

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



UANL

**SÍNTESIS DE $m\text{-BiVO}_4$ POR LOS MÉTODOS DE COMBUSTIÓN,
CO-PRECIPITACIÓN E HIDROTHERMAL EN PRESENCIA DE AGENTES
ESTRUCTURANTES Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS**

P R E S E N T A:

M.C. ULISES MATÍAS GARCÍA PÉREZ

T E S I S

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N. L., SEPTIEMBRE 2011

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



**SÍNTESIS DE $m\text{-BiVO}_4$ POR LOS MÉTODOS DE COMBUSTIÓN,
CO-PRECIPITACIÓN E HIDROTHERMAL EN PRESENCIA DE AGENTES
ESTRUCTURANTES Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS**

P R E S E N T A:

M.C. ULISES MATÍAS GARCÍA PÉREZ

T E S I S

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N. L., SEPTIEMBRE 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis "***Síntesis de m-BiVO₄ por los métodos de combustión, co-precipitación e hidrotérmal en presencia de agentes estructurantes y evaluación de sus propiedades fotocatalíticas***", realizada por el alumno ULISES MATÍAS GARCÍA PÉREZ, matrícula 1057259, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Director de Tesis

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Co-director de Tesis

Dr. José Ricardo Gómez Romero
Revisor

Dr. Eduardo Maximino Sánchez Cervantes
Revisor

Dr. Enrique Manuel López Cuellar
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L., Septiembre 2011

“Dar ejemplo no es la principal manera de influir sobre los demás;

es la única manera”

(Albert Einstein)

DEDICATORIA

*A mis **padres, hermanos, cuñados y sobrinos,**
que con su amor, cariño, apoyo y enseñanzas me han dado la fuerza en los
momentos de debilidad para poder seguir adelante en busca de mis metas.*

*A ma **chérie,** pour toute la force, l'aide et l'impulsion
qu'elle m'a donnée dans les moments les plus difficiles de ma vie.*

*Y a todos aquellos que alguna vez han creído en un sueño y
han tenido la fuerza para seguirlo.*

AGRADECIMIENTOS

A **Dios**,
por haberme permitido realizar este trabajo.

Al **Dr. Azael Martínez de la Cruz** y la **Dra. Selene Sepúlveda Guzmán**,
por su valiosa supervisión,
por sus fructíferas discusiones,
por su generoso apoyo y valioso tiempo dedicado a mi trabajo
y por dejarse ser cómplices de este proyecto.

Al **Dr. José Peral**,
por sus valiosas enseñanzas.

A la **Dra. Leonor María Blanco Jerez**,
por haber sido la persona que hizo que
viera a la Ciencia con pasión.

A la **familia Celestino Victorino**,
por su incondicional apoyo.

Al **CONACyT** (81546),
por el apoyo para la realización del proyecto.

Al **Departamento de Ecomateriales y Energía
de la Facultad de Ingeniería Civil (U.A.N.L.)**,
al **Departamento de Sol-Gel
de la Facultad de Ciencias Químicas (U.A.N.L.)**,
al **CIMAV (Monterrey)** y al **CIIDIT**,
por su invaluable asistencia en la caracterización del material.

A **todas aquellas personas**,
que participaron durante la realización de este trabajo,
por todo su apoyo y comprensión brindada.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|------------|
| RESUMEN | XIV |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. Antecedentes | 1 |
| 1.1.1. Fotocatálisis heterogénea | 1 |
| 1.1.2. Clasificación de las reacciones fotocatalíticas | 3 |
| 1.1.3. Parámetros que influyen en las propiedades fotocatalíticas de los materiales | 5 |
| 1.1.4. TiO_2 como fotocatalizador | 6 |
| 1.2. Fotocatalizadores alternos al TiO_2 : activados bajo irradiación de luz visible | 8 |
| 1.2.1. Estructura y propiedades del vanadato de bismuto (BiVO_4) | 8 |
| 1.2.2. Métodos de síntesis de BiVO_4 | 11 |
| 1.2.3. Empleo de aditivos en la síntesis de BiVO_4 como alternativa para mejorar su actividad fotocatalítica | 17 |
| 1.3. Hipótesis | 26 |
| 1.4. Objetivos | 26 |
| 1.4.1. Objetivo general | 26 |
| 1.4.2. Objetivos específicos | 26 |
| CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN | 28 |
| 2.1. Síntesis de fotocatalizadores | 28 |
| 2.1.1. Preparación de BiVO_4 por el método de combustión empleando como material combustible CMC | 28 |
| 2.1.2. Preparación de BiVO_4 por co-precipitación en presencia de agentes estructurantes | 29 |
| 2.1.3. Preparación de BiVO_4 por hidrotérmal en presencia de agentes estructurantes | 31 |
| 2.2. Caracterización estructural de fotocatalizadores | 33 |
| 2.2.1. Difracción de rayos-X en polvo | 33 |
| 2.3. Caracterización espectroscópica de fotocatalizadores | 33 |
| 2.3.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier | 33 |

| | | |
|----------|--|----|
| 2.4. | Caracterización morfológica de fotocatalizadores | 34 |
| 2.4.1. | Microscopía electrónica de barrido | 34 |
| 2.5. | Propiedades ópticas de fotocatalizadores | 34 |
| 2.5.1. | Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis | 34 |
| 2.6. | Propiedades superficiales de fotocatalizadores | 35 |
| 2.6.1. | Determinación del área superficial BET | 35 |
| 2.7. | Caracterización electroquímica de fotocatalizadores | 35 |
| 2.7.1. | Determinación del nivel de quasi-Fermi de electrones | 35 |
| 2.7.2. | Metodología de trabajo para la determinación del nivel de quasi-Fermi de los electrones de óxidos semiconductores en polvo | 37 |
| 2.8. | Pruebas fotocatalíticas | 38 |
| 2.8.1. | Reactores fotocatalíticos | 38 |
| 2.8.1.1. | Reactor con irradiación interna | 38 |
| 2.8.1.2. | Reactor con irradiación externa | 40 |
| 2.8.2. | Curva de calibración de rodamina B | 41 |
| 2.8.3. | Metodología de trabajo para los experimentos de fotocátalisis | 42 |
| 2.8.3.1. | Degradación de rodamina B y metanol | 42 |

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 44

| | | |
|--------|---|----|
| 3.1. | Caracterización estructural de los fotocatalizadores por difracción de rayos-X en polvo..... | 44 |
| 3.1.1. | BiVO ₄ sintetizado por combustión | 44 |
| 3.1.2. | BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación | 47 |
| 3.1.3. | BiVO ₄ sintetizado por el método hidrotérmal | 53 |
| 3.2. | Caracterización espectroscópica de fotocatalizadores por espectroscopía FTIR | 63 |
| 3.2.1. | BiVO ₄ sintetizado por combustión | 63 |
| 3.2.2. | BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación | 65 |
| 3.2.3. | BiVO ₄ sintetizado por el método hidrotérmal | 70 |
| 3.3. | Caracterización morfológica de los fotocatalizadores por microscopía electrónica de barrido | 73 |
| 3.3.1. | BiVO ₄ sintetizado por combustión | 73 |
| 3.3.2. | BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación | 75 |
| 3.3.3. | BiVO ₄ sintetizado por el método hidrotérmal | 85 |

| | |
|---|-----|
| 3.4. Caracterización óptica de los fotocatalizadores por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis..... | 98 |
| 3.4.1. Medición de los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis | 98 |
| 3.4.2. Determinación de la energía de banda prohibida | 100 |
| 3.5. Caracterización electroquímica de los fotocatalizadores | 102 |
| 3.5.1. Determinación del nivel de quasi-Fermi de los electrones | 102 |
| 3.6. Propiedades superficiales de los fotocatalizadores | 108 |
| 3.6.1. Determinación del área superficial BET | 108 |
| 3.7. Pruebas fotocatalíticas | 111 |
| 3.7.1. Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible de rodamina B en disolución acuosa con m-BiVO ₄ sintetizado por combustión | 111 |
| 3.7.2. Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible de rodamina B en disolución acuosa con m-BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación | 115 |
| 3.7.3. Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible de rodamina B en disolución acuosa con m-BiVO ₄ sintetizado por hidrotermal | 125 |
| 3.7.4. Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible de metanol en disolución acuosa con m-BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación | 134 |
| 3.7.5. Descomposición fotocatalítica de H ₂ O bajo irradiación de luz visible con m-BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación | 137 |
| 3.8. Discusión general de resultados | 139 |

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES **147**

REFERENCIAS **149**

APÉNDICES **171**

| | |
|--|-----|
| Apéndice A. | 171 |
| A.1. Determinación de la banda de energía prohibida | 171 |
| Apéndice B. | 173 |
| B.1. Determinación del nivel de quasi-Fermi de los electrones de óxidos semiconductores mediante el método en suspensión | 173 |
| B.1.1. Nivel de Fermi bajo condiciones de no equilibrio | 173 |

| | |
|--|-----|
| Apéndice C. | 178 |
| C.1. Curva de calibración de rodamina B | 178 |
| Apéndice D. | 180 |
| D.1. Cálculo del orden de reacción y constante de velocidad | 180 |
| D.1.1. Reacción de primer orden | 180 |
| D.1.2. Reacción de orden cero | 181 |
| Apéndice E. | 182 |
| E.1. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los tungstatos de metales divalentes (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{2+}) sintetizados por co-precipitación para la degradación de compuestos orgánicos | 182 |
| E.1.1. Síntesis de los tungstatos de metales divalentes (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{2+}) por el método de co-precipitación | 182 |
| E.1.2. Caracterización de los tungstatos de metales divalentes (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{2+}) | 183 |
| E.1.3. Evaluación de las propiedades fotocatalíticas de los tungstatos de metales divalentes (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{2+}) | 186 |
| Apéndice F. | 193 |
| F.1. Producción científica | 193 |
| F.2. Artículos publicados | 194 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|------------|---|----|
| Tabla 1.1. | Métodos de síntesis y aditivos empleados en la preparación de BiVO_4 y evaluación de sus propiedades fotocatalíticas | 13 |
| Tabla 1.2. | Elementos empleados como co-catalizadores para mejorar las propiedades fotocatalíticas bajo irradiación de luz visible de m-BiVO_4 | 14 |
| Tabla 1.3. | Morfologías y áreas superficiales obtenidas para polvos de m-BiVO_4 preparados por el método de co-precipitación | 16 |
| Tabla 1.4. | Morfologías y áreas superficiales obtenidas para polvos de m-BiVO_4 preparados por síntesis hidrotérmal | 17 |
| Tabla 1.5. | Morfologías y áreas superficiales obtenidas para polvos de m-BiVO_4 preparados por síntesis hidrotérmal en presencia de aditivos | 19 |
| Tabla 2.1 | Agentes estructurantes y composiciones empleadas para la síntesis de m-BiVO_4 por el método de co-precipitación en presencia de aditivos | 30 |
| Tabla 2.2. | Agentes estructurantes y composiciones empleadas para la síntesis de m-BiVO_4 por el proceso hidrotérmal en presencia de aditivos | 32 |
| Tabla 2.3. | Parámetros empleados en los ensayos de fotocatalisis | 42 |
| Tabla 3.1. | Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 por combustión en presencia de 9% en peso de CMC | 45 |
| Tabla 3.2. | Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 por co-precipitación en presencia de CMC en diferentes composiciones | 47 |
| Tabla 3.3. | Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 por co-precipitación en presencia de Pluronic P-123 en diferentes composiciones | 50 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 3.4. Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 por co-precipitación en presencia de Pluronic F-127 en diferentes composiciones | 52 |
| Tabla 3.5. Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 vía hidrotermal en presencia de 6% en peso de CMC | 54 |
| Tabla 3.6. Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 vía hidrotermal en presencia de 0.5% en peso de Pluronic P-123 | 57 |
| Tabla 3.7. Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 vía hidrotermal en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 | 59 |
| Tabla 3.8. Nivel de energía de nE_F^* a diferentes valores de pH de los polvos policristalinos de m- BiVO_4 sintetizados por los métodos de co-precipitación e hidrotermal en presencia de agentes estructurantes | 104 |
| Tabla 3.9. Área superficial BET de los polvos policristalinos de m- BiVO_4 sintetizados por el método de combustión, co-precipitación e hidrotermal en presencia de agentes estructurantes | 108 |
| Tabla 3.10. Parámetros cinéticos para la reacción de degradación de rhB en disolución acuosa usando como fotocatalizador polvos policristalinos de m- BiVO_4 sintetizados por el método de combustión en presencia de CMC | 114 |
| Tabla 3.11. Parámetros cinéticos para la reacción de degradación de rhB en disolución acuosa usando como fotocatalizador los polvos policristalinos de m- BiVO_4 sintetizados por el método de co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127 | 121 |
| Tabla 3.12. Parámetros cinéticos para la reacción de degradación de rhB en disolución acuosa usando como fotocatalizador los polvos de m- BiVO_4 sintetizados vía hidrotermal en presencia de 6% en peso de CMC y 3% en peso de Pluronic F-127 | 129 |
| Tabla 3.13. Mineralización de metanol bajo irradiación de luz visible empleando como fotocatalizador m- BiVO_4 en ausencia de O_2 | 138 |
| Tabla E1. Parámetros empleados en los ensayos fotocatalíticos de metanol y 4-clorofenol | 187 |
| Tabla F1. Producción científica generada en la presente investigación ... | 193 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. Esquema ilustrativo de los procesos fisicoquímicos que pueden ocurrir en la partícula de un semiconductor bajo irradiación | 1 |
| Figura 1.2. Espectro solar que irradia la tierra en función de la longitud de onda y de la energía portada por los fotones | 7 |
| Figura 1.3. Diagrama de fases del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ | 9 |
| Figura 1.4. Estructura cristalina de la fase monoclinica de BiVO_4 | 10 |
| Figura 1.5. Representación esquemática de la estructura de bandas de $m\text{-BiVO}_4$ | 11 |
| Figura 1.6. Mecanismo de estabilización de partículas para el control de su tamaño y morfología. (a) Estabilización estérica y (b) estabilización electro-estérica | 21 |
| Figura 1.7. Estructura química del poli-electrolito carboximetilcelulosa de sodio (CMC) | 22 |
| Figura 1.8. Estructura química de los surfactantes poliméricos no iónicos de la familia del poli-oxietileno: a) Pluronic P-123 y b) Pluronic F-127 | 23 |
| Figura 2.1. Sistema de trabajo utilizado para la determinación del nivel de quasi-Fermi de los electrones de los óxidos semiconductores en polvo | 36 |
| Figura 2.2. Reactor utilizado en la degradación de rodamina B con BiVO_4 bajo irradiación de luz visible | 39 |
| Figura 2.3. Reactor utilizado en la degradación de metanol bajo irradiación de luz visible | 41 |
| Figura 3.1. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por combustión en presencia de 9% en peso de CMC a diferentes tratamientos térmicos | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.2. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de CMC: A) 0.5% p/p, B) 3% p/p, C) 6% p/p y D) 9% p/p | 48 |
| Figura 3.3. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic P-123: A) 0.5% p/p y B) 3% p/p | 51 |
| Figura 3.4. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic F-127: A) 0.5% p/p y B) 3% p/p | 53 |
| Figura 3.5. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por el método hidrotermal; a) JCPDS 14-0688 m- BiVO_4 , b-g) con 6% en peso de CMC a diferentes temperaturas e intervalos de tiempo y h) en ausencia de CMC | 54 |
| Figura 3.6. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por vía hidrotermal en presencia de 6% en peso de CMC; a) JCPDS 14-0688 m- BiVO_4 , b) 200°C durante 20 h y c) con tratamiento térmico posterior a 400°C durante 4 h | 56 |
| Figura 3.7. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por el método hidrotermal en presencia de 0.5% en peso de Pluronic P-123 a diferentes temperaturas | 58 |
| Figura 3.8. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por el método hidrotermal en presencia de 3% en peso Pluronic F-127 a diferentes temperaturas | 59 |
| Figura 3.9. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por el método hidrotermal a 80°C durante 20 h; a) JCPDS 14-0688 m- BiVO_4 , b) en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 y c) en ausencia de Pluronic F-127 | 61 |
| Figura 3.10. Espectros de absorción de infrarrojo de BiVO_4 producto de la síntesis por combustión en presencia de 9% en peso de CMC a diferentes temperaturas | 63 |
| Figura 3.11. Espectros de absorción de infrarrojo de BiVO_4 producto de la síntesis por co-precipitación en presencia de CMC a diferentes composiciones; A) muestras precursoras sin tratamiento térmico y B) muestras tratadas a diferentes temperaturas y lavadas con agua | 66 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.12. Espectros de absorción de infrarrojo de muestras BiVP123 obtenidas por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic P-123 a diferentes temperaturas | 68 |
| Figura 3.13. Espectros de absorción de infrarrojo de las muestras BiVF127 sintetizadas por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic F-127 a diferentes temperaturas | 69 |
| Figura 3.14. Espectros de absorción de infrarrojo de BiVO ₄ sintetizado por el método hidrotermal a 160°C en presencia del 6% en peso de CMC a diferentes tiempos de reacción | 70 |
| Figura 3.15. Espectros de absorción de infrarrojo de BiVO ₄ sintetizado por el método hidrotermal a diferentes temperaturas en presencia de Pluronic F-127 al 3% en peso | 72 |
| Figura 3.16. Imágenes de SEM de m-BiVO ₄ sintetizado por combustión a diferentes temperaturas en presencia de CMC al 9%; a) precursor, b) 200°C y c-d) 300°C | 73 |
| Figura 3.17. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de m-BiVO ₄ durante la síntesis por combustión en presencia de CMC al 9% en peso | 74 |
| Figura 3.18. Imágenes de SEM de m-BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación a diferentes temperaturas y en presencia de diferentes contenidos de CMC; a) 0.5% p/p, b) 3% p/p, c) 6% p/p y d) 9% p/p | 76 |
| Figura 3.19. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de m-BiVO ₄ durante la síntesis por co-precipitación en presencia de CMC | 78 |
| Figura 3.20. Imágenes de SEM de m-BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación a diferentes temperaturas en presencia de Pluronic P-123 al 0.5% en peso; a-b) 200°C y c-d) 300°C | 79 |
| Figura 3.21. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de m-BiVO ₄ durante la síntesis por co-precipitación en presencia de Pluronic P-123 | 80 |
| Figura 3.22. Imágenes de SEM de m-BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación en presencia de Pluronic F-127 a diferentes composiciones; a) 0.5% en peso y b) 3% en peso | 82 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.23. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de $m\text{-BiVO}_4$ durante la síntesis por co-precipitación en presencia de Pluronic F-127 | 84 |
| Figura 3.24. Imágenes de SEM de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por el método hidrotermal en presencia de CMC al 6% en peso a diferentes temperaturas y tiempos de síntesis; a-b) 160°C durante 20 h, c-d) 160°C durante 48 h, e-f) 200°C durante 20 h | 86 |
| Figura 3.25. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de $m\text{-BiVO}_4$ durante la síntesis por el método hidrotermal en presencia de CMC al 6% en peso | 89 |
| Figura 3.26. Imágenes de SEM de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por el método hidrotermal en presencia de Pluronic F-127 al 3% en peso a diferentes temperaturas durante 20 h; a-b) 80°C, c-d) 100°C y e-f) 120°C | 92 |
| Figura 3.27. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de $m\text{-BiVO}_4$ durante la síntesis por el método hidrotermal en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 a diferentes temperaturas | 95 |
| Figura 3.28. Espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ preparados por: a) combustión con CMC, b) co-precipitación con CMC, c) co-precipitación con Pluronic P-123, d) co-precipitación con Pluronic F-127, e) hidrotermal con CMC y f) hidrotermal con Pluronic F-127 | 99 |
| Figura 3.29. Diagramas de $\alpha h\nu$ versus energía del fotón de los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ preparados por: a) combustión con CMC, b) co-precipitación con CMC, c) co-precipitación con Pluronic P-123, d) co-precipitación con Pluronic F-127, e) hidrotermal con CMC y f) hidrotermal con Pluronic F-127 | 101 |
| Figura 3.30. Variación del voltaje con respecto al pH de una suspensión acuosa de $m\text{-BiVO}_4$ preparado por: a) co-precipitación con CMC, b) co-precipitación con Pluronic P-123, c) co-precipitación con Pluronic F-127, d) hidrotermal con CMC y e) hidrotermal con Pluronic F-127 | 103 |
| Figura 3.31. Diagramas de energía a pH 0 para el $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por: a) co-precipitación con CMC, b) co-precipitación con Pluronic P-123, c) co-precipitación con Pluronic F-127, d) hidrotermal con CMC y e) hidrotermal con Pluronic F-127 | 105 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.32. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de m-BiVO ₄ sintetizado por combustión en presencia de CMC al 9% en peso; [rhB] ₀ = 5 mg.L ⁻¹ , m-BiVO ₄ = 250 mg, V _{reactor} = 250 mL, 25°C | 111 |
| Figura 3.33. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de m-BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de CMC; [rhB] ₀ = 5 mg.L ⁻¹ , m-BiVO ₄ = 250 mg, V _{reactor} = 250 mL, 25°C | 116 |
| Figura 3.34. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de m-BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic P-123; [rhB] ₀ = 5 mg.L ⁻¹ , m-BiVO ₄ = 250 mg, V _{reactor} = 250 mL, 25°C | 118 |
| Figura 3.35. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de m-BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic F-127; [rhB] ₀ = 5 mg.L ⁻¹ , m-BiVO ₄ = 250 mg, V _{reactor} = 250 mL, 25°C | 120 |
| Figura 3.36. Pruebas de estabilidad durante 5 ciclos de uso de m-BiVO ₄ sintetizado por co-precipitación en presencia de 9% en peso de CMC en la degradación fotocatalítica de rhB bajo irradiación de luz visible; [rhB] ₀ = 5 mg.L ⁻¹ , m-BiVO ₄ = 250 mg, V _{reactor} = 250 mL, 25°C | 124 |
| Figura 3.37. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de m-BiVO ₄ sintetizado por el método hidrotermal en presencia de CMC al 6% en peso; [rhB] ₀ = 5 mg.L ⁻¹ , m-BiVO ₄ = 250 mg, V _{reactor} = 250 mL, 25°C | 125 |
| Figura 3.38. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de m-BiVO ₄ sintetizado por el método hidrotermal en presencia de Pluronic F-127 al 3% en peso; [rhB] ₀ = 5 mg.L ⁻¹ , m-BiVO ₄ = 250 mg, V _{reactor} = 250 mL, 25°C | 128 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.39. Pruebas de estabilidad de la muestra HC-160-48 durante 3 ciclos de uso en la degradación fotocatalítica de rhB bajo irradiación de luz visible; $[rhB]_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, $m\text{-BiVO}_4 = 250 \text{ mg}$, $V_{\text{reactor}} = 250 \text{ mL}$, 25°C | 130 |
| Figura 3.40. Mineralización de rhB en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible en presencia de los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ (HC-160-48); $[rhB]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m\text{-BiVO}_4 = 500 \text{ mg}$, $V_{\text{reactor}} = 250 \text{ mL}$, 25°C | 132 |
| Figura 3.41. Mineralización de metanol en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390 \text{ nm}$) en presencia de $m\text{-BiVO}_4$; $[\text{Metanol}]_0 = 2.42 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $m\text{-BiVO}_4 = 400 \text{ mg}$, $V_{\text{reactor}} = 200 \text{ mL}$, 25°C | 135 |
| Figura 3.42. Diagrama de flujo de las muestras de $m\text{-BiVO}_4$ preparadas por el método de combustión, co-precipitación e hidrotermal en presencia de agentes estructurantes | 139 |
| Figura 3.43. Representación esquemática de los mecanismos de crecimiento de las partículas de $m\text{-BiVO}_4$ obtenidas por el método de combustión, co-precipitación e hidrotermal en presencia de CMC, Pluronic P-123 y F-127 | 140 |
| Figura 3.44. Constantes de velocidad aparente (k_{app}) y tiempos de vida media ($t_{1/2}$) para la reacción de fotodegradación de rhB empleando como fotocatalizador BiVO_4 obtenido por diferentes rutas de síntesis | 141 |
| Figura B1. (a) Nivel de Fermi para un semiconductor tipo n en equilibrio termodinámico y (b) niveles de quasi-Fermi generados para los electrones ${}_nE_F^*$ y huecos ${}_pE_F^*$ en un semiconductor tipo n irradiado con luz visible; x es la distancia desde la superficie del semiconductor | 174 |
| Figura B2. Posiciones relativas de las bandas de energía de un semiconductor con respecto al potencial redox del metilviológico $[E^0(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{\cdot+})]$ en función del pH | 175 |
| Figura C1. Espectro de absorción UV-Vis para una disolución acuosa de rhB de 5 mg.L^{-1} | 178 |
| Figura C2. Curva de calibración de rhB a $\lambda = 554 \text{ nm}$ en el intervalo de concentraciones de 0-10 ppm | 179 |

| | |
|--|-----|
| Figura E1. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de los tungstatos sintetizados por el método de co-precipitación con un tratamiento térmico realizado a 400°C durante 24 h; a) CoWO ₄ , b) CuWO ₄ , c) MnWO ₄ y d) NiWO ₄ | 183 |
| Figura E2. Variación del voltaje con respecto al pH de dispersiones de tungstatos preparados por co-precipitación; a) CoWO ₄ , b) CuWO ₄ , c) MnWO ₄ y d) NiWO ₄ . Las mediciones fueron realizadas en KNO ₃ 0.1 M y en presencia de MV ²⁺ bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) | 185 |
| Figura E3. Mineralización de metanol bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) en presencia de diferentes fotocatalizadores: a) CoWO ₄ , b) CuWO ₄ y c) NiWO ₄ . [Metanol] ₀ = 2.42 x 10 ⁻² mol.L ⁻¹ , fotocatalizador= 400 mg, V _{reactor} = 200 mL, 25°C | 188 |
| Figura E4. Mineralización de metanol bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) en presencia de CuWO ₄ a diferentes concentraciones iniciales de metanol: a) 5.74 x 10 ⁻² mol.L ⁻¹ , b) 2.47 x 10 ⁻² mol.L ⁻¹ y c) 2.75 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ ; fotocatalizador= 400 mg, V _{reactor} = 200 mL, 25°C | 189 |
| Figura E5. Mineralización de metanol bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) empleando como fotocatalizador el CuWO ₄ . [Metanol] ₀ = 2.75 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ ; fotocatalizador= 400 mg, V _{reactor} = 200 mL, 25°C | 190 |
| Figura E6. Mineralización de 4-clorofenol bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) en presencia de diferentes fotocatalizadores: a) CoWO ₄ y b) CuWO ₄ . [4-CF] ₀ = 5.0 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ ; fotocatalizador= 400 mg, V _{reactor} = 200 mL, 25°C | 191 |

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrollaron nuevas rutas de síntesis de polvos policristalinos del polimorfo monoclinico del vanadato de bismuto ($m\text{-BiVO}_4$). Las condiciones experimentales propuestas incluyeron los métodos de combustión, co-precipitación e hidrotérmal en presencia de los agentes estructurantes carboximetilcelulosa (CMC), Pluronic P-123 y Pluronic F-127.

Los polvos preparados fueron caracterizados por difracción de rayos-X en polvo (DRX), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis), potenciometría y superficialmente mediante la fisisorción de nitrógeno mediante el método BET. La actividad fotocatalítica de los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados fue determinada en la degradación oxidativa de rodamina B (rhB) en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible.

El efecto de parámetros como método de síntesis, tipo de aditivo, concentración del aditivo, temperatura de síntesis y de calcinación fue examinada con la finalidad de determinar su influencia sobre el tamaño, morfología, área superficial, proceso de formación de $m\text{-BiVO}_4$ y actividad fotocatalítica.

La actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas fue evaluada en la degradación oxidativa del colorante orgánico rhB bajo radiación visible. De entre los métodos y agentes estructurantes empleados para la síntesis de $m\text{-BiVO}_4$, por co-precipitación en presencia de 9% en peso de CMC fue el que condujo a la obtención del material con mayor actividad fotocatalítica. En general, todos los fotocatalizadores sintetizados fueron estables ante sucesivos ciclos de uso. El análisis de carbón orgánico total reveló que es posible llevar a cabo la mineralización del colorante orgánico por la acción fotocatalítica de $m\text{-BiVO}_4$.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que involucra la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por parte de un catalizador, el cual usualmente es un semiconductor de banda ancha. Los fotones absorbidos deben ser portadores de una energía igual o superior a la de la banda de energía prohibida del fotocatalizador para promover la excitación directa de sus electrones de la capa de valencia a la de conducción del semiconductor.

En la figura 1.1 se esquematizan de manera ilustrativa los procesos fisicoquímicos que pueden ocurrir cuando en una partícula del semiconductor los electrones de éste son excitados directamente mediante la absorción de energía superior a su valor de banda ancha.

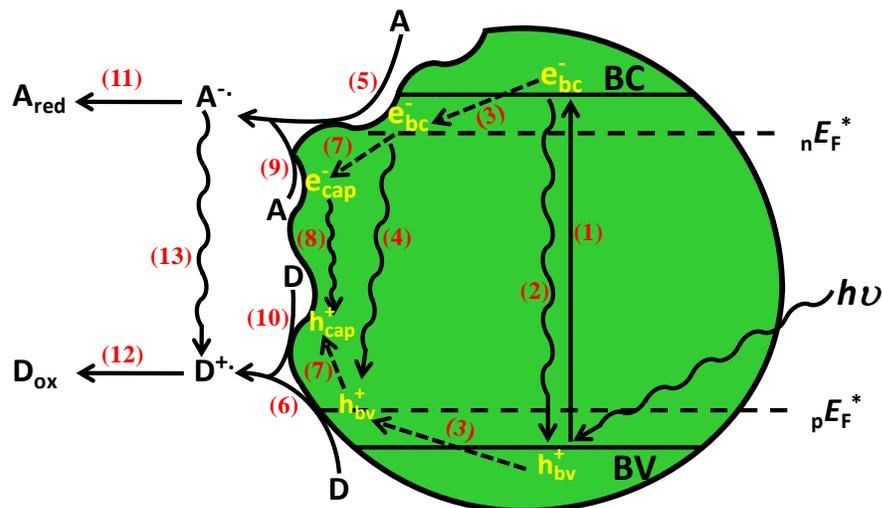


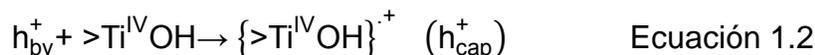
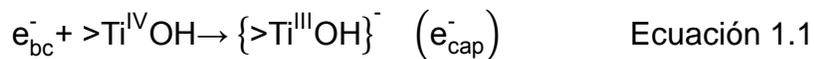
Figura 1.1. Esquema ilustrativo de los procesos fisicoquímicos que pueden ocurrir en la partícula de un semiconductor bajo irradiación.

Cuando una partícula del semiconductor absorbe un fotón portador de una energía igual o superior a la de su energía de banda ancha o prohibida ($h\nu \geq E_g$) se promueve un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC, proceso 1). Por cada electrón que es excitado a la BC (e_{bc}^-), queda un estado desocupado en la BV. Cada estado vacante se comporta frente a un campo eléctrico como una partícula, con una carga positiva del mismo modo que la carga negativa del electrón. Estas especies son denominadas huecos (h_{bv}^+) y con su formación se da origen a la generación del par hueco-electrón.

Sin embargo, las cargas fotogeneradas pueden experimentar un proceso primario de recombinación de cargas en el seno de la partícula (proceso 2), lo cual conduce a que los materiales no sean fotoactivos. Este proceso de recombinación puede ser favorecido por la presencia de defectos en la estructura del semiconductor, situación que lleva a que los semiconductores amorfos presenten poca o nula fotoactividad.

No obstante, las especies del par hueco-electrón generadas pueden difundir independientemente a la superficie del fotocatalizador (proceso 3) y experimentar un proceso de recombinación en la superficie (proceso 4). Por otro lado, las especies que no sufren el proceso de recombinación en la superficie pueden llevar a cabo el proceso de transferencia electrónica en la interfase semiconductor-medio. De tal manera que los e_{bc}^- pueden reducir a una especie aceptora de electrones (A, proceso 5) y los h_{bv}^+ pueden oxidar a una especie donadora de electrones (D, proceso 6), respectivamente.

Asimismo, las especies h_{bv}^+ y e_{bc}^- pueden ser capturadas en sitios reactivos de la superficie (proceso 7), como se muestra en las ecuaciones siguientes para el caso del TiO_2 :



El proceso de captura de los huecos ocurre en una escala de tiempo de los 10-100 ns, mientras que el proceso de captura de los electrones es mucho más rápido y requiere sólo de algunos cientos de picosegundos [1]. Los huecos (h_{cap}^+) y electrones (e_{cap}^-) capturados en los sitios reactivos en la superficie pueden participar nuevamente en un proceso secundario de recombinación con la consecuente disipación de energía (proceso 8) o experimentar un proceso de transferencia electrónica en la interfase semiconductor-medio. De tal modo que los e_{cap}^- pueden reducir a una especie aceptora de electrones (A, proceso 9) y los (h_{cap}^+) pueden oxidar a una especie donadora de electrones (D, proceso 10), respectivamente.

Para evitar que ocurra el proceso de transferencia electrónica entre los productos primarios A^- y D^+ (proceso 13), los productos primarios deben experimentar la conversión rápida a los productos finales (procesos 11 y 12). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante A y el reductor D (por ejemplo; O_2 y materia orgánica, respectivamente).

1.1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES FOTOCATALÍTICAS

Las reacciones fotocatalíticas pueden ser clasificadas de acuerdo a factores termodinámicos en 2 categorías:

- **Up-hill.** Este tipo de reacciones fotocatalíticas son aquellas que desde el punto de vista de la energía de Gibbs se encuentran termodinámicamente desfavorecidas ($\Delta G > 0$).

- **Down-hill.** Son aquellas reacciones fotocatalíticas que desde el punto de vista de la energía de Gibbs se encuentran favorecidas ($\Delta G < 0$), por lo cual son termodinámicamente posibles.

En la actualidad, las reacciones fotocatalíticas “up-hill” son de gran importancia e interés desde el punto de vista energético y ambiental. Un ejemplo es la reacción de descomposición fotocatalítica de agua para producir H_2 y O_2 bajo irradiación de luz solar, la cual es una reacción que desde el punto de vista termodinámico se encuentra desfavorecida ($\Delta G = 237$ kJ/mol).

Desde la primera crisis de energía que ocurrió a principios de los años 70, muchos investigadores vieron en las reacciones fotocatalíticas una alternativa para poder llevar a cabo la descomposición del agua. Fujishima y Honda fueron pioneros en el estudio de la descomposición fotocatalítica del agua, lo cual consiguieron bajo irradiación de luz UV y empleando como fotocatalizador el TiO_2 . No obstante, para conseguir que la reacción ocurriera el proceso fotocatalítico fue asistido por una diferencia de potencial [2-4].

Sin embargo, dentro de los últimos 40 años el éxito de este tipo de reacciones ha sido moderado y los materiales desarrollados hasta el momento no han permitido que este proceso se pueda aplicar en una escala industrial.

La segunda categoría de las reacciones fotocatalíticas (down-hill) también han sido ampliamente estudiadas desde finales de los años 70 y recientemente han despertado interés desde el punto de vista ambiental, dada su aplicación en la descontaminación de agua, purificación de aire en interiores y control bacteriano en superficies [5-12].

La mayoría de estas investigaciones han sido realizadas con la finalidad de estudiar la viabilidad que tienen los procesos fotocatalíticos para ser empleados en la destrucción de contaminantes orgánicos o inorgánicos

presentes en fase acuosa o gaseosa, así como para el control microbiano en superficies. Estos estudios han sido realizados empleando como fotocatalizador el TiO_2 en su fase anatasa, principalmente.

Con ello, las reacciones fotocatalíticas conforman en la actualidad una de las tecnologías más prometedoras, ya que su completo desarrollo puede permitir el aprovechamiento de una fuente de energía inagotable y barata como lo es la luz solar.

