos mostró una disminución a medida que se redujo la concentración de Cu en las muestras, a excepción de la muestra Cu-BiV-P123-4. Los compositos Cu-BiV-CMC-1 y Cu-BiV-CMC-2 del sistema con CMC fueron los que presentaron menor intensidad de la banda de emisión de fotoluminiscencia de los sistemas estudiados. Esta reducción en la intensidad de la banda de emisión de PL de los compositos puede ser asociada al mejoramiento de la separación de las cargas fotogeneradas [133–135].

El mecanismo de separación de cargas como consecuencia de la incorporación de Cu sobre BiVO₄ puede ser atribuido al fenómeno conocido como “sumidero de electrones”, el cual consiste en un proceso de transferencia de carga entre el cocatalizador y el fotocatalizador, véase Figura 3.9. Cuando el metal se encuentra en contacto con el semiconductor, los electrones fotogenerados en la BV del semiconductor migran a la BC y son transferidos al cocatalizador, como consecuencia de una transferencia vectorial. En cambio, los h⁺ fotogenerados en la BV del semiconductor permanecen libres para migrar a la superficie para llevar a cabo reacciones de oxidación. Esto conlleva a una separación eficiente entre las cargas fotogeneradas [136].

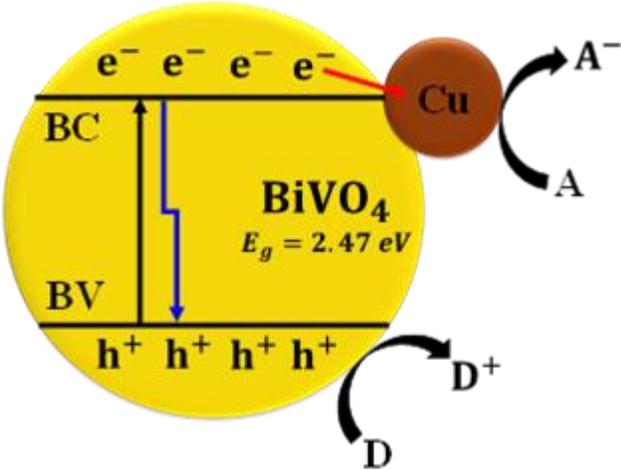


Figura 3.9. Diagrama esquemático del proceso de separación del par hueco-electrón en el composito Cu-BiVO₄.

En todos los sistemas se observó que los materiales con menor concentración de Cu (serie 1) presentaron un espectro de emisión de fotoluminiscencia con menor intensidad, indicando que son los materiales con mejor separación de las cargas fotogeneradas. Asimismo, los espectros revelaron que la fotoluminiscencia de las muestras fue incrementando conforme se aumentó la concentración Cu, lo cual puede ser asociado a un aumento en el proceso de recombinación de las cargas.

Se ha documentado en la literatura que la tasa de recombinación del par hueco-electrón es posible inhibirla de manera eficiente conforme se aumenta la concentración de partículas metálicas, hasta llegar a una concentración máxima. El exceso de concentración de partículas metálicas puede ocasionar una sobreacumulación de electrones en los depósitos del metal atrayendo huecos fotogenerados ocasionando la recombinación de los portadores de carga [49, 137].

3.7 EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD

3.7.1 DEGRADACIÓN OXIDATIVA DE NARANJA DE METILO EN DISOLUCIÓN ACUOSA BAJO IRRADIACIÓN DE LUZ VISIBLE CON Cu-BiVO₄

La fotoactividad de los semiconductores Cu-BiVO₄ se evaluó para la degradación oxidativa de naranja de metilo (NM) en disolución acuosa mediante la irradiación de luz visible utilizando los fotocatalizadores correspondientes a la serie 4 de cada sistema investigado.

En la Figura 3.10 se presenta la variación en la concentración del colorante naranja de metilo en disolución acuosa (C/C_0) *versus* el tiempo de irradiación de luz visible en presencia de los fotocatalizadores Cu-BiVO₄.

En la prueba realizada sin catalizador (fotólisis) no se observó degradación de NM durante las 5 h de irradiación que duró la reacción, indicando que la radiación visible no fotodegrada al colorante.

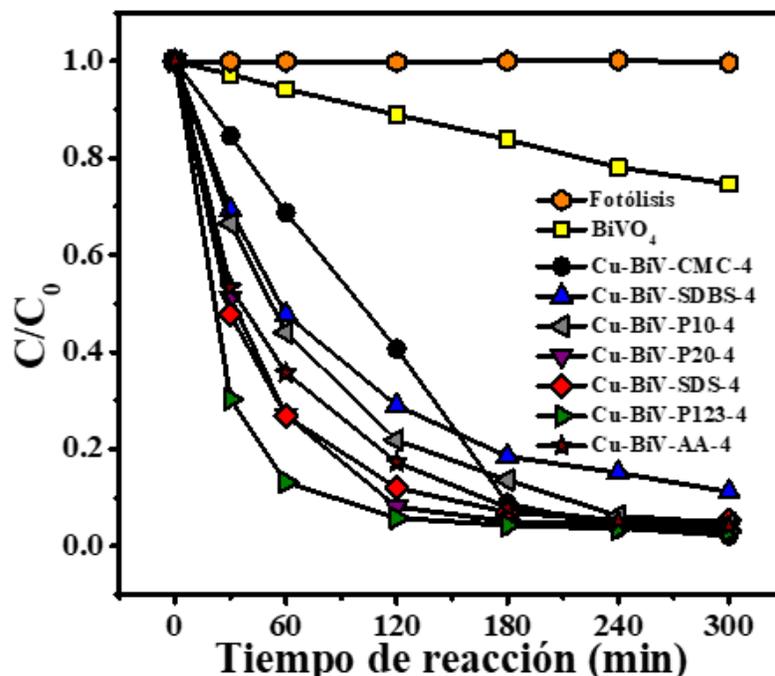


Figura 3.10. Cambio en la concentración de NM en disolución acuosa en función del tiempo de irradiación visible en presencia de los fotocatalizadores Cu-BiVO₄ sintetizados.

Los fotocatalizadores sintetizados en presencia de alguno de los agentes estructurantes P20, P10, SDS, SDBS, CMC y P123 presentaron un comportamiento similar de degradación del colorante, consiguiendo una degradación en el rango de 96-99% a los 300 minutos de reacción. El único catalizador que no alcanzó ese grado de degradación (88%) a los 300 minutos de reacción fue el sintetizado con SDBS.

La mayoría de los composites Cu-BiVO₄ sintetizados con el mayor contenido de Cu (serie 4) en presencia de diferentes agentes estructurantes, a excepción del sintetizado con el agente estructurante SDBS, mostraron una degradación superior de aproximadamente 72% en comparación a los polvos de BiVO₄ puro después de transcurridos 240 min de reacción. Lo anterior evidenció que la presencia de Cu sobre vanadato de bismuto mejora significativamente la actividad fotocatalítica del semiconductor.

Al ser el composite Cu-BiV-P123 el material que mostró la mayor degradación del contaminante en el menor tiempo, se midieron los espectros de absorción UV-Vis de la disolución de NM con el compuesto Cu-BiV-P123-4 para observar la absorbancia que fue

presentando la disolución de naranja de metilo conforme fue transcurriendo el tiempo de la reacción fotocatalítica, como se observa en la Figura 3.11.

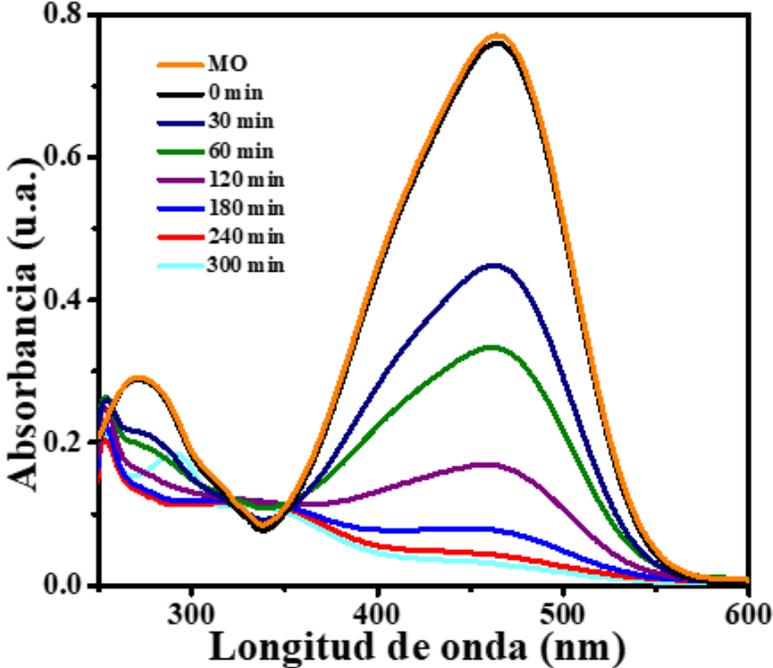


Figura 3.11. Espectros de absorción UV-Vis de NM en solución acuosa usando polvos de Cu-BiV-P123-4 como fotocatalizador bajo irradiación de luz visible a diferentes tiempos de reacción .

La intensidad de la banda de absorción a 464 nm fue disminuyendo a medida que transcurrió el tiempo reacción sin presentar un desplazamiento a longitudes de onda menores. Dicho comportamiento puede ser asociado al mecanismo de degradación que sigue el colorante, el cual consiste en el rompimiento directo del anillo aromático de la molécula del colorante con la posibilidad de alcanzar su oxidación completa, sin formar intermediarios de reacción [138].

Por tanto, los polvos del compuesto Cu-BiVO₄-P123 se usaron para evaluar la estabilidad del material como fotocatalizador y estudiar el grado de mineralización que se alcanza con su uso.

3.7.2 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DEL FOTOCATALIZADOR

La estabilidad del fotocatalizador durante el proceso de degradación fotocatalítica es un factor clave para las aplicaciones prácticas. En la Figura 3.12 se observan los datos de las pruebas de estabilidad de cinco ciclos de uso del fotocatalizador de Cu-BiV-P123-4 para la degradación de naranja de metilo bajo las mismas condiciones experimentales.

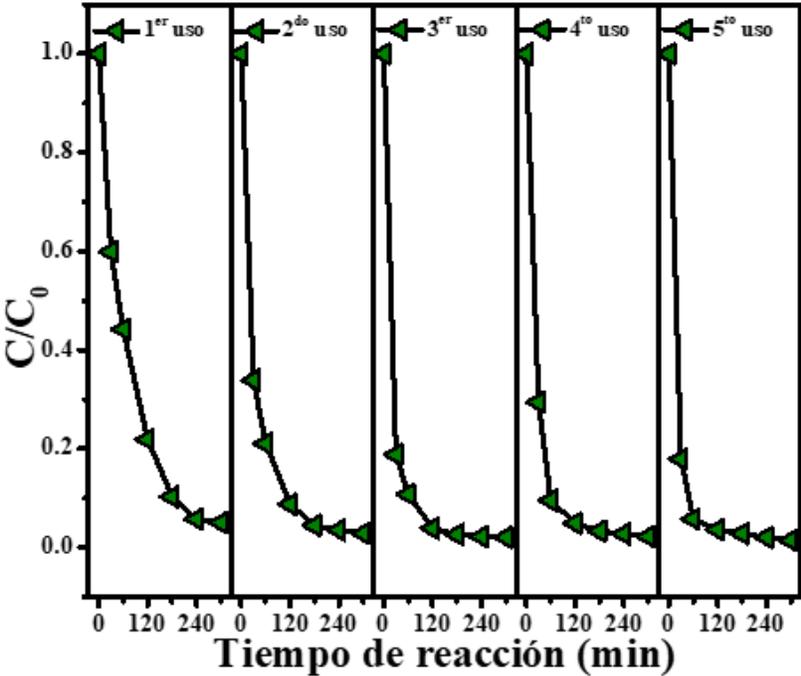


Figura 3.12. Pruebas de estabilidad de la muestra Cu-BiV-P123-4 durante cinco ciclos de la degradación fotocatalítica de NM bajo irradiación de luz visible.

Los resultados obtenidos evidenciaron que no existe una pérdida significativa de la fotoactividad de los polvos del fotocatalizador de Cu-BiV-P123-4 después de cinco ciclos de reciclado sucesivos, demostrando la estabilidad del fotocatalizador. Por lo que, es posible considerar viable su uso como fotocatalizador para la remoción de NM en solución acuosa.

Con el objetivo de determinar la estabilidad química de los polvos del fotocatalizador después de cinco ciclos de uso, se midió un difractograma de rayos-X en polvo de la muestra (Figura 3.13.).

Los resultados evidenciaron la presencia de una reflexión ubicada en el ángulo 2θ de 42.80° correspondiente al Cu_2O , lo que indica que, durante el proceso fotocatalítico, una

parte del Cu presente en la superficie se fotooxida como consecuencia de su exposición a la radiación visible. Sin embargo, es importante recalcar que, a pesar de la oxidación del Cu, la actividad fotocatalítica se mantuvo, incluso después de los 5 ciclos.

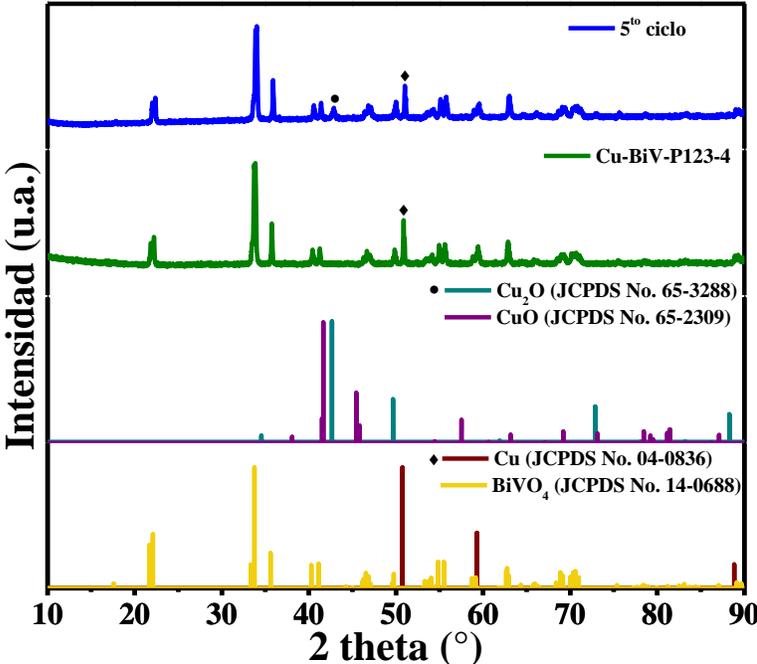


Figura 3.13. Difractograma de rayos-X en polvo de los polvos de Cu-BiV-P123-4 después de cinco ciclos de uso.