1.1.3. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE LOS MATERIALES

En las reacciones fotocatalíticas existen factores que pueden influir de manera positiva o negativa para que éstas se puedan llevar a cabo. Sin lugar a duda uno de los aspectos más críticos a considerar es la alta probabilidad de recombinación del par hueco-electrón, proceso que compite con la separación de las cargas fotogeneradas. Para reducir al máximo este factor, y con ello favorecer la actividad fotocatalítica de los materiales, es fundamental tener en cuenta las siguientes propiedades de los fotocatalizadores:

- **Tamaño de partícula.** La disminución del tamaño de partícula contribuye a minimizar el proceso de recombinación del par hueco-electrón, permitiendo con ello la transferencia a la superficie de las especies fotogeneradas para que puedan reaccionar con las especies adsorbidas. Debido a que el tiempo que tardan en difundir las cargas fotogeneradas de manera aleatoria desde el seno de la partícula a la superficie está dado por $\tau = r^2 \cdot \pi^{-2} D^{-1}$, donde r es el radio de la partícula y D es el coeficiente de difusión de las cargas. Por lo que si el tamaño de la partícula decrece, el recorrido las especies fotogeneradas es menor y por tanto la probabilidad de recombinación disminuye.

- **Área superficial.** El aumento del área superficial repercute de manera positiva en la actividad fotocatalítica del semiconductor, dado que permite que haya un mayor número de moléculas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador para poder reaccionar con el par hueco-electrón fotogenerado.
- **Cristalinidad.** La presencia de defectos cristalinos pueden contribuir a la recombinación del par hueco-electrón fotogenerado, debido a que éstos actúan como centros de recombinación.

1.1.4. TiO₂ COMO FOTOCATALIZADOR

El TiO₂ en su forma anatasa es el fotocatalizador más importante y ampliamente usado hoy en día, dado que presenta una alta actividad fotocatalítica bajo radiación ultravioleta. Además, es un material que presenta alta inercia ante procesos de fotocorrosión, amplia disponibilidad comercial, toxicidad nula y bajo costo, las cuales son características que lo hacen ser un material muy asequible.

Sin embargo, el TiO₂ presenta el inconveniente de poder ser activado únicamente con luz UV, dado que tiene un E_g de 3.1 eV ($\lambda \leq 390$ nm). Puesto que el ozono de las capas atmosféricas más altas bloquea la mayor parte de la luz UV que irradia el sol a la tierra, sólo cerca del 4% de la radiación UV alcanza la superficie de la misma, limitando así el abanico de posibles aplicaciones del TiO₂. Por otro lado, la radiación con longitudes de onda correspondientes a la región visible del espectro electromagnético llega a la superficie de la tierra con una mayor intensidad, a pesar de ser una radiación de menor energía con respecto a la radiación UV (figura 1.2).

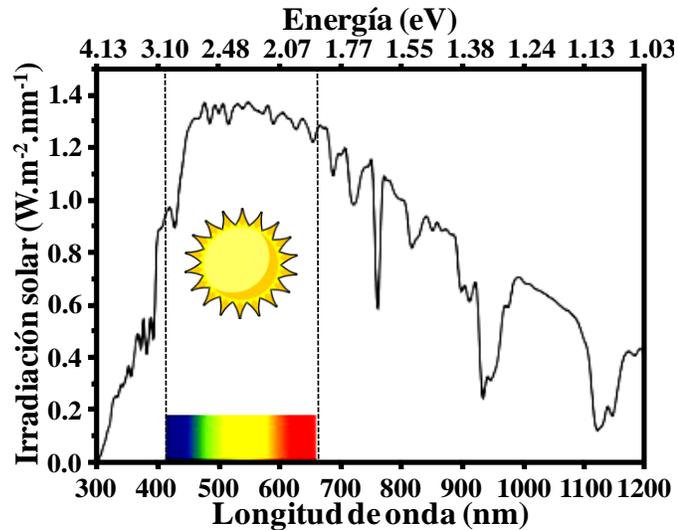


Figura 1.2. Espectro solar que irradia la tierra en función de la longitud de onda y de la energía portada por los fotones.

Una gran cantidad de investigaciones han sido realizadas en la dirección de aprovechar la región visible del espectro electromagnético, entre las que destacan la modificación de las propiedades de absorción del TiO₂. En este sentido se puede mencionar el dopaje aniónico (N, C, S, P, B) y el dopaje catiónico (Cr, Fe, Ni,) de TiO₂ [13-15]. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran ser poco prometedores, ya que la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos bajo irradiación de luz visible decrece de manera significativa para cierto tipo de reacciones y frecuentemente los resultados carecen de reproducibilidad. Lo anterior debido a que los materiales dopados han mostrado ser fotocatalizadores con poca estabilidad química.

Los resultados obtenidos a la fecha para el TiO₂ modificado han motivado a los investigadores a buscar materiales semiconductores alternativos al TiO₂. Estos materiales no deben necesitar de ninguna modificación para ser activos bajo irradiación de luz visible y además, deben permitir alcanzar rendimientos cuánticos mayores en las reacciones fotocatalíticas. Asimismo, deben ser materiales que muestren una alta estabilidad química y bajo costo de producción.

1.2 FOTOCATALIZADORES ALTERNOS AL TiO_2 : ACTIVADOS BAJO IRRADIACIÓN DE LUZ VISIBLE

1.2.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL VANADATO DE BISMUTO (BiVO_4)

Diversos trabajos han sido realizados con el fin de desarrollar fotocatalizadores que presenten actividad en la región visible del espectro solar, como ejemplo cabe mencionar a los óxidos Bi_2O_3 , WO_3 , Ag_3VO_4 , Bi_2WO_6 y BiVO_4 [16-26].

En particular, la química de los vanadatos es muy rica y numerosas fases pueden ser formadas de acuerdo a su estequiometría con propiedades ópticas que les permiten absorber en la región visible del espectro solar. Del diagrama de fases del sistema Bi_2O_3 - V_2O_5 se conoce la existencia de las fases BiVO_4 , $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{23}$, $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ y $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, figura 1.3 [27]. De las cuales, las fases con estequiometrias 1:1 y 1:2 presentan interesantes propiedades ferroeléctricas, ferroelásticas, así como alta conducción iónica y eléctrica [28-39].

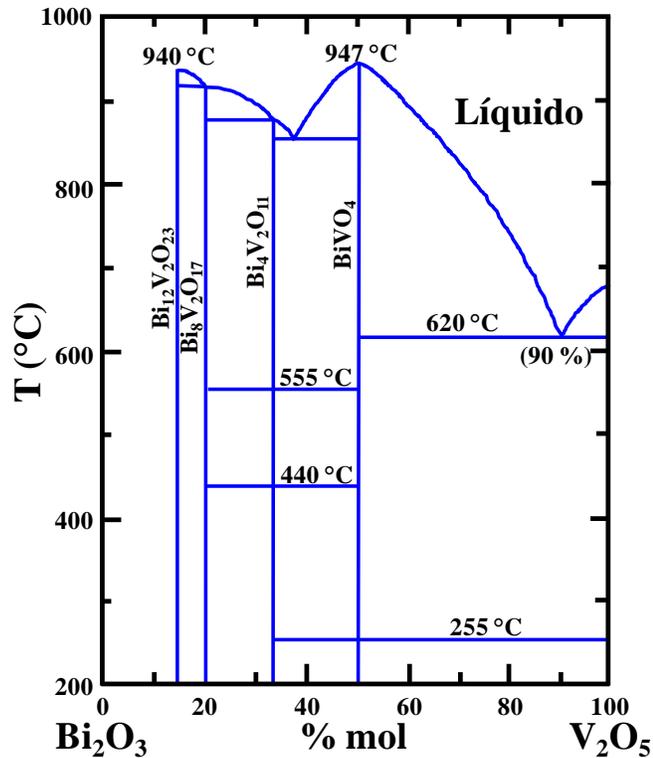


Figura 1.3. Diagrama de fases del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$.

Debido a su estabilidad, el vanadato de bismuto (BiVO_4) ha sido empleado para un gran número de aplicaciones entre las que se pueden mencionar: su empleo como sensor de gases, electrolito en estado sólido, ánodo en baterías recargables de litio, pigmento amarillo en pinturas no tóxicas libres de plomo y cadmio [40-45].

El BiVO_4 se presenta en 3 formas cristalinas diferentes: una monoclinica tipo esquelita ($m\text{-BiVO}_4$, 1), una tetragonal del tipo zircón ($tz\text{-BiVO}_4$, 2) y por último, una tetragonal del tipo esquelita ($ts\text{-BiVO}_4$, 3) [35-36]. La fase (2) presenta una transición cristalina irreversible a fase (1) en el intervalo de temperatura de 397 a 497°C. Mientras, la transición cristalina entre la fase (1) y (3) es una transición reversible que ocurre a los 225°C. Estas transiciones de fase han sido estudiadas a detalle por técnicas como la resonancia paramagnética electrónica (RPE), resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía de Raman, difracción de rayos-X (DRX) y difracción de neutrones [46-50].

La estructura monoclinica y tetragonal tipo zircón son muy similares entre sí, éstas se encuentran conformadas por átomos de V^{5+} unidos a 4 átomos de O^{2-} , resultando en la formación de tetraedros de VO_4^{3-} . Estos tetraedros se encuentran separados por átomos de Bi^{3+} , los cuales se encuentran coordinados con 8 tetraedros, a través de los átomos de O, formando así poliedros de Bi-O, figura 1.4.

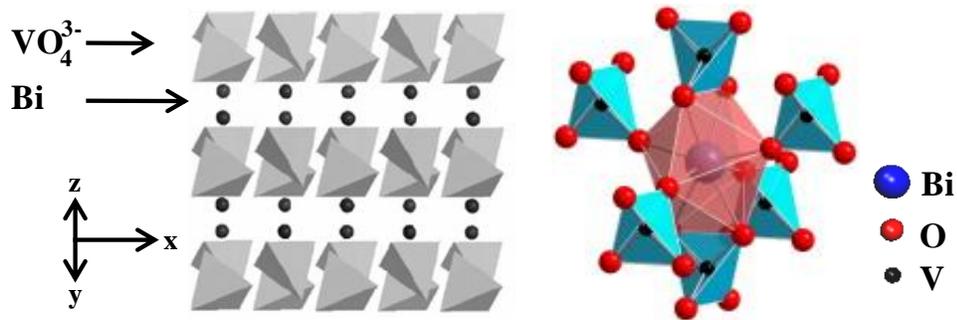


Figura 1.4. Estructura cristalina de la fase monoclinica de $BiVO_4$. Representaciones tomadas de las referencias [51, 52].

Los tetraedros de VO_4^{3-} en la estructura tetragonal tienen una distancia equivalente para los 4 enlaces V-O ($4 \times 1.74 \text{ \AA}$), Mientras, en la estructura monoclinica este enlace V-O presenta dos longitudes de enlace ($V-O^I = 1.69 \text{ \AA}$ y $V-O^{II} = 1.77 \text{ \AA}$). Esto ocasiona que los tetraedros VO_4^{3-} y poliedros de Bi-O en la estructura monoclinica presenten una distorsión, la cual deja un par de electrones libres en los orbitales 6s del Bi. La presencia de estos electrones libres es la responsable de que se lleve a cabo la hibridación de los orbitales 6s con los orbitales 2p del O. Estas diferencias entre las estructuras cristalinas monoclinica y tetragonal originan que existan corrimientos en las bandas de absorción del material, siendo el $BiVO_4$ con estructura monoclinica el que presenta una mayor absorción en la región visible del espectro electromagnético ($E_g \approx 2.4 \text{ eV}$) [53-58].

La estructura de bandas de $m\text{-BiVO}_4$ se muestra en la figura 1.5. Como se observa, los huecos generados por la radiación UV se localizan en la banda de valencia formada por los orbitales $2p$ del O, mientras que los generados por acción de la luz visible están asociados al orbital híbrido formado por los orbitales $6s$ del Bi y $2p$ del O. La diferencia en la actividad fotocatalítica en las dos regiones del espectro electromagnético está relacionada con el potencial de oxidación de los huecos generados en cada caso [59].

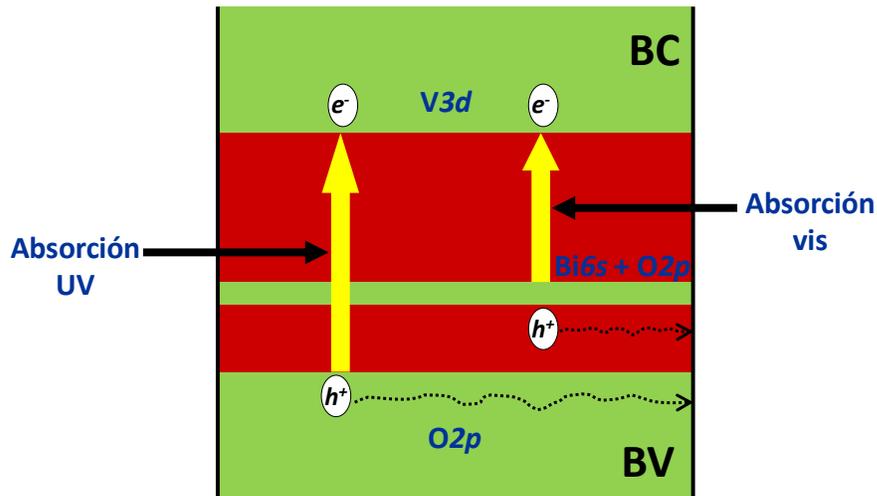


Figura 1.5. Representación esquemática de la estructura de bandas de $m\text{-BiVO}_4$.

Las propiedades fotoquímicas de absorción en la región visible del espectro electromagnético que presenta el $m\text{-BiVO}_4$ lo hacen ser un material semiconductor muy promisorio para aplicaciones potenciales en el área de la fotocatalisis en los temas de energía y medio ambiente.

1.2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE BiVO_4

Desde finales de la década de los años 90, el $m\text{-BiVO}_4$ ha sido considerado como un fotocatalizador alternativo al TiO_2 para llevar a cabo procesos fotocatalíticos bajo irradiación de luz visible.

Diversos métodos de síntesis han sido empleados para mejorar las propiedades morfológicas y texturales de $m\text{-BiVO}_4$, entre los que se pueden mencionar métodos en medio acuoso, hidrotermales, combustión y pirólisis, véase tabla 1.1. Dentro de los métodos en medio acuoso utilizados para la síntesis de BiVO_4 se puede hacer especial énfasis en el método de co-precipitación, el cual ha sido utilizado en ausencia y presencia de aditivos. Además, el método de co-precipitación ha sido empleado asistido por otras técnicas como microondas, ultrasonido y reflujos.

En cuanto a la síntesis por métodos hidrotermales cabe mencionar que el $m\text{-BiVO}_4$ ha sido preparado por el método hidrotermal convencional, ionotermal y solvotermal, los cuales han sido realizados en ausencia y presencia de aditivos (surfactantes, polímeros, co-polímeros, agentes quelatantes y sales orgánicas e inorgánicas). Otras rutas de síntesis por los que se ha tratado de mejorar las propiedades de $m\text{-BiVO}_4$ son el método de combustión y pirolisis. Para la síntesis por el método de combustión han sido utilizados como materia combustible urea y ácido cítrico.

Las propiedades fotocatalíticas de los materiales preparados por las diversas rutas de síntesis han sido estudiadas y probadas en una gran diversidad de reacciones conducidas bajo irradiación de luz visible. Entre estas reacciones se puede mencionar la descomposición fotocatalítica de agua y la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en fase gas y líquida, como se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Métodos de síntesis y aditivos empleados en la preparación de BiVO₄ y evaluación de sus propiedades fotocatalíticas.

| Método de Síntesis | Aditivo | Actividad Fotocatalítica | Referencia | |
|--------------------------------|-----------------------------------|---|---|---------|
| Medio Acuoso | ----- | Isopropanol | [60] | |
| | ----- | rhB | [61] | |
| | ----- | MB y O ₂ /AgNO ₃ | [56] | |
| | ----- | 4-alkilfenoles | [25] | |
| | co-precipitación | ----- | O ₂ /AgNO ₃ | [62] |
| | | ----- | O ₂ /AgNO ₃ | [59] |
| | ----- | ----- | [36, 54, 63-64] | |
| | ----- | Urea | O ₂ /AgNO ₃ y Fe(NO ₃) ₃ | [65] |
| | ----- | LiNO ₃ | rhB | [66] |
| | ----- | DMA | rhB | [67] |
| | microemulsión en fase reversa | 1-hexanol y Triton X-100 | MB | [68] |
| | / asistido de microondas | CTAB | rhB y O ₂ /AgNO ₃ | [69] |
| | ----- | PEG 20000 | rhB | [70] |
| | / asistido de ultrasonido | ----- | rhB | [71] |
| | ----- | ----- | MO | [72] |
| | / reflujo | CTAB | rhB | [73] |
| | ----- | ----- | rhB | [51] |
| | / hard template | EG | rhB y CH ₃ CHO | [44] |
| ----- | ----- | MB y NO | [26] | |
| Tratamiento Hidrotermal | TMAH | ----- | [74] | |
| | SDBS | rhB | [75] | |
| | C ₁₂ -MADS | rhB | [76] | |
| | CTAB | MO | [77-78] | |
| | CTAB | O ₂ /Fe(NO ₃) ₃ | [55] | |
| | SDS | ----- | [80] | |
| | SDS | O ₂ /AgNO ₃ | [81] | |
| | PEG 4000 | MB | [82] | |
| | EDTA | MB | [83] | |
| | CTAB y PEG | CO ₂ | [84] | |
| | NaF | ----- | [85] | |
| | hidrotermal | Pluronic P-123 | MB | [86] |
| | | Oleato de Sodio | rhB | [87] |
| | K ₂ SO ₄ | ----- | MB y O ₂ /AgNO ₃ | [88] |
| | | EG | rhB | [89] |
| | | ----- | MB | [58] |
| | | ----- | ----- | [90-92] |
| | | ----- | rhB y O ₂ /AgNO ₃ | [93] |
| | | ----- | rhB y MB | [94] |
| | | ----- | Eosin Y | [95] |
| ----- | | MO | [96] | |
| ----- | | rhB | [40] | |
| ----- | | MB | [97] | |
| ----- | O ₂ /AgNO ₃ | [53] | | |
| ionotermal | Urea | rhB | [98] | |
| solvotermal | Ácido Oleico | ----- | [57] | |
| | CTAB | ----- | [79] | |
| | ----- | O ₂ /AgNO ₃ | [99] | |
| | ----- | rhB | [100] | |
| | ----- | Ácido Oleico | rhB | [45] |
| Combustión | Urea | Fenol y Cr(VI) | [43] | |
| | Urea y Ácido Cítrico | MB | [101-103] | |
| | Ácido Cítrico | rhB y Fenol | [104] | |
| | CMC | rhB | [105] | |
| Pirólisis | rocío en flama | ----- | [106] | |
| | ----- | ----- | [107] | |
| | rocío ultrasónico | ----- | O ₂ /AgNO ₃ | [108] |

DMA, N,N-dimetilacetamida; CTAB, bromuro de cetiltrimetilamonio; PEG, polietilenglicol; EG, etilenglicol; TMAH, hidróxido de tetrametilamonio; SDBS, dodecilsulfato de sodio; SDS, dodecilsulfato de sodio; EDTA, ácido etilendiaminotetraacético; CMC, carboximetilcelulosa; rhB, rodamina B; MO, naranja de metilo; MB, azul de metileno

A pesar de que se ha demostrado que el $m\text{-BiVO}_4$ presenta actividad fotocatalítica bajo luz visible para la degradación de compuestos orgánicos, el proceso de separación de cargas es altamente ineficiente [109]. La velocidad con la que las cargas generadas se recombinan es un factor decisivo en la actividad fotocatalítica de un material, ya que la recombinación de las cargas fotogeneradas no permite que se lleven a cabo las reacciones químicas descritas en la figura 1.1.

Una forma en la cual se puede disminuir el proceso de recombinación de cargas es mediante la utilización de co-catalizadores, cuyo estudio se ha extendido ampliamente como en el caso de la impregnación o dopaje de $m\text{-BiVO}_4$ con elementos del bloque *s* (no metales), *d* (metales de transición) y *f* (tierras raras) de la tabla periódica, véase tabla 1.2.

Tabla 1.2. Elementos empleados como co-catalizadores para mejorar las propiedades fotocatalíticas bajo irradiación de luz visible de $m\text{-BiVO}_4$.

| Bloque | Elemento Impregnado/Dopado | Actividad Fotocatalítica | Referencia |
|----------|-------------------------------|--|------------|
| <i>p</i> | C | rhB | [110] |
| | Si | Fenol | [111] |
| <i>d</i> | Ag | Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, 4-n-alkilfenoles y MO | [112-114] |
| | Co | Fenol y MB | [115-116] |
| | Pd | MO | [109, 117] |
| | Fe, Co, Cu | MB | [118] |
| | Cu | MB | [102, 119] |
| | W | Descomposición de H ₂ O | [120] |
| | Au | MO | [121] |
| | V | MB | [103] |
| <i>f</i> | Gd | MO | [122] |
| | Er | MO | [123] |
| | Ho, Sm, Yb, Eu Gd, Nd, Ce, La | MB | [124] |
| | Eu | MO | [125] |

No obstante, dado el potencial que presenta el m-BiVO₄ otros grupos de investigación han optado por conducir sus estudios a tratar de mejorar las propiedades fotocatalíticas del material mediante la mejora de sus propiedades intrínsecas, entre las que se pueden mencionar las siguientes:

- Mejoramiento de las propiedades texturales del material, mediante el empleo de nuevos métodos de síntesis.
- Reducción del tamaño de partícula del material, lo cual mejora el proceso de separación del par hueco-electrón. Esto ha sido posible llevarse a cabo mediante el empleo de aditivos en las rutas de síntesis.

Desde la perspectiva de la preparación del material, en literatura se ha encontrado que diferentes métodos de síntesis han sido empleados para la obtención de los polimorfos de este óxido. Así, el BiVO₄ con estructura monoclinica es usualmente sintetizado por estado sólido a altas temperaturas mientras que la fase tetragonal del tipo zircón ha sido preparada a bajas temperaturas por métodos en solución acuosa [36, 126-127].

Como ejemplo de los resultados obtenidos desde el punto de vista morfológico, la tabla 1.3 muestra los trabajos realizados para la síntesis de m-BiVO₄ por el método de co-precipitación.

Tabla 1.3. Morfologías y áreas superficiales obtenidas para polvos de m-BiVO₄ preparados por el método de co-precipitación.

| Condiciones de Síntesis | | | Propiedades | | Referencia |
|-------------------------|--------------------------|------------|---|---|------------|
| pH | Tratamiento Térmico (°C) | Tiempo (h) | Morfología | Área Superficial (m ² .g ⁻¹) | |
| 5 | 500 | 4 | Agregados de partículas esféricas; tamaño 100-250 nm | 5.00 | [60] |
| 9 | 200 | 61 | Agregados de partículas con forma irregular; tamaño 250-300 nm | 1.50 | [61] |
| 9 | 400 | 5 | Agregados de partículas con forma irregular; tamaño aprox. 100 nm | 4.20 | [56] |
| No reportado | Ambiente | 46 | Partículas con forma de plato; tamaño 0.2-1 μm | ----- | [62] |
| < 1 | 427 | 72 | Partículas con forma de plato; tamaño 1-2 μm | ----- | [59] |
| 6.5 | 80 | 30 | Partículas con forma de Barras; ancho 1 μm y longitud 3-5 μm | ----- | [63] |

Las morfologías obtenidas para los materiales derivados de las síntesis por co-precipitación revelan que es posible obtener agregados de partículas con forma esférica y tamaño estimado de 100 nm cuando es empleado NH₄VO₃ como fuente de los iones vanadio. Mientras, partículas con forma de plato y tamaños que se encuentran en el rango de 0.2-2 μm, se obtienen cuando se emplea Na₃VO₄, KV₃O₈ y K₃V₅O₁₄ como óxidos de partida.

El m-BiVO₄ ha sido preparado vía tratamiento hidrotermal en un rango de temperatura de síntesis de 140-200°C, véase tabla 1.4. El análisis morfológico de las partículas derivadas de la síntesis hidrotermal revela que la aplicación de este método permite mejorar las propiedades texturales del material con respecto a la síntesis por el método cerámico tradicional; como por ejemplo el obtener una distribución de tamaño de partícula homogéneo en la escala nanométrica, además de permitir un mayor control sobre la morfología de las mismas.

Tabla 1.4. Morfologías y áreas superficiales obtenidas para polvos de m-BiVO₄ preparados por síntesis hidrotermal.

| Condiciones Hidrotermales | | Propiedades | | Referencia |
|---------------------------|--------------|---|---|------------|
| Temperatura (°C) | Tiempo (h) | Morfología | Área Superficial (m ² .g ⁻¹) | |
| 200 | 6 | Hojas cuadradas; longitud lados 0.3-2 μm | 1.27 | [58] |
| 175 | 12 | Nanohojas; grosor aprox. 15 nm | ----- | [90] |
| No reportado | No reportado | Nanoplatos; ancho 400-600 nm y grosor 20-30 nm | 21.40 | [93] |
| 120 | 12 | Dendrítica; longitud tronco 4-6 μm y longitud ramificaciones 0.4-1 μm | ----- | [94] |
| 180 | 14 | Nanocinturones; longitud miles de μm, ancho 60-80 nm y grosor 15-20 nm | ----- | [95] |
| 180 | 14 | Partículas esféricas; φ promedio 48 nm | ----- | [91] |
| 180 | 6 | Aglomerados de partículas | 2.33 | [96] |
| 200 | 6 | Dendrítica; longitud tronco 3-5 μm y longitud ramificaciones 200-500 nm | ----- | [40] |
| 200 | 24 | Dendrítica; longitud tronco 10 μm y longitud ramificaciones 500 nm | 1.57 | [97] |
| 180 | 48 | Aglomerados de partículas | 0.50 | [53] |
| 140 | 12 | Microplatos; 2 μm | ----- | [92] |

1.2.3 EMPLEO DE ADITIVOS EN LA SÍNTESIS DE BiVO₄ COMO ALTERNATIVA PARA MEJORAR SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Una alternativa que ha mostrado ser exitosa en la modificación de la morfología de m-BiVO₄ es el uso de aditivos que alteren las condiciones del medio de reacción y que actúen como agentes estructurantes.

El empleo de aditivos (surfactantes, agentes quelatantes, polímeros, etc.) para la síntesis de m-BiVO₄ nanoestructurado es una herramienta que ha sido utilizada en métodos de síntesis como los de co-precipitación e hidrotermal, con la finalidad de mejorar las propiedades texturales y morfológicas del material y con ello, aumentar su actividad fotocatalítica.

Por ejemplo Ke y cols., sintetizaron de manera selectiva nanopartículas esféricas policristalinas de m-BiVO₄ por el método de co-precipitación en presencia de urea, obteniendo una distribución de tamaño de partícula promedio de 30 nm [65]. Asimismo, el m-BiVO₄ ha sido también preparado por el método de co-precipitación asistido por microondas y en presencia de CTAB, obteniendo nanopartículas con forma de tira con un ancho de 10-30 nm y una longitud de 2-3 μm [69].

Shang y cols., reportaron la síntesis de BiVO₄ monoclinico mediante el método de co-precipitación asistido por ultrasonido y en presencia de PEG 20000, resultando de la síntesis nanopartículas con una distribución de tamaño de partícula promedio de 60 nm [70].

Más recientemente, la síntesis de m-BiVO₄ ha sido reportada por el método de co-precipitación con reflujo y en presencia de CTAB a 80°C. Las partículas derivadas de la síntesis presentaron una morfología regular con forma esférica y un tamaño de partícula en el rango de 400-700 nm [73].

El empleo de aditivos en la síntesis por el método de co-precipitación ha resultado ser una alternativa para la obtención de m-BiVO₄ con morfologías regulares, evitando la obtención de materiales conformados por aglomerados de partículas con una alta heterogeneidad en la distribución de su tamaño. Otros grupos de investigadores han reportado la síntesis de m-BiVO₄ por el método hidrotérmal en presencia de diversos aditivos, las cuales han sido realizadas en un rango de temperaturas de 100-200°C, véase tabla 1.5.

Tabla 1.5. Morfologías y áreas superficiales obtenidas para polvos de m-BiVO₄ preparados por síntesis hidrotermal en presencia de aditivos.

| Condiciones Hidrotermales | | Aditivo | Propiedades | | Referencia |
|---------------------------|------------|--------------------------------|--|---|------------|
| Temperatura (°C) | Tiempo (h) | | Morfología | Área Superficial (m ² .g ⁻¹) | |
| 170 | 130 | TMAH | Aglomerados de partículas | ----- | [74] |
| 200 | 1.5 | SDBS | Nanohojas; grosor 10-40 nm | ----- | [75] |
| 180 | 24 | C ₁₂ -MADS | Dendríticas, longitud tronco 2-6 μm y longitud ramificaciones 100-500 nm | ----- | [76] |
| 180 | 40 | CTAB | Aglomerados de partículas, 5-10 μm | ----- | [77] |
| 200 | 72 | CTAB | Estructura laminar; tamaño 0.08-0.12 μm | 0.32 | [55] |
| 160 | 20 | SDS | Partículas esféricas, tamaño aprox. 200 nm | ----- | [80] |
| 220 | 20 | SDS | Partículas con forma dodecahédrica, 10 μm | 1.94 | [81] |
| 200 | 24 | PEG 4000 | Nanobarras; φ 80-100 nm y longitud 25 μm | 9.05 | [82] |
| 120 | 6 | EDTA | Partículas tipo estrella; longitud lados 1-2 μm, grosor aprox. 100 nm | 1.07 | [83] |
| 200 | 0.5 | CTAB y PEG | Hojas; longitud 0.4-1 μm | ----- | [84] |
| 180 | 6 | Pluronic P-123 | Forma tubular con secciones cuadradas; lados 1 μm, longitud de 6-12 μm y grosor 100 nm | 6.6 | [86] |
| 100 | 12 | Oleato de Sodio | Nanotubos, φ 5 nm y grosor 1 nm | 44.2 | [87] |
| 200 | 24 | K ₂ SO ₄ | Partículas; φ 150 nm | 15.6 | [88] |
| 140 | 4 | EG | Forma esferular; tamaño aprox. 10 μm | ----- | [89] |

Por ejemplo, investigadores como Yang y cols. y Sun y cols., han empleado SDS y EDTA como aditivos en la síntesis hidrotermal de m-BiVO₄, respectivamente [81, 83]. Así, utilizando SDS como aditivo y dependiendo de la temperatura de síntesis, es posible obtener partículas bien dispersas de forma esférica con un tamaño promedio de 300 nm, o bien partículas bien definidas y facetadas de forma uniforme dodecahédrica con un tamaño de 10 μm, respectivamente. Por otro lado, cuando es usado EDTA como aditivo en la síntesis se obtienen partículas de forma tipo estrella con un tamaño de 1-2 μm [81, 83].

Considerando que las propiedades y aplicaciones de un material están altamente relacionadas con la microestructura y con la correspondiente técnica y proceso de síntesis, es de gran importancia el estudio de la síntesis controlada de $m\text{-BiVO}_4$, para la obtención de una morfología regular de sus partículas a escala nanométrica.

Además de los surfactantes, moléculas de mayor tamaño como los polímeros pueden adicionarse al medio de reacción para inducir cambios en la morfología final de las partículas. La mayoría de los polímeros no son solubles en medio acuoso por la falta de grupos ionizables en su estructura. Sin embargo, una clase de polímeros conocida como poli-electrolitos son altamente solubles en agua debido a que presentan grupos funcionales que son ionizables tales como el -SO_3^- y el COO^- . Este tipo de polímeros presentan un alto potencial como agentes estructurantes en la preparación de nanomateriales ya que actúan como estabilizadores electro-estéricos durante el proceso de síntesis en una fase continua.

A diferencia de la estabilización estérica, donde el polímero se adsorbe sobre la superficie de las partículas para controlar su crecimiento (figura 1.6a), en la estabilización electro-estérica el poli-electrolito interacciona electrostáticamente con las especies precursoras del óxido y posteriormente el crecimiento es controlado por la limitada difusión de los iones debido al impedimento estérico producido por las moléculas poliméricas (figura 1.6b).

Este mecanismo de control tiene una contribución de estabilización electrostática y una estabilización estérica. La figura 1.6 presenta los diferentes tipos de estabilización a base de moléculas orgánicas para el control del crecimiento de nanopartículas.

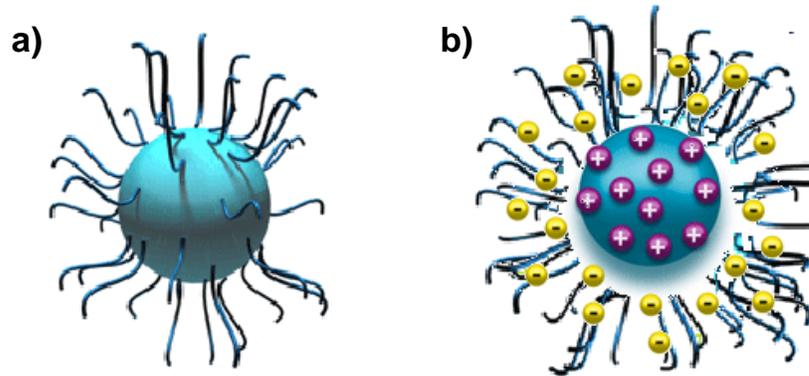


Figura 1.6. Mecanismo de estabilización de partículas para el control de su tamaño y morfología. (a) Estabilización estérica y (b) estabilización electro-estérica. Adaptado de la referencia [128].

Existe una gran variedad de poli-electrolitos siendo la mayoría de ellos de origen sintético y de alto costo. Sin embargo, los poli-electrolitos naturales presentan una alternativa viable para su uso como agentes estructurantes para inducir cambios morfológicos en partículas de óxidos semiconductores durante su preparación.

La carboximetilcelulosa de sodio (CMC) es un poli-electrolito derivado de la celulosa, siendo el biopolímero más abundante sobre la tierra. Debido a su origen natural está disponible a muy bajo costo, además de presentar una alta habilidad para formar complejos en solución con iones monovalentes y divalentes debido al grupo carboxílico, figura 1.7 [129-130].

Adicionalmente, el biopolímero es altamente transparente en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. Estas características hacen de la CMC un estabilizador idóneo para ser empleado como agente estructurante para controlar el tamaño y morfología durante la preparación de óxidos semiconductores en medio acuoso.

La CMC puede removerse fácilmente de la superficie de los semiconductores debido a su alta solubilidad en agua y al ser de origen natural no impacta en el medio ambiente ya que es biodegradable. Otra alternativa para removerlo de la superficie es mediante tratamientos térmicos a bajas temperaturas, debido a que la temperatura de descomposición es alrededor de los 290°C [129].

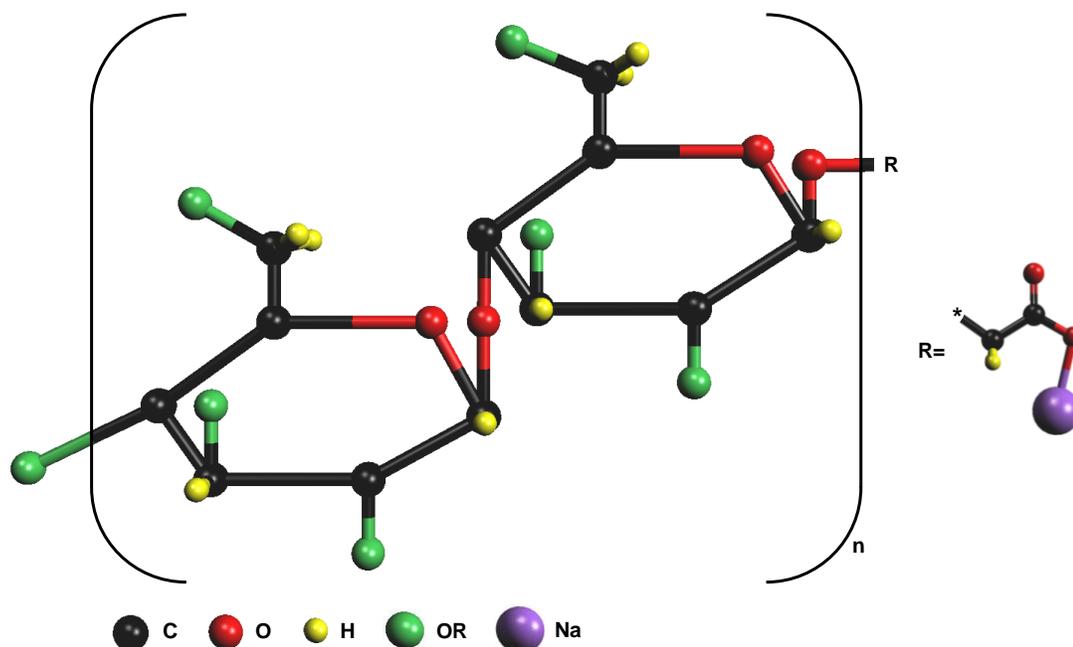


Figura 1.7. Estructura química del poli-electrólito carboximetilcelulosa de sodio (CMC).