3.7.3 ESTUDIO DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL

Con el fin de investigar el grado de mineralización del colorante NM usando como fotocatalizador polvos de Cu-BiV-P123-4 bajo irradiación de luz visible, se realizó el análisis de carbono orgánico total (COT) de la disolución acuosa conforme el transcurso de la reacción, véase Figura 3.14.

Se observó que el 40% del contenido de carbono orgánico total del contaminante se redujo después de transcurridas las 24 horas de la reacción fotocatalítica, evidenciando que es posible mineralizarlo de manera parcial.

La mineralización parcial del colorante señala que pueden existir otros intermediarios de reacción estables, los cuales resultan difíciles de mineralizar vía fotocatalítica [139].

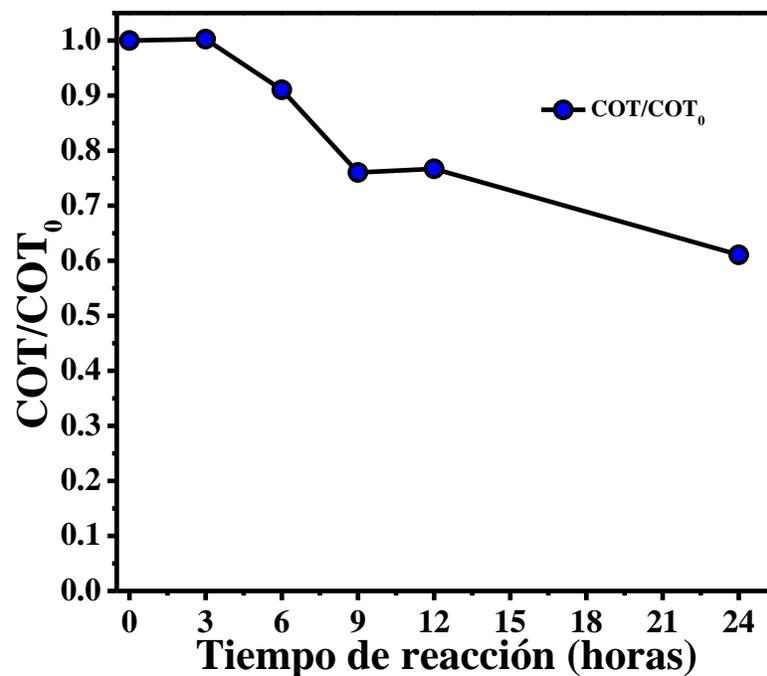


Figura 3.14. Mineralización de NM bajo irradiación de luz visible en presencia de Cu-BiV-P123-4

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

Polvos fotocatalizadores de Cu-BiVO₄ fueron sintetizados por medio de la reducción química de iones Cu²⁺ sobre BiVO₄ usando ácido ascórbico como agente reductor en presencia de seis diferentes agentes estructurantes a una temperatura de 80°C bajo atmósfera de nitrógeno.

La ruta de síntesis seguida para la formación de los compositos Cu-BiVO₄ favoreció la cristalización selectiva de partículas metálicas de cobre sobre BiVO₄. El porcentaje de fase FCC de Cu se vio incrementado conforme se aumentó la concentración de la sal precursora de Cu en la síntesis de los compositos.

Se observó que la concentración de CuSO₄ y los agentes estructurantes como parámetros utilizados en la síntesis influyeron tanto en la morfología y tamaño de las partículas de los materiales.

Los compositos del sistema Cu-BiV-P123 exhibieron una alteración en la morfología de los agregados de partículas de Cu conforme se aumentó la concentración del precursor de Cu, pasando de formas circulares a baja concentración a agregados facetados poliédricos a altas concentraciones.

La capacidad de absorción de los materiales obtenidos mostró una intensa absorción en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético gracias a que la energía de banda prohibida de los materiales osciló en el rango de 2.46 eV a 2.50 eV. Esto indica que dichos materiales pueden ser utilizados eficazmente para la degradación fotocatalítica de contaminantes mediante la exposición a la luz visible.

El área superficial de los materiales sintetizados osciló en el rango de 1.41 - 2.85 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, demostrando que las variables de síntesis no influenciaron significativamente en su aumento.

La variación de la concentración del precursor de Cu mostró un papel fundamental en la intensidad de la fotoluminiscencia de los materiales sintetizados, presentando una menor intensidad a medida que se disminuyó la concentración del precursor.

Los resultados de fotoactividad de los compositos estudiados evidenciaron que el uso de cobre como cocatalizador mejora hasta 8,6 veces la actividad con respecto a BiVO_4 para la degradación del colorante NM en solución acuosa, obteniendo casi un 98% después de transcurridos 300 minutos de reacción. El composito Cu-BiV-P123-4 presentó la mayor degradación de la molécula orgánica en el menor tiempo.

Las 5 corridas consecutivas de uso indicaron la estabilidad del composito y el 39% de reducción del COT después de 36 horas de reacción evidenciaron la viabilidad del uso de estos materiales en aplicaciones fotocatalíticas.

REFERENCIAS

- [1] N. Morin-Crini *et al.*, “Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 20, no. 4, pp. 2311–2338, 2022.
- [2] H. B. Quesada, *et al.*, “Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review,” *Chemosphere*, vol. 222, pp. 766–780, 2019.
- [3] R. M. Singh *et al.*, “Water pollution-sources, effects and control water pollution-sources, Effects and Control,” *Res. gate*, vol. 5, no. 3, pp. 1–17, 2017.
- [4] J. D. Miller *et al.*, “The impacts of urbanization and climate change on urban flooding and urban water quality: A review of the evidence concerning the United Kingdom,” *J. Hydrol. Reg. Stud.*, vol. 12, no. January, pp. 345–362, 2017.
- [5] J. Alarcón-Herrera *et al.*, “Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization,” *Sci. Total Environ.*, vol. 698, p. 134168, 2020.
- [6] F. Arcega-Cabrera *et al.*, “Environmental exposure of children to toxic trace elements (Hg, Cr, As) in an urban area of Yucatan, Mexico: Water, blood, and urine levels,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 100, no. 5, pp. 620–626, 2018.
- [7] M. A. Al-Nuaim *et al.*, “The photocatalytic process in the treatment of polluted water,” *Chem. Pap.*, vol. 77, no. 2, pp. 677–701, 2023.
- [8] C. Zamora-Ledezma *et al.*, “Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 22, p. 101504, 2021.
- [9] E. Gil-Pavas *et al.*, “Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de Ingeniería de Procesos,” *Cuad.*

- Investig.*, vol. 0, no. 88, 2012.
- [10] R. C. Olvera *et al.*, “Review of nanotechnology value chain for water treatment applications in Mexico,” *Resour. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–11, 2017.
- [11] X. Li *et al.*, “Principle and surface science of photocatalysis”, vol. 31. 2020.
- [12] R. Ran, “Preparation and optimization of novel visible-light-active photocatalysts for waste-water treatment,” Tesis de Doctorado, University of Ottawa, 2016.
- [13] C. Yu *et al.*, “Some strategies in designing highly efficient photocatalysts for degradation of organic pollutants in water,” *ACS Symp. Ser.*, vol. 1186, pp. 139–160, 2014.
- [14] A. Kudo and Y. Miseki, “Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, 2009.
- [15] G. Liu *et al.*, “Titania-based photocatalysts - Crystal growth, doping and heterostructuring,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 831–843, 2010.
- [16] G. G. Briand and N. Burford, “Bismuth compounds and preparations with biological or medicinal relevance,” *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 9, pp. 2601–2658, 1999.
- [17] A. Zhang and J. Zhang, “Characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 73, no. 2, pp. 336–341, 2009.
- [18] Y. Sun *et al.*, “Synthetic loosely packed monoclinic BiVO₄ nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature,” *Chem. Commun.*, no. 30, pp. 4542–4544, 2009.
- [19] A. Iwase and A. Kudo, “Photoelectrochemical water splitting using visible-light-responsive BiVO₄ fine particles prepared in an aqueous acetic acid solution,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 35, pp. 7536–7542, 2010.
- [20] X. Meng *et al.*, “Surfactant-assisted hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic degradation of methylene blue over multiple morphological BiVO₄

- single-crystallites,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 1–2, pp. 59–65, 2011.
- [21] H. A. N. Mandi, “BiVO₄-based nanoparticles for visible light photocatalytic applications,” 2013.
- [22] S. Tokunaga *et al.*, “Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 12, pp. 4624–4628, 2001.
- [23] Y. H. Xu *et al.*, “A review in visible-light-driven BiVO₄ photocatalysts,” *Int. J. Nanoparticles*, vol. 4, no. 2–3, pp. 268–283, 2011.
- [24] J. Gan *et al.*, “Towards highly efficient photoanodes: Boosting sunlight-driven semiconductor nanomaterials for water oxidation,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 13, pp. 7142–7164, 2014.
- [25] Z. Li *et al.*, “Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 347–370, 2013.
- [26] K. R. Tolod *et al.*, “Recent advances in the BiVO₄ photocatalyst for sun-driven water oxidation: Top-performing photoanodes and scale-up challenges,” *Catalysts*, vol. 7, no. 1, 2017.
- [27] H. Sun *et al.*, “Recycling of carbon fibers from carbon fiber reinforced polymer using electrochemical method,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2015.
- [28] Y. Park *et al.*, “Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 6, pp. 2321–2337, 2013.
- [29] L. Yingling, “Preparation and photoactivity of BiVO₄,” University of Singapore, *Tesis de Maestría*, 2014.
- [30] Z. Zhao *et al.*, “Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO₄,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 10, pp. 4746–4753, 2011.
- [31] J. Yu and A. Kudo, “Effects of structural variation on the photocatalytic performance

- of hydrothermally synthesized BiVO₄,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 16, pp. 2163–2169, 2006.
- [32] M. Noor *et al.*, “Effect of pH variation on structural, optical and shape morphology of BiVO₄ photocatalysts,” *ICECE 2018 - 10th Int. Conf. Electr. Comput. Eng.*, pp. 81–84, 2019.
- [33] P. R. Anusuyadevi *et al.*, “Synthesis of novel nanophotocatalyst in micro/millifluidic supercritical reactor”, Université de Bordeaux, *Tesis Doctoral*, 2018.
- [34] R. C. Pawar and C. S. Lee, “Heterogeneous nanocomposite-photocatalysis for water purification”. William Andrew, 2015.
- [35] X. Chen *et al.*, “Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, 2010.
- [36] K. Maeda and K. Domen, “New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 22, pp. 7851–7861, 2007.
- [37] D. O. Shin *et al.*, “A plasmonic biosensor array by block copolymer lithography,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 34, pp. 7241–7247, 2010.
- [38] J. J. Chen *et al.*, “Plasmonic photocatalyst for H₂ evolution in photocatalytic water splitting,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 1, pp. 210–216, 2011.
- [39] S. T. Kochuveedu *et al.*, “A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 21, pp. 8467–8493, 2013.
- [40] S. Peiris *et al.*, “Metal nanoparticle photocatalysts: Emerging processes for green organic synthesis,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 320–338, 2016.
- [41] H. Park *et al.*, “Effects of the preparation method of the ternary CdS/TiO₂/Pt hybrid photocatalysts on visible light-induced hydrogen production,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 20, pp. 2379–2385, 2008.
- [42] A. Malathi *et al.*, “A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods

- for solar photocatalytic applications,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 555, pp. 47–74, 2018.
- [43] Q. Tang *et al.*, “A novel *in situ* synthesis of Cu/Cu₂O/CuO/sulfonated polystyrene heterojunction photocatalyst with enhanced photodegradation activity,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 340–345, 2019.
- [44] A. K. Sasmal *et al.*, “A ternary Cu₂O-Cu-CuO nanocomposite: A catalyst with intriguing activity,” *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 7, pp. 3139–3150, 2016.
- [45] J. Su, T. Zhang *et al.*, “Photocatalytic activities of copper doped cadmium sulfide microspheres prepared by a facile ultrasonic spray-pyrolysis method,” *Molecules*, vol. 21, no. 6, 2016.
- [46] S. Senobari and A. Nezamzadeh-Ejhieh, “A comprehensive study on the photocatalytic activity of coupled copper oxide-cadmium sulfide nanoparticles,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 196, pp. 334–343, 2018.
- [47] M. Najafi and S. Azizian, “Catalytic reduction of 4-nitrophenol on the surface of copper/copper oxide nanoparticles: a kinetics study,” *Appl. Nanosci.*, no. 0123456789, 2020.
- [48] H. Xu *et al.*, “Preparation, characterization and photocatalytic activity of transition metal-loaded BiVO₄,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 147, no. 1, pp. 52–56, 2008.
- [49] A. Zhang and J. Zhang, “Syntheses and activities of visible-light-driven Cu/BiVO₄ composite photocatalysts,” *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 26, no. 5, pp. 1337–1342, 2010.
- [50] X. Gao *et al.*, “The preparation of Cu-BiVO₄ and its enhanced photocatalytic properties for degradation of phenol,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 356–360, no. 3, pp. 1253–1257, 2012.
- [51] X. M. Gao *et al.*, “Photocatalytic degradation of phenol over Cu loading BiVO₄ metal composite oxides under visible light irradiation,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 412, pp. 26–31, 2013.

- [52] W. Wang *et al.*, "Preparation of p-n junction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 134–135, pp. 293–301, 2013.
- [53] G. Pedroza-Herrera *et al.*, "Evaluation of the Photocatalytic Activity of Copper Doped TiO_2 Nanoparticles for the Purification and/or Disinfection of Industrial Effluents," *Catal. Today*, vol. 341, pp. 37–48, 2020.
- [54] Y. Xu *et al.*, "Preparation and characterization of $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$: Efficient photocatalytic degradation of methylene blue," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 12, pp. 3474–3482, 2008.
- [55] A. R. Deshmukh and B. S. Kim, *Phytonanotechnology and synthesis of copper nanoparticles*. Elsevier Inc., 2020.
- [56] D. B. Pedersen and S. Wang, "Surface plasmon resonance spectra of 2.8 ± 0.5 nm diameter copper nanoparticles in both near and far fields," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 47, pp. 17493–17499, 2007.
- [57] X. Lang *et al.*, "Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 473–486, 2014.
- [58] X. Zhou *et al.*, "Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based composites under visible light," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 40, pp. 21337–21354, 2012.
- [59] N. U. Huda *et al.*, "Review on copper nanoparticles: Green synthesis and application for water treatment," vol. 2, no. 1, pp. 285–300, 2020.
- [60] M. Raja *et al.*, "Synthesis of copper nanoparticles by electroreduction process," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 23, no. 8, pp. 782–785, 2008.
- [61] M. A. Shah and M. S. Al-Ghamdi, "Preparation of copper (Cu) and copper oxide (CuO) nanoparticles under supercritical conditions," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 02, no. 08, pp. 977–980, 2011.