Otro grupo de compuestos que muestran un gran potencial para su aplicación como agentes estructurantes en la síntesis de materiales son los surfactantes poliméricos no iónicos de la familia del poli-oxietileno. En particular, el Pluronic P-123, ha sido utilizado como agente estructurante en la formación de SBA-15 [131].

Además, ha sido empleado como agente estructurante en la síntesis de óxidos binarios como MgO y CaO, con morfologías hexagonales y trigonales, respectivamente [132-133]. Muy recientemente, ha sido reportado su uso como agente estructurante en la síntesis hidrotérmica de $m\text{-BiVO}_4$ de manera selectiva [86].

Este surfactante es un co-polímero alternado de alto peso molecular, que consiste de una parte hidrofílica de poli(óxido de etileno) (OE) y una parte hidrófoba de poli(óxido de propileno) (OPP), que se encuentran arregladas en una estructura de 3-bloques de la forma A-B-A: OE-OPP-OE, figura 1.8a. La cabeza de la parte hidrofílica del co-polímero es el grupo hidroxilo (-OH) del alcohol.

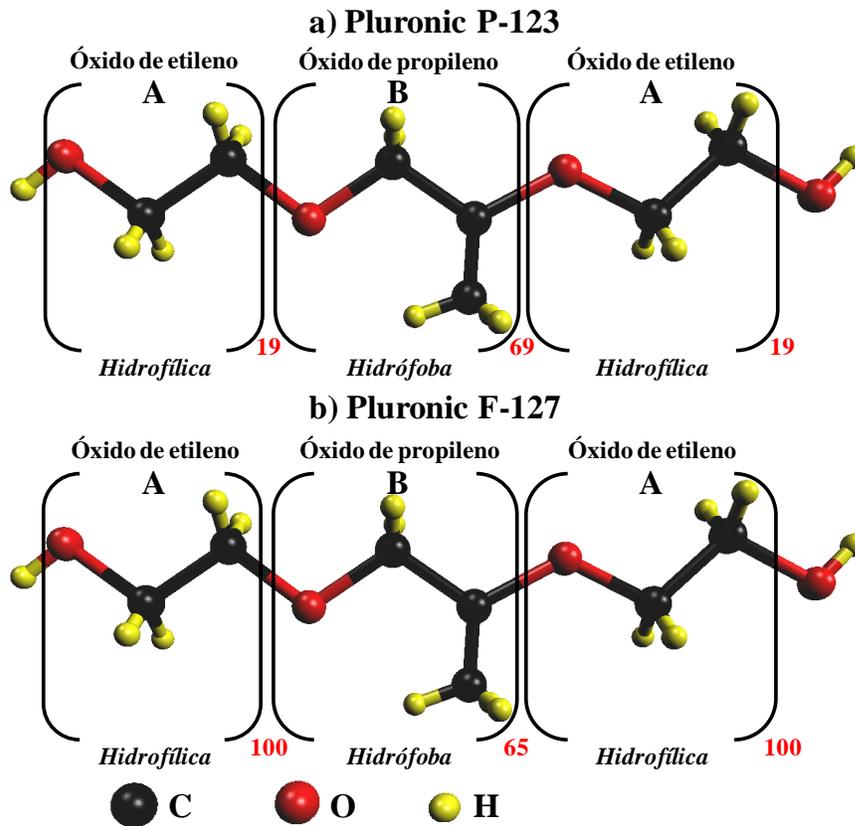


Figura 1.8. Estructura química de los surfactantes poliméricos no iónicos de la familia del poli-oxietileno: a) Pluronic P-123 y b) Pluronic F-127.

El carácter anfifílico que tiene este co-polímero permite que tenga un comportamiento de auto-ensamblaje, que conlleva a la formación de micelas esféricas y hexagonales, parecido al que presentan surfactantes de bajo peso molecular. Además, el Pluronic P-123 es un compuesto que presenta una alta solubilidad en agua, lo cual hace que pueda ser removido fácilmente de la superficie de los semiconductores.

Un co-polímero de la misma familia que presenta características semejantes a la del Pluronic P-123 es el Pluronic F-127, figura 1.8b. Sin embargo, cabe señalar que la longitud de la parte hidrofílica es mayor y por ende, este compuesto es de mayor peso molecular que el Pluronic P-123.

El Pluronic F-127 ha sido empleado también como agente estructurante en la síntesis de materiales macroporosos con paredes mesoporosas como el MgO, γ -Al₂O₃, Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂, y Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ [134]. Estas aplicaciones demuestran el potencial que tiene este surfactante para ser empleado como un agente estructurante en la síntesis de materiales nanoestructurados.

Así, la presencia de moléculas de surfactantes de cadena larga y la propiedad de poder formar micelas, sin duda tiene un efecto estérico en el proceso de difusión de los iones en disolución y con ello, hace del Pluronic P-123 y Pluronic F-127, unos estabilizadores idóneos para el control del tamaño y morfología durante la síntesis de m-BiVO₄ en medio acuoso.

Es por esta razón que la presente investigación tiene como fin realizar el estudio de la influencia que tiene la presencia de aditivos como el CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127 en el control del tamaño y morfología de m-BiVO₄. Como métodos de síntesis para realizar la investigación se han elegido los métodos por combustión, co-precipitación e hidrotermal; los cuales han mostrado ser métodos que permiten tener una alta homogeneidad en los sistemas, no requieren de altas temperaturas y permiten preparar materiales a nivel industrial.

Específicamente, se determinará la influencia que tienen factores como la presencia del aditivo, concentración del aditivo y temperatura de tratamiento térmico en el proceso de formación de m-BiVO₄ y la variación de sus propiedades texturales. Asimismo, se buscará establecer la correlación que tienen las propiedades texturales de los materiales

sintetizados en presencia de CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127 con sus propiedades fotocatalíticas.

En el presente trabajo, como modelo de sustancia a fotodegradar se eligió a la rodamina B (rhB) de la familia de los xantanos. La rodamina B (C.I. 45170) es un colorante utilizado en la industria farmacéutica, cosmética y es utilizado como trazador para la identificación y trazado de corrientes de agua. Igualmente tiene aplicación como material indicador en equipos láser. Bajo ciertas concentraciones es cancerígeno para el ser humano de acuerdo con la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA), por lo que su remoción de los efluentes industriales es importante.

1.3. HIPÓTESIS

- El empleo de CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127 como agentes estructurantes en la síntesis de $m\text{-BiVO}_4$ por combustión, co-precipitación e hidrotérmal inducirá la formación de materiales nanoestructurados con actividad fotocatalítica.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. OBJETIVO GENERAL

- ❖ Sintetizar el $m\text{-BiVO}_4$ en presencia de agentes estructurantes; caracterizar sus propiedades físicas y evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación oxidativa de rodamina B en disolución acuosa bajo irradiación visible.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar el $m\text{-BiVO}_4$ por los métodos de combustión, co-precipitación e hidrotérmal empleando como agentes estructurantes CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127.
2. Caracterizar las propiedades estructurales (Difracción de rayos-X en polvo), espectroscópicas (Espectroscopía de FTIR), morfológicas (Microscopía electrónica de barrido), ópticas (Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis), electroquímicas (Potenciometría) y superficiales (Fisorción de N_2) de los materiales obtenidos.
3. Evaluar el efecto de la concentración de los aditivos en el tamaño, morfología y proceso de formación de las partículas de $m\text{-BiVO}_4$.

4. Determinar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en las propiedades texturales de m-BiVO₄.
5. Evaluar la actividad fotocatalítica de los polvos de m-BiVO₄ obtenidos en la reacción de degradación oxidativa de rodamina B en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible.
6. Estudiar la correlación que tienen las propiedades texturales de los materiales obtenidos con sus propiedades fotocatalíticas.

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN

2.1. SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES

2.1.1. PREPARACIÓN DE BiVO_4 POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN EMPLEANDO COMO MATERIAL COMBUSTIBLE CMC

El m- BiVO_4 fue sintetizado por el método de combustión empleando como material combustible CMC. El procedimiento de síntesis de m- BiVO_4 consistió en lo siguiente: 0.01 moles de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) fueron disueltos en 100 mL de HNO_3 4 M a 70°C , 0.01 moles de NH_4VO_3 (Productos Químicos Monterrey, 99%) fueron disueltos en 100 mL de NH_4OH 2 M a 70°C y 1.00 g de CMC (Sigma Aldrich, 99%) fue disuelto en 50 mL de agua destilada a 70°C . Esta cantidad de CMC corresponde al 9% en peso respecto al peso total de la muestra en cada caso.

La disolución de CMC fue agregada a la disolución de NH_4VO_3 manteniendo una agitación vigorosa durante 10 min. A continuación se agregó gota a gota la disolución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en la disolución de NH_4VO_3 -CMC con agitación vigorosa. El pH resultante fue ajustado a ≈ 9.0 utilizando NH_4OH 2 M.

La suspensión fue mantenida en un baño de agua a 80°C para favorecer una lenta evaporación del solvente y con ello inducir el proceso de combustión de la materia orgánica. Como resultado del proceso de combustión se formó un sólido que fue usado como precursor. El precursor obtenido fue descompuesto en aire mediante tratamientos térmicos a 200, 300 y 450°C durante 24 h y posteriormente las muestras resultantes fueron lavadas en varias ocasiones con agua destilada con la finalidad de remover residuos de CMC.

2.1.2. PREPARACIÓN DE BiVO_4 POR CO-PRECIPITACIÓN EN PRESENCIA DE AGENTES ESTRUCTURANTES

La síntesis de $m\text{-BiVO}_4$ se realizó por el método de co-precipitación en presencia de aditivos orgánicos para controlar el tamaño, morfología y agregación de las partículas formadas. Los agentes utilizados fueron CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127.

En un proceso típico fueron preparadas 3 disoluciones, inicialmente 0.03 moles de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) fueron disueltos en 100 mL de HNO_3 4 M a 70°C . Posteriormente 0.03 moles de NH_4VO_3 (Productos Químicos Monterrey, 99%) fueron disueltos en 100 mL de NH_4OH 2 M a 70°C . Finalmente fue preparada una disolución de cada uno de los agentes estructurantes con diferentes concentraciones, véase tabla 2.1.

Para este propósito fueron disueltos 1.84, 1.18, 0.58 y 0.1 g de cada agente estructurante en 100 mL agua destilada. Estas cantidades de los aditivos corresponden a los siguientes porcentajes en peso respecto al peso total de las muestras preparadas: 9, 6, 3 y 0.5%, respectivamente. En el caso de los plurónicos sólo se emplearon las concentraciones del 3 y 0.5%.

De la correspondiente disolución preparada de cada aditivo se adicionaron 50 mL en cada una de las disoluciones preparadas de las sales de Bi y V, manteniendo una agitación vigorosa durante 1 h a temperatura ambiente y obteniendo como resultado 2 disoluciones incoloras. A continuación se agregó gota a gota la disolución formada de Bi-agente estructurante en la disolución de V-agente estructurante manteniendo una agitación vigorosa para la obtención de una suspensión amarillenta en todos los casos. El pH de las suspensiones fue ajustado a ≈ 9.0 utilizando NH_4OH 2 M. Estas suspensiones fueron agitadas durante 1 h.

Finalmente, se eliminó el agua de las dispersiones mediante el proceso de liofilización obteniendo con ello polvos de color naranja que fueron utilizados como precursores de $m\text{-BiVO}_4$. La cristalización de $m\text{-BiVO}_4$ puro fue obtenida por la descomposición del precursor en aire mediante tratamientos térmicos a diversas temperaturas y diversos intervalos de tiempo, véase tabla 2.1.

Tabla 2.1 Agentes estructurantes y composiciones empleadas para la síntesis de $m\text{-BiVO}_4$ por el método de co-precipitación en presencia de aditivos.

| Muestra | Agente Estructurante | Concentración (% p/p) | Tratamiento Térmico | |
|-----------|----------------------|-----------------------|---------------------|------------|
| | | | Temperatura (°C) | Tiempo (h) |
| BiVC-1 | | 0.5 | 300 | 24 |
| | | | 300 | 96 |
| | | | 400 | 24 |
| | | | 400 | 72 |
| BiVC-3 | CMC | 3 | 300 | 24 |
| | | | 300 | 96 |
| | | | 400 | 24 |
| | | | 400 | 72 |
| | | | 400 | 100 |
| | | | 400 | 125 |
| BiVC-6 | | 6 | 450 | 65 |
| | | | 300 | 30 |
| | | | 300 | 100 |
| BiVC-9 | | 9 | 350 | 24 |
| | | | 300 | 30 |
| | | | 300 | 100 |
| BiVP123-1 | | 0.5 | 350 | 24 |
| | | | 200 | 24 |
| BiVP123-3 | Pluronic P-123 | 3 | 300 | 24 |
| | | | 400 | 24 |
| BiVF127-1 | | 0.5 | 200 | 24 |
| | | | 300 | 24 |
| | | | 400 | 24 |
| | | | 450 | 65 |
| BiVF127-3 | Pluronic F-127 | 3 | 200 | 24 |
| | | | 300 | 24 |
| | | | 400 | 24 |
| | | | 450 | 65 |

Con la finalidad de eliminar residuos de los agentes estructurantes o subproductos de la reacción, las muestras fueron lavadas con agua destilada después de realizar el tratamiento térmico. La serie de las muestras sintetizadas por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127 se identificarán como BiVC-, BiVP123- y BiVF127-, respectivamente.

2.1.3. PREPARACIÓN DE BiVO_4 POR HIDROTERMAL EN PRESENCIA DE AGENTES ESTRUCTURANTES

El procedimiento para llevar a cabo la síntesis hidrotermal de m- BiVO_4 en presencia de agentes estructurantes (CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127) consistió en lo siguiente: inicialmente fueron preparadas 3 disoluciones, en la primera, 0.03 moles de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) fueron disueltos en 100 mL de HNO_3 4 M a 70°C . En la segunda, 0.03 moles de NH_4VO_3 (Productos Químicos Monterrey, 99%) fueron disueltos en 100 mL de NH_4OH 2 M a 70°C . Finalmente fue preparada una disolución acuosa de cada uno de los agentes estructurantes con diferentes concentraciones, véase tabla 2.2.

Para este propósito fueron disueltos 1.18 g de CMC, 0.58 g de Pluronic P-123 y 0.58 g de Pluronic F-127 en 50 mL de agua destilada a temperatura ambiente.

De la correspondiente disolución preparada de cada agente estructurante se adicionaron 25 mL en cada una de las disoluciones preparadas de las sales de Bi y V, manteniendo una agitación vigorosa durante 1 h a temperatura ambiente y obteniendo como resultado 2 disoluciones incoloras. A continuación se agregó la disolución formada de Bi-agente estructurante en la disolución de V-agente estructurante manteniendo una agitación vigorosa para promover la formación de una suspensión amarillenta en todos los casos.

El pH de la suspensión fue ajustado a ≈ 7.0 utilizando NH_4OH 2 M y se mantuvo en agitación por 1 h, posteriormente fue transferida dentro de un vaso de teflón de 600 mL. El vaso fue colocado en una autoclave y se realizaron calentamientos a diversas temperaturas e intervalos de tiempo a presión autógena bajo una agitación mecánica continua, véase tabla 2.2. El volumen ocupado del reactor fue del 55%.

Transcurrida la reacción hidrotermal las muestras fueron enfriadas hasta temperatura ambiente. Los precipitados obtenidos fueron separados por filtración y lavados con agua desionizada y posteriormente con alcohol absoluto. Finalmente los polvos fueron secados a 90°C durante 24 h dentro de una estufa de calentamiento. La serie de las muestras sintetizadas vía hidrotermal en presencia de CMC y Pluronic F-127 se identificarán como HC- y HF-, respectivamente.

Tabla 2.2. Agentes estructurantes y composiciones empleadas para la síntesis de m-BiVO_4 por el proceso hidrotermal en presencia de aditivos.

| Muestra | Agente Estructurante | Concentración (% p/p) | Condiciones Hidrotermal | |
|------------|----------------------|-----------------------|----------------------------------|------------|
| | | | Temperatura ($^\circ\text{C}$) | Tiempo (h) |
| HC-140-20 | CMC | 6 | 140 | 20 |
| HC-160-4 | | | 160 | 4 |
| HC-160-20 | | | 160 | 20 |
| HC-160-48 | | | 160 | 48 |
| HC-180-20 | | | 180 | 20 |
| HC-200-20 | | | 200 | 20 |
| HP-140-20 | Pluronic P-123 | 3 | 140 | 20 |
| HP-160-20 | | | 160 | 20 |
| HP-180-20 | | | 180 | 20 |
| HF-60-20 | Pluronic F-127 | 3 | 60 | 20 |
| HF-80-20 | | | 80 | 20 |
| HF-100-20 | | | 100 | 20 |
| HF-100-100 | | | 100 | 100 |
| HF-120-20 | | | 120 | 20 |
| HF-140-20 | | | 140 | 20 |
| HF-160-20 | | | 160 | 20 |
| HF-180-20 | | | 180 | 20 |

2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE FOTOCATALIZADORES

2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

La caracterización estructural de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando para dicho propósito un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con radiación de Cu K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), con detector de centelleo y filtros de níquel.

Las mediciones se hicieron en un intervalo 2θ de 10° a 70° con un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de 0.05 segundos por cada paso, utilizando un portamuestras de acrílico para la deposición de la muestra.

2.3. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE FOTOCATALIZADORES

2.3.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER

La caracterización de las bandas de los enlaces oxígeno-metal de los productos y de los grupos funcionales de los sub-productos derivados de la síntesis se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), empleando un espectrómetro de infrarrojo Nicolet modelo 6700.

La técnica empleada para realizar el análisis de las muestras fue la de formación de pastillas de KBr. Los espectros obtenidos fueron medidos en el intervalo de longitud de onda de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

2.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE FOTOCATALIZADORES

2.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La caracterización morfológica de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un instrumento de emisión de campo FEI Nova, modelo Nanosem 200. Las muestras fueron preparadas dispersando los polvos de las muestras en acetona, posteriormente se colocó una gota de la dispersión sobre una oblea de silicio y se dejó secar a 60°C dentro de una estufa.

2.5. PROPIEDADES ÓPTICAS DE FOTOCATALIZADORES

2.5.1. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-Vis

Para la medición de la banda de energía prohibida se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Precisely Lambda 35 con esfera de integración. Las mediciones se hicieron a partir de los espectros de absorción de energía contra longitud de onda obtenidos a partir del espectrofotómetro UV-Vis empleando como referencia BaSO₄.

El método utilizado para obtener los espectros consistió en colocar la muestra en una bolsa de polietileno para posteriormente ubicarla en medio de la esfera de integración y el detector del equipo, el blanco para el análisis fue la bolsa de polietileno sin muestra.

2.6. PROPIEDADES SUPERFICIALES DE FOTOCATALIZADORES

2.6.1. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL BET

La determinación del área superficial de los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ se llevó a cabo mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) utilizando un equipo Bel-Japan modelo Minisorp II, en el cual se realizó la fisisorción con N_2 . Previo al análisis, las muestras fueron tratadas térmicamente al vacío a 80°C durante 24 h con la finalidad de desgasificar la muestra y eliminar humedad.

2.7. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FOTOCATALIZADORES

2.7.1. DETERMINACIÓN DEL NIVEL DE QUASI-FERMI DE ELECTRONES

El nivel de quasi-Fermi de los electrones (nE_F^*) de los semiconductores en polvo fue obtenido mediante la medición de fotovoltaje en función del pH [135].

El sistema de trabajo que se utilizó para realizar la medición del voltaje en función del pH de los semiconductores bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390 \text{ nm}$), consistió de 3 secciones que se pueden observar en la figura 2.1 y que a continuación se detallan:

- ❖ Sección 1 (S1). Celda electroquímica: esta sección se encuentra conformada por un electrodo de platino (electrodo de trabajo), electrodo de calomel saturado (electrodo de referencia), además de un electrodo combinado de vidrio para registrar el pH. La celda tiene una capacidad de 100 mL y está hecha de borosilicato.

- ❖ Sección 2 (S2). Enfriamiento: esta sección representa la parte de enfriamiento de la celda de trabajo, por donde se circula una disolución de NaNO_2 1 M para mantener una temperatura de trabajo de $25^\circ\text{C} \pm 1$, además de emplearse para bloquear la irradiación con longitud de onda menor a los 390 nm que emiten las lámparas empleadas.
- ❖ Sección 3 (S3). Iluminación: el sistema de irradiación empleado en los experimentos consistió de 4 lámparas de bajo consumo (15 W), dispuestas de manera cuadrangular. El flujo de fotones calculado para los experimentos (actinometría de la sal de Reinecke [136]) fue de 1.17×10^{15} fotones/s¹.cm².

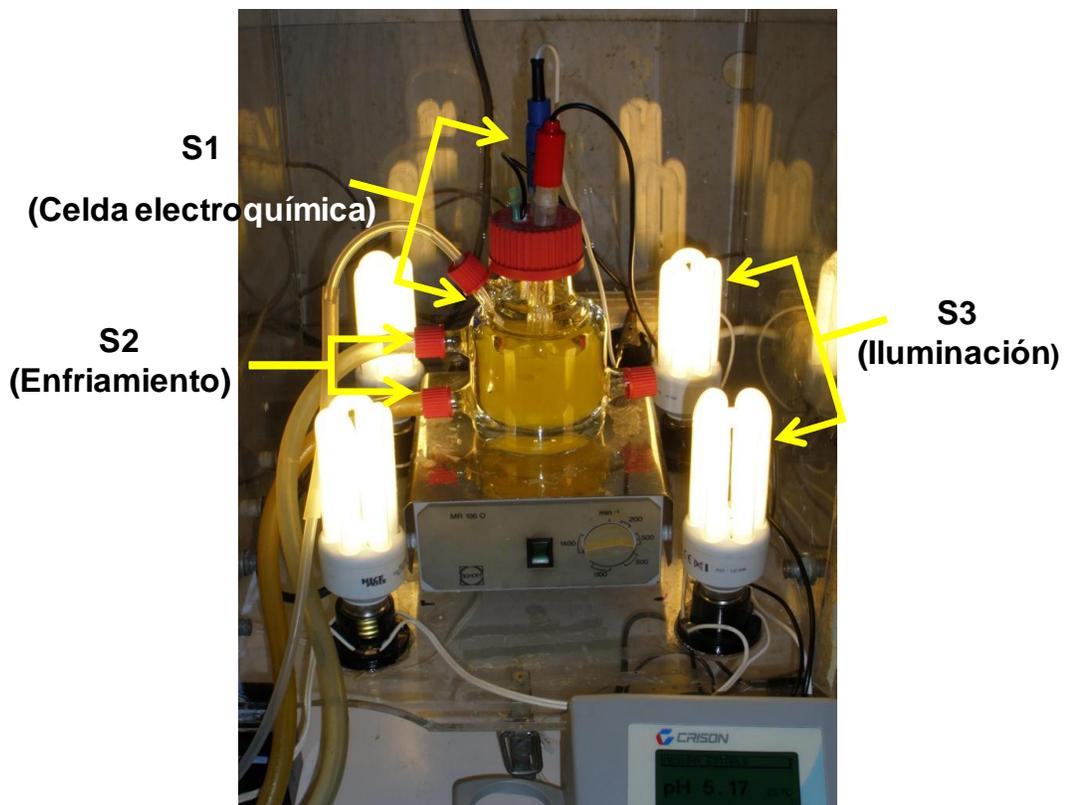


Figura 2.1. Sistema de trabajo utilizado para la determinación del nivel de quasi-Fermi de los electrones de los óxidos semiconductores en polvo.

2.7.2. METODOLOGÍA DE TRABAJO PARA LA DETERMINACIÓN DEL NIVEL DE QUASI-FERMI DE LOS ELECTRONES DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES EN POLVO

El procedimiento seguido para determinar el nivel de quasi-Fermi de los electrones de los óxidos semiconductores en cada experimento fue el siguiente:

1. Se pesaron 80 mg del fotocatalizador y se colocaron en la celda de trabajo.
2. Se pesaron 6 mg de metilviológeno (MV^{2+}) y se disolvieron en 80 mL de KNO_3 0.1 M, posteriormente la disolución fue añadida a la celda de trabajo.
3. Fueron insertados los electrodos en la celda a través de una tapa de plástico. El electrodo de platino usado como electrodo de trabajo fue un electrodo de 1 cm^2 de superficie y se utilizó un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia, Además, se colocó un electrodo combinado de vidrio para realizar las mediciones de pH.
4. Las suspensiones fueron continuamente dispersadas con una agitador magnético y burbujeadas con N_2 durante 1 h en oscuridad. Posteriormente se encendieron las lámparas y se dejó estabilizar la lectura del potencial y pH durante 15 min, enseguida se prosiguió a cambiar el pH de la suspensión y se comenzó a monitorizar el potencial. El pH de las suspensiones fue ajustado con disoluciones de HNO_3 0.1 M y NaOH (0.001 M, 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M y 1 M) las cuales se mantuvieron durante todo el experimento bajo un burbujeo constante de N_2 . Dicha condición fue también mantenida en la celda de trabajo.

2.8. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

2.8.1. REACTORES FOTOCATALÍTICOS

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores fueron empleados dos tipos de reactores de configuración cilíndrica. La radiación empleada fue obtenida de lámparas cuya radiación siguió 2 caminos ópticos distintos:

- ❖ En un caso el sistema de irradiación fue una lámpara que se situó en el interior del reactor, en la parte central y de manera paralela con éste.
- ❖ En el otro caso el sistema empleado de irradiación constó de 4 lámparas situadas en el exterior del reactor y dispuestas de manera cuadrangular.

2.8.1.1. REACTOR CON IRRADIACIÓN INTERNA

La figura 2.2 muestra el reactor que se utilizó para evaluar la actividad fotocatalítica de $m\text{-BiVO}_4$ bajo luz visible en la degradación oxidativa de rodamina B y consta de 3 secciones que se describen a continuación:

- ❖ Sección 1(S1). Enfriamiento. Esta sección representa la parte de enfriamiento del reactor, por donde circula agua para mantener una temperatura de trabajo de $25^\circ\text{C} \pm 2$. La cantidad de agua que puede contener esta parte es de 244 mL y el flujo de agua en esta sección es de 71 mL/s.

- ❖ Sección 2(S2). Reactor. Es el recipiente en donde se coloca la dispersión del fotocatalizador en la disolución acuosa de la sustancia a degradar, manteniendo en todo momento una agitación mediante un agitador magnético.
- ❖ Sección 3(S3). Tapa. Es donde se posiciona inmersa la lámpara de xenón. Esta parte además contiene 2 orificios en la parte superior, uno de ellos se utiliza para tomar alícuotas con una pipeta durante la reacción de degradación del colorante y el otro para introducir un termómetro para medir la temperatura. Además consta de un tubo por el cual se puede introducir oxígeno.

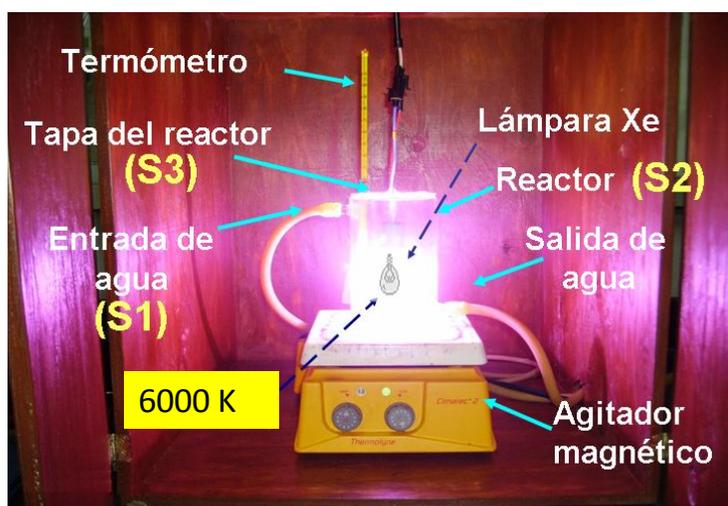


Figura 2.2. Reactor utilizado en la degradación de rodamina B con BiVO_4 bajo irradiación de luz visible.

Se trabajó con un volumen inicial de 250 mL de una disolución de rodamina B con una concentración de 5 ppm en cada una de las pruebas de degradación del colorante. El volumen utilizado fue determinado considerando que la dispersión siempre estuviera irradiada por la lámpara de xenón de 6,000 K la cual tiene un poder de salida de 35 W y una iluminancia de 1,630 lx. Esta lámpara emite radiación heterocromática, la porción de radiación UV fue filtrada en un 90% con las paredes de vidrio del reactor y la porción de radiación infrarroja se eliminó con el empleo del sistema de recirculación de agua.

2.8.1.2. REACTOR CON IRRADIACIÓN EXTERNA

El reactor de la figura 2.3 fue empleado para evaluar la actividad fotocatalítica de $m\text{-BiVO}_4$ bajo irradiación de luz visible en la degradación oxidativa de metanol, consta de 3 secciones que se describen a continuación:

- ❖ Sección 1(S1). Enfriamiento: esta sección representa la parte de enfriamiento de la celda de trabajo, por donde se circula una disolución de NaNO_2 1 M para mantener una temperatura de trabajo de $25^\circ\text{C} \pm 1$, además de emplearse para bloquear la irradiación con longitud de onda menor a los 390 nm que emiten las lámparas empleadas.
- ❖ Sección 2(S2). Reactor. Es el recipiente en donde se coloca la dispersión del fotocatalizador en la disolución acuosa de la sustancia a degradar, manteniendo en todo momento una agitación mediante un agitador magnético.
- ❖ Sección 3(S3). Tapa. Es con la que se cierra el reactor mediante un sistema de esmerilados. Esta parte cuenta con 3 orificios en la parte superior, uno de ellos se utiliza para tomar alícuotas con una jeringa durante la reacción, otro se utiliza para introducir una manguera por la cual se puede introducir oxígeno y el orificio restante se utiliza para introducir un termómetro para medir la temperatura.

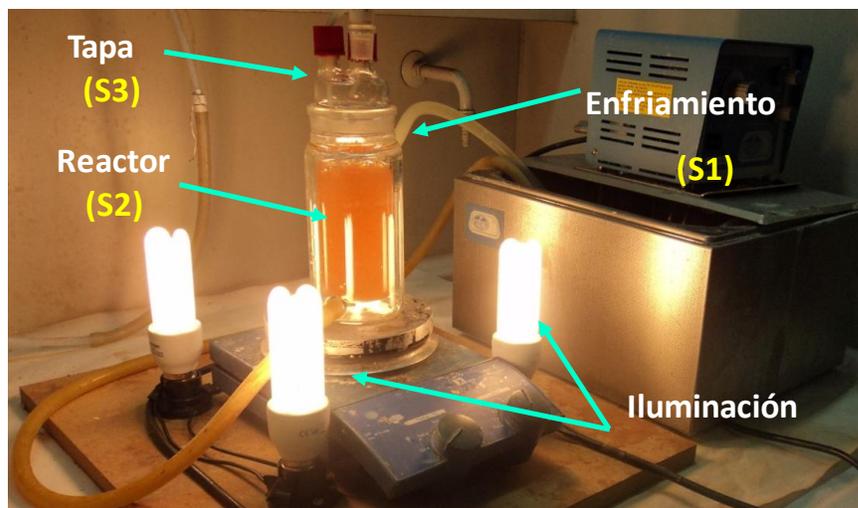


Figura 2.3. Reactor utilizado en la degradación de metanol bajo irradiación de luz visible.

El sistema de irradiación empleado en los experimentos consistió de 4 lámparas de bajo consumo (15 W), dispuestas de manera cuadrangular. El flujo de fotones calculado para los experimentos (actinometría de la sal de Reinecke [136]) fue de 1.17×10^{15} fotones/s¹.cm².

Se trabajó con un volumen inicial de 200 mL de una disolución de metanol con una concentración de 2.42×10^{-2} mol.L⁻¹ en cada una de las pruebas de degradación.

2.8.2. CURVA DE CALIBRACIÓN DE RODAMINA B

El seguimiento de la degradación fotocatalítica de la rodamina B se realizó mediante un método colorimétrico, utilizando la longitud de máxima absorción del colorante, $\lambda_{\text{máx}} = 554$ nm.

Se realizó una curva de calibración para poder medir la concentración de la rodamina B en función del tiempo durante la degradación del colorante bajo irradiación de luz visible.

En un matraz de aforación de 500 mL se preparó la solución de referencia a 100 ppm, de la cual se tomaron alícuotas de 2, 4, 6, 8 y 10 mL, para después colocar cada una de estas cantidades en un matraz de aforación de 100 mL y aforarlas para su posterior análisis. Para obtener la curva de calibración y el espectro de absorción de rhB se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV/Vis.

2.8.3. METODOLOGÍA DE TRABAJO PARA LOS EXPERIMENTOS DE FOTOCATÁLISIS

2.8.3.1. DEGRADACIÓN DE RODAMINA B Y METANOL

Los experimentos de fotocatalisis se realizaron tomando en cuenta los parámetros de referencia descritos en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Parámetros empleados en los ensayos de fotocatalisis.

| Contaminante | [Contaminante] (mol/L) | Relación Catalizador/Volumen (mg/mL) | Fuente de Irradiación | Flujo de O ₂ (mL/min) |
|--------------|------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Rodamina B | 1.04×10^{-5} | 250/250 | 1 Lámpara Xe, 35 W | No Aplica |
| Metanol | 2.42×10^{-2} | 400/200 | 4 Lámparas de bajo consumo, 15 W | 30 |

La metodología seguida para cada experimento de fotocatalisis se describe a continuación:

1. Se preparó una disolución de cada contaminante con una concentración conocida.
2. Se pesó la cantidad necesaria del fotocatalizador (250 o 400 mg) en un vaso de precipitados.

3. Se añadieron 150 mL de la disolución del contaminante en el vaso de precipitados que contenía el fotocatalizador y se colocó durante 10 minutos en un baño de ultrasonido con el fin de romper aglomerados.
4. Se transfirió la dispersión al reactor y se lavó el vaso de precipitados con el volumen restante de la disolución del contaminante, con la finalidad de arrastrar todo el fotocatalizador pesado.
5. Se colocó un agitador magnético y se dejó la dispersión en agitación en la oscuridad durante 60 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción.
6. Trascurridos los 60 minutos de oscuridad se tomó una alícuota de 7 mL y se prosiguió a encender el sistema de irradiación y enfriamiento del reactor para mantener una temperatura constante de $25^{\circ}\text{C} \pm 2$.
7. Una vez encendido el sistema de irradiación se tomaron alícuotas de 7 mL en diferentes intervalos de tiempo.
8. Las muestras tomadas correspondientes al colorante fueron centrifugadas durante 20 minutos a 4000 rpm con el fin de separar el fotocatalizador de la disolución. Mientras, las muestras respectivas a los ensayos con metanol fueron filtradas con filtros de acetato de celulosa. La filtración de las muestras fue realizada con el fin de separar el fotocatalizador de la disolución.
9. Por último, la disolución centrifugada de la rhB fue analizada por espectroscopía de UV-Vis a una longitud de onda de 554 nm que es la longitud de onda de máxima absorción del colorante. Mientras, las disoluciones filtradas de metanol fueron analizadas mediante la determinación del carbono orgánico total (COT) medido en un analizador marca Shimadzu modelo TOC-V.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

3.1.1 BiVO₄ SINTETIZADO POR COMBUSTIÓN

La síntesis de BiVO₄ se realizó por el método de combustión empleando como materia combustible CMC. La eliminación del solvente por evaporación a 80°C produjo un polvo de color naranja. Una vez terminado dicho proceso ocurrió una reacción espontánea violenta, acompañada de la liberación de humos blancos, la cual correspondió a la combustión de CMC. La reacción estuvo acompañada de la liberación de energía en forma de calor dado el carácter exotérmico de la combustión del aditivo orgánico. Como resultado del proceso de combustión se observó un cambio en la coloración del polvo de color naranja a amarillo.

El polvo amarillo obtenido fue utilizado como precursor para posteriormente realizar tratamientos térmicos a 200, 300 y 450°C durante 24 h. Después de realizar los tratamientos térmicos los polvos policristalinos obtenidos fueron de una intensa coloración amarilla, véase tabla 3.1.

Tabla 3.1. Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 por combustión en presencia de 9% en peso de CMC.

| Muestra | Tratamiento térmico | | Fases presentes | Color |
|------------|---------------------|------------|--|----------|
| | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | | |
| Precursor | ----- | ----- | m-s | Amarillo |
| SCS-BiVC-1 | 200 | 24 | m-s | Amarillo |
| SCS-BiVC-2 | 300 | 24 | m-s | Amarillo |
| SCS-BiVC-3 | 450 | 24 | m-s + $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ | Amarillo |

m-s, Monoclínica tipo esquelita

Con la finalidad de dar seguimiento a la formación de BiVO_4 se obtuvieron los diagramas de difracción de rayos-X en polvo de las muestras derivadas de diferentes tratamientos térmicos realizados al precursor, figura 3.1.

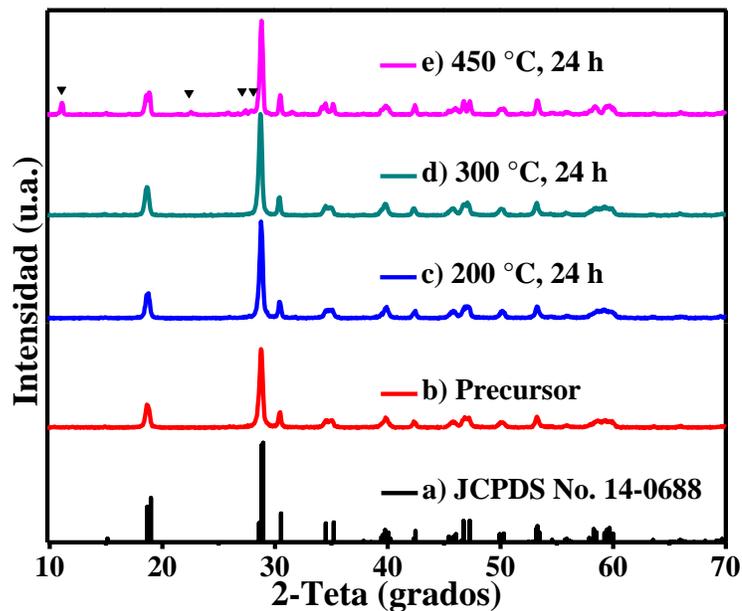


Figura 3.1. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por combustión en presencia de 9% en peso de CMC a diferentes tratamientos térmicos. ∇ Reflexiones correspondientes a $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

El análisis de los diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos reveló que la cristalización de BiVO_4 con estructura monoclinica se llevó a cabo después de ocurrido el proceso de combustión a 80°C , figura 3.1(b), de acuerdo a la base de datos (JCPDS No.14-0688, grupo espacial: I2/a, figura 3.1(a)).

Sin embargo, a esa temperatura la pérdida en peso indicó la existencia de una cantidad considerable de materia no asociada al BiVO_4 de acuerdo a los cálculos estequiométricos. Después de realizar el tratamiento térmico al precursor a 200 y 300°C durante 24 h, los diagramas de difracción de rayos-X obtenidos mostraron que a estas temperaturas la fase monoclinica sigue existiendo como fase única en el material, como se muestra en la figura 3.1(c) y 3.1(d).

Los tratamientos térmicos realizados en ambas muestras fueron llevados a cabo hasta alcanzar una pérdida de peso constante. Para la muestra tratada a 200°C se alcanzó una pérdida en peso del 20.65% y para la tratada a 300°C se registró una del 20.55%, ambos porcentajes fueron similares al 21.00% de pérdida en peso obtenido cuando el precursor fue sometido al análisis termogravimétrico.

En la figura 3.1(e) el diagrama de difracción de rayos-X obtenido para la muestra tratada a 450°C durante 24 h reveló que a esta temperatura la fase monoclinica de BiVO_4 continúa presente, aunque ahora acompañada de la fase $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ como lo indica la aparición de sus reflexiones (JCPDS No.42-0135). Esta transición de fase ha sido observada previamente por Shantha y cols., quienes evidenciaron que la transformación de BiVO_4 a $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ocurre de manera progresiva en función del tiempo de síntesis por molienda mecánica, lo cual proporciona más energía al sistema para que se lleve a cabo la transformación de fase [137].

3.1.2 BiVO₄ SINTETIZADO POR CO-PRECIPITACIÓN

Después del proceso de eliminación del solvente por liofilización, durante la síntesis por el método de co-precipitación de BiVO₄ empleando como agente estructurante CMC en diferentes composiciones, se obtuvieron polvos de color naranja. Los polvos obtenidos fueron utilizados como precursor para la formación de BiVO₄ mediante tratamientos térmicos a diversas temperaturas e intervalos de tiempo. Después de realizar los tratamientos térmicos los polvos policristalinos presentaron diversas coloraciones, véase tabla 3.2.

Tabla 3.2. Síntesis de polvos policristalinos de BiVO₄ por co-precipitación en presencia de CMC en diferentes composiciones.

| Muestra | % en peso de CMC | Tratamiento térmico | | Fases presentes | Color |
|---------|------------------|---------------------|------------|-----------------|------------------|
| | | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | | |
| BiVC-1 | 0.5 | 300 | 24 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 300 | 96 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 400 | 24 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 400 | 72 | m-s | Amarillo |
| BiVC-3 | 3 | 300 | 24 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 300 | 96 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 400 | 24 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 400 | 72 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 400 | 100 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 400 | 125 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 450 | 65 | m-s | Amarillo |
| BiVC-6 | 6 | 300 | 30 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 300 | 100 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 350 | 24 | m-s | Amarillo |
| BiVC-9 | 9 | 300 | 30 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 300 | 100 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 350 | 24 | m-s | Amarillo |

m-s, Monoclínica tipo esquelita; t-z, Tetragonal tipo zircón

En la figura 3.2 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos para las muestras sintetizadas por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de CMC a diferentes tratamientos térmicos e intervalos de tiempo aplicados a los precursores.

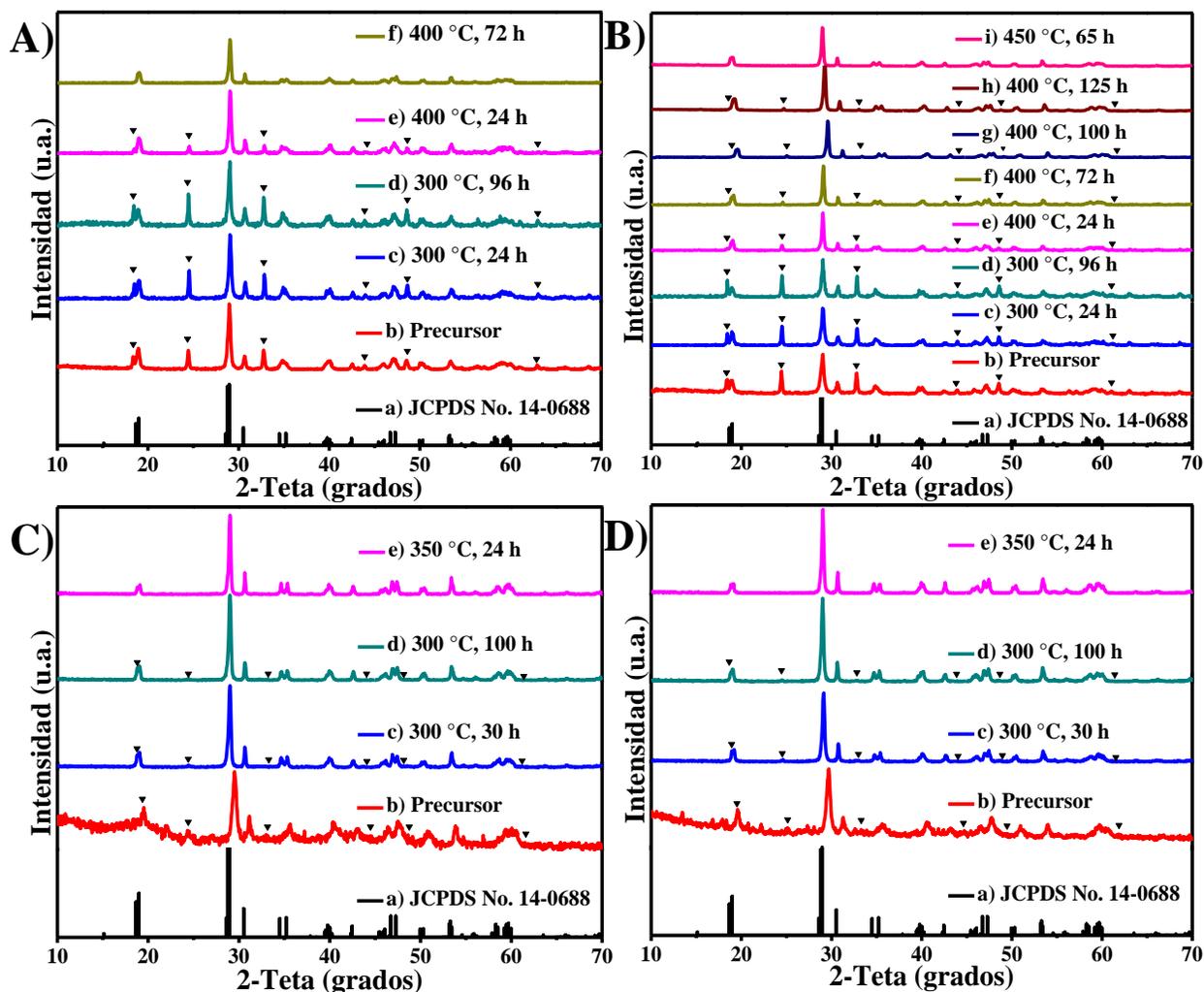


Figura 3.2. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de CMC: A) 0.5% p/p, B) 3% p/p, C) 6% p/p y D) 9% p/p. ▽ Reflexiones correspondientes al BiVO_4 con estructura tetragonal.

El análisis de los diagramas de difracción de rayos-X de los precursores obtenidos del proceso de liofilización para cada composición de CMC probada, reveló la existencia de los polimorfos monoclinico (JCPDS No. 14-0688) y tetragonal (JCPDS No. 14-0133) como se muestra en la figura 3.2.

Los diagramas de difracción de rayos-X en polvo de las muestras obtenidas a 300 y 400°C en presencia de 0.5% en peso de CMC, confirmaron que la mezcla de los 2 polimorfos de BiVO_4 prevalece aún a estas temperaturas de síntesis, figuras 3.2A(c-e).

No obstante, después de prolongar de 24 a 72 h el tratamiento térmico a 400°C, el diagrama de difracción de rayos-X obtenido para la muestra puso en evidencia la formación del polimorfo de BiVO₄ con estructura monoclinica en forma pura, dado que no fueron detectadas las reflexiones correspondientes a la fase con estructura tetragonal ni a otro tipo de impurezas, figura 3.2A(f).

Asimismo, los diagramas de difracción de rayos-X en polvo de la muestra obtenida a 300 y 400°C en presencia de 3% en peso de CMC, así como las obtenidas a 300°C con un contenido de 6 y 9% en peso de CMC, mostraron la presencia de una mezcla de fases de los polimorfos de BiVO₄ con estructura monoclinica y tetragonal, figura 3.2B-D.

No obstante, tratamientos térmicos a 350°C de las muestras con alto contenido de CMC (6 y 9%) condujeron invariablemente a la obtención de m-BiVO₄ en forma pura luego de 24 h de tratamiento, figura 3.2C-D(e). Por otro lado, para la muestra con bajo contenido de CMC (3%) fue necesario un tratamiento térmico de 450°C por espacio de 65 h para la obtención en forma pura del polimorfo m-BiVO₄, figura 3.2B(i).

Así, la formación de BiVO₄ con estructura monoclinica a altas temperaturas comprueba que el material con este arreglo cristalino es la fase termodinámicamente estable, mientras que el BiVO₄ con estructura tetragonal es una fase metaestable bajo las condiciones experimentales ensayadas. La transformación de fase del polimorfo con estructura tetragonal a monoclinica de BiVO₄ puede ser controlada tanto por factores termodinámicos como cinéticos, como quedó en evidencia en los sistemas en los que se utilizó CMC en diferentes composiciones. Dado que la prolongación de los tiempos de tratamiento térmico a una misma temperatura favorece a la eliminación de la fase con estructura tetragonal e inclusive puede conducir a la formación de la fase pura con estructura monoclinica.

Además, los resultados obtenidos evidencian que el empleo de una mayor concentración de CMC en la síntesis por co-precipitación, conduce a la formación del polimorfo monoclinico de BiVO_4 en forma pura a menores temperaturas de tratamiento térmico.

Los resultados obtenidos para la síntesis por co-precipitación de BiVO_4 empleando como agente estructurante Pluronic P-123 en diferentes composiciones se presentan a continuación. Después del proceso de eliminación del solvente por liofilización se obtuvieron polvos de color naranja, los cuales fueron utilizados como precursor para la formación de BiVO_4 mediante tratamientos térmicos a diferentes temperaturas e intervalos de tiempo. Después de realizar los tratamientos térmicos los polvos policristalinos obtenidos presentaron diversas coloraciones, véase tabla 3.3.

Tabla 3.3. Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 por co-precipitación en presencia de Pluronic P-123 en diferentes composiciones.

| Muestra | % en peso de Pluronic P-123 | Tratamiento térmico (°C) | Fases presentes | Color |
|-----------|-----------------------------|--------------------------|-----------------|------------------|
| BiVP123-1 | 0.5 | 200 | m-s | Amarillo |
| | | 300 | m-s | Amarillo |
| BiVP123-3 | 3 | 200 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 300 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 400 | m-s | Amarillo |

m-s, Monoclínica tipo esquelita; t-z, Tetragonal tipo zircón

Con el propósito de dar seguimiento al proceso de formación de BiVO_4 se obtuvieron los diagramas de difracción de rayos-X de las muestras obtenidas a diferentes tratamientos térmicos. Los tratamientos fueron realizados a los precursores obtenidos de la síntesis por co-precipitación en presencia de 0.5 y 3% en peso de Pluronic P-123; figura 3.3A y figura 3.3B, respectivamente.

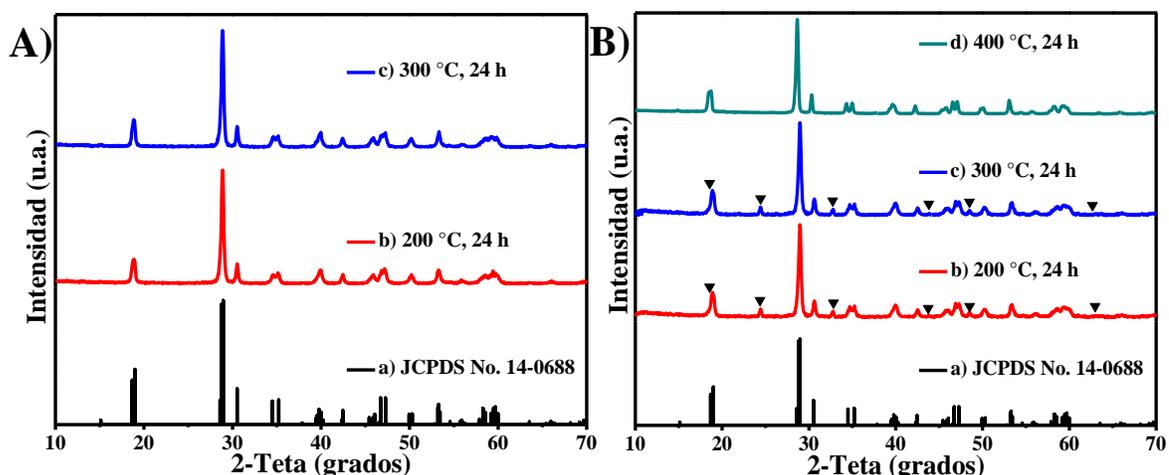


Figura 3.3. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic P-123: A) 0.5% p/p y B) 3% p/p. \blacktriangledown Reflexiones correspondientes al BiVO_4 con estructura tetragonal.

En las figuras 3.3A(b-c) se muestran los diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos para las muestras tratadas a 200 y 300°C durante 24 h, los cuales mostraron la cristalización del polimorfo con estructura monoclinica de BiVO_4 en forma pura, figura 3.3A(a)).

Las figuras 3.3B(b-d) muestran los diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos para las muestras provenientes del precursor con 3% en peso de Pluronic P-123, después de realizados los tratamientos térmicos a 200, 300 y 400°C durante 24 h. Los diagramas obtenidos mostraron la co-existencia de los polimorfos con estructura monoclinica (JCPDS No. 14-0688) y tetragonal (JCPDS No. 14-0133) a 200 y 300°C. Mientras, para el tratamiento a 400°C se observó la presencia de BiVO_4 con estructura monoclinica en forma pura.

De los resultados mostrados, queda en evidencia que el empleo de una mayor concentración de Pluronic P-123 requiere de una mayor temperatura de tratamiento térmico del precursor para la formación de BiVO_4 con estructura monoclinica en forma pura.

El m-BiVO₄ fue igualmente sintetizado por co-precipitación utilizando como agente estructurante Pluronic F-127 a diferentes composiciones. Como producto de la eliminación del solvente por liofilización fueron obtenidos polvos de color naranja, los cuales se usaron como precursor para formar m-BiVO₄ mediante tratamientos térmicos a diversas temperaturas e intervalos de tiempo. Después de realizar el tratamiento térmico los polvos policristalinos obtenidos presentaron diversas coloraciones, véase tabla 3.4.

Tabla 3.4. Síntesis de polvos policristalinos de BiVO₄ por co-precipitación en presencia de Pluronic F-127 en diferentes composiciones.

| Muestra | % en peso de Pluronic F-127 | Tratamiento térmico | | Fases presentes | Color |
|-----------|-----------------------------|---------------------|------------|-----------------|------------------|
| | | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | | |
| BiVF127-1 | 0.5 | 200 | 24 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 300 | 24 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 400 | 24 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 450 | 65 | m-s | Amarillo |
| BiVF127-3 | 3 | 200 | 24 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 300 | 24 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 400 | 24 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| | | 450 | 65 | m-s | Amarillo |

m-s, Monoclínica tipo esquelita; t-z, Tetragonal tipo zircón

En las figuras 3.4A-B(b-d) se muestran los diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos para las muestras tratadas a 200, 300 y 400°C durante 24 h, los cuales revelaron la presencia de una mezcla de los polimorfos con estructura monoclínica y tetragonal de BiVO₄. En ambas series de experimentos se puede observar una disminución en la intensidad de las líneas de difracción correspondientes a la fase tetragonal conforme aumenta la temperatura, lo cual indica que este polimorfo es metaestable.

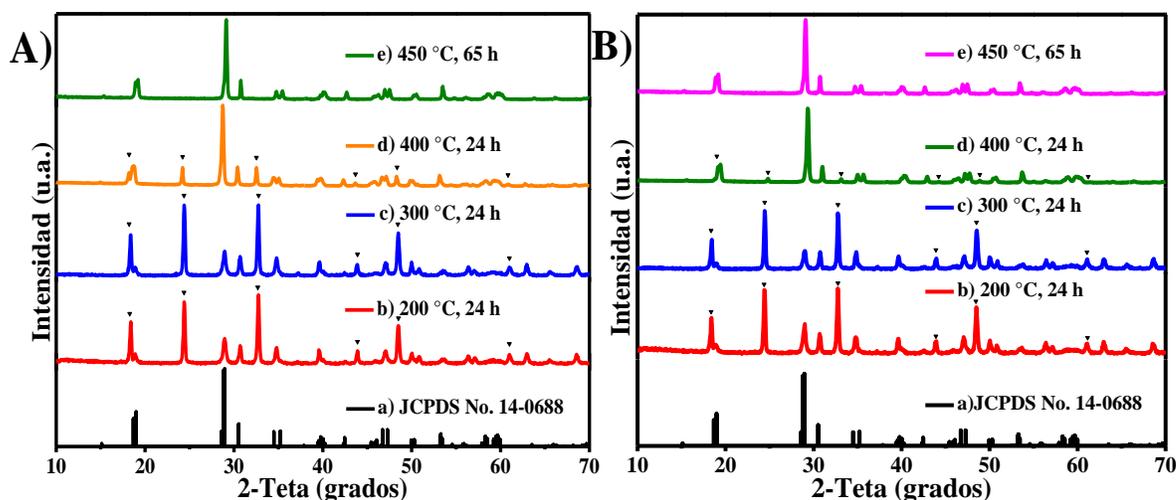


Figura 3.4. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic F-127: A) 0.5% p/p y B) 3% p/p. ∇ Reflexiones correspondientes al BiVO_4 con estructura tetragonal.

De acuerdo a los difractogramas de las figuras 3.4A-B(e), y en concordancia con lo recientemente expuesto, tratamientos térmicos de 450°C durante 65 h promovieron la formación de la fase monoclinica en forma pura. De acuerdo a estos resultados, parece razonable el poder concluir que no existe un efecto de la concentración del aditivo sobre la temperatura de síntesis de la fase monoclinica de BiVO_4 en forma pura.

3.1.3 BiVO_4 SINTETIZADO POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL

Durante la síntesis de BiVO_4 por el método hidrotérmal en presencia de 6% en peso de CMC a diversas temperaturas e intervalos de tiempo fueron obtenidos polvos policristalinos con diferentes coloraciones, véase tabla 3.5. La concentración de 6% en peso de CMC fue utilizada debido a que el empleo de una mayor concentración del aditivo conlleva a tener sistemas más viscosos.

Tabla 3.5. Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 vía hidrotérmal en presencia de 6% en peso de CMC.

| Muestra | Condiciones hidrotérmicas | | Fases presentes | Color |
|-----------|---------------------------|------------|-----------------|------------------|
| | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | | |
| HC-140-20 | 140 | 20 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| HC-160-4 | 160 | 4 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| HC-160-20 | 160 | 20 | m-s | Amarillo |
| HC-160-48 | 160 | 48 | m-s | Amarillo |
| HC-180-20 | 180 | 20 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| HC-200-20 | 200 | 20 | m-s | Amarillo verdoso |

m-s, Monoclinica tipo esquelita; t-z, Tetragonal tipo zircón

En la figura 3.5 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X en polvo de las muestras sintetizadas por el método hidrotérmal en presencia de CMC al 6% en peso a diferentes condiciones experimentales.

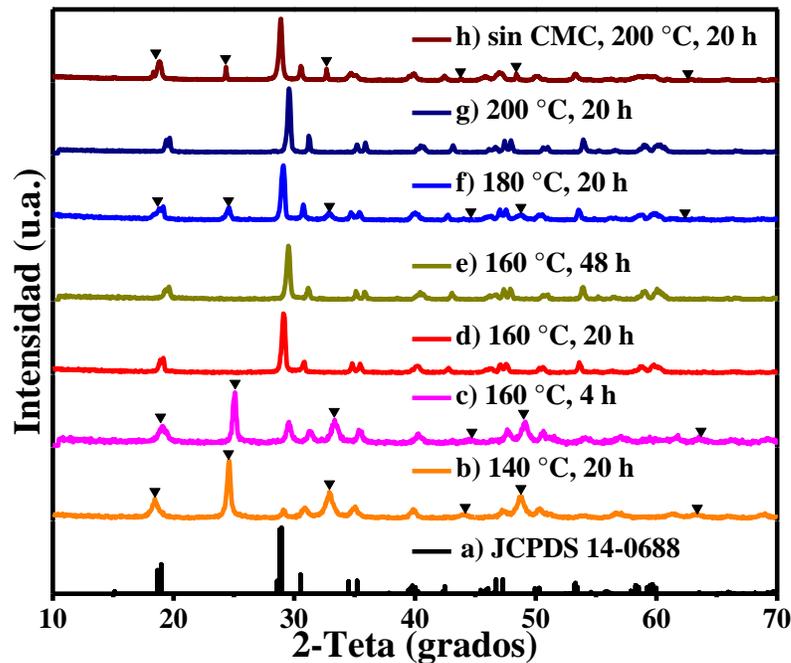


Figura 3.5. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por el método hidrotérmal; a) JCPDS 14-0688 m- BiVO_4 , b-g) con 6% en peso de CMC a diferentes temperaturas e intervalos de tiempo y h) en ausencia de CMC. ∇ Reflexiones correspondientes al BiVO_4 con estructura tetragonal.

En la figura 3.5(b-c) se muestran los diagramas de difracción de los productos obtenidos vía hidrotermal a 140 y 160°C durante 20 y 4 h, respectivamente, los cuales revelaron la presencia de una mezcla de fases del polimorfo monoclinico y tetragonal de BiVO_4 , de acuerdo a la base de datos JCPDS No.14-0688 y JCPDS No. 14-0133, respectivamente. Sin embargo, otros resultados experimentales mostraron que es posible la obtención de la fase monoclinica de BiVO_4 en forma pura a 160°C después de prolongar el tiempo del tratamiento hidrotermal de 4 a 20 y 48 h, como se muestra en la figura 3.5(d-e).

No obstante, después de realizar el tratamiento hidrotermal a 180°C durante 20 h, el diagrama de difracción obtenido evidenció una transición de fase de BiVO_4 de estructura monoclinica a tetragonal nuevamente, como se puede apreciar en la figura 3.5(f). Sin embargo, posteriores tratamientos térmicos a 200°C durante 20 h promovieron nuevamente la formación de la forma monoclinica en forma pura.

Con la finalidad de estudiar y elucidar el efecto que tiene el CMC en la formación de la fase con estructura monoclinica de BiVO_4 sintetizado vía hidrotermal, se realizó la reacción hidrotermal a 200°C durante 20 h en ausencia del surfactante. En la figura 3.5(h) se muestra el diagrama de difracción de rayos-X en polvo obtenido de la muestra sintetizadas por el método hidrotermal en ausencia de CMC. Los resultados mostraron la presencia de una mezcla de fases del polimorfo monoclinico y tetragonal de BiVO_4 , lo cual pone en evidencia y demuestra la importancia que tiene la presencia de 6% en peso de CMC en la preparación del polimorfo con estructura monoclinica, debido a que tiene un papel crucial para poder formar la fase en forma pura vía hidrotermal bajo las mismas condiciones de síntesis.

Con el propósito de eliminar posibles residuos de materia orgánica que pudieran estar aún presentes en los polvos obtenidos de la síntesis hidrotermal a 200°C durante 20 h; así como para determinar la estabilidad de la fase, se realizó un tratamiento térmico a los polvos a 400°C durante 4 h. Después del tratamiento, se registró una pérdida en peso en la muestra de 1.25% en peso que puede ser asociada con la existencia de materia orgánica remanente presente en la muestra.

El diagrama de difracción obtenido después del tratamiento térmico de los polvos se muestra en la figura 3.6, el cual mostró la presencia de BiVO_4 con estructura monoclinica en forma pura y de alta cristalinidad con respecto a la muestra obtenida a 200°C.

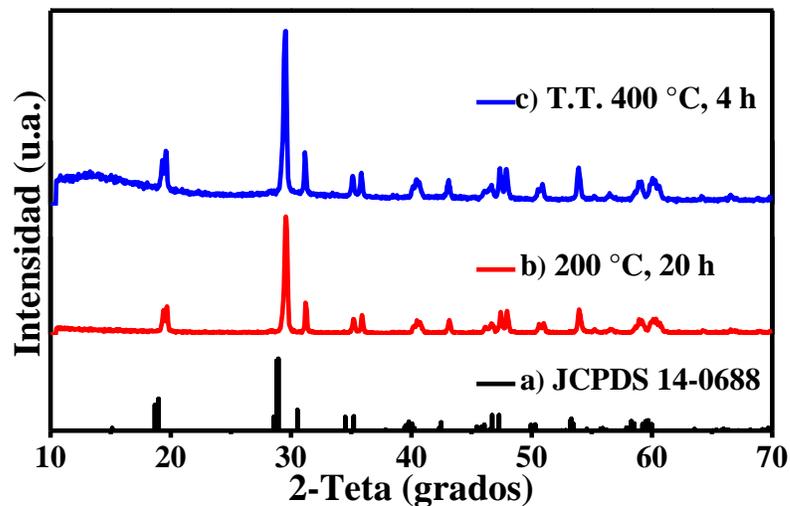


Figura 3.6. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por vía hidrotermal en presencia de 6% en peso de CMC; a) JCPDS 14-0688 m- BiVO_4 , b) 200°C durante 20 h y c) con tratamiento térmico posterior a 400°C durante 4 h.

La existencia sucesiva de transiciones cristalinas monoclinica-tetragonal-monoclinica a medida que se incrementa la temperatura de síntesis hidrotermal indica la no consecución del equilibrio a bajas temperaturas. Así, cuando se emplean temperaturas bajas la formación de la fase tetragonal sobre la fase monoclinica debe estar regulada por aspectos cinéticos del sistema. Esta situación conduce a la formación de una fase tetragonal metaestable, la cual al ser sometida a tiempos prolongados de reacción y altas temperaturas evoluciona a la forma monoclinica, que es la fase termodinámicamente estable del sistema.

La síntesis de polvos cristalinos de $m\text{-BiVO}_4$ fue realizada igualmente vía hidrotermal en presencia de 0.5% en peso de Pluronic P-123. Como resultado de la síntesis se obtuvieron polvos policristalinos de diversa coloración después de realizar el proceso hidrotermal a diversas temperaturas durante 20 h, véase tabla 3.6. De las concentraciones previamente utilizadas del aditivo se eligió la de 0.5% por ser una concentración que permitió obtener partículas con una forma y tamaño homogéneo. Además se utilizó ésta para realizar la síntesis empleando bajos contenidos de aditivo y con ello facilitar su remoción.

Tabla 3.6. Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 vía hidrotermal en presencia de 0.5% en peso de Pluronic P-123.

| Muestra | Condiciones hidrotermales (°C) | Fases presentes | Color |
|-----------|--------------------------------|-----------------|------------------|
| HP-140-20 | 140 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| HP-160-20 | 160 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| HP-180-20 | 180 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |

m-s, Monoclinica tipo esquelita; t-z, Tetragonal tipo zircón

En la figura 3.7 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X en polvo de las muestras obtenidas a diferentes tratamientos hidrotermales en presencia de 0.5% en peso de Pluronic P-123 después de 20 h.

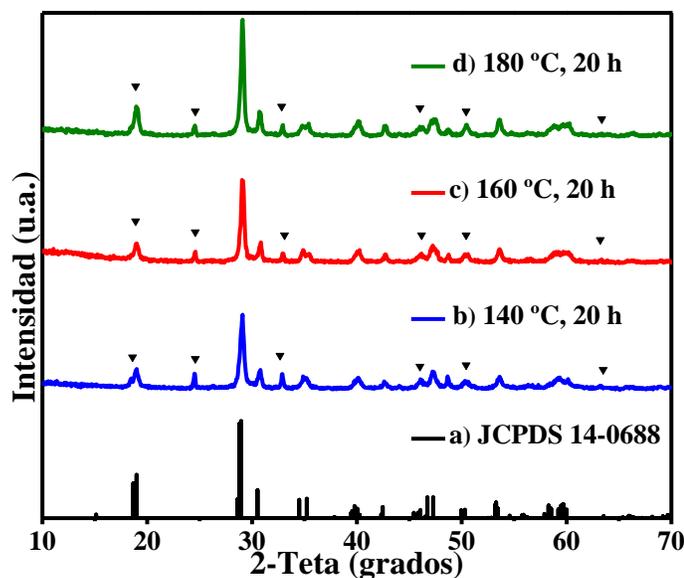


Figura 3.7. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO₄ sintetizado por el método hidrotérmal en presencia de 0.5% en peso de Pluronic P-123 a diferentes temperaturas. ▼ Reflexiones correspondientes al BiVO₄ con estructura tetragonal.

En la figura 3.7(b-d) se muestran los diagramas de difracción de los productos obtenidos vía hidrotérmal después de 20 h de tratamiento a 140, 160 y 180°C, en los cuales se observó la presencia de una mezcla de la fase monoclinica (JCPDS No.14-0688) y tetragonal (JCPDS No. 14-0133) de BiVO₄. Los resultados experimentales obtenidos mostraron que bajo las condiciones ensayadas no fue posible llevar a cabo la síntesis de BiVO₄ con estructura monoclinica en forma pura.

Los resultados obtenidos para la síntesis por el método hidrotérmal de BiVO₄ en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 se presentan a continuación. Como producto de la síntesis fueron obtenidos polvos policristalinos de diversa coloración después de realizar el proceso hidrotérmal a diversas temperaturas e intervalos de tiempo, véase tabla 3.7. Debido a que las concentraciones previamente utilizadas del aditivo no mostraron tener un efecto sobre la morfología y tamaño de las partículas, se eligió realizar la síntesis de BiVO₄ vía hidrotérmal en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127.

Tabla 3.7. Síntesis de polvos policristalinos de BiVO_4 vía hidrotérmal en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127.

| Muestra | Condiciones hidrotérmicas | | Fases presentes | Color |
|------------|---------------------------|------------|-----------------|------------------|
| | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | | |
| HF-60-20 | 60 | 20 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| HF-80-20 | 80 | 20 | m-s | Amarillo |
| HF-100-20 | 100 | 20 | m-s | Amarillo |
| HF-100-100 | 100 | 100 | m-s | Amarillo |
| HF-120-20 | 120 | 20 | m-s | Amarillo |
| HF-140-20 | 140 | 20 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| HF-160-20 | 160 | 20 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |
| HF-180-20 | 180 | 20 | m-s + t-z | Amarillo verdoso |

m-s, Monoclínica tipo esquelita; t-z, Tetragonal tipo zircón

En la figura 3.8 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X en polvo de las muestras sintetizadas por el método hidrotérmal en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 a diferentes temperaturas e intervalos de tiempo de tratamiento.

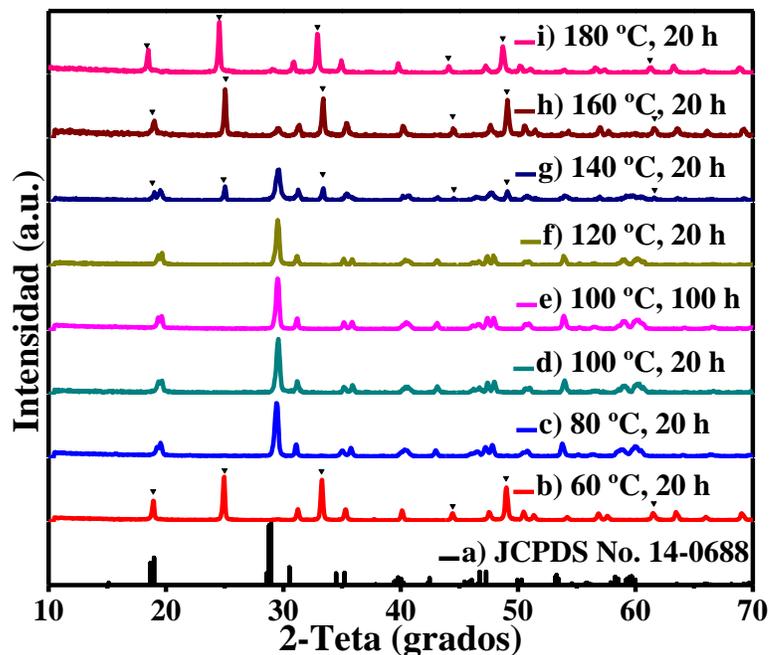


Figura 3.8. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por el método hidrotérmal en presencia de 3% en peso Pluronic F-127 a diferentes temperaturas. ∇ Reflexiones correspondientes al BiVO_4 con estructura tetragonal.

En la figura 3.8(b) se muestra el diagrama de difracción para el producto obtenido después de 20 h de tratamiento a 60°C, el cual reveló la existencia de una mezcla de fases de BiVO₄ con estructura monoclinica y tetragonal. En las figuras 3.8(c-d) y 3.8(f) se muestran los diagramas de difracción obtenidos para los productos derivados después de 20 h de tratamiento a 80, 100 y 120°C. En todos éstos se observó la presencia del polimorfo monoclinico de BiVO₄ en forma pura. Esto también fue observado para la muestra que fue sometida a un tiempo de síntesis de 100 h a una temperatura de 100°C, figura 3.8(e).

No obstante, después de 20 h de llevar a cabo el tratamiento hidrotermal a 140°C, figura 3.8(g), el diagrama de difracción de la muestra mostró nuevamente la co-existencia de los polimorfos de BiVO₄ con estructura monoclinica y tetragonal, lo cual permite evidenciar que bajo las condiciones experimentales no se ha alcanzado el equilibrio en el proceso de transición de fase entre el polimorfo con estructura monoclinica y tetragonal de BiVO₄. Lo anterior quedó corroborado en los difractogramas que se muestran en las figuras 3.8(h-i), los cuales muestran que los dos polimorfos co-existen a mayores temperaturas de síntesis (160-180°C).