- [62] U. Sandhya Shenoy and A. Nityananda Shetty, "A simple solution phase synthesis of copper nanofluid using single-step glucose reduction method," *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, vol. 43, no. 3, pp. 343–348, 2013.
- [63] Y. Zhao *et al.*, "Microwave-induced polyol-process synthesis of copper and copper oxide nanocrystals with controllable morphology", *European Journal of Inorganic Chemistry*, No. 20, pp. 4072–4080, 2004.
- [64] H. Kim *et al.*, "Size-monodisperse metal nanoparticles via hydrogen-free spray pyrolysis," *Advanced Materials*, vol.14, no. 7, pp. 518–521, 2002.
- [65] D. A. Firmansyah *et al.*, "Crystalline phase reduction of cuprous oxide (Cu₂O) nanoparticles accompanied by a morphology change during ethanol-assisted spray pyrolysis," *Langmuir*, vol. 39, no. 23, pp. 7063–7071, 2009.
- [66] Y. H. Kim *et al.*, "Synthesis of oleate capped Cu nanoparticles by thermal decomposition," *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 284–285, pp. 364–368, 2006.
- [67] M. Salavati-Niasari *et al.*, "Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition," *Polyhedron*, vol. 27, no. 17, pp. 3514–3518, 2008.
- [68] P. Lv *et al.*, "Effect of NaOH concentration on antibacterial activities of Cu nanoparticles and the antibacterial mechanism," *Mater. Sci. Eng. C*, p. 110669, 2020.
- [69] M. Fernández-Arias *et al.*, "Fabrication and deposition of copper and copper oxide nanoparticles by laser ablation in open air," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 2, pp. 300, 2020.
- [70] N. Sreeju *et al.*, "Microwave-assisted rapid synthesis of copper nanoparticles with exceptional stability and their multifaceted applications," *J. Mol. Liq.*, vol. 221, pp. 1008–1021, 2016.
- [71] A. M. Raspolli Galletti *et al.*, "Novel microwave-synthesis of Cu nanoparticles in the absence of any stabilizing agent and their antibacterial and antistatic applications,"

- Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 610–618, 2013.
- [72] M. Valodkar *et al.*, “Synthesis and anti-bacterial activity of Cu, Ag and Cu–Ag alloy nanoparticles: A green approach,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 3, pp. 384–389, 2011.
- [73] H. Zhu *et al.*, “A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 277, no. 1, pp. 100–103, 2004.
- [74] H. T. Zhu *et al.*, “Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation,” *J. Cryst. Growth*, vol. 270, no. 3–4, pp. 722–728, 2004.
- [75] H. Zhu *et al.*, “Novel synthesis of copper nanoparticles: Influence of the synthesis conditions on the particle size,” *Nanotechnology*, vol. 16, no. 12, pp. 3079–3083, 2005.
- [76] Y. Hwan *et al.*, “Synthesis of oleate capped Cu nanoparticles by thermal decomposition,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 285, pp. 364–368, 2006.
- [77] R. Betancourt-Galindo *et al.*, “Synthesis of copper nanoparticles by thermal decomposition and their antimicrobial properties,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 7–11, 2014.
- [78] X. F. Tang *et al.*, “A simple way of preparing high-concentration and high-purity nano copper colloid for conductive ink in inkjet printing technology,” *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 360, no. 1–3, pp. 99–104, 2010.
- [79] M. Blosi *et al.*, “Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, pp. 127–138, 2011.
- [80] A. M. Raspolli Galletti *et al.*, “Novel microwave-synthesis of Cu nanoparticles in the absence of any stabilizing agent and their antibacterial and antistatic applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 610–618, 2013.

- [81] T. M. D. Dang *et al.*, “The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 2, 2011.
- [82] X. Song *et al.*, “A method for the synthesis of spherical copper nanoparticles in the organic phase,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 273, no. 2, pp. 463–469, 2004.
- [83] R. Das *et al.*, “Linoleic acid capped copper nanoparticles for antibacterial activity,” *J. Bionanoscience*, vol. 4, no. 1–2, pp. 82–86, 2010.
- [84] Y. Liu *et al.*, “Controlled synthesis of various hollow Cu nano/microstructures via a novel reduction route,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 6, pp. 933–938, 2007.
- [85] A. Tamilvanan *et al.*, “Copper nanoparticles: Synthetic strategies, properties and multifunctional application,” *Int. J. Nanosci.*, vol. 13, no. 2, 2014.
- [86] M. Gracia-Pinilla *et al.*, “Deposition of size-selected Cu nanoparticles by inert gas condensation,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 180–188, 2010.
- [87] F. He and D. Zhao, “Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers,” *Environmental science & technology*, vol. 41, no. 17, pp. 6216–6221, 2007.
- [88] S. Wu and D. Chen, “Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 273, pp. 165–169, 2004.
- [89] Y. Zhang *et al.*, “Facile preparation of monodisperse, impurity-free, and antioxidation copper nanoparticles on a large scale for application in conductive ink,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 1, pp. 560–567, 2014.
- [90] Q. M. Liu *et al.*, “Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 22, no. 9, pp. 2198–2203, 2012.
- [91] J. G. Yang *et al.*, “Preparation of oleic acid-capped copper nanoparticles,” *Chem. Lett.*,

- vol. 35, no. 10, pp. 1190–1191, 2006.
- [92] X. Cheng *et al.*, “Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 5, pp. 2727–2732, 2006.
- [93] C. Wu *et al.*, “One-step green route to narrowly dispersed copper nanocrystals,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 8, pp. 965–969, 2006.
- [94] J. Yang *et al.*, “Synthesis of copper monolayer and particles at aqueous–organic interface,” *Surface Science*, vol. 600, no. 24, pp. 10–12, 2006.
- [95] Y. Wang *et al.*, “Synthesis of well-defined copper nanocubes by a one-pot solution process,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 24, pp. 6000, 2006.
- [96] W. Yu *et al.*, “Synthesis and characterization of monodispersed copper colloids in polar solvents,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 465–470, 2009.
- [97] M. Biçer and I. Şişman, “Controlled synthesis of copper nano/microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution,” *Powder Technol.*, vol. 198, no. 2, pp. 279–284, 2010.
- [98] J. Xiong *et al.*, “Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid,” *Green Chem.*, vol. 13, no. 4, pp. 900–904, 2011.
- [99] L. Malassis *et al.*, “One-step green synthesis of gold and silver nanoparticles with ascorbic acid and their versatile surface post-functionalization,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 39, pp. 33092–33100, 2016.
- [100] T. Ahmad, “Ascorbic acid assisted synthesis, characterization and catalytic application of copper nanoparticles,” *Mater. Sci. Eng. Int. J.*, vol. 2, no. 4, pp. 90–94, 2018.
- [101] Y. Qin *et al.*, “Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction,” *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 372, no. 1–3, pp. 172–176, 2010.
- [102] A. Sood *et al.*, “Ascorbic acid-mediated synthesis and characterisation of iron oxide/gold core–shell nanoparticles,” *J. Exp. Nanosci.*, vol. 11, no. 5, pp. 370–382,

2016.

- [103] M. A. Alam *et al.*, “The effect of precursor concentration on the crystallinity synchronization of synthesized copper nanoparticles,” *J. Cryst. Growth*, vol. 621, pp. 127386, 2023.
- [104] R. A. Soomro *et al.*, “Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis,” *Adv. Mater. Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 191–198, 2014.
- [105] Z. He and P. Alexandridis, “Micellization thermodynamics of Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) amphiphilic block copolymer in aqueous Ethylammonium nitrate (EAN) solutions,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 1, 2018.
- [106] U. M. García-Pérez *et al.*, “Selective synthesis of monoclinic bismuth vanadate powders by surfactant-assisted co-precipitation method: Study of their electrochemical and photocatalytic properties,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 10, pp. 9622–9632, 2012.
- [107] U. M. García-Pérez *et al.*, “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.*, vol. 40, no. 3, pp. 4631–4638, 2014.
- [108] C. B. D. Marien *et al.*, “Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: Effect of Pluronic P123 on particle’s morphology and photocatalytic degradation of paraquat,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 14, pp. 12582–12588, 2017.
- [109] R. Mellado-Vázquez *et al.*, “Sol-gel synthesis and antioxidant properties of yttrium oxide nanocrystallites incorporating P-123,” *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 9, pp. 6768–6778, 2014.
- [110] Y. Piao *et al.*, “Facile aqueous-phase synthesis of uniform palladium nanoparticles of various shapes and sizes,” *Small*, vol. 3, no. 2, pp. 255–260, 2007.
- [111] Z. Shervani *et al.*, “Morphology and size-controlled synthesis of silver nanoparticles in aqueous surfactant polymer solutions,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 286, no. 4, pp. 403–410, 2008.

- [112] A. G. Leonel *et al.*, “Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles/carboxymethyl cellulose core-shell nanohybrids for killing cancer cells in vitro,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 132, pp. 677–691, 2019.
- [113] A. A. Hebeish and H. E. Emam, “Carboxymethyl cellulose for green synthesis and stabilization of silver nanoparticles,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 3, pp. 933–941, 2010.
- [114] M. M. G. Fouda *et al.*, “Carboxymethyl cellulose supported green synthetic features of gold nanoparticles: Antioxidant, cell viability, and antibacterial effectiveness,” *Synth. Met.*, vol. 269, no. November, p. 116553, 2020.
- [115] T. Zhong *et al.*, “Antimicrobial properties of the hybrid copper nanoparticles–carboxymethyl cellulose,” *Wood Fiber Sci.*, pp. 215–222, 2013.
- [116] T. Kamal *et al.*, “Microwave assisted synthesis and carboxymethyl cellulose stabilized copper nanoparticles on bacterial cellulose nanofibers support for pollutants degradation,” *J. Polym. Environ.*, vol. 27, no. 12, pp. 2867–2877, 2019.
- [117] A. Zhang *et al.*, “Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 304, no. 1–2, pp. 28–32, 2009.
- [118] S. Wu, “Preparation of fine copper powder using ascorbic acid as a reducing agent and its application in MLCC,” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 4–5, pp. 1125–1129, 2007.
- [119] S. Liu *et al.*, “Applied surface science photocatalytic performance of sandwich-like BiVO₄ sheets by microwave assisted synthesis,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, no. 3, pp. 542–547, 2017.
- [120] J. Du *et al.*, “Hausmannite Mn₃O₄ nanorods: synthesis, characterization and magnetic properties,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 19, pp. 4923, 2006.
- [121] Y. Feng *et al.*, “Studies on the PEG-assisted hydrothermal synthesis and growth mechanism of ZnO microrod and mesoporous microsphere arrays on the substrate,” *Crystal growth & design*, vol. 10, no. 4, pp. 1500–1507, 2010.

- [122] A. B. Savi *et al.*, “Tailoring of magnetite powder properties for enhanced phosphate removal: Effect of PEG addition in the synthesis process,” *Powder Technology*, vol. 301, pp. 511–519, 2016.
- [123] B. Wang *et al.*, “Synthesis of pomegranate-structured Si/C microspheres using P123 as surfactant for high-energy lithium-ion batteries,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 864, p. 114102, 2020.
- [124] R. Zhou *et al.*, “Influences of surfactants on the preparation of copper nanoparticles by electron beam irradiation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 4, pp. 599–603, 2008.
- [125] R. K. Nekouie *et al.*, “Effect of organic additives on synthesis of copper nano powders by pulsing electrolysis,” *Powder Technol.*, vol. 237, pp. 554–561, 2013.
- [126] C. Venkata Reddy *et al.*, “Au-doped BiVO₄ nanostructure-based photoanode with enhanced photoelectrochemical solar water splitting and electrochemical energy storage ability,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 545, no. January, pp. 149030, 2021.
- [127] C. V. Reddy *et al.*, “Effect of noble metal ions dopants on solar photoelectrochemical water splitting and electrochemical supercapacitive performance of BiVO₄ hollow tubes,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 226, p. 111056, 2021.
- [128] J. Wu *et al.*, “Preparation of noble metal Ag-modified BiVO₄ nanosheets and a study on the degradation performance of tetracyclines,” *New J. Chem.*, vol. 44, no. 32, pp. 13815–13823, 2020.
- [129] Y. Deng *et al.*, “Plasmonic resonance excited dual Z-scheme BiVO₄/Ag/Cu₂O nanocomposite: Synthesis and mechanism for enhanced photocatalytic performance in recalcitrant antibiotic degradation,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 1494–1511, 2017.
- [130] E. Aguilera-Ruiz *et al.*, “Photocatalytic performance of binary and ternary Pt–Cu₂O–BiVO₄ catalysts under visible-light irradiation,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 22, pp. 32364–32370, 2021.

- [131] S. Kohtani *et al.*, “Adsorptive and photocatalytic properties of Ag-loaded BiVO₄ on the degradation of 4-n-alkylphenols under visible light irradiation,” *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 3, pp. 185–189, 2005.
- [132] K. S. W. Sing *et al.*, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [133] F. F. Abdi *et al.*, “The origin of slow carrier transport in BiVO₄ thin film photoanodes: A time-resolved microwave conductivity study,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 16, pp. 2752–2757, 2013.
- [134] Y. K. Kho *et al.*, “Flame preparation of visible-light-responsive BiVO₄ oxygen evolution photocatalysts with subsequent activation via aqueous route,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 6, pp. 1997–2004, 2011.
- [135] S. P. Berglund *et al.*, “Photoelectrochemical oxidation of water using nanostructured BiVO₄ films,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 9, pp. 3794–3802, 2011.
- [136] M. B. Gawande *et al.*, “Cu and Cu-based nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis,” *Chemical reviews*, vol. 116, no. 9, pp. 3722–3811, 2016.
- [137] H. R. Liu *et al.*, “Worm-like Ag/ZnO core–shell heterostructural composites: Fabrication, characterization, and photocatalysis,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 30, pp. 16182–16190, 2012.
- [138] A. Hashim, “Synthesis of SiO₂/CoFe₂O₄ nanoparticles doped CMC: Exploring the morphology and optical characteristics for photodegradation of organic dyes,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 2483–2491, 2021.
- [139] U. M. García Pérez, “Síntesis de m-BiVO₄ por los métodos de combustión, coprecipitación e hidrotérmal en presencia de agentes estructurantes y evaluación de sus propiedades fotocatalíticas,” *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.

ÁPENDICES

APÉNDICE A

La energía de la banda prohibida de los semiconductores sintetizados se determinó por medio del gráfico de Tauc (αhv vs hv), obteniendo la extrapolación de la pendiente. La absorción óptica cerca del borde está definida por la siguiente ecuación:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m \quad (\text{A.1})$$

Donde:

α : Coeficiente de absorción

hv : Energía del fotón

A: Constante

E_g : Energía de banda prohibida del semiconductor

m: Transición del semiconductor.