Los resultados de difracción de rayos-X de las muestras sintetizadas en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 muestran que para este sistema no se alcanzó el equilibrio a temperaturas superiores de los 120°C y 20 h de tiempo de reacción. Otros grupos de investigación han reportado que la transición de fases de BiVO₄ se lleva a cabo de la fase tetragonal a la monoclinica en función de la temperatura para la síntesis realizada por el método hidrotermal en presencia de CTAB y en ausencia de aditivos [55, 92, 97]. Por lo que el polimorfo más estable es el que presenta la estructura monoclinica.

Con la finalidad de estudiar y elucidar el efecto que tiene el Pluronic F-127 en la formación de la fase con estructura monoclinica de BiVO_4 sintetizado vía hidrotérmal, se realizó la reacción hidrotérmal a 80°C durante 20 h en ausencia del surfactante.

En la figura 3.9 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos de las muestras sintetizadas por el método hidrotérmal en presencia y ausencia de Pluronic F-127.

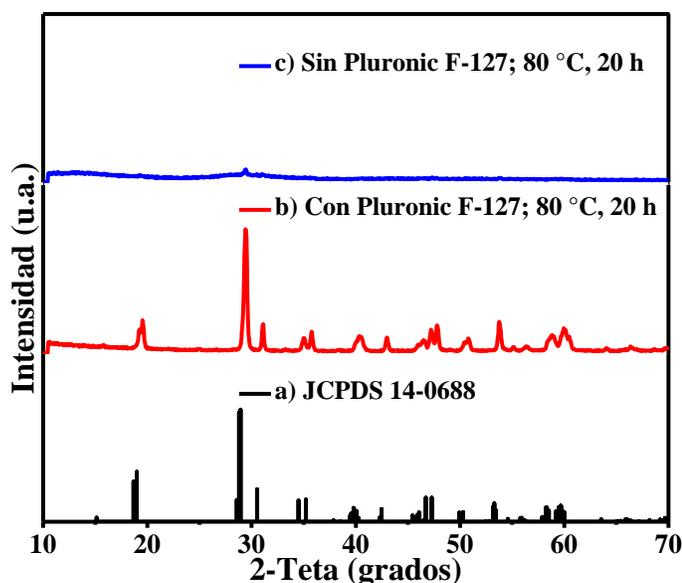


Figura 3.9. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de BiVO_4 sintetizado por el método hidrotérmal a 80°C durante 20 h; a) JCPDS 14-0688 m- BiVO_4 , b) en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 y c) en ausencia de Pluronic F-127.

El análisis de los diagramas de difracción de los polvos obtenidos reveló que para el tratamiento realizado en ausencia del surfactante existen sólo indicios de la cristalización de BiVO_4 , debido a que fue posible detectar la presencia de la reflexión de mayor intensidad de la fase monoclinica a un ángulo 2θ de 28.95° , figura 3.9(c). Entretanto, para los polvos sintetizados vía hidrotérmal en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo, el diagrama de difracción de los polvos obtenido mostró la presencia en forma pura de BiVO_4 con estructura monoclinica.

Por tanto, los resultados obtenidos permiten demostrar el rol que juega la presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 en la preparación de BiVO_4 con estructura monoclinica, el cual tiene un papel crucial para poder obtener el polimorfo en forma pura vía hidrotermal a 80°C . En base a la revisión bibliográfica es oportuno mencionar que ésta es la temperatura más baja de síntesis mediante la ruta hidrotermal que ha sido reportada para la preparación de BiVO_4 con estructura monoclinica.

3.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE FOTOCATALIZADORES POR ESPECTROSCOPIA FTIR

3.2.1 BiVO₄ SINTETIZADO POR COMBUSTIÓN

El uso de aditivos orgánicos en la síntesis por combustión implica el riesgo de su presencia a nivel trazas debido a una eliminación sólo parcial de los mismos durante los diferentes tratamientos térmicos a los que se sometió el precursor. Dada la limitante en este sentido de la técnica de difracción de rayos-X, se procedió a un análisis de los materiales obtenidos por espectroscopía de infrarrojo.

En la figura 3.10 se muestran los espectros de absorción infrarrojo de la serie de muestras preparadas por el método de combustión a 200 y 300°C, así como el del material empleado como precursor.

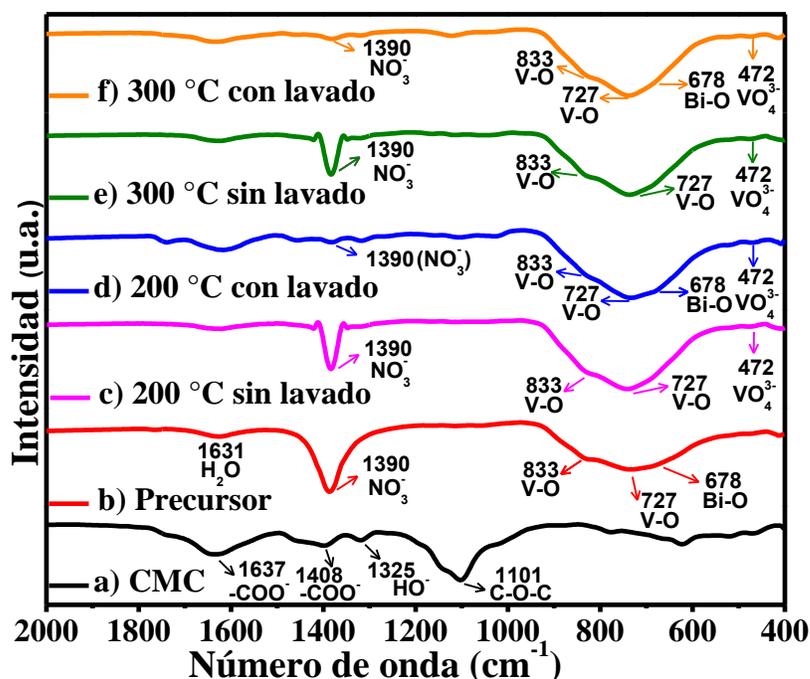


Figura 3.10. Espectros de absorción de infrarrojo de BiVO₄ producto de la síntesis por combustión en presencia de 9% en peso de CMC a diferentes temperaturas.

En la figura 3.10(b) se muestra el espectro de absorción de infrarrojo obtenido para el material empleado como precursor, en el cual no se detectaron las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones del CMC puro (figura 3.10(a)), siendo esto indicativo del hecho de que todo el CMC fue removido en el proceso de combustión durante la formación del precursor a 80°C.

Adicionalmente, el espectro FTIR del material precursor mostró la existencia de la banda de absorción a 1631 cm^{-1} correspondiente a la vibración de doblamiento del enlace H-O de las moléculas de H_2O , así como el de la vibración del enlace N-O del ion NO_3^- a 1390 cm^{-1} y las bandas de absorción características de BiVO_4 asociadas a la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace V-O a 727 y 833 cm^{-1} , respectivamente, así como la vibración de doblamiento del enlace Bi-O a 678 cm^{-1} . Lo anterior confirma los resultados obtenidos por difracción de rayos-X en el sentido de la formación de BiVO_4 a estas temperaturas de reacción. No obstante, también evidencia la presencia de impurezas asociadas a las especies participantes en el curso de la reacción de formación de BiVO_4 .

Las figuras 3.10(c) y 3.10(e) muestran los espectros de absorción de infrarrojo correspondientes a los productos obtenidos mediante tratamiento térmico del precursor a 200 y 300°C, en los cuales se observó la presencia de las bandas de absorción características al BiVO_4 , así como las correspondientes a las vibraciones del enlace N-O del ion NO_3^- a 1390 cm^{-1} y la vibración de doblamiento del enlace H-O de las moléculas de H_2O adsorbidas a 1638 cm^{-1} .

Dado que el análisis por FTIR evidenció la presencia de subproductos de reacción que son solubles en agua, se procedió al lavado sucesivo de las muestras con agua destilada. En las figuras 3.10(d) y 3.10(f) se muestran los espectros de absorción de infrarrojo obtenidos para las muestras tratadas térmicamente a 200 y 300°C después de ser lavadas. En estos se observó la permanencia de las bandas de absorción características de m-BiVO₄ y una banda adicional correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace V-O del ion VO₄³⁻ a 472 cm⁻¹. Por otro lado, como producto del lavado sucesivo, se observó una severa disminución en la intensidad de la banda de absorción correspondiente a la vibración del enlace N-O del ión NO₃⁻ a 1390 cm⁻¹. Lo anterior revela que tanto el tratamiento térmico como el proceso de lavado realizados a las muestras permiten la remoción eficiente de los productos residuales presentes en las muestras de m-BiVO₄.

3.2.2 BiVO₄ SINTETIZADO POR CO-PRECIPITACIÓN

En la figura 3.11A se muestran los espectros de absorción de infrarrojo de los precursores obtenidos durante la síntesis de BiVO₄ por co-precipitación en presencia de CMC al 0.5, 3, 6 y 9%, respectivamente. De igual forma, en la figura 3.11B se muestran los espectros de las muestras obtenidas producto del tratamiento térmico de los precursores con distintos contenidos de CMC y el posterior lavado con agua destilada.

Los espectros de absorción de FTIR de la figura 3.11A(b-e) muestran que los materiales utilizados como precursores a las distintas concentraciones de CMC presentan, en todos los casos, las bandas de absorción características del aditivo orgánico (figura 3.11A(a)) correspondientes a la vibración de estiramiento simétrico del enlace C=O del grupo carbonilo (COO⁻, 1635 cm⁻¹) y la vibración de estiramiento del enlace C-O del grupo éter (C-O-C, 1101 cm⁻¹). Asimismo, se detectó la presencia de una intensa banda de absorción a 1390 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace N-O del ion NO₃⁻.

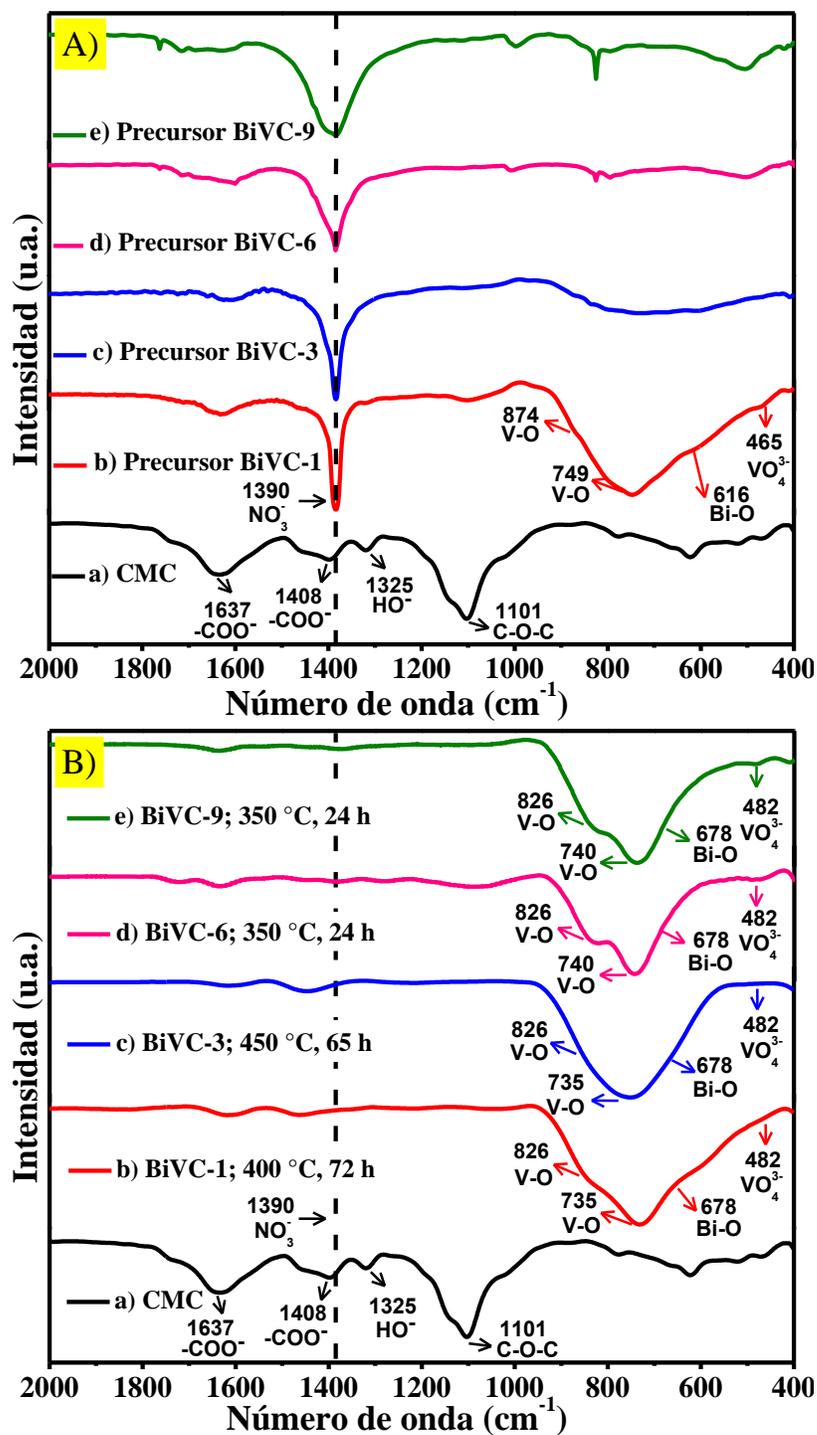


Figura 3.11. Espectros de absorción de infrarrojo de BiVO_4 producto de la síntesis por coprecipitación en presencia de CMC a diferentes composiciones; A) muestras precursoras sin tratamiento térmico y B) muestras tratadas a diferentes temperaturas y lavadas con agua.

Para el caso particular del precursor obtenido con CMC al 0.5% en peso (precursor BiVC-1), el espectro obtenido mostró adicionalmente la presencia de las bandas de absorción características de BiVO_4 asociadas a la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace V-O a 749 y 874 cm^{-1} , respectivamente, así como la banda correspondiente a la vibración de doblamiento del enlace Bi-O a 616 cm^{-1} y la banda de la vibración de estiramiento del enlace V-O del ion VO_4^{3-} a 472 cm^{-1} , figura 3.11A(b).

Una vez tratados térmicamente los precursores con distintos contenidos de CMC, y posteriormente lavados con agua destilada, se observó la presencia de las bandas de absorción características de BiVO_4 como se observa en la figura 11B(b-e). Estas bandas corresponden a la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace V-O a 749 y 874 cm^{-1} , respectivamente, así como la banda de la vibración del doblamiento del enlace Bi-O a 616 cm^{-1} y la banda de la vibración de estiramiento del enlace V-O del ion VO_4^{3-} a 472 cm^{-1} .

Asimismo, es importante destacar la desaparición de la banda de absorción asociada a la vibración del enlace N-O del ion NO_3^- a 1390 cm^{-1} y de las bandas correspondientes al CMC, lo cual permite evidenciar que el tratamiento térmico aplicado a las muestras, así como el proceso de lavado al cual fueron sometidas permiten llevar a cabo la remoción eficiente de los productos residuales solubles en agua presentes en las muestras BiVC.

La figura 3.12 muestra los espectros de absorción de infrarrojo obtenidos para los precursores de la síntesis por co-precipitación para cada composición de Pluronic P-123 empleada. Además, se muestran los espectros de FTIR de los polvos resultantes del tratamiento térmico de los precursores con el posterior lavado con agua destilada.

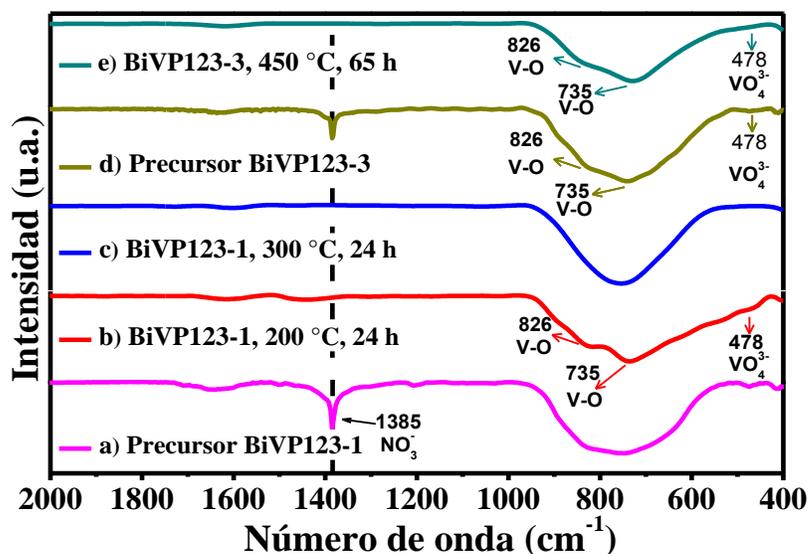


Figura 3.12. Espectros de absorción de infrarrojo de muestras BiVP123 obtenidas por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic P-123 a diferentes temperaturas.

En la figura 3.12(a) y 3.12(d) se muestran los espectros de absorción de infrarrojo de los precursores obtenidos durante la síntesis de BiVO_4 empleando Pluronic P-123 al 0.5 y 3% en peso, respectivamente. Éstos mostraron la existencia de la banda de absorción asignada a la vibración del enlace N-O del ion NO_3^- a 1385 cm^{-1} . Asimismo se detectó la presencia de las bandas de absorción características de BiVO_4 correspondientes a la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace V-O a 735 y 826 cm^{-1} , respectivamente. De igual forma fueron detectadas las bandas correspondientes a la vibración de doblamiento del enlace Bi-O a 616 cm^{-1} y de la vibración de estiramiento del enlace V-O del ion VO_4^{3-} a 478 cm^{-1} .

Las figuras 3.12(b-c) y 3.12(e) muestran los espectros de absorción de infrarrojo obtenidos después de realizar los tratamientos térmicos al precursor y su posterior lavado con agua, los cuales indicaron la desaparición de la banda de absorción correspondiente a la vibración del enlace N-O del ion NO_3^- a 1385 cm^{-1} , indicando así la remoción eficiente de los productos residuales solubles en agua presentes en las muestras de BiVP123.

Los espectros de absorción de infrarrojo de las muestras sintetizadas por co-precipitación en presencia de Pluronic F-127 para cada composición del agente estructurante probada, son mostrados en la figura 3.13. El análisis fue realizado en los precursores obtenidos de la síntesis de BiVO_4 y en los polvos obtenidos a distintas temperaturas de síntesis luego de haber realizado el lavado con agua destilada.

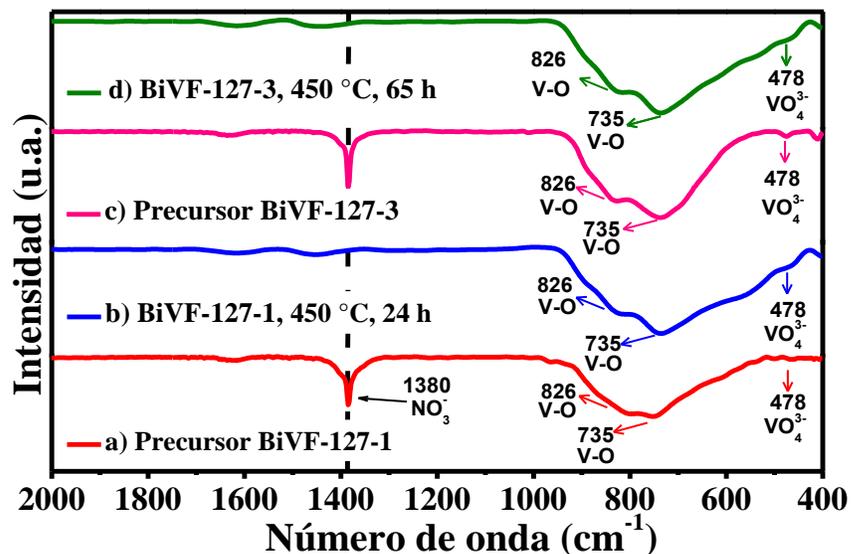


Figura 3.13. Espectros de absorción de infrarrojo de las muestras BiVF127 sintetizadas por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic F-127 a diferentes temperaturas.

En la figura 3.13(a) y 3.13(c) se muestran los espectros de FTIR de los precursores de la síntesis de BiVO_4 en presencia de Pluronic F-127 al 0.5 y 3% en peso, respectivamente. Al igual que en los casos anteriores, en los espectros se observó la existencia de una banda de absorción correspondiente a la vibración del enlace N-O del ion NO_3^- a 1380 cm^{-1} .

Las bandas de absorción características de BiVO_4 fueron debidamente identificadas en el espectro FTIR. Las figuras 3.13(b) y 3.13(d) muestran los espectros de absorción de infrarrojo obtenidos después de realizar los tratamientos térmicos al precursor y su posterior lavado con agua, los cuales indicaron la permanencia de las bandas de absorción características de BiVO_4 .

De manera importante es necesario destacar la desaparición de la banda de absorción correspondiente a la vibración del enlace N-O del ion NO_3^- a 1380 cm^{-1} , indicando así la remoción eficiente de los productos residuales solubles en agua presentes en las muestras de BiVO_4 .

3.2.3 BiVO_4 SINTETIZADO POR EL MÉTODO DE HIDROTERMAL

En las figuras 3.14(b-c) se muestran los espectros de absorción de infrarrojo de las muestras sintetizadas por el método hidrotérmal en presencia de CMC al 6% en peso. Los espectros fueron medidos en los polvos de BiVO_4 obtenidos después de realizado el tratamiento hidrotérmal a 160°C durante 20 y 48 h de reacción seguido del lavado con agua, respectivamente

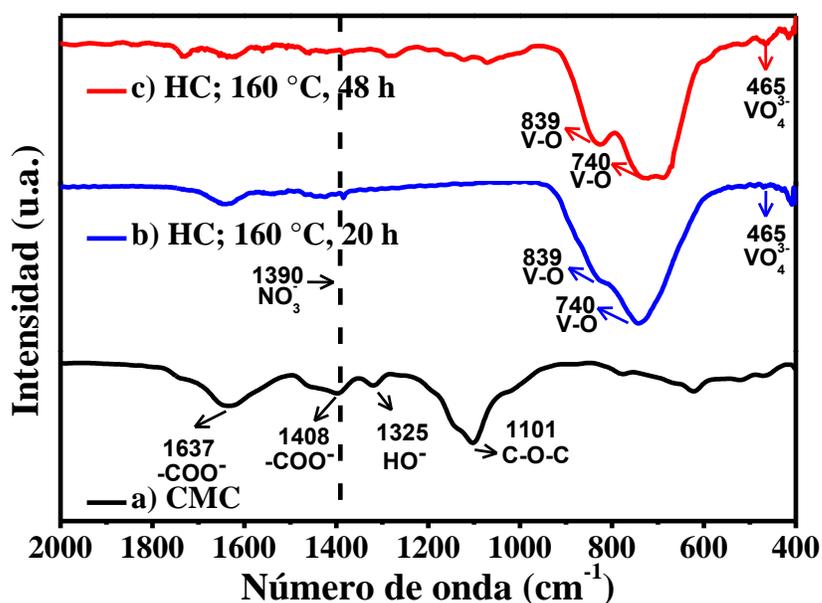


Figura 3.14. Espectros de absorción de infrarrojo de BiVO_4 sintetizado por el método hidrotérmal a 160°C en presencia del 6% en peso de CMC a diferentes tiempos de reacción.

Los espectros revelaron la existencia de las bandas de absorción características de m-BiVO₄. Para la muestra derivada del tratamiento a 20 h, el espectro medido mostró la ausencia de las bandas de absorción características del CMC (figura 3.14(a)), mientras para la muestra obtenida a 48 h fueron detectadas estas bandas. Por otro lado se observó en ambos espectros la ausencia de la banda de absorción asociada a la vibración del enlace N-O del ion NO₃⁻ a 1390 cm⁻¹.

Los espectros de las muestras sintetizadas vía hidrotérmal de m-BiVO₄ en presencia de CMC permiten evidenciar la dificultad del proceso de remoción eficiente de los productos residuales solubles en agua que se encuentran adsorbidos en las partículas de m-BiVO₄, dado que después de realizar dichos procesos aún es posible la detección de materia orgánica residual en los polvos de las muestras de HC. Con esto queda en evidencia que aunque la síntesis vía hidrotérmal permite la obtención de m-BiVO₄ a temperaturas menores que las requeridas para llevar a cabo su formación por métodos como el de combustión y co-precipitación, ésta conduce a la obtención de materiales que presentan un nivel de materia residual que no presentan los materiales obtenidos por los otros métodos.

Las figuras 3.15(a-e) muestran los espectros de absorción de infrarrojo obtenidos durante la síntesis hidrotérmal en presencia de Pluronic F-127 al 3% en peso. Los espectros fueron medidos en los polvos de BiVO₄ sintetizados con estructura monoclinica pura después de realizado el tratamiento hidrotérmal a las diferentes temperaturas seguido del lavado con agua.

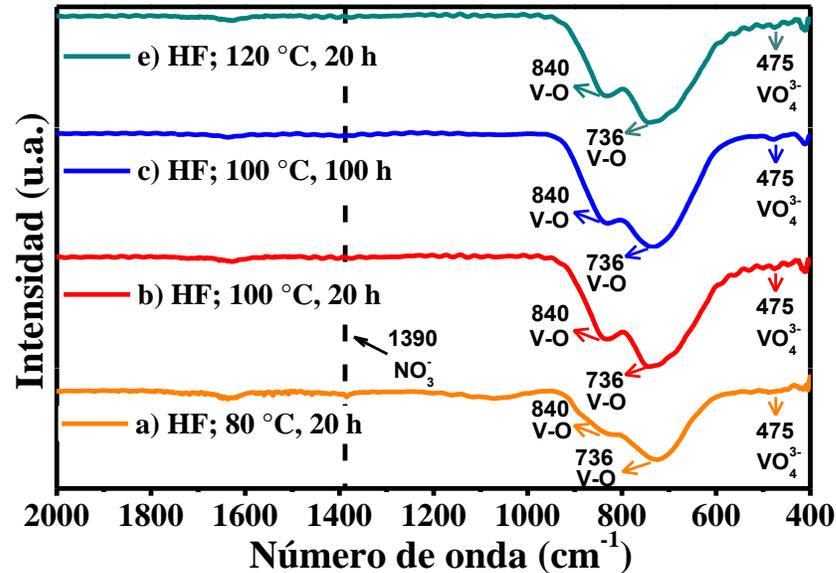


Figura 3.15. Espectros de absorción de infrarrojo de BiVO_4 sintetizado por el método hidrotermal a diferentes temperaturas en presencia de Pluronic F-127 al 3% en peso.

Los espectros de absorción de FTIR mostraron la existencia de las bandas de absorción características de $m\text{-BiVO}_4$. Asimismo se observó la ausencia de las bandas de absorción características al Pluronic F-127; así como de la banda de absorción correspondiente a la vibración del enlace N-O del ion NO_3^- a 1390 cm^{-1} . Los resultados obtenidos permitieron evidenciar que el tratamiento térmico aplicado a las muestras con los diversos contenidos de Pluronic F-127, así como el proceso de lavado al cual fueron sometidas conduce a la remoción eficiente de los productos residuales solubles en agua de las muestras HF.

3.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS FOTOCATALIZADORES POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

3.3.1 BiVO₄ SINTETIZADO POR COMBUSTIÓN

Con la finalidad de caracterizar la morfología obtenida en las partículas de m-BiVO₄ sintetizado por el método de combustión en presencia de CMC, se realizó un análisis de las mismas por la técnica de microscopía electrónica de barrido.

La figura 3.16 muestra las imágenes de SEM de los productos obtenidos de la síntesis por el método de combustión a diferentes tratamientos térmicos en presencia de CMC al 9% en peso.

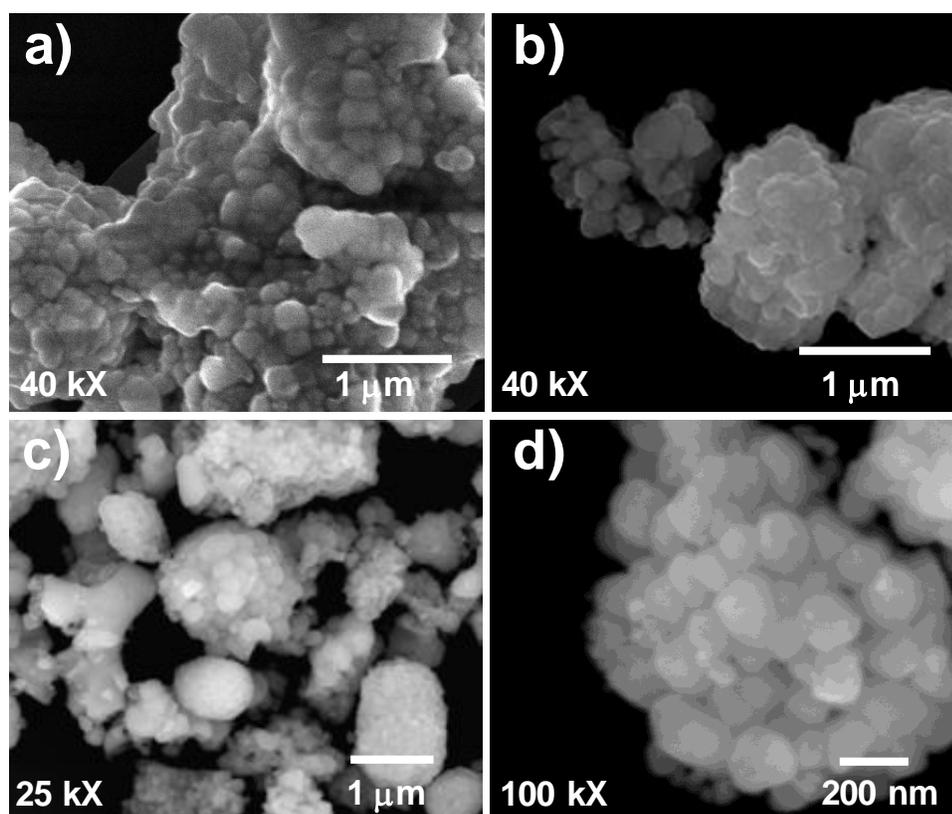


Figura 3.16. Imágenes de SEM de m-BiVO₄ sintetizado por combustión a diferentes temperaturas en presencia de CMC al 9%; a) precursor, b) 200°C y c-d) 300°C.

La figura 3.16(a) muestra la imagen de SEM del precursor obtenido del proceso de combustión a 80°C, en la cual se observó la presencia de partículas con alto grado de aglomeración. Además, fue posible observar que en los polvos preparados después de realizar el tratamiento térmico a 200°C las partículas continuaron formando agregados. Es importante destacar que alrededor de estos se observó la presencia de halos que pueden ser atribuidos a residuos de materia orgánica remanente presente en la superficie de las partículas, figura 3.16(b).

En las figuras 3.16(c-d) se muestran las imágenes de SEM obtenidas para los polvos resultantes del tratamiento térmico a 300°C, en las cuales se observaron agregados conformados por partículas de forma esférica con tamaños entre los 50 y 200 nm. Adicionalmente fue posible observar que estas partículas presentaron un contorno de su forma bien definido, lo cual puede ser debido a la remoción completa de los productos orgánicos residuales que se encontraban presentes en la superficie del material. Este hecho fue corroborado por los resultados obtenidos del análisis elemental realizado a las muestras, con el que fue posible determinar que los contenidos de carbono remanente fueron de 0.08 y de 0.01% en peso para las muestras tratadas térmicamente a 200 y 300°C, respectivamente.

La figura 3.17 muestra el esquema propuesto para el mecanismo de crecimiento de las partículas de m-BiVO₄ durante el transcurso de la síntesis por el método de combustión en presencia de CMC.

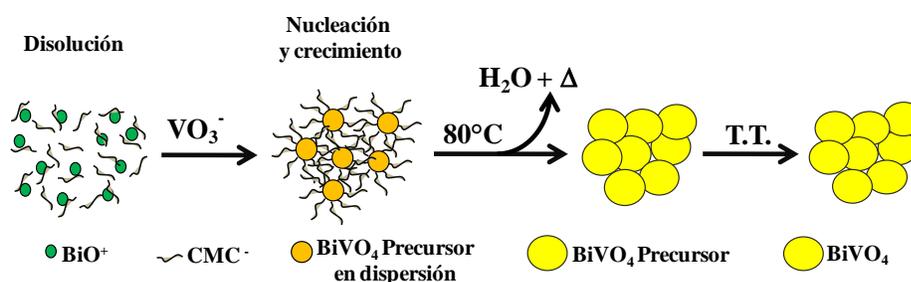


Figura 3.17. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de m-BiVO₄ durante la síntesis por combustión en presencia de CMC al 9% en peso.

El esquema sugiere que al inicio de la reacción los iones BiO^+ se encuentran estabilizados estéricamente por el CMC, el cual limita la difusión de los iones. Posteriormente, al adicionar los iones VO_3^- la reacción de formación de BiVO_4 ocurre de manera inmediata y dado que la difusión de los iones se encuentra limitada por el CMC, el control en el crecimiento y morfología de la partícula se ve favorecido, debido a que la presencia de CMC limita el crecimiento de la partícula y condiciona su geometría a una forma esférica. En seguida, se elimina el solvente a 80°C y una vez completado este proceso se da inicio a la reacción de combustión de CMC presente en el medio. Durante este proceso se quema el CMC, lo que hace que las partículas busquen un estado de menor energía superficial, formando así agregados. De tal manera que el proceso de combustión ocurre de manera natural por las propiedades del CMC y en todo caso éste tiene el efecto de eliminar de manera rápida el CMC.

Como consecuencia de una reacción de combustión incompleta, es posible que queden sobre la superficie de las partículas que conforman los agregados residuos de materia orgánica, lo cual fue corroborado por el análisis termogravimétrico realizado a las muestras. Finalmente, los residuos fueron removidos completamente de la superficie mediante tratamientos térmicos revelando así la morfología de las partículas que forman los agregados de $m\text{-BiVO}_4$ (figura 3.17).

3.3.2 BiVO_4 SINTETIZADO POR CO-PRECIPITACIÓN

La figura 3.18 muestra las imágenes de SEM obtenidas para el $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado en forma pura por el método de co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de CMC. Las muestras fueron obtenidas después de realizar diferentes tratamientos térmicos a los precursores obtenidos para cada composición.

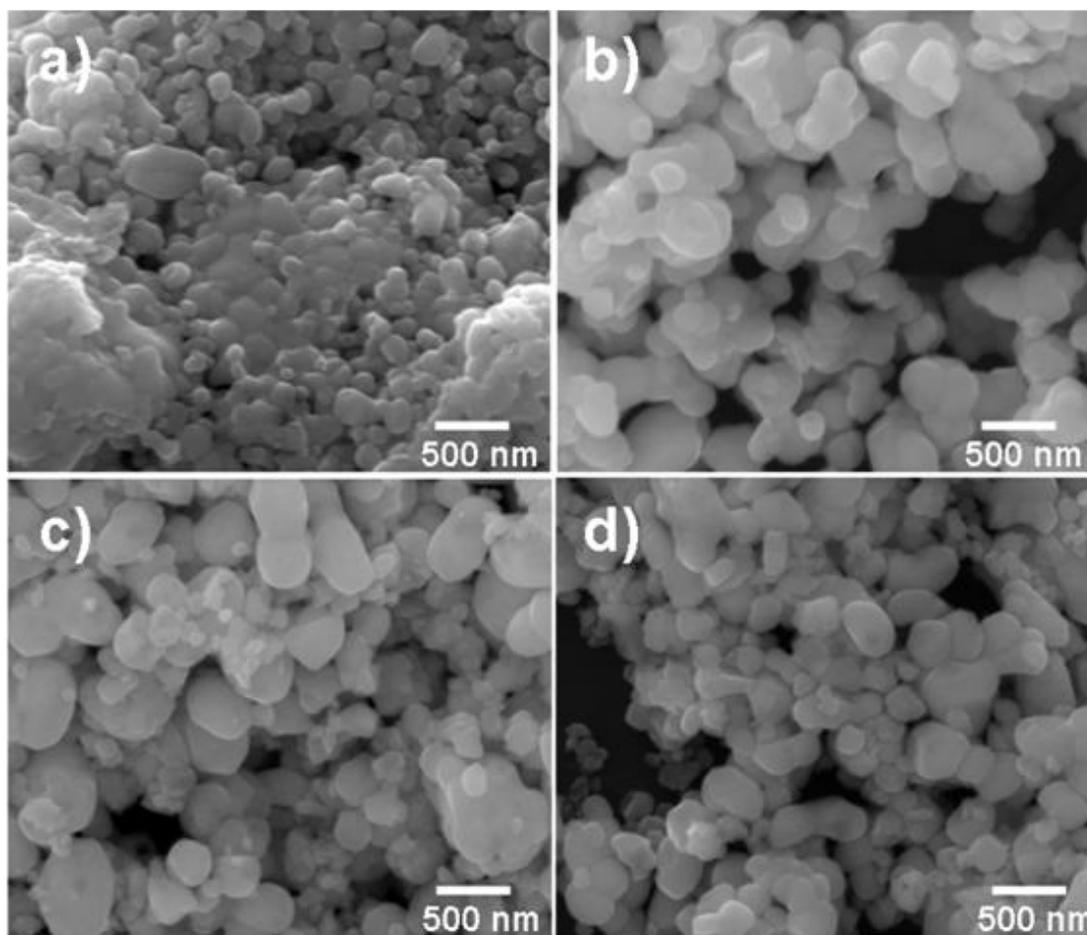


Figura 3.18. Imágenes de SEM de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por co-precipitación a diferentes temperaturas y en presencia de diferentes contenidos de CMC; a) 0.5% p/p, b) 3% p/p, c) 6% p/p y d) 9% p/p.