En donde la m representa un exponente cuyo valor es dependiente de las características del semiconductor; $m= 2$ para un semiconductor de transición indirecta y $m= 1/2$ para un semiconductor de transición directa.

APÉNDICE B

En el siguiente apartado se muestra las imágenes obtenidas por medio del estudio de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX) de los composites Cu-BiVO₄ sintetizados bajo los diferentes agentes estructurantes estudiados en esta investigación.

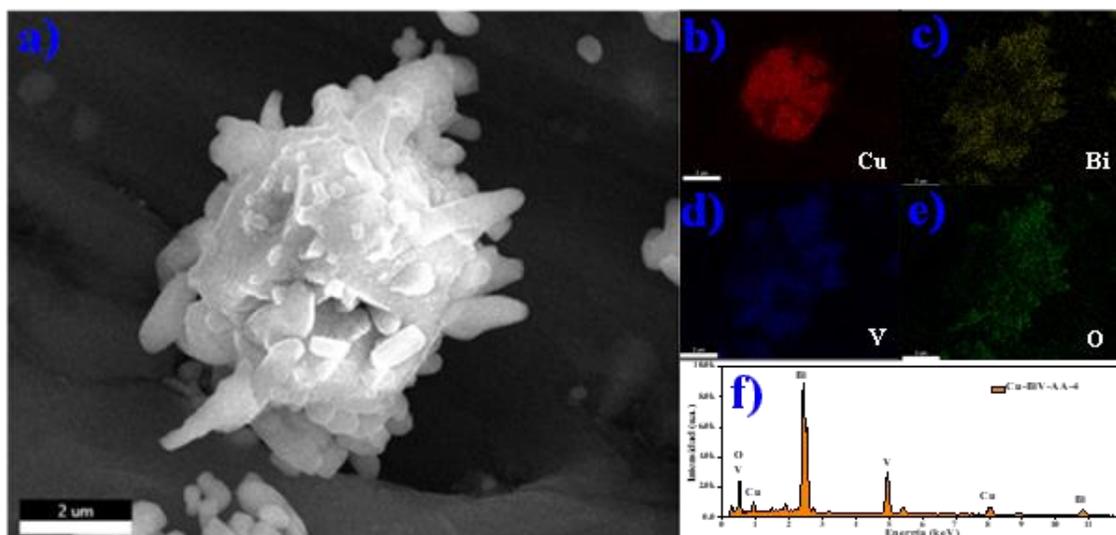


Figura B.1. a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-AA-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.

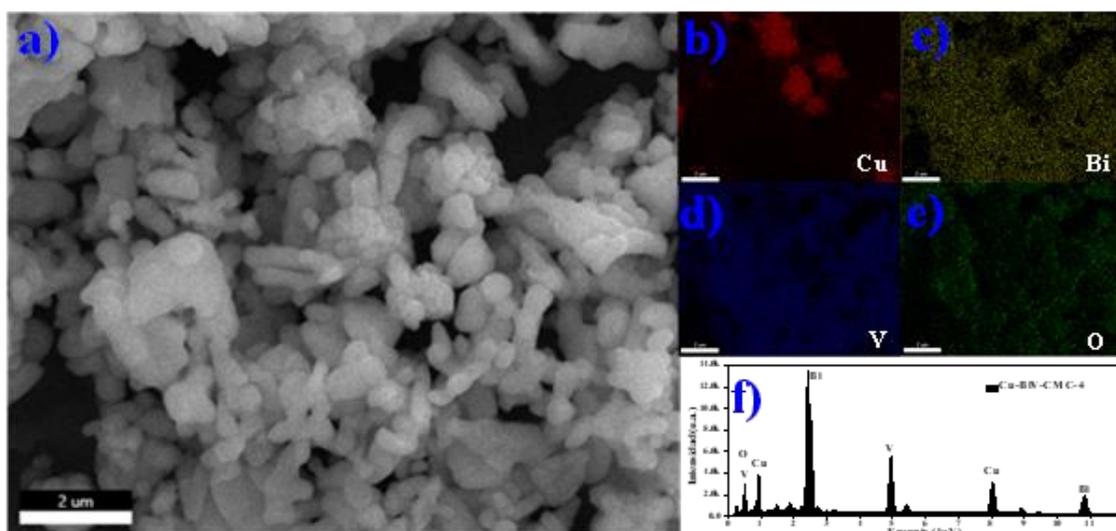


Figura B.2. a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-CMC-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.

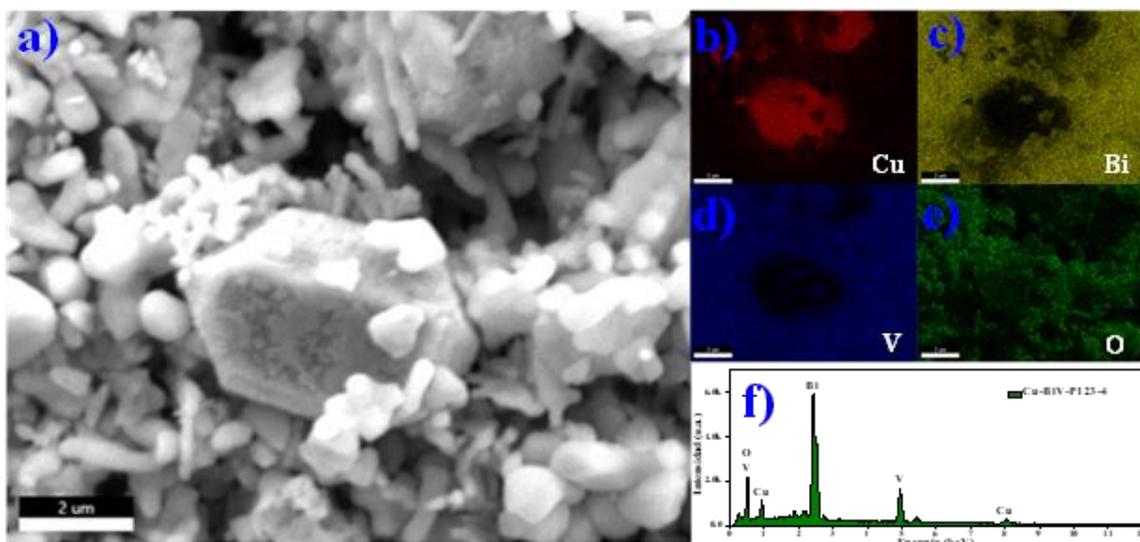


Figura B.3. a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-P123-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.

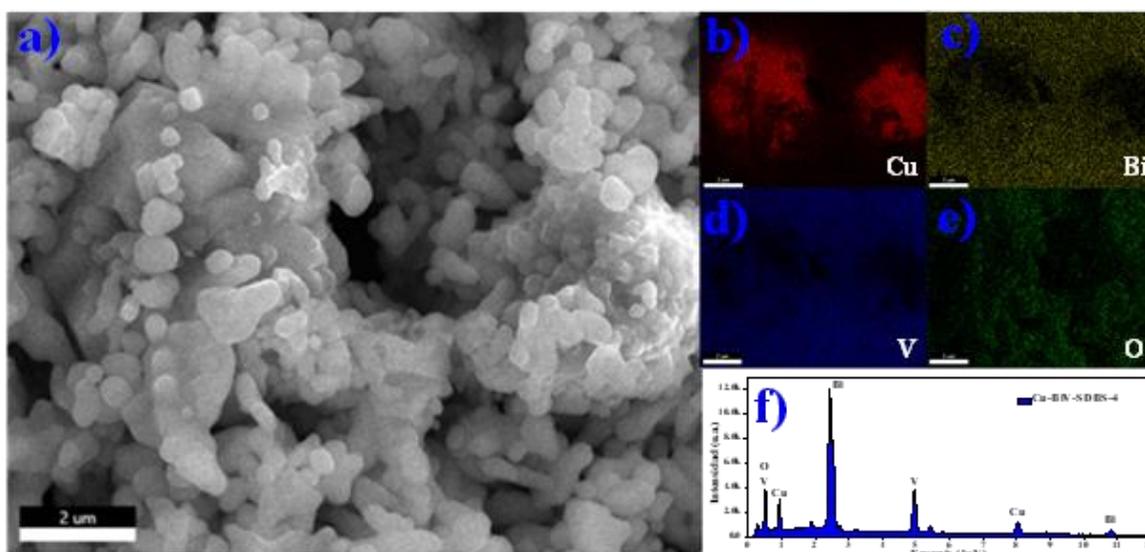


Figura B.4. a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-SDBS-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.