En la figura 3.18(a) se muestra la imagen de SEM obtenida para el material sintetizado con un contenido de 0.5% en peso de CMC, en la cual se observó que las partículas obtenidas presentaron un alto grado de agregación. La detección de partículas aisladas mostró la presencia de partículas con un tamaño aproximado a los 100 nm.

La figura 3.18(b) muestra que las partículas sintetizadas con 3% en peso de CMC presentaron un menor grado de agregación y un tamaño de partícula mayor que las obtenidas con un 0.5% de CMC, lo cual puede ser atribuido al efecto que tiene la temperatura de síntesis sobre el crecimiento de los cristales.

En la figura 3.18(c) se muestra la imagen de SEM obtenida para los polvos sintetizados en presencia de CMC al 6% en peso, la cual mostró que las partículas se encuentran dispersas y con un contorno de su forma definido.

La figura 3.18(d) muestra la imagen obtenida para los polvos sintetizados en presencia de CMC al 9% en peso, la cual evidenció que las partículas se encuentran bien dispersas, las cuales presentan un tamaño de partícula que se encuentra entre los 100-500 nm. Además, fue posible observar que las partículas obtenidas presentaron un contorno de su forma definido, lo cual da muestra de la alta cristalinidad que tienen las partículas.

El análisis de los resultados de las partículas obtenidas mostró que el aumento en la concentración de CMC empleado durante la síntesis de BiVO_4 por el método de co-precipitación tuvo una influencia positiva para obtener partículas dispersas. Dicha influencia pudo deberse a que la difusión de los iones en disolución se vio disminuida con el aumento en la concentración de CMC presente en el medio, lo cual puede ser asociado con el efecto de impedimento estérico que proporcionó el CMC sobre las partículas de BiVO_4 en la dispersión. Por lo que el aumento en la concentración del agente estructurante favoreció a que la movilidad de los iones en el medio fuera menor a medida que se incrementó la concentración, esto como consecuencia de una mayor adsorción de moléculas del agente estructurante sobre las partículas.

Es importante mencionar que para todos los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados por el método de co-precipitación en presencia de CMC con diferentes contenidos, no se observó en las imágenes de SEM la presencia de halos sobre las partículas formadas, generalmente asociados en este trabajo con la presencia de residuos de materia orgánica adsorbidos.

La figura 3.19 muestra el esquema propuesto para el mecanismo de crecimiento seguido por las partículas de m-BiVO₄ durante el transcurso de la síntesis por el método de co-precipitación en presencia de CMC.

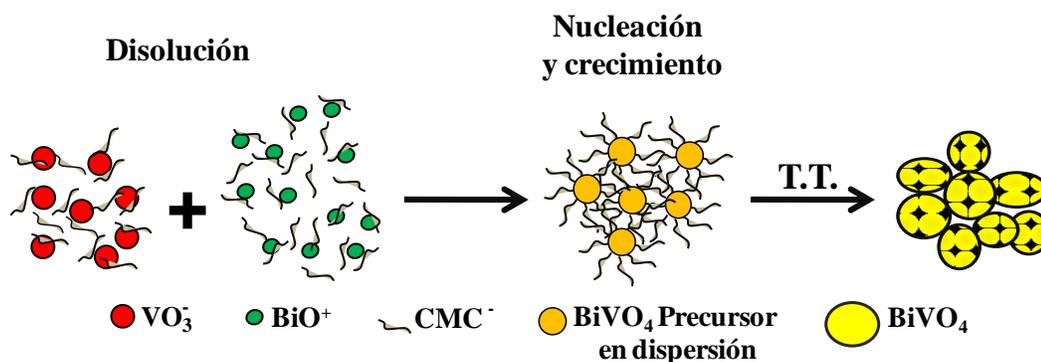


Figura 3.19. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de m-BiVO₄ durante la síntesis por co-precipitación en presencia de CMC.

El esquema describe que las soluciones precursoras de la reacción contienen inicialmente los iones BiO⁺ y VO₃⁻ disueltos en presencia de CMC por separado, con lo cual la CMC controla la difusión de los iones que se encuentran en solución, debido a que actúa como estabilizador estérico. Posteriormente, al mezclar ambas disoluciones, ocurre la interacción entre los iones BiO⁺ y VO₃⁻, lo cual da origen a la nucleación y crecimiento controlado de BiVO₄. Lo anterior trae como consecuencia el impedimento estérico del CMC, el cual impide la interacción entre las partículas disminuyendo así la energía superficial de las mismas. Finalmente, el CMC es removido por el tratamiento térmico dejando la superficie de las partículas libre de compuestos orgánicos conduciendo así a la morfología final de las partículas.

La figura 3.20 muestra una notable diferencia en la morfología de m-BiVO₄ cuando este material fue obtenido por el método de co-precipitación en presencia de Pluronic P-123 al 0.5% en peso. Los polvos fueron obtenidos después de realizar tratamientos térmicos a los precursores por 24 h a 200 y 300°C.

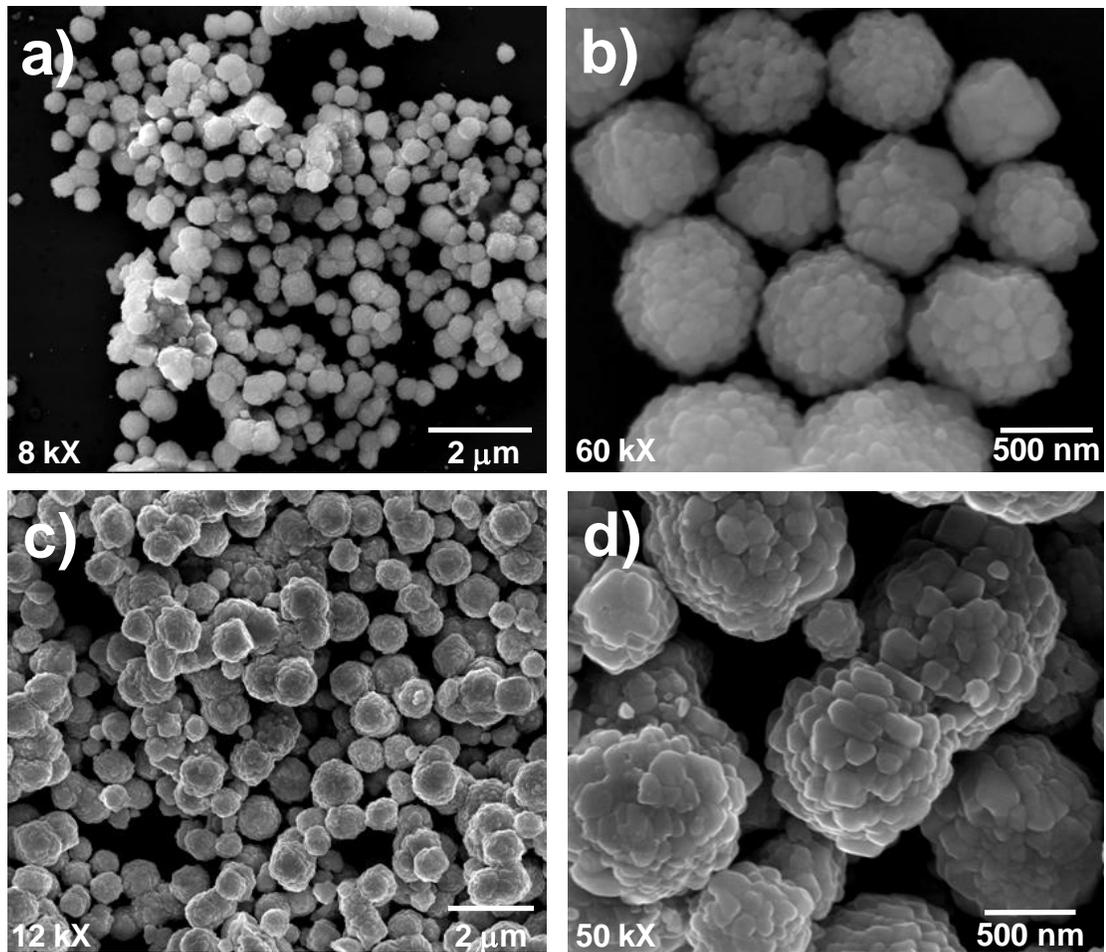


Figura 3.20. Imágenes de SEM de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por co-precipitación a diferentes temperaturas en presencia de Pluronic P-123 al 0.5% en peso; a-b) 200°C y c-d) 300°C.

En la figura 3.20(a) se muestra la imagen de $m\text{-BiVO}_4$ obtenido después de realizar un tratamiento térmico por 24 h a 200°C, en la cual se observó claramente que la presencia del Pluronic P-123 en la síntesis tuvo una influencia significativa sobre la morfología de las partículas por comparación de los resultados obtenidos cuando fue empleado CMC como agente estructurante.

La figura 3.20(b) ilustra manifiestamente que la morfología obtenida en la muestra presentó una forma regular y se encuentra conformada por partículas con un tamaño aproximado a los 100 nm, las cuales se encuentran autoensambladas formando arreglos esféricos con un diámetro alrededor de los 800 nm.

Partículas con una morfología similar fueron observadas para el $m\text{-BiVO}_4$ obtenido durante el tratamiento térmico realizado durante 24 h a 300°C , como se muestra en la figura 3.20(c). El tamaño obtenido de las partículas fue aproximado a los 180 nm y el de los arreglos esféricos formados de $1\ \mu\text{m}$, como se observa con mayor detalle en la imagen 3.20(d). El efecto del crecimiento en el tamaño de la partícula puede ser atribuido al aumento en la temperatura empleada durante el tratamiento térmico en el proceso de síntesis.

En la figura 3.21 se muestra el esquema propuesto para el mecanismo de crecimiento seguido por las partículas de $m\text{-BiVO}_4$ durante el transcurso de la síntesis por el método de co-precipitación en presencia de Pluronic P-123.

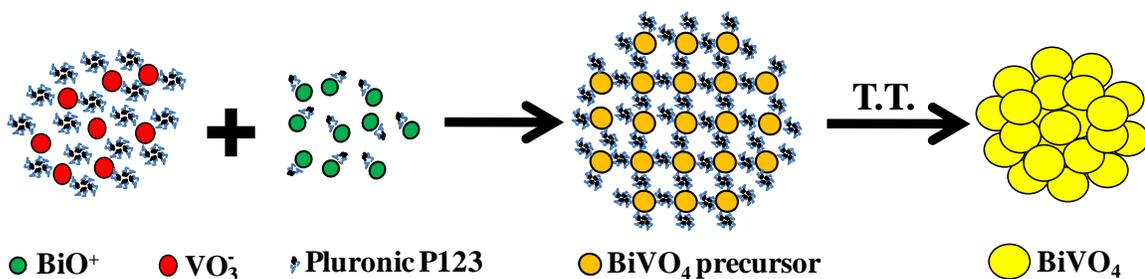


Figura 3.21. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de $m\text{-BiVO}_4$ durante la síntesis por co-precipitación en presencia de Pluronic P-123.

Al inicio de la reacción se tienen dos disoluciones de los iones BiO^+ y VO_3^- en presencia de Pluronic P-123. Dado que el Pluronic P-123 tiene una concentración crítica de micelación (ccm) de 0.04% p/p a 25°C [138], y la cantidad empleada en la síntesis se encuentra por encima de su ccm, las moléculas del surfactante en disolución se encuentran asociadas formando micelas.

Dichas micelas se encuentran compuestas por una parte hidrófoba que se encuentra en el interior de las micelas y dos hidrofílicas polares que tienen grupos hidroxilo (-OH) terminales sobre la superficie exterior, siendo éstas las que interactúan con el agua. Los grupos polares sobre la superficie externa son los que estabilizan a la micela en la solución acuosa.

Posteriormente, al poner en contacto a los iones BiO^+ en disolución con las micelas del Pluronic P-123, los iones interactúan electrostáticamente con los grupos hidroxilo (-OH) terminales de las partes hidrofílicas de las micelas. Mientras que los iones VO_3^- en disolución al entrar en contacto con las micelas se encuentran dispersos en el medio coexistiendo con las micelas del surfactante. De esta manera no se lleva a cabo una interacción electrostática de los iones vanadato en solución con la parte hidrofílica de las micelas, debido a la naturaleza negativa que tiene el grupo hidroxilo (-OH) terminal y por ende, existe repulsión de cargas con los iones VO_3^- .

Al mezclar a ambas disoluciones, los iones metálicos interactúan dando origen a la nucleación y crecimiento de partículas metaestables de BiVO_4 en un medio estabilizado por micelas. Por último, después de realizar el tratamiento térmico y remover el Pluronic P-123, las partículas pasaron a ocupar su estado de menor energía llevándose a cabo el proceso de autoensamblaje, dando origen así a la formación de los agregados de partículas con una forma esférica y tamaño regular para el m- BiVO_4 .

Los resultados obtenidos permiten evidenciar que la presencia del Pluronic P-123 en la síntesis por co-precipitación de m- BiVO_4 tuvo una fuerte influencia sobre el control de la morfología y forma final de las partículas obtenidas después de realizar los tratamientos térmicos. Esto puede ser debido a que la homogeneidad alcanzada en el tamaño de las estructuras autoensambladas, así como la forma, fueron consecuencia del tiempo que se dejó crecer a los agregados en un medio estabilizado por micelas, manteniendo con ello controlado el proceso de difusión en el medio.

La formación de estructuras autoensambladas con forma esférica ha sido previamente reportada para el $m\text{-BiVO}_4$ preparado por el método de combustión utilizando ácido cítrico o urea como combustibles, así como por el método hidrotermal empleando surfactantes como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y el dodecilsulfato de sodio (SDS) [55, 80-81, 101]. En estos trabajos ha sido atribuida la morfología final de las partículas a la presencia de los agentes estructurantes usados y su capacidad en algunos casos de poder formar micelas, con las cuales se han podido estabilizar y limitar el crecimiento de las partículas.

En la figura 3.22 se muestran las imágenes de SEM de los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ obtenidos durante la síntesis por el método de co-precipitación en presencia de Pluronic F-127 al 0.5 y 3% en peso. Los polvos fueron obtenidos después de realizar tratamientos térmicos por 65 h a los precursores con los distintos contenidos de Pluronic F127 a 450°C.

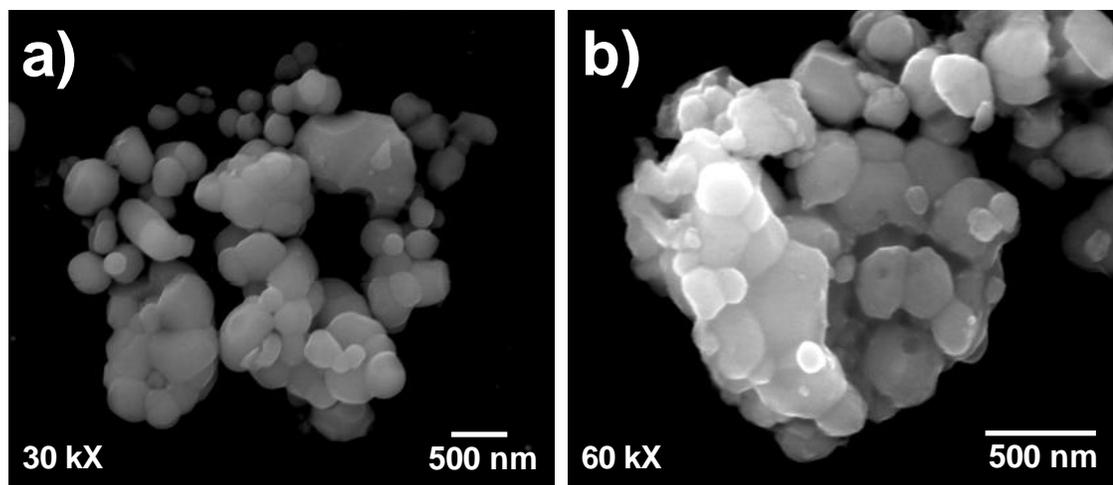


Figura 3.22. Imágenes de SEM de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por co-precipitación en presencia de Pluronic F-127 a diferentes composiciones; a) 0.5% en peso y b) 3% en peso.

La figura 3.22(a) muestra la imagen de SEM obtenida de los polvos de m-BiVO₄ sintetizado en presencia de 0.5% en peso de Pluronic F-127, la cual reveló que las partículas obtenidas no presentaron una morfología regular y se encuentran formando agregados. La detección de partículas aisladas muestra que éstas no tienen una distribución homogénea de tamaño. No obstante, se alcanzaron a detectar partículas aisladas con un tamaño mínimo aproximado a los 100 nm.

La imagen de SEM obtenida para los polvos de m-BiVO₄ sintetizado en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 mostró que las partículas obtenidas no presentaron una morfología regular presentando igualmente la formación de agregados, en los que se observó la presencia de halos sobre las partículas formadas. Como ha sido mencionado antes esto puede ser atribuido a la existencia de residuos de materia orgánica, figura 3.22(b). Además, la imagen muestra que no existe una distribución homogénea en el tamaño de las partículas.

Las morfologías desarrolladas por las partículas de m-BiVO₄ sintetizadas empleando como agente estructurante distintos contenidos del surfactante Pluronic F-127, permitieron evidenciar que la presencia de dicho agente no tuvo un efecto significativo sobre el control de la morfología y tamaño de las partículas. Asimismo se observó que no condujo a la formación de estructuras autoensambladas con forma esférica bajo las condiciones experimentales estudiadas, tal y como ocurrió cuando fue utilizado el Pluronic P-123 como agente estructurante.

Un parámetro a considerar y que quizás sea el responsable de que el Pluronic F-127 no condujera a la formación de estructuras semejantes a las obtenidas con el Pluronic P-123, es el de la concentración empleada en los ensayos. Debido a que estas concentraciones se encontraban por debajo de la ccm del Pluronic F-127 (1% p/p a 25°C) [139], evitando con ello que ocurriera el proceso de formación de micelas.

Por tanto, el rol que tendría el Pluronic F-127 en la síntesis sería únicamente el de ser un agente estabilizador en el medio, el cual permite mantener control sobre la difusión de los iones y crecimiento de las partículas.

En la figura 3.23 se muestra el esquema propuesto para el mecanismo de crecimiento seguido por las partículas de $m\text{-BiVO}_4$ durante el transcurso de la síntesis por el método de co-precipitación en presencia de Pluronic F-127.

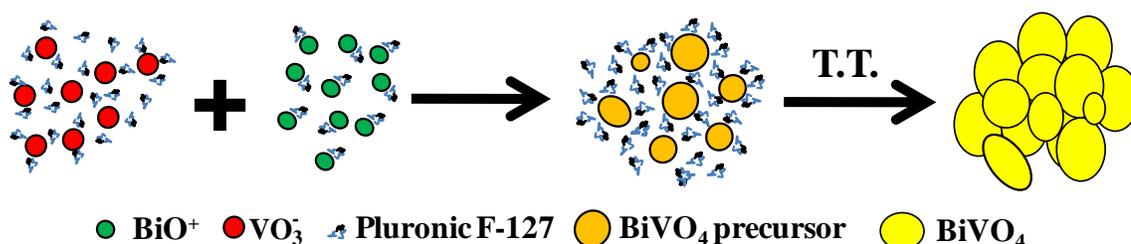


Figura 3.23. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de $m\text{-BiVO}_4$ durante la síntesis por co-precipitación en presencia de Pluronic F-127.

Al inicio de la reacción se tiene en disolución por separado a los iones BiO^+ y VO_3^- en presencia de Pluronic F-127. Sobre los iones BiO^+ se encuentra adsorbido el surfactante a través de los grupos hidroxilo (-OH) terminales de la molécula del surfactante por efecto de la atracción electrostática. Por su parte, los iones VO_3^- se encuentran en disolución en el medio con una difusión limitada debido al efecto que tienen las moléculas del surfactante en disolución, sin que exista algún tipo de atracción electrostática entre ambas especies. Por el contrario, existen fuerzas de repulsión entre ellas debido al efecto de repulsión de cargas entre los iones VO_3^- y los grupos terminales hidroxilo (-OH) del surfactante.

Posteriormente, al poner en contacto a ambos iones, éstos dan origen a los núcleos de precipitados metaestables, los cuales siguen con un proceso de crecimiento limitado por la presencia en el medio del Pluronic F-127, teniendo éste un efecto de agente estabilizador durante la reacción de co-precipitación. Finalmente, después de realizar el tratamiento térmico a 450°C por espacio de 65 h buscando remover el Pluronic F-127, las partículas pasaron a ocupar su estado de menor energía. Esto dio origen así a la formación de los agregados de partículas de m-BiVO₄ con la morfología final obtenida.

Como una consecuencia de la no formación de micelas por parte del surfactante la morfología final obtenida de las partículas resultó en agregados de partículas que no presentaron una morfología esférica y tamaños de partícula homogéneos, como lo que fue observado en la síntesis realizada por co-precipitación en presencia de Pluronic P-123. Estos resultados obtenidos ponen de manifiesto que la formación de micelas durante la síntesis de m-BiVO₄ es un punto importante a considerar para lograr la síntesis del material con morfología y tamaño de las partículas homogéneo.

3.3.3 BiVO₄ SINTETIZADO POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL

La morfología de los polvos de m-BiVO₄ obtenidos por el método hidrotérmico en presencia de los diversos agentes estructurantes utilizados en la presente investigación fue también analizada por la técnica de SEM.

La figura 3.24 muestra las imágenes de SEM obtenidas para los polvos de m-BiVO₄ producto de la síntesis por el método hidrotérmico en presencia de CMC al 6% en peso a diferentes condiciones de temperatura y tiempo.

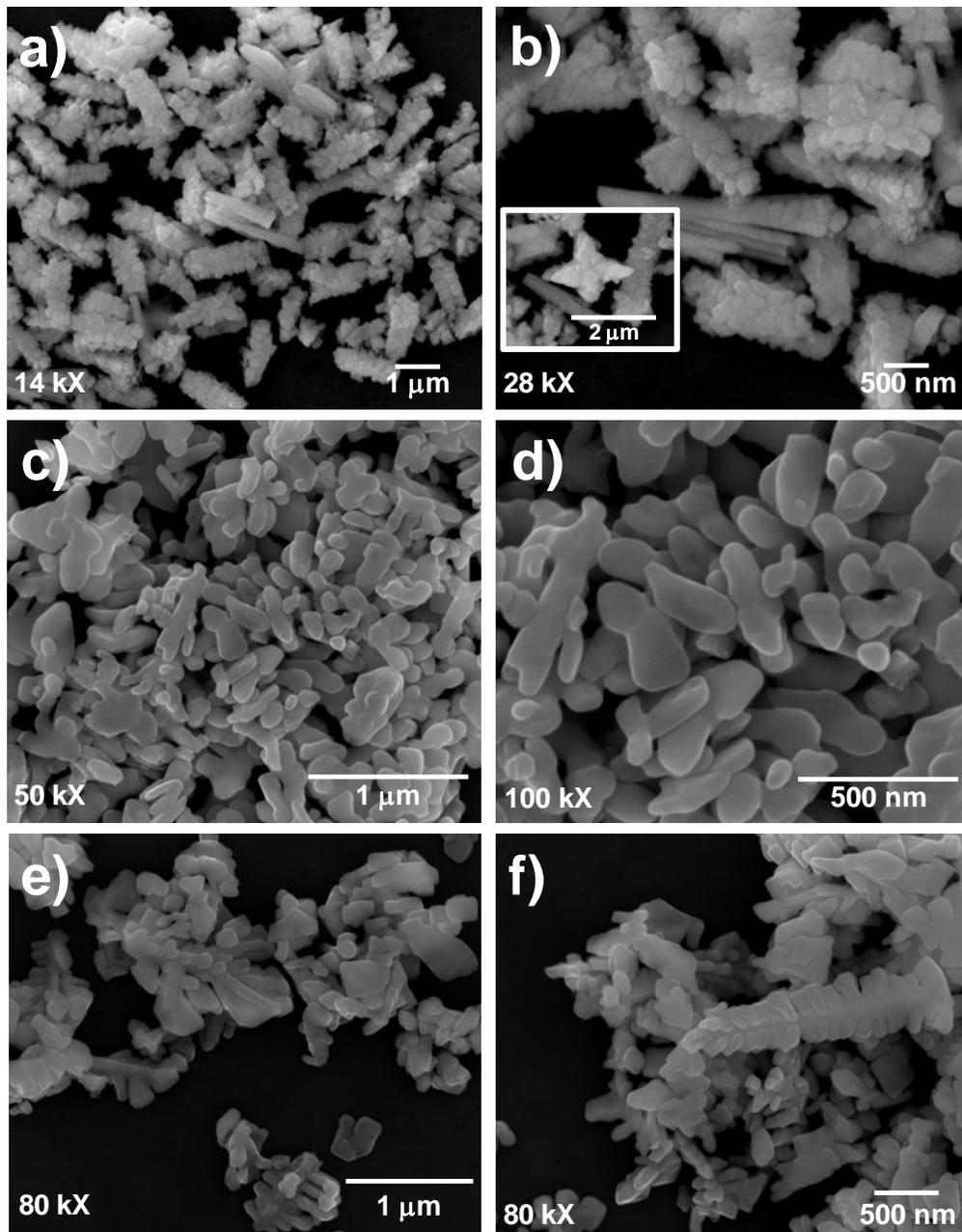


Figura 3.24. Imágenes de SEM de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por el método hidrotermal en presencia de CMC al 6% en peso a diferentes temperaturas y tiempos de síntesis; a-b) 160°C durante 20 h, c-d) 160°C durante 48 h, e-f) 200°C durante 20 h.

La morfología obtenida para los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados por el método hidrotermal a 160°C durante 20 h se muestra en la figura 3.24(a). En esta imagen fue posible apreciar que las partículas en la muestra se encuentran formando aglomerados en forma rectangular, los cuales presentaron un arreglo regular y tamaño aproximado a las $2\ \mu\text{m}$. Imágenes tomadas a mayores

magnificaciones revelaron que el tamaño de las partículas que conforman a dichos agregados no es homogéneo. Sin embargo, el análisis de éstos mostró la existencia de partículas con un tamaño menor a los 100 nm, figura 24(b). Además, fue posible observar que el agregado de las partículas conduce ocasionalmente a la formación de estructuras autoensambladas con una morfología tipo estrella, lo cual reveló que es posible llevar a cabo la síntesis de materiales nanoestructurados con estructura 3-D. Una morfología similar ha sido reportada recientemente para el $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por el método solvotermal usando como agente quelatante el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y llevando a cabo el tratamiento en ausencia de agitación [83].

Sin embargo, como se muestra en las imágenes anteriores dicho arreglo 3-D no se presentó de manera regular en la muestra, lo cual puede ser atribuido al proceso de agitación realizado durante el tratamiento hidrotérmal, el cual pudo haber impedido la formación y crecimiento de este tipo de estructuras autoensambladas.

En la figura 3.24(c-d) se muestran las imágenes de SEM de los polvos sintetizados de $m\text{-BiVO}_4$ después de prolongar el tiempo del tratamiento hidrotérmal de 20 h a 48 h. En éstas se muestra la existencia de un cambio en la morfología de las partículas inducido por los periodos de tiempo prolongados de reacción. Las imágenes mostraron la formación de partículas bien definidas que no presentan agregación y en las que es evidente que ocurrió el proceso de sinterización. El tamaño de las partículas sinterizadas es aproximado a los 350 nm. No obstante, se detectaron partículas aisladas sin sinterizar con tamaños aproximados a los 100 nm, lo que reveló la naturaleza heterogénea de la muestra.

Este resultado parece estar acorde con la hipótesis de que la agitación pudo haber influido en la no completa formación de la estructura en forma de estrella, ya que en este caso al aumentar el tiempo de agitación desaparece ese tipo de estructura.

En la figura 3.24(e-f) se muestran las imágenes de SEM obtenidas para los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados en presencia de 6% en peso de CMC a 200°C durante 20 h. Las imágenes muestran que existe un cambio en la morfología de las partículas obtenidas como consecuencia del aumento en la temperatura de síntesis. Las imágenes evidenciaron la presencia de arreglos 3-D de partículas con una forma tipo dendrita. La detección aislada de estos arreglos mostró que estos presentaron un crecimiento unidireccional. Sin embargo, como consecuencia de la agitación bajo la cual fue realizada la síntesis fue posible que la formación y crecimiento de estas estructuras no se llevara a cabo de manera completa, ocasionando con ello la fragmentación de las mismas.

El aumento en la temperatura de la síntesis hidrotermal parece tener un efecto sobre la sinterización de las partículas similar al que produce la temperatura sobre un sólido. Este hecho es posible que ocurra como consecuencia de cambios en la solubilidad que pueden experimentar las partículas precipitadas como producto de un aumento en la temperatura de síntesis bajo condiciones hidrotermales.

De esta manera quedó en evidencia el efecto que puede tener el tiempo y temperatura de síntesis sobre la morfología final de las partículas, lo cual será discutido en seguida.

A continuación se muestra el esquema propuesto para el mecanismo de crecimiento seguido por las partículas de $m\text{-BiVO}_4$ durante el transcurso de la síntesis por el método hidrotérmal en presencia de CMC al 6% en peso, figura 3.25.

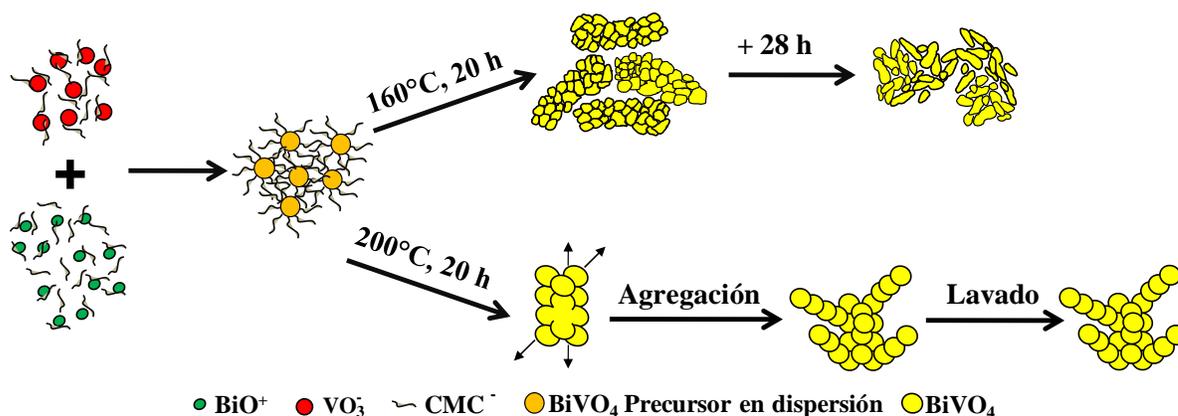


Figura 3.25. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de $m\text{-BiVO}_4$ durante la síntesis por el método hidrotérmal en presencia de CMC al 6% en peso.

El esquema muestra que la mezcla de reacción contiene inicialmente los iones BiO^+ y VO_3^- disueltos en presencia de CMC por separado, el cual limita la difusión en el medio de las especies presentes. Posteriormente, al poner en contacto a ambos iones se lleva a cabo la nucleación de BiVO_4 seguido del proceso de crecimiento de las partículas. Este proceso se encuentra limitado por la adsorción de CMC sobre la superficie de las partículas de BiVO_4 actuando con ello como un estabilizador estérico que limita la difusión de los iones BiO^+ y VO_3^- hacia la superficie de las partículas formadas.

Finalmente, al someter a los precipitados a un tratamiento hidrotérmal, factores como la presión, temperatura y tiempo de reacción inducen cambios significativos sobre la morfología final obtenida de las partículas.

Para las muestras obtenidas del tratamiento hidrotermal realizado a 160°C durante 20 h, el mecanismo de crecimiento que siguen las partículas lleva a la formación de agregados de partículas producidos a partir del rompimiento de la estabilización estérica que proporciona el CMC, lo cual es producto de las variables propias del proceso hidrotermal. Con lo que se conduce a que las partículas busquen su estado de menor energía superficial, dando así a la formación de los agregados.

Sin embargo, los agregados de partículas pueden sufrir cambios en su morfología al realizar el tratamiento hidrotermal a tiempos más prolongados bajo la misma temperatura, lo cual lleva a que ocurra el proceso de sinterización entre las partículas. Este proceso es producto de la interacción que existe entre las partículas agregadas en el medio de reacción bajo las condiciones hidrotermales ensayadas y el cual se ve favorecido con la prolongación del tiempo de síntesis.

No obstante, al llevar a cabo la reacción a mayores temperaturas de tratamiento hidrotermal (200°C durante 20 h) también fue posible inducir cambios sobre la morfología de las partículas, debido a que la temperatura puede influir en la solubilidad de las partículas formadas bajo condiciones hidrotermales. Con lo cual se favoreció que las partículas sinterizadas precipitadas sufrieran con el aumento de la temperatura un proceso de disolución-cristalización. A este suceso se puede sumar el hecho que la estabilización estérica que proporciona a las partículas el CMC en el medio pudo verse afectado como consecuencia del aumento de la temperatura durante la síntesis hidrotermal, con lo cual se dio pie a que las partículas crecieran en ciertos planos preferenciales.

Un hecho al cual puede ser atribuido el cambio en la estabilización estérica que proporciona el CMC es el de la estabilidad de la molécula bajo las condiciones a las cuales se llevó a cabo la síntesis. Debido a que el CMC puede comenzar a degradarse alrededor de los 290°C a una atmósfera de presión [129], la síntesis a 200°C durante 20 h y presiones mayores que la atmosférica, pudo propiciar la degradación del CMC.

Así los cambios observados en la morfología de las partículas de m-BiVO₄ permitieron poner en evidencia que el efecto estabilizador que proporciona el CMC en el medio de reacción puede favorecer al crecimiento de agregados de partículas con una morfología definida, los cuales pueden dar paso a la obtención de partículas sinterizadas dispersas bien definidas. A partir de las cuales se pueden formar estructuras autoensambladas que presentan un crecimiento unidireccional.

Este tipo de efecto ha sido reportado recientemente para polvos de m-BiVO₄ sintetizados por el método de co-precipitación asistido por ultrasonido, en los que la sinterización entre las partículas es producto de la fuerte interacción que existe entre ellas [70]. Además, existen reportes en los que ha ocurrido el proceso de sinterización entre las partículas para polvos de m-BiVO₄ sintetizados por el método hidrotérmal en ausencia de agentes estructurantes a una temperatura de 180°C durante un periodo de tiempo de 48 h [53].

En la figura 3.26 se muestran las imágenes de SEM de los polvos de m-BiVO₄ sintetizados por el método hidrotérmal en presencia de Pluronic F-127 al 3% en peso a diferentes temperaturas durante 20 h.