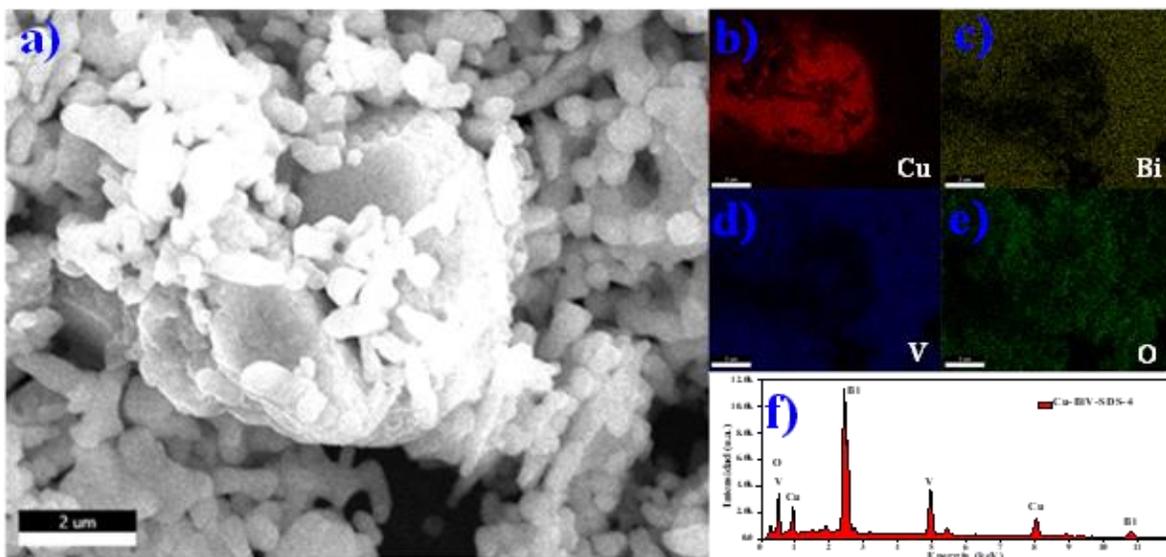


Figura B.5. a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-SDS-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.

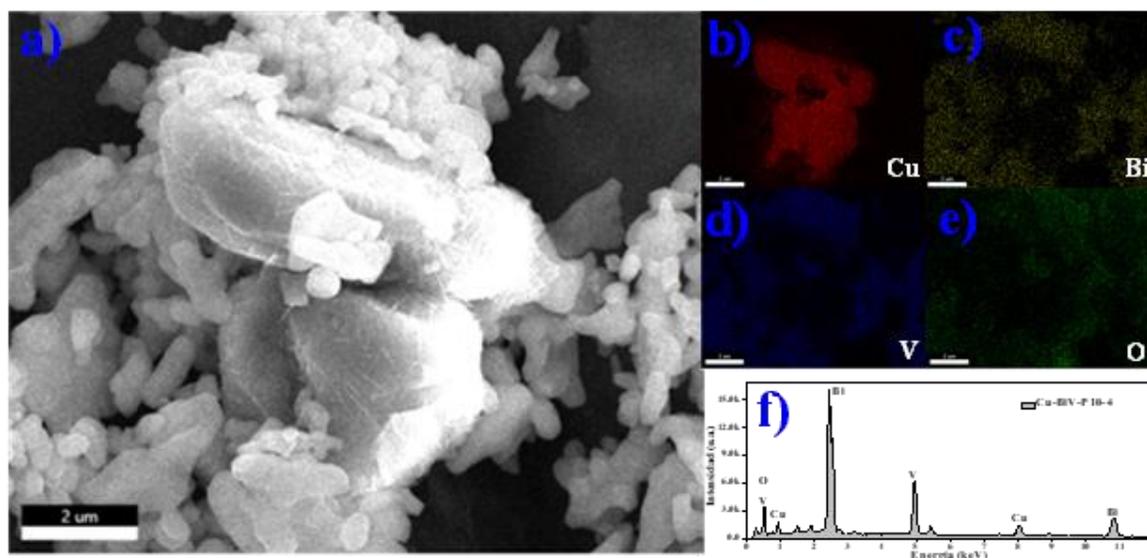


Figura B.6. a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-P10-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.

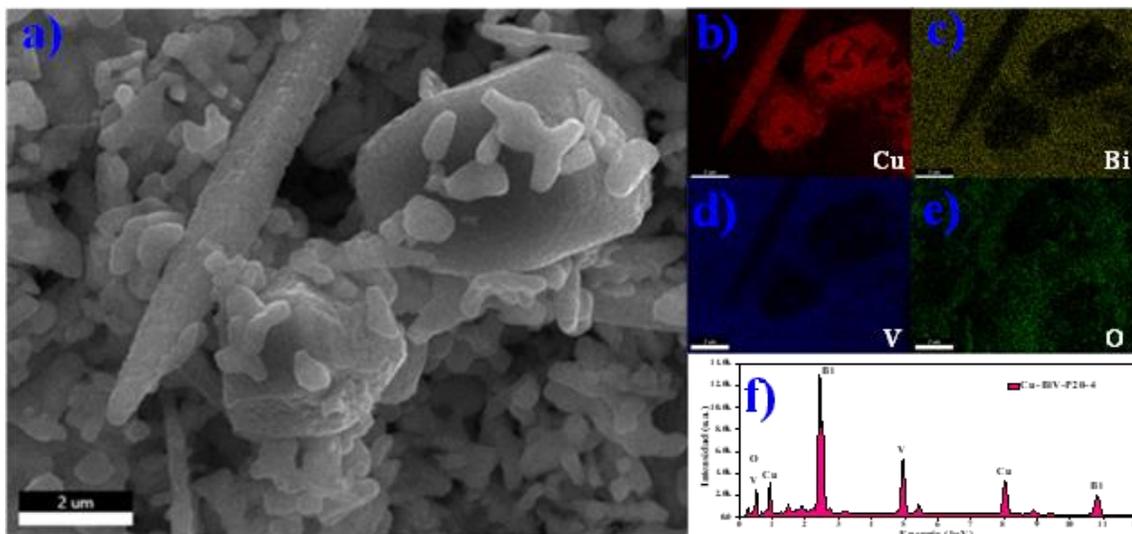


Figura B.7. a) Imagen MEB de electrones secundarios obtenida de la muestra Cu-BiV-P20-4. Mapeo de los elementos por EDX; b) Cu, c) Bi, d) V y e) O; y su f) espectro EDX.