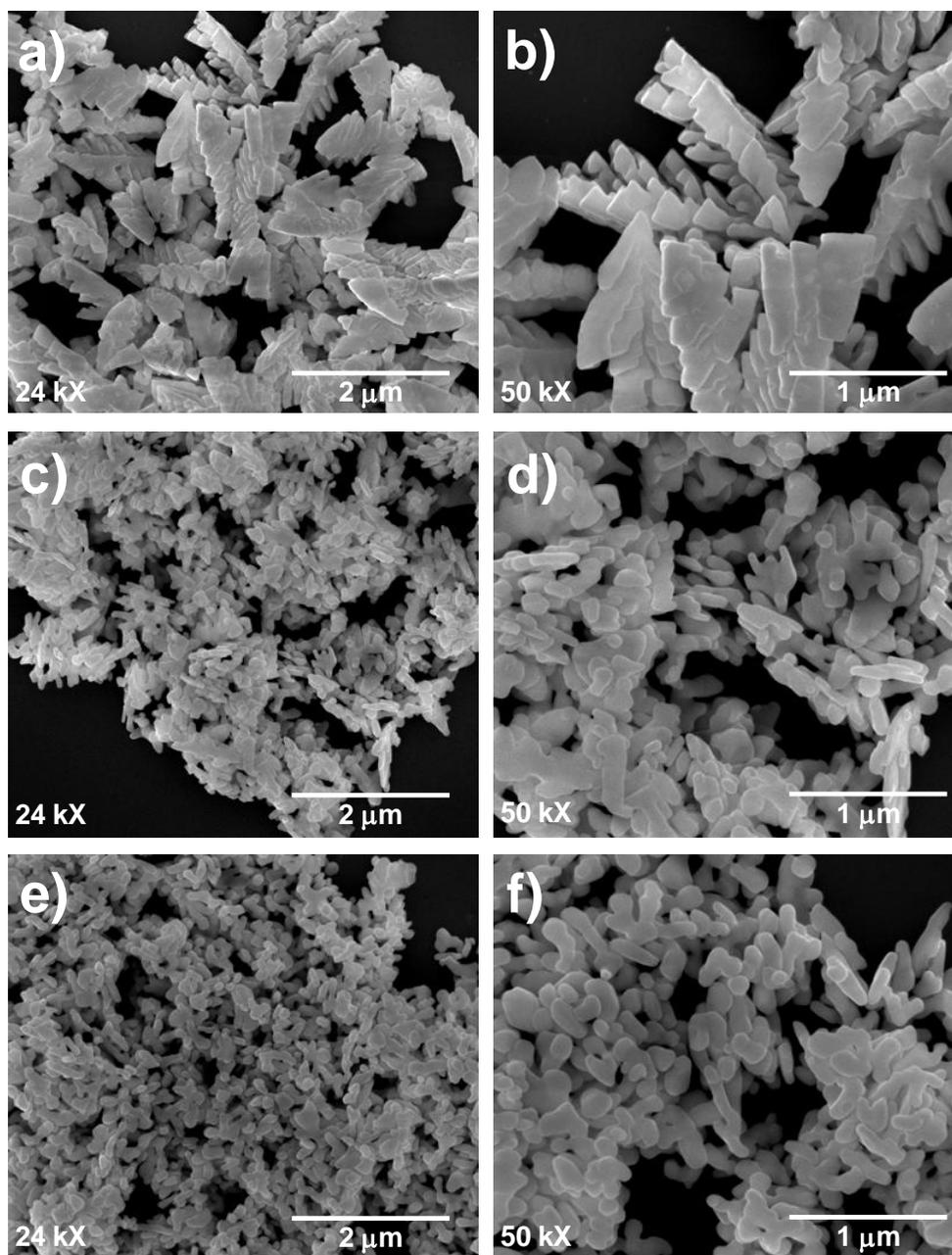


Figura 3.26. Imágenes de SEM de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por el método hidrotérmico en presencia de Pluronic F-127 al 3% en peso a diferentes temperaturas durante 20 h; a-b) 80°C, c-d) 100°C y e-f) 120°C.

La imagen presentada en la figura 3.26(a) obtenida para los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ a 80°C durante 20 h, muestra una vista panorámica a baja magnificación de la morfología de las partículas sintetizadas, la cual se encuentra conformada por arreglos 3-D de partículas con una morfología tipo dendrita con un crecimiento unidireccional. Una mayor magnificación de la

imagen permitió observar que las estructuras presentaron un tamaño de tronco en el rango de los 1.5 a los 2.5 μm de largo y ramificaciones con un tamaño en el rango de 0.5 - 1 μm de longitud, véase la figura 3.26(b).

Además, fue posible observar que la forma dendrítica de las partículas no se presentó de manera regular, lo cual puede ser debido al hecho de que la síntesis fue realizada en presencia de una agitación constante. Esto puede contribuir a que no se llevara a cabo la formación de los arreglos 3-D de las partículas, conduciendo con ello a que los arreglos quedaran de manera incompleta, dado que también se observó que en la muestra existía la presencia de fragmentos de los arreglos. Esto indica que a pesar del efecto que tiene la agitación sobre la morfología final de las partículas de m-BiVO_4 , es evidente que la construcción de arreglos 3-D de partículas se lleva a cabo en la síntesis hidrotermal en presencia de Pluronic F-127.

Estos resultados muestran que fue posible sintetizar el m-BiVO_4 con morfología tipo dendrita a bajas temperaturas y a un pH 7 de síntesis, lo cual es un resultado diferente a lo que se encuentra reportado por otros grupos de investigación, en donde para llegar a tener partículas con este tipo de arreglos 3-D vía hidrotermal en ausencia o presencia de aditivos orgánicos, ha sido necesario realizar la síntesis en medios de reacción más ácidos o básicos a temperaturas más elevadas que van desde los 120°C hasta los 200°C [40, 76, 86, 94, 97].

Aunque cabe resaltar que también existen reportes de la síntesis por el método hidrotermal de partículas de m-BiVO_4 con este tipo de morfología a 80°C. Sin embargo, para poder obtener esto fue necesaria la aplicación de tiempos más prolongados de síntesis (30 h) y condiciones más drásticas del medio de reacción (pH= 3) [63] que las condiciones a las cuales se logró sintetizar el m-BiVO_4 en la presente investigación.

En la figura 3.26(c-d) y 3.26(e-f) se muestran las imágenes correspondientes a los polvos de m-BiVO₄ sintetizados a 100 y 120°C después de 20 h, respectivamente. Las partículas obtenidas presentaron una morfología similar que se encuentra compuesta principalmente por partículas semiesféricas y por estructuras 1D tipo barra, las cuales presentaron un contorno de la forma bien definido sin presentar un grado de agregación significativo.

La detección de partículas aisladas reveló la existencia de partículas de forma semiesférica con un tamaño aproximado a los 60 nm, así como de barras con un tamaño aproximado a los 50 nm de diámetro y 250 nm de largo que presentaron un crecimiento en una dirección preferencial.

Este tipo de crecimiento con una orientación preferencial ya ha sido observado previamente en literatura para el m-BiVO₄ obtenido con estructuras tipo hoja y dendrita por diversos métodos de síntesis, en el que se ha establecido la importancia que tiene la orientación de los cristales en la evaluación de sus propiedades fotocatalíticas [75, 90, 93, 140]. Sin embargo, para poder elucidar más sobre el crecimiento en una dirección preferencial de las partículas obtenidas en la presente investigación sería necesario realizar caracterización adicional de las muestras por microscopía electrónica de transmisión.

A continuación se muestra el esquema propuesto para el mecanismo de crecimiento seguido por las partículas de m-BiVO₄ durante el transcurso de la síntesis por el método hidrotérmal en presencia de Pluronic F-127 al 3% en peso, figura 3.27.

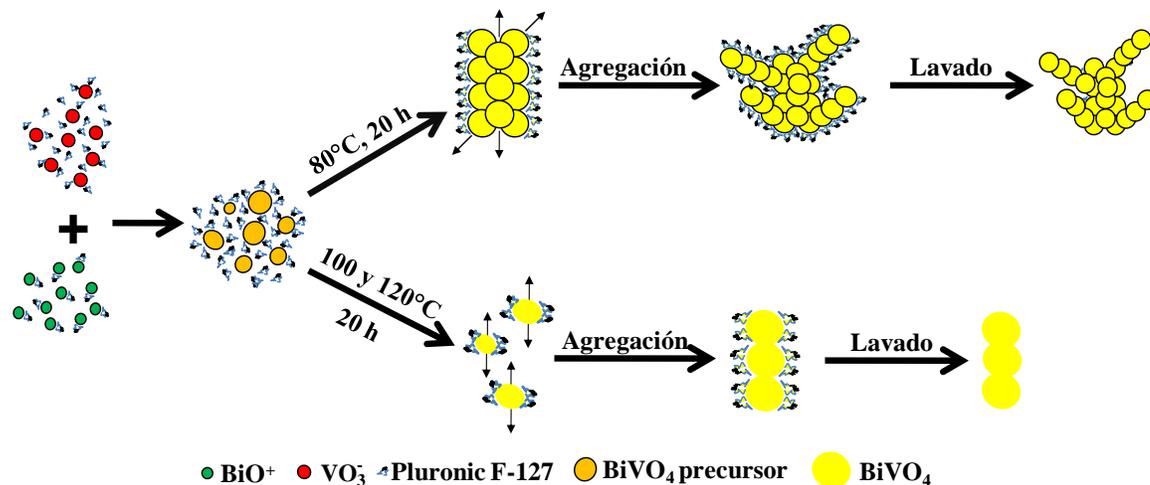


Figura 3.27. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de m-BiVO₄ durante la síntesis por el método hidrotérmico en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 a diferentes temperaturas.

En el esquema se muestra que se parte de las disoluciones de los iones BiO⁺ y VO₃⁻ disueltos en presencia de Pluronic F-127 por separado. Los iones BiO⁺ en disolución se encuentran adsorbidos con el surfactante como consecuencia de la interacción existente entre los iones y los grupos terminales (-OH) de la parte hidrofílica de la molécula del surfactante, por efecto de la atracción de fuerzas electrostáticas.

Mientras que los iones VO₃⁻ se encuentran en disolución en el medio con una difusión limitada debido al efecto que tienen las moléculas del surfactante en disolución y experimentado una fuerza de repulsión con el Pluronic F-127 debido a la carga negativa de ambas especies.

Como se mencionó en la sección 3.3.2 el Pluronic F-127 es un surfactante no iónico que cuenta con una ccm del 1% p/p a 25°C [139], con lo cual es posible aseverar que bajo la concentración empleada en la síntesis no es posible que se pueda llevar a cabo la formación de micelas en solución acuosa debido a que la concentración empleada se encuentra muy por debajo de la ccm del surfactante.

De acuerdo al mecanismo propuesto, al poner en contacto a ambos iones, éstos dan origen a la formación de núcleos metaestables de BiVO_4 , en los cuales el Pluronic F-127 se adsorbe sobre su superficie actuando como estabilizador estérico y controlando así el proceso de crecimiento. Después, al someter a los precipitados formados a un tratamiento hidrotermal, el efecto de factores como la presión y la temperatura, inducen a cambios significativos sobre la morfología de las partículas. Además, del favorecimiento a la existencia de mecanismos de crecimiento tipo agregación preferencial.

Las bajas temperaturas de síntesis hidrotermal (80°C) conducen a que en el sistema exista agregación de las partículas, producto de la baja energía superficial. La agregación de dichas partículas puede ser afectada por la presencia del surfactante, conduciendo así al crecimiento del agregado en una orientación preferencial. Este hecho podría ser explicado en base a la cristalografía de la estructura de BiVO_4 estudiada y reportada por diversos grupos de investigación, los cuales han encontrado que existe una mayor densidad atómica en ciertos planos dentro de la estructura cristalina de $m\text{-BiVO}_4$ [51, 55, 40, 75].

Esto hace que la reactividad en los planos que presentan una mayor densidad atómica sea mayor y con ello que la adsorción de especies como el surfactante o los iones amonio sea más favorecida en esos planos, conduciendo así al crecimiento de los agregados con una orientación preferencial en distintos planos a donde se encuentran adsorbidas las especies.

El efecto de la temperatura sobre el mecanismo de crecimiento de las partículas y por ende sobre la morfología final de las mismas quedó en evidencia con las síntesis realizadas a 100 y 120°C . Al someter a mayores temperaturas de tratamiento hidrotermal a los precipitados se tiene que los agregados con orientación preferencial pasan a ser partículas de menor tamaño. Dicho efecto puede ser reflexionado desde el punto de vista de la

influencia que tiene la temperatura en la síntesis hidrotermal sobre la solubilidad de las especies presentes en el medio [141].

De esta manera al aumentar la temperatura del sistema se lleva a cabo la redisolución de las partículas precipitadas, dando con ello origen a un mecanismo de disolución-cristalización. Este tipo de mecanismo ha sido reportado previamente que ocurre en la síntesis por reflujo de microtubos de BiVO_4 que presentan un crecimiento con orientación preferencial [51].

Finalmente, esas especies redisueltas vuelven a formar núcleos cuyo crecimiento se ve limitado por la adsorción del surfactante presente en el medio, lo cual hace que la energía superficial entre ellas disminuya y con ello el crecimiento se encuentre controlado. De tal manera que la adsorción del surfactante u otras especies sobre las partículas recristalizadas en ciertos planos preferenciales sería la responsable del crecimiento del agregado con una orientación preferencial, conduciendo con ello a la morfología final de las partículas.

3.4 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LOS FOTOCATALIZADORES POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-Vis

3.4.1 MEDICIÓN DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-Vis

Los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras de BiVO_4 preparadas por los diferentes métodos de síntesis fueron medidos para determinar sus capacidades de absorción óptica.

La figura 3.28 muestra los espectros de absorción de reflectancia difusa de los polvos de BiVO_4 sintetizados con estructura monoclinica por los métodos de combustión, co-precipitación e hidrotérmal empleando como agentes estructurantes CMC, Pluronic P-123 y F-127 en diversas concentraciones.

Los espectros obtenidos mostraron que todas las muestras presentaron una fuerte absorción en la región visible del espectro electromagnético, así como en la región UV del mismo. Además, en los espectros se observó que los polvos estudiados presentan diferentes longitudes de onda de máxima absorción en la región visible, las cuales se encontraron en el rango de los 506 nm a 553 nm. La absorción mostrada en la región visible hace posible que los materiales sean susceptibles a mostrar actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible.

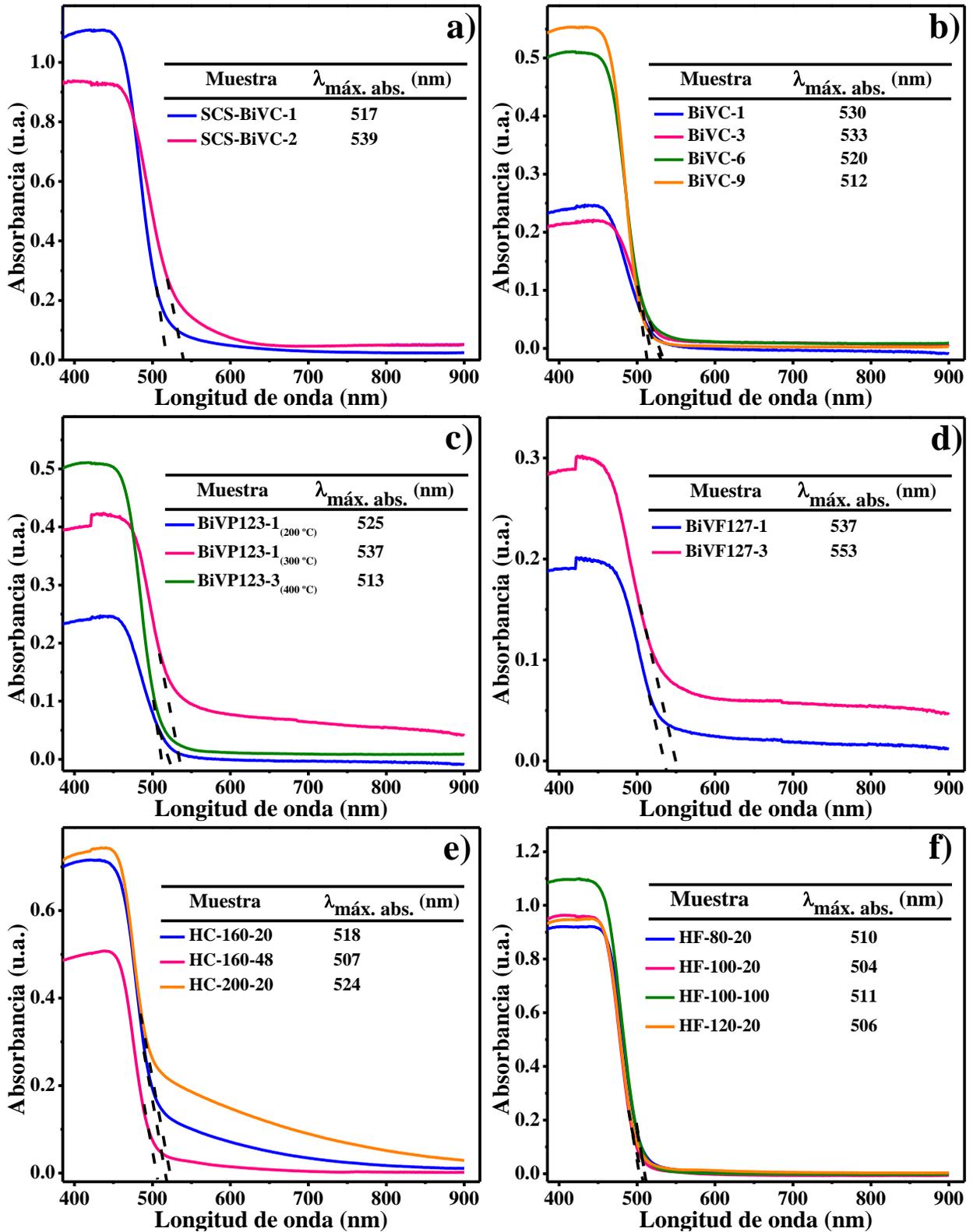


Figura 3.28. Espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de los polvos de m-BiVO₄ preparados por: a) combustión con CMC, b) co-precipitación con CMC, c) co-precipitación con Pluronic P-123, d) co-precipitación con Pluronic F-127, e) hidrotermal con CMC y f) hidrotermal con Pluronic F-127.

3.4.2 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA

La energía de banda prohibida (E_g) de los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ fue determinada a través de los gráficos de $\alpha h\nu$ versus energía del fotón. En el apéndice A se describe la metodología seguida para realizar la estimación de E_g a partir de los gráficos.

Los diagramas de $\alpha h\nu$ versus energía del fotón se muestran en la figura 3.29. Tomando como referencia la extrapolación a $\alpha=0$, el valor del E_g de los materiales sintetizados osciló en el rango de los 2.39 eV a 2.58 eV. Estos valores de E_g estimados muestran que existe una consistencia entre los colores que presentaron los polvos y su absorción en la región visible del espectro electromagnético.

Los valores de los E_g obtenidos para los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados son muy similares a los reportados en la literatura, en la cual existen valores de E_g para el $m\text{-BiVO}_4$ de 2.36 eV [51], 2.45 eV [72], 2.28 eV [115], 2.30 eV [43], 2.24 eV [117], 2.53 eV [99], 2.58 eV [100] en función del método de síntesis.

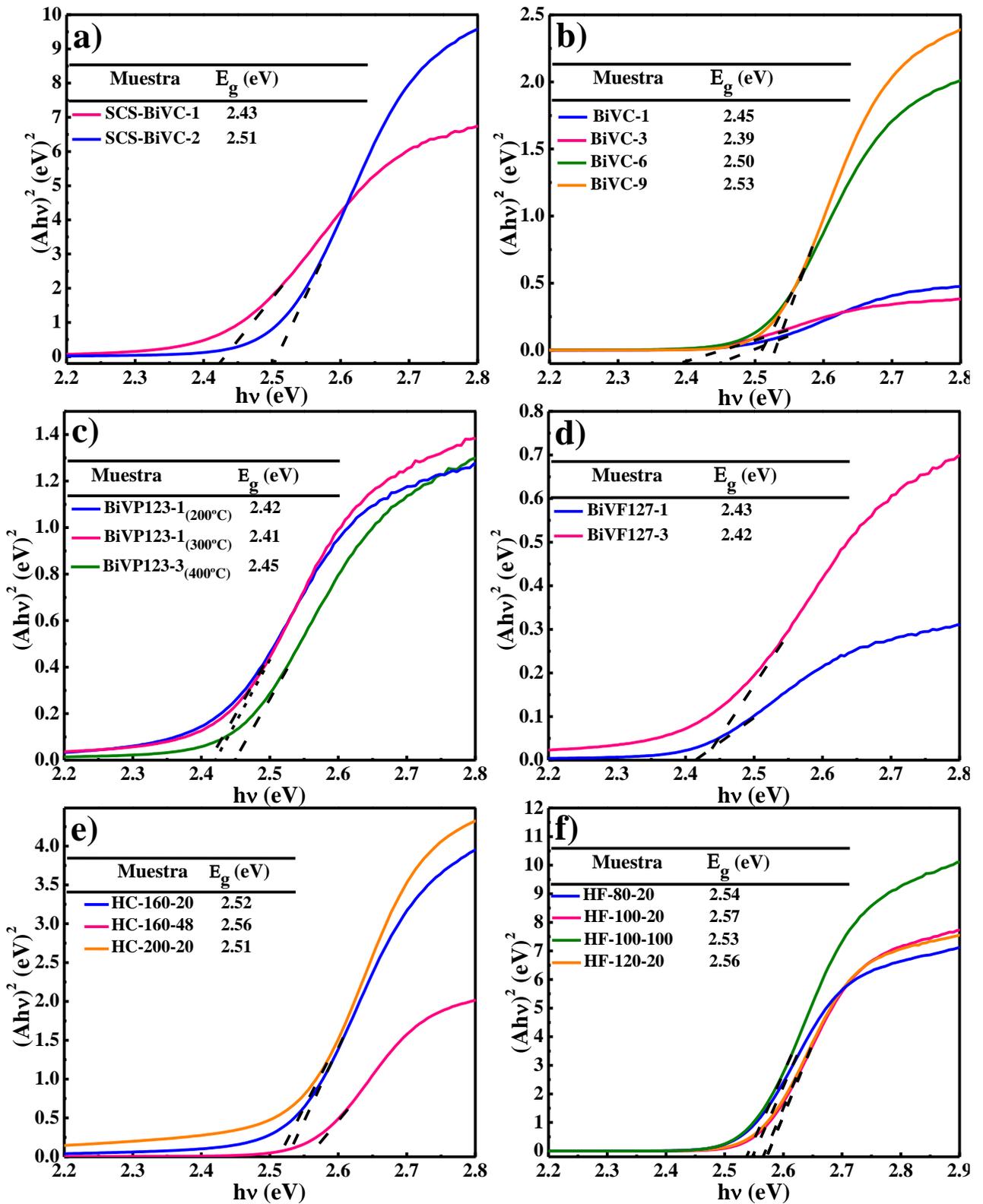


Figura 3.29. Diagramas de αhv versus energía del fotón de los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ preparados por: a) combustión con CMC, b) co-precipitación con CMC, c) co-precipitación con Pluronic P-123, d) co-precipitación con Pluronic F-127, e) hidrotermal con CMC y f) hidrotermal con Pluronic F-127.

3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS FOTOCATALIZADORES

3.5.1 DETERMINACIÓN DEL NIVEL DE QUASI-FERMI DE LOS ELECTRONES

La variación del potencial en función del pH de suspensiones de BiVO_4 en medio acuoso fue medida con la finalidad de determinar la posición relativa del nivel de quasi-Fermi de los electrones (${}_nE_F^*$) de m-BiVO_4 . Los experimentos fueron llevados a cabo siguiendo la metodología del método en suspensión descrita en la sección 2.6.1.

En la figura 3.30 se muestran las curvas obtenidas para las mediciones de potencial realizadas en función del pH de las suspensiones acuosas de m-BiVO_4 . Las mediciones fueron realizadas bajo irradiación de luz visible ($\lambda > 390 \text{ nm}$) en KNO_3 0.1 M y en presencia de MV^{2+} .

Las curvas obtenidas permiten observar el efecto que tiene el pH sobre el potencial desarrollado en las suspensiones de BiVO_4 expuestas a irradiación.

Los valores de energía de ${}_nE_F^*$ fueron calculados a diferentes valores de pH con los datos obtenidos de pH_0 para todas las suspensiones de los materiales ensayados. El cálculo fue realizado empleando la ecuación siguiente: ${}_nE_F^* (\text{pH}) = E^0_{(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+)} - k(\text{pH} - \text{pH}_0)$, la cual se encuentra descrita en el apéndice B.

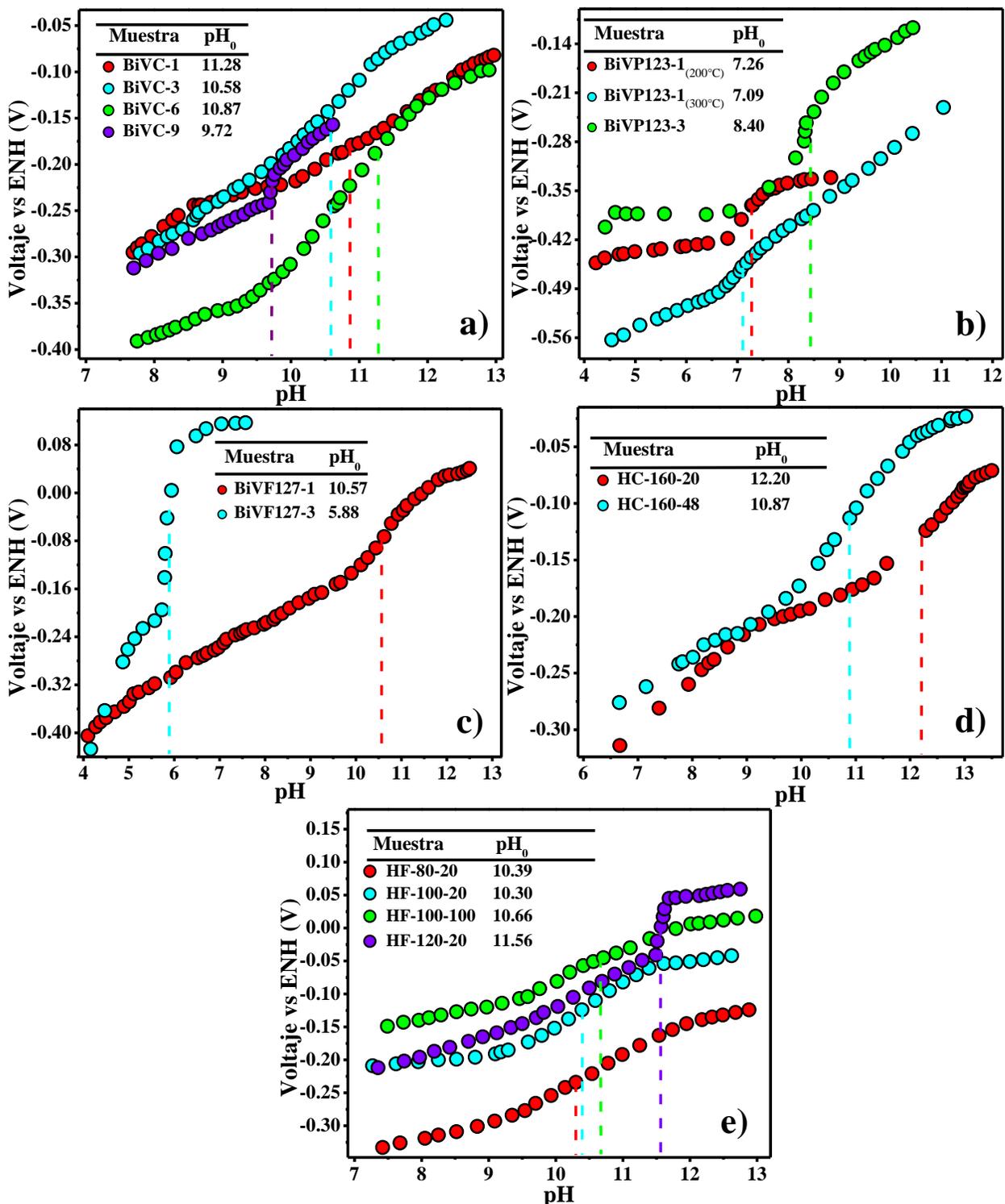


Figura 3.30. Variación del voltaje con respecto al pH de una suspensión acuosa de $m\text{-BiVO}_4$ preparado por: a) co-precipitación con CMC, b) co-precipitación con Pluronic P-123, c) co-precipitación con Pluronic F-127, d) hidrotermal con CMC y e) hidrotermal con Pluronic F-127. Las mediciones fueron realizadas en KNO_3 0.1 M y en presencia de MV^{2+} bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm).

En la tabla 3.8 se muestran los valores obtenidos para el nivel de energía de nE_F^* a pH 0, 4, 7 y 10. La comparación de los valores de nE_F^* obtenidos a pH 7 para los polvos de m-BiVO₄ sintetizados indica que los valores estimados se encuentran entre -0.17 y -0.51 V.

Tabla 3.8. Nivel de energía de nE_F^* a diferentes valores de pH de los polvos policristalinos de m-BiVO₄ sintetizados por los métodos de co-precipitación e hidrotérmal en presencia de agentes estructurantes.

| Muestra | pH ₀ | nE_F^* (V, NHE) | | | |
|------------------------------------|-----------------|-------------------|-------|-------|-------|
| | | pH | | | |
| | | 0 | 4 | 7 | 10 |
| BiVC-1 | 11.28 | 0.16 | -0.06 | -0.22 | -0.38 |
| BiVC-3 | 10.58 | 0.12 | 0.01 | -0.26 | -0.42 |
| BiVC-6 | 10.87 | 0.14 | 0.03 | -0.24 | -0.40 |
| BiVC-9 | 9.72 | 0.07 | -0.14 | -0.30 | -0.47 |
| BiVP123-1 _(200°C, 24 h) | 7.26 | -0.06 | -0.27 | -0.44 | -0.60 |
| BiVP123-1 _(300°C, 24 h) | 7.09 | -0.07 | -0.28 | -0.45 | -0.61 |
| BiVP123-3 | 8.40 | 0.00 | -0.21 | -0.37 | -0.54 |
| BiVF127-1 | 10.57 | 0.12 | -0.10 | -0.26 | -0.42 |
| BiVF127-3 | 5.88 | -0.13 | -0.35 | -0.51 | -0.67 |
| HC-160-20 | 12.20 | 0.21 | -0.01 | -0.17 | -0.33 |
| HC-160-48 | 10.87 | 0.14 | -0.08 | -0.24 | -0.40 |
| HC-80-20 | 10.39 | 0.11 | -0.10 | -0.27 | -0.43 |
| HC-100-20 | 10.30 | 0.11 | -0.11 | -0.27 | -0.43 |
| HC-100-100 | 10.66 | 0.13 | -0.09 | -0.25 | -0.41 |
| HC-120-20 | 11.56 | 0.17 | -0.04 | -0.20 | -0.37 |

nE_F^* , Potencial de energía del nivel de quasi-Fermi de los electrones

Estos valores estimados a pH 7 revelan que el nivel de energía de nE_F^* determinado para los materiales sintetizados se encuentran cercanos al valor de -0.30 V obtenido por el método en suspensión por H. Kisch y cols. [142]. La diferencia existente entre los valores calculados podría ser atribuida a diferencias en la naturaleza del material como su cristalinidad [143], dado los diferentes métodos de síntesis empleados para la obtención del óxido.

Si se asume que la diferencia entre el potencial del borde del nivel de nE_F^* y el borde de la banda de conducción es despreciable, es posible localizar entonces el borde de la banda de valencia de los semiconductores sintetizados mediante la adición de la energía de la banda prohibida a los valores del nivel de energía de nE_F^* de los materiales.

En la figura 3.31 se muestran los diagramas de energía obtenidos para los polvos de m-BiVO₄ a pH 0. En los diagramas es posible apreciar las posiciones relativas que ocupan las bandas de energía del semiconductor sintetizado por el método de co-precipitación e hidrotérmal en presencia agentes estructurantes.

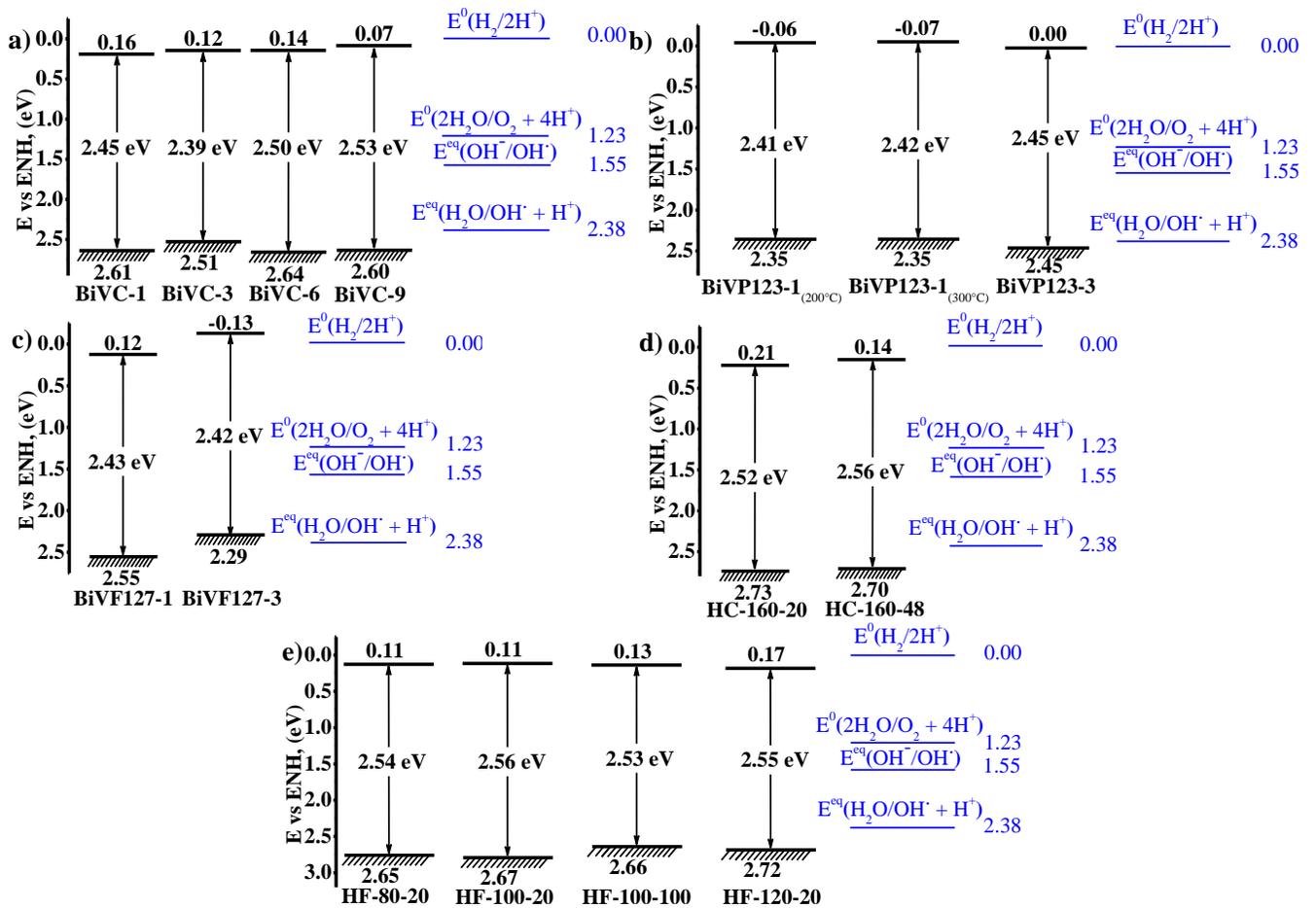


Figura 3.31. Diagramas de energía a pH 0 para el m-BiVO₄ sintetizado por: a) co-precipitación con CMC, b) co-precipitación con Pluronic P-123, c) co-precipitación con Pluronic F-127, d) hidrotérmal con CMC y e) hidrotérmal con Pluronic F-127.

De los diagramas de energía anteriores es posible deducir que para todos los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados sería posible llevar a cabo la reacción de oxidación del ion OH^- al radical $\cdot\text{OH}$ y la generación de O_2 a partir de la descomposición fotocatalítica del agua, debido a que el borde de la banda de valencia de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado es más positivo que el potencial de oxidación de los pares redox (1.55 y 1.23 V, respectivamente) a pH 0.

Específicamente los diagramas revelan la posibilidad termodinámica que tendrían algunos de los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ para llevar a cabo la oxidación del H_2O al radical $\cdot\text{OH}$, debido a que el borde de la banda de valencia de algunos productos obtenidos son más positivos que el potencial de oxidación de dicho par redox (2.38 V) a pH 0.

De igual manera, los diagramas indican la imposibilidad de llevar a cabo dicha reacción para los polvos sintetizados por co-precipitación en presencia de Pluronic P-123 y F127 al 1 y 3% en peso, respectivamente. Lo anterior, debido a que los bordes de la banda de valencia de los productos obtenidos son más negativos que el potencial de oxidación de dicho par redox.

Otro aspecto importante a observar en los diagramas es que no todos los materiales sintetizados tienen la viabilidad termodinámica para llevar a cabo la fotoreducción (generación de H_2) del agua. En particular, sólo los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados por el método por co-precipitación en presencia de Pluronic P-123 al 1 y 3% en peso, así como del Pluronic F-127 al 3% en peso, muestran que es factible llevar a cabo dicho proceso debido a que el nivel de energía del nivel de quasi-Fermi de los electrones se encuentra igual o más desplazado a valores más catódicos que el potencial de reducción del agua ($\text{H}^+/\text{H}_2 = 0$ V) a pH 0.

Los resultados obtenidos permiten inferir sobre la factibilidad termodinámica que presentan las reacciones antes mencionadas para poder ser llevadas a cabo. Es por eso que en el presente trabajo se han evaluado las propiedades fotocatalíticas de los materiales sintetizados empleando como molécula modelo la de la rodamina B. La elección estuvo soportada en el hecho de que es una molécula cuyo mecanismo de degradación opera principalmente por la oxidación de radicales $\cdot\text{OH}$, de los cuales se encuentran posible su generación mediante el empleo de $m\text{-BiVO}_4$ como fotocatalizador de acuerdo a lo recientemente expuesto.

3.6 PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS FOTOCATALIZADORES

3.6.1 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL BET

La determinación del área superficial BET de los polvos de BiVO_4 sintetizados se realizó bajo las condiciones descritas en la sección 2.5.1. En la tabla 3.9 se muestran los valores obtenidos para el área superficial BET de los materiales sintetizados, observándose que ésta varió entre 0.33 y $6.42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, lo que muestra que fue posible aumentar hasta 19.4 veces el área superficial de m-BiVO_4 según la ruta de síntesis que se siguió. No obstante, los resultados ponen en evidencia la dificultad existente en este sistema para obtener valores de área superficial grandes.

Tabla 3.9. Área superficial BET de los polvos policristalinos de m-BiVO_4 sintetizados por el método de combustión, co-precipitación e hidrotérmal en presencia de agentes estructurantes.

| Método de Síntesis | Muestra | Condiciones de Síntesis | | Área Superficial _{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|--------------------------------------|------------|-------------------------|------------|---|
| | | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | |
| Estado sólido | SSR | 700 | 24 | 0.11 |
| Co-precipitación | Cop | 200 | 61 | 0.87 |
| Combustión | SCS-BiVC-1 | 200 | 24 | 4.04 |
| | SCS-BiVC-2 | 300 | 24 | 3.00 |
| Co-precipitación con aditivos | BiVC-1 | 400 | 72 | 1.12 |
| | BiVC-3 | 450 | 65 | 0.93 |
| | BiVC-6 | 350 | 24 | 2.15 |
| | BiVC-9 | 350 | 24 | 2.39 |
| | BIVP123-1 | 200 | 24 | 1.40 |
| | BIVP123-3 | 300 | 24 | 1.24 |
| | BIVP123-3 | 400 | 24 | 1.05 |
| | BIVF127-1 | 450 | 65 | 0.33 |
| | BIVF127-3 | 450 | 65 | 0.53 |
| Hidrotérmal con aditivos | HC-160-20 | 160 | 20 | 4.25 |
| | HC-160-48 | 160 | 48 | 6.03 |
| | HC-200-20 | 200 | 20 | 6.61 |
| | HF-80-20 | 80 | 20 | 3.87 |
| | HF-100-20 | 100 | 20 | 6.42 |
| | HF-100-100 | 100 | 100 | 3.86 |
| | HF-120-20 | 120 | 20 | 5.97 |

Los valores de área superficial obtenidos para los polvos sintetizados por combustión y co-precipitación en presencia de los agentes estructurantes son muy similares a los reportados en literatura para m-BiVO₄ obtenido por las mismas rutas de síntesis en presencia de otros aditivos.

Los valores de área superficial reportados son de 3.1, 2.62, 1.75 y 1.76 m².g⁻¹, para cuando la síntesis por combustión o co-precipitación de m-BiVO₄ ha sido realizada en presencia de urea, ácido cítrico, CTAB y ácido cítrico-urea, respectivamente [43, 73, 101, 103].

En la literatura es posible encontrar valores de área superficial reportados para polvos sintetizados vía hidrotermal de m-BiVO₄ del orden de 2.60, 2.07 y 2.33 m².g⁻¹, para cuando la síntesis ha sido realizada en ausencia de algún tipo de aditivo [53, 96, 97]. En presencia de aditivos como CTAB y glucosa se han alcanzado obtener polvos con un área superficial de 0.32 y 5.85 m².g⁻¹, respectivamente [55, 86].

La medición del área superficial de los materiales sintetizados por combustión y co-precipitación en presencia de CMC, Pluronic P-123 y F127, permite evidenciar una correlación entre el área superficial específica de los polvos y la temperatura a la cual fueron obtenidos en los diferentes sistemas ensayados. Dicha correlación indica que el área superficial específica de las muestras es inversamente proporcional con la temperatura del tratamiento térmico, lo cual puede ser debido al efecto negativo que tiene ésta sobre el área superficial debido al proceso de sinterización de las partículas del material.

Esta misma correlación entre el área superficial y la temperatura a la cual fueron sintetizados los materiales se observó en los polvos obtenidos vía hidrotermal en presencia de CMC y Pluronic F-127. Asimismo fue posible obtener materiales con áreas superficiales mayores a las que mostraron los materiales que fueron sintetizados por combustión y co-precipitación.

El incremento del área superficial de los productos sintetizados vía hidrotermal puede ser asociado con el hecho de que estos materiales fueron formados sin la aplicación de un tratamiento térmico posterior al proceso hidrotermal, con lo cual se evitó la reducción de la misma por efecto de la temperatura de tratamiento térmico.

Los valores obtenidos en la presente investigación para los polvos de m-BiVO₄ sintetizados por la ruta hidrotermal en presencia de CMC y Pluronic F-127 mostraron que es posible obtener polvos con un área superficial mayor a las reportadas en literatura cuando el material ha sido sintetizado por el método hidrotermal en ausencia o presencia de otro tipo de aditivos.

En este sentido en literatura se encuentran reportados valores de área superficial para polvos de m-BiVO₄ sintetizados vía hidrotermal en ausencia de aditivos del orden de 2.60, 2.07 y 2.33 m².g⁻¹ [53, 96-97]. Mientras que para los polvos obtenidos vía hidrotermal en presencia de aditivos como CTAB y glucosa se encuentran reportados valores de 0.32 y 5.85 m².g⁻¹, respectivamente [55, 44].

3.7 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

3.7.1 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA BAJO IRRADIACIÓN DE LUZ VISIBLE DE RODAMINA B EN DISOLUCIÓN ACUOSA CON $m\text{-BiVO}_4$ SINTETIZADO POR COMBUSTIÓN

Con la finalidad de evaluar la actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible de $m\text{-BiVO}_4$ fue utilizada como molécula modelo la rodamina B (rhB) en disolución acuosa. El cambio de concentración del colorante fue monitorizado por espectroscopía UV-Vis, utilizando un método analítico de cuantificación que se encuentra descrito en el apéndice C.

En la figura 3.32 se muestran las curvas obtenidas para el cambio de la concentración de rhB en disolución acuosa (C/C_0) en función del tiempo de irradiación bajo luz visible, empleando como fotocatalizador $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por combustión en presencia de CMC.

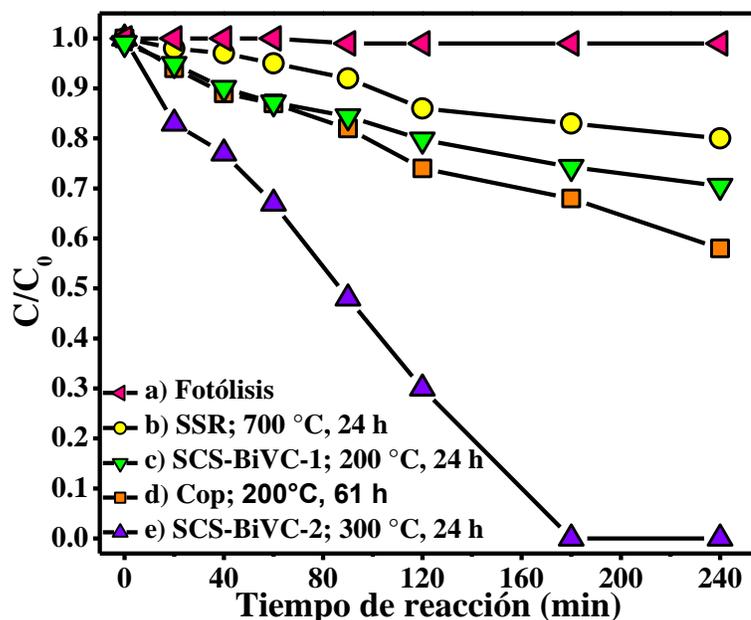


Figura 3.32. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por combustión en presencia de CMC al 9% en peso; $[\text{rhB}]_0 = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m\text{-BiVO}_4 = 250 \text{ mg}$, $V_{\text{reactor}} = 250 \text{ mL}$, 25°C .

La estabilidad de la disolución de rhB bajo irradiación de luz visible y ausencia de fotocatalizador se aprecia en la figura 3.31(a), donde después de transcurridos 240 min de irradiación se observó una nula variación en la concentración del colorante indicando así la estabilidad del colorante ante el proceso de fotólisis.

Con el propósito de comparar los resultados obtenidos de los polvos sintetizados por el método de combustión, se evaluó la actividad fotocatalítica de polvos preparados por el método cerámico tradicional (SSR; área superficial_{BET}= 0.11 m².g⁻¹) y co-precipitación (Cop; área superficial_{BET}= 0.87 m².g⁻¹). Las curvas obtenidas de estos materiales muestran que transcurridos 240 min de reacción se alcanzó un porcentaje de degradación de la rhB del 20.4 y 41.3%, respectivamente.

Por su parte, en los materiales sintetizados por combustión se observó que la presencia de CMC en la síntesis conlleva a la formación de partículas que presentaron una mayor actividad fotocatalítica que el material preparado por el método cerámico tradicional. En este sentido, las figuras 3.32(c) y 3.32(e) muestran que después de 240 min de irradiación bajo luz visible los polvos obtenidos de la síntesis por combustión en presencia de CMC a 200°C (SCS-BiVC-1) y 300°C (SCS-BiVC-2), promovieron la degradación del colorante en un 29.5 y 99.9%, respectivamente. Cabe resaltar que cuando se empleó como fotocatalizador la muestra SCS-BiVC-2 fue posible alcanzar el 99.9% de degradación del colorante apenas transcurridos 180 min de la reacción, lo cual es evidencia de un incremento significativo en la actividad fotocatalítica de m-BiVO₄.

La menor actividad fotocatalítica mostrada por la muestra SCS-BiVC-1, pone en evidencia que la actividad de estos materiales no se encuentra en función únicamente de su área superficial, debido a que este material tiene una mayor área superficial que SCS-BiVC-2. Este comportamiento puede ser correlacionado con la posible presencia de materia orgánica residual adsorbida sobre las partículas.

Como ha sido mencionado anteriormente este hecho fue corroborado por los resultados obtenidos del análisis elemental realizado a las muestras, con el que fue posible determinar que los contenidos de carbono en cada caso fueron de 0.08% para SCS-BiVC-1 y de 0.01% para SCS-BiVC-2.

La materia orgánica residual puede tener un efecto negativo sobre el proceso fotocatalítico, dado que ésta puede inactivar la superficie del material. Esta situación es una condición primordial en las reacciones de fotocatalisis, ya que, para que ocurra la reacción de oxidación del colorante es necesario que éste se encuentre adsorbido en el material. Por lo que si la superficie del material se encuentra bloqueada, la interacción en la interfase semiconductor-molécula orgánica se hace menos importante y por lo tanto disminuye la actividad del material. La disminución de la actividad de $m\text{-BiVO}_4$ por efecto de la contaminación de su superficie ha sido previamente investigada por L. Ren y cols., para la degradación de rodamina B [100] y por Y. Zhou y cols., para el azul de metileno [88].

El orden de reacción, constante de velocidad aparente y tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para la degradación de rhB en disolución acuosa fueron obtenidos mediante el método descrito en el apéndice D. Asumiendo que la reacción sigue una cinética de primer orden se aplicó la ecuación de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de este orden, la cual corresponde a $\ln(C/C_0) = -kt$ [144].

En la tabla 3.10 se muestran los resultados obtenidos de los parámetros cinéticos calculados para los ensayos en los que se emplearon como fotocatalizadores los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados por el método de combustión en presencia de CMC.

Tabla 3.10. Parámetros cinéticos para la reacción de degradación de rhB en disolución acuosa usando como fotocatalizador polvos policristalinos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados por el método de combustión en presencia de CMC.

| Método de Síntesis | Muestra | $k_{app} \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | $t_{1/2} \text{ (min)}$ | r |
|-------------------------|------------|--|-------------------------|--------|
| Estado Sólido | SSR | 1.0 | 693 | 0.9825 |
| Co-precipitación | Cop | 2.7 | 267 | 0.9938 |
| Combustión | SCS-BiVC-1 | 2.0 | 349 | 0.9765 |
| | SCS-BiVC-2 | 8.9 | 78 | 0.9736 |

De las curvas obtenidas de $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo se procedió a determinar la constante de velocidad aparente de la reacción (k_{app}) a partir de las pendientes de cada una de las curvas. El análisis de los resultados mostró que fue posible aumentar la constante de velocidad aparente de la reacción de degradación del colorante 8.9 veces, cuando fue empleado como fotocatalizador la muestra SCS-BiVC-2 con respecto a lo obtenido con el material sintetizado por el método cerámico tradicional. Por su parte, en relación a la muestra obtenida por co-precipitación, el incremento de la actividad fotocatalítica de SCS-BiVC-2 fue de 3.3 veces.

Dicha mejora en la actividad fotocatalítica del material no puede ser atribuido únicamente al área superficial obtenida de los materiales preparados por el método de combustión en presencia de CMC. Los resultados ponen en evidencia que un factor que pudo influir de manera significativa en la actividad fue la presencia de materia orgánica residual sobre las partículas de $m\text{-BiVO}_4$. Esta puede ser la razón por la cual la muestra SCS-BiVC-1 a pesar de presentar un área superficial superior a la de la muestra SCS-BiVC-2 mostró una actividad menor.

Con la finalidad de determinar el grado de mineralización alcanzado durante la reacción de degradación de rhB en disolución acuosa en presencia de los polvos sintetizados por combustión bajo irradiación de luz visible se realizó la determinación del COT.

El estudio de la mineralización de rhB fue realizado utilizando la muestra SCS-BiVC-2. En los experimentos realizados fueron utilizados 600 mg del fotocatalizador en 250 mL de una disolución de rhB a una concentración de 40 mg.L⁻¹. Los resultados experimentales mostraron que después de transcurridas 100 horas se alcanzó una reducción del 43% en el COT, lo cual es indicativo de que es posible la mineralización del colorante por efecto de m-BiVO₄.

La mineralización parcial alcanzada indica la posibilidad de la existencia de intermediarios de reacción estables que no pudieron ser mineralizados durante el tiempo de la fotodegradación. No obstante, lo anterior evidencia que la degradación de rhB va más allá del simple proceso de decoloración, llegando incluso a un proceso de mineralización parcial bajo las condiciones experimentales empleadas.

3.7.2 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA BAJO IRRADIACIÓN DE LUZ VISIBLE DE RODAMINA B EN DISOLUCIÓN ACUOSA CON m-BiVO₄ SINTETIZADO POR CO-PRECIPITACIÓN

En la figura 3.33 se muestran las curvas obtenidas para el cambio de la concentración de rhB en disolución acuosa (C/C_0) en función del tiempo de irradiación bajo luz visible empleando como fotocatalizador el m-BiVO₄ sintetizado por co-precipitación en presencia de CMC a distintas composiciones.

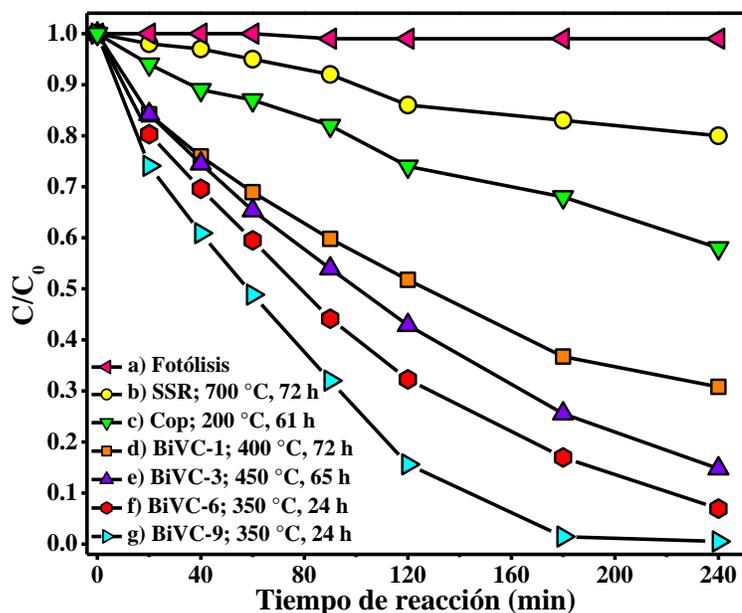


Figura 3.33. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de m-BiVO₄ sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de CMC; [rhB]₀= 5 mg.L⁻¹, m-BiVO₄= 250 mg, V_{reactor}= 250 mL, 25°C.

La actividad fotocatalítica evaluada para la degradación oxidativa de rhB en disolución acuosa con los polvos de m-BiVO₄ sintetizado por co-precipitación en presencia de CMC en diferentes composiciones se muestra en la figura 3.33(d-g). Las curvas obtenidas mostraron un incremento considerable en la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en presencia de CMC con respecto a los materiales usados como referencia, los cuales fueron sintetizados por el método cerámico tradicional (SSR) y co-precipitación (Cop).

Los resultados obtenidos para la degradación de rhB en disolución acuosa revelaron que después de transcurridos 240 min de irradiación de luz visible, se alcanzó una degradación del colorante de 69.2, 85.2, 93.1 y 99.5% para cuando fue utilizado como fotocatalizador el material sintetizado por co-precipitación en presencia de 0.5, 3, 6 y 9% en peso de CMC, respectivamente.

El notable incremento de la actividad fotocatalítica en la muestra BiVC-9 no puede ser comprendido sólo en función del incremento en el área superficial presentado por la muestra, sino también, en función de la alta cristalinidad de las partículas obtenidas, como ha sido descrito en la figura 3.18(d) en el apartado 3.3.2. En trabajos previos ha sido discutida la influencia que tiene la cristalinidad sobre las propiedades fotocatalíticas de los materiales [73, 88, 90]. En estos se ha demostrado que la cristalinidad de las partículas juega un rol importante para que las reacciones puedan llevarse a cabo. Una baja cristalinidad de los materiales favorece a que haya un mayor número de defectos cristalinos (por ejemplo: vacancias de oxígeno), lo cual favorece que se lleve a cabo el proceso de recombinación del par hueco-electrón y esto es contraproducente para que se dé el proceso de fotocátalisis.

Adicionalmente los resultados obtenidos mostraron que la concentración empleada de CMC durante la síntesis por co-precipitación presentó un efecto positivo sobre la actividad fotocatalítica desarrollada por los materiales.

Esto puede ser correlacionado con el efecto de impedimento estérico que tiene el CMC en la difusión de los iones y crecimiento de las partículas presentes en el medio durante la síntesis. Debido a que el uso de una mayor concentración de CMC conlleva a un mayor control de la difusión de los iones y crecimiento de las partículas, dada la disponibilidad existente de un mayor número de moléculas de CMC que pueden interactuar con los iones y partículas presentes en el medio. De esta manera, se puede atribuir al contenido de CMC el mejoramiento de las propiedades fotocatalíticas de los polvos de m-BiVO₄, dada la repercusión que tiene sobre la morfología y cristalinidad de las partículas.

Utilizando el mismo método de co-precipitación, se evaluó en segunda instancia el efecto de la presencia del agente estructurante Pluronic P-123 en el proceso de síntesis de $m\text{-BiVO}_4$ y en el desarrollo de sus propiedades fotocatalíticas. La figura 3.34 muestra las curvas obtenidas para el cambio de la concentración de rhB en disolución acuosa (C/C_0) en función del tiempo de irradiación bajo luz visible empleando como fotocatalizador el $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por co-precipitación en presencia de Pluronic P-123.

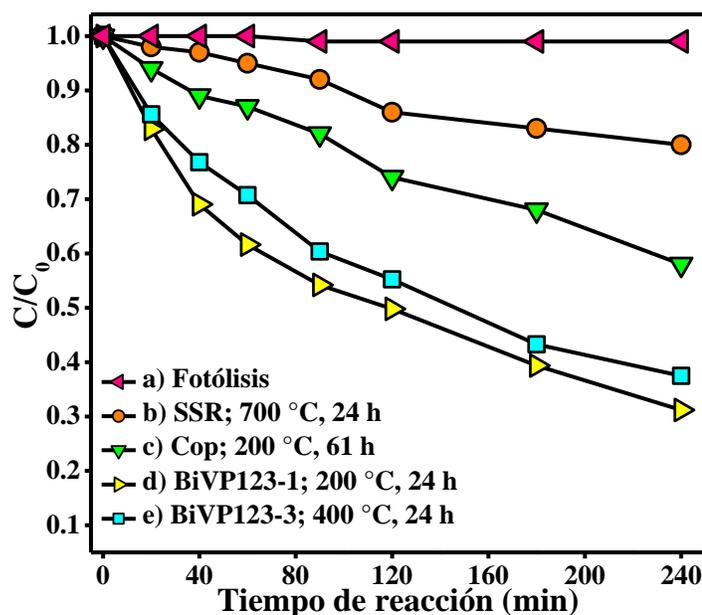


Figura 3.34. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic P-123; $[\text{rhB}]_0 = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m\text{-BiVO}_4 = 250 \text{ mg}$, $V_{\text{reactor}} = 250 \text{ mL}$, 25°C .

En la figura 3.34(d-e) se muestra que la degradación de la rhB en disolución acuosa alcanzó un 68.8 y 62.5% después de transcurridos 240 min del proceso bajo irradiación de luz visible, para cuando fueron empleados los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados por co-precipitación en presencia de 0.5 (BiVP123-1) y 3% (BiVP123-3) en peso de Pluronic P-123, respectivamente. Nuevamente se observa un considerable aumento en la actividad fotocatalítica de las muestras BiVP123- con respecto a la de los materiales de referencia, figura 3.34 (b-c).

El hecho de que la actividad fotocatalítica de las muestras BiVP123 en comparación con la de las preparadas por el método cerámico tradicional y co-precipitación presentara una dependencia con el área superficial puede ser explicado en función de la cantidad de moléculas del colorante que se encuentran adsorbidas sobre las partículas del fotocatalizador.

Por lo que materiales con mayor área superficial permiten que haya una mayor adsorción de moléculas del colorante sobre las partículas, lo cual conduce a que haya un mayor número de moléculas del colorante disponibles en la superficie para poder reaccionar con los huecos y electrones fotogenerados y con esto, promover la separación eficiente de cargas en el semiconductor. La influencia observada que tiene el área superficial sobre la actividad fotocatalítica de m-BiVO₄ coincide con lo reportado recientemente para este material por otros grupos de investigación [70-71, 89, 100].

Un tercer agente estructurante se utilizó en la síntesis de m-BiVO₄ por co-precipitación fue el Pluronic F-127. En la figura 3.35 se presentan las curvas obtenidas para el cambio de la concentración de rhB en disolución acuosa (C/C_0) en función del tiempo de irradiación bajo luz visible empleando como fotocatalizador el m-BiVO₄ sintetizado por co-precipitación en presencia de Pluronic F-127.

La figura 3.35(d) pone en evidencia que los polvos de m-BiVO₄ sintetizados en presencia de 0.5% en peso de Pluronic F-127 (BiVF127-1) mostraron una mayor actividad fotocatalítica en comparación con los polvos sintetizados en presencia de 3% en peso del aditivo (BiVP123-3, figura 3.35(e)). Incluso, es de importancia resaltar que la muestra BiVF127-3 presentó una menor actividad que la muestra obtenida por co-precipitación, figura 3.35(c).

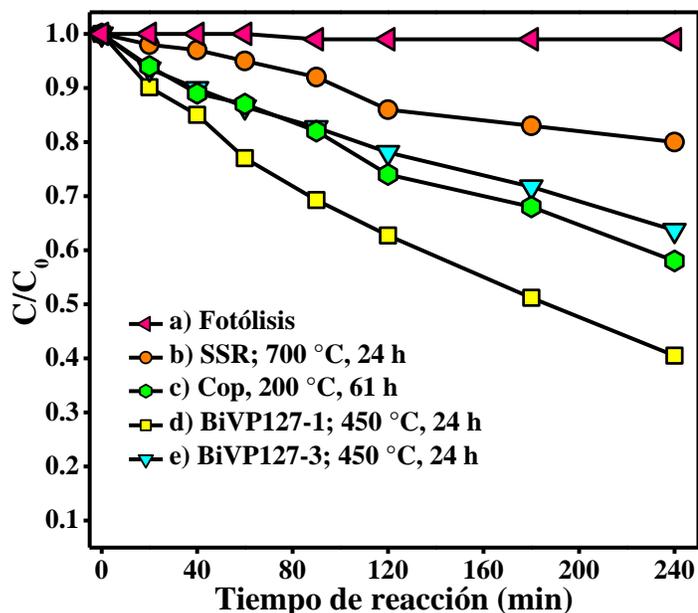


Figura 3.35. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de m-BiVO₄ sintetizado por co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de Pluronic F-127; [rhB]₀ = 5 mg.L⁻¹, m-BiVO₄ = 250 mg, V_{reactor} = 250 mL, 25°C.

Así, para el m-BiVO₄ sintetizado en presencia de 0.5% en peso del aditivo se alcanzó un 59.5% en la degradación de rhB después de transcurridos 240 min del proceso bajo irradiación de luz visible. Mientras que para los polvos obtenidos en presencia de 3% en peso del aditivo se alcanzó un 36.3%, el cual es muy similar al obtenido para los polvos de referencia sintetizados por co-precipitación, donde se alcanzó un 41.3% en la degradación del colorante bajo las mismas condiciones experimentales de prueba.

Los resultados obtenidos para las actividades fotocatalíticas de estos materiales no pueden ser explicados solamente en función de su área superficial. Un factor que puede contribuir de manera negativa a la actividad de los fotocatalizadores, como se mencionó anteriormente, es el de la presencia de materia orgánica residual presente sobre las partículas. Ya que la contaminación sobre las partículas del fotocatalizador puede tener un efecto negativo sobre la actividad fotocatalítica de los materiales, aún y cuando éste tenga un área superficial mayor que la muestra BiVP123-1.

Este hecho pone en evidencia que emplear una concentración de Pluronic F-127 mayor al 0.5% en peso en la síntesis tuvo una influencia negativa sobre la actividad fotocatalítica. Un factor al cual pueden ser atribuidas las diferencias observadas en la actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas con diferente contenido de Pluronic F-127 es el de la presencia de materia orgánica remanente sobre las partículas, el cual pudo verse favorecido con el empleo de mayores concentraciones del aditivo en el proceso de síntesis.

El cálculo de los parámetros cinéticos de las reacciones de degradación de rhB en disolución acuosa fue realizado siguiendo el método descrito en el apéndice D.

En la tabla 3.11 se muestran los parámetros cinéticos calculados para los ensayos en los que se emplearon como fotocatalizadores los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados por el método de co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127.

Tabla 3.11. Parámetros cinéticos para la reacción de degradación de rhB en disolución acuosa usando como fotocatalizador los polvos policristalinos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados por el método de co-precipitación en presencia de diferentes composiciones de CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127.

| Método de Síntesis | Muestra | $k_{app} \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | $t_{1/2} \text{ (min)}$ | r |
|--|-----------|--|-------------------------|--------|
| Estado Sólido | SSR | 1.0 | 693 | 0.9825 |
| Co-precipitación | Cop | 2.7 | 267 | 0.9938 |
| | BiVC-1 | 5.7 | 123 | 0.9942 |
| Co-precipitación con CMC | BiVC-3 | 7.0 | 99 | 0.9985 |
| | BiVC-6 | 9.2 | 75 | 0.9981 |
| | BiVC-9 | 12.5 | 56 | 0.9974 |
| Co-precipitación con Pluronic P-123 | BiVP123-1 | 5.9 | 118 | 0.9455 |
| | BiVP123-3 | 5.0 | 139 | 0.9829 |
| Co-precipitación con Pluronic F-127 | BiVF127-1 | 3.8 | 182 | 0.9977 |
| | BiVF127-3 | 1.9 | 357 | 0.9888 |

De la misma manera que en los materiales obtenidos por el método de combustión, el orden de la reacción fue corroborado mediante los valores obtenidos del coeficiente de correlación lineal (r). La velocidad de cada reacción de degradación del colorante bajo irradiación de luz visible fue determinada de las curvas obtenidas de $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo, en la cuales se procedió a determinar la constante de velocidad aparente de la reacción (k_{app}) a partir de las pendientes de cada una de las curvas.

El análisis de los resultados mostró, en el mejor de los casos, un aumento de hasta 12.5 veces en la constante de velocidad aparente de la reacción de degradación del colorante, para cuando fue empleado como fotocatalizador la muestra BiVC-9 con respecto a lo obtenido con el material sintetizado por el método cerámico tradicional y 4.6 veces más con respecto al $m\text{-BiVO}_4$ obtenido por co-precipitación. Este aumento significativo en la constante de velocidad de la reacción permitió que el tiempo de vida media disminuyera hasta los 56 min. Lo anterior implicó que se alcanzara una disminución del 91.9 y 61.5% en el tiempo de reacción, con respecto a lo obtenido para los materiales sintetizados por los métodos de referencia.

No obstante, los resultados de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados por co-precipitación en presencia de Pluronic P-123 y Pluronic F-127 mostraron que la actividad de estos materiales fue menor que la lograda para el material cuando fue sintetizado por co-precipitación en presencia de CMC.

Las diferencias en la actividad fotocatalítica que presentaron los materiales sintetizados por co-precipitación en presencia de CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127 pueden ser asociadas con las diferencias morfológicas, texturales y cristalinas de los diversos materiales sintetizados bajo las condiciones de estudio ensayadas.

En este sentido es oportuno señalar que el empleo de CMC como agente estructurante en la síntesis de $m\text{-BiVO}_4$ por co-precipitación condujo a la obtención de partículas dispersas de menor tamaño, lo cual permitió obtener valores de área superficial de hasta $2.39 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Mientras que el Pluronic P-123 llevó a la formación de agregados esféricos de partículas homogéneos que presentaron un tamaño de partícula mayor y áreas superficiales (hasta $1.40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) que fueron menores a lo obtenido con el CMC.

Entretanto, el Pluronic F-127 no permitió obtener sistemas con una morfología homogénea, los cuales presentaron menores áreas superficiales ($0.53 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) producto de las altas temperaturas de tratamiento térmico que fueron requeridas para la formación del polimorfo monoclinico.

Otro factor que condicionó de manera significativa la actividad de los materiales fue la presencia de materia orgánica residual en ellas, lo cual está relacionado con la facilidad que presentaron los agentes estructurantes utilizados para ser removidos mediante tratamientos térmicos y lavados con agua. En este sentido cabe señalar que la facilidad de remoción de los agentes estructurantes empleados en la síntesis por co-precipitación fue de la siguiente manera: $\text{CMC} \geq \text{Pluronic P-123} \geq \text{Pluronic F-127}$, la cual está asociada con la diferencia en la actividad fotocatalítica de los materiales.

Con la finalidad de evaluar la estabilidad de los polvos sintetizados éstos se utilizaron repetitivamente en la reacción fotocatalítica para la degradación de rhB en disolución acuosa durante 5 ocasiones.

La estabilidad fue estudiada para los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados por co-precipitación en presencia de 9% en peso de CMC por ser el material con mayor actividad fotocatalítica. Antes de cada experimento los polvos recuperados fueron lavados con agua destilada y secados a 90°C durante 24 h en una estufa.

Los resultados de la reutilización del fotocatalizador para los 5 ciclos estudiados se muestran en la figura 3.36, en los cuales fue posible apreciar que los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ son estables dado que no existió un decremento en la actividad fotocatalítica del material, mostrando así que el material no sufre fotocorrosión durante el proceso fotocatalítico de degradación del colorante. Inclusive, por el contrario, es posible apreciar que existió un aumento notable en la actividad fotocatalítica del material para la degradación del colorante después del primer ciclo realizado.

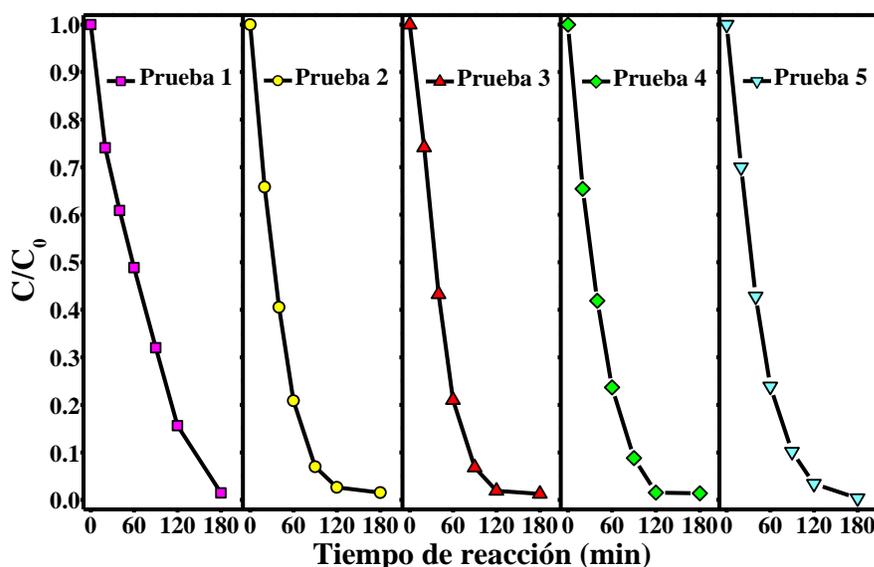


Figura 3.36. Pruebas de estabilidad durante 5 ciclos de uso de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por co-precipitación en presencia de 9% en peso de CMC en la degradación fotocatalítica de rhB bajo irradiación de luz visible; $[\text{rhB}]_0 = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m\text{-BiVO}_4 = 250 \text{ mg}$, $V_{\text{reactor}} = 250 \text{ mL}$, 25°C .

En este sentido, fue importante observar un descenso en el tiempo de vida media del colorante, el cual pasó de 56 min a 25 min después del primer reciclo del material. Mientras que para los ciclos 3, 4 y 5 el tiempo de vida media fue de 25, 27 y 29 min, respectivamente. Estos resultados dieron muestra de que el $t_{1/2}$ del colorante después del primer ciclo prácticamente permaneció sin cambio. La causa del aumento en la actividad del material después de realizado el primer ciclo no mostró tener relación con el área superficial, debido que el valor del área superficial de la muestra luego del ciclo 5 fue de $2.18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, el cual es muy cercano al valor original que presentó la muestra de $2.39 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Por lo que el aumento en la actividad del material después del primer ciclo puede deberse a la remoción de los compuestos residuales presentes sobre el material, dado que la dispersión del material se mantuvo en agitación constante durante los 240 min del primer ciclo, esto pudo haber ayudado a la remoción de la materia residual soluble en agua. Este resultado pone en evidencia que la influencia negativa que tiene sobre la actividad fotocatalítica de los materiales la presencia de materia orgánica residual sobre los mismos.

3.7.3 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA BAJO IRRADIACIÓN DE LUZ VISIBLE DE RODAMINA B EN DISOLUCIÓN ACUOSA CON $m\text{-BiVO}_4$ SINTETIZADO POR HIDROTHERMAL

En la figura 3.37 se muestran las curvas obtenidas para el cambio de la concentración de rhB en disolución acuosa (C/C_0) en función del tiempo de irradiación bajo luz visible empleando como fotocatalizador el $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por el método hidrotermal en presencia de CMC.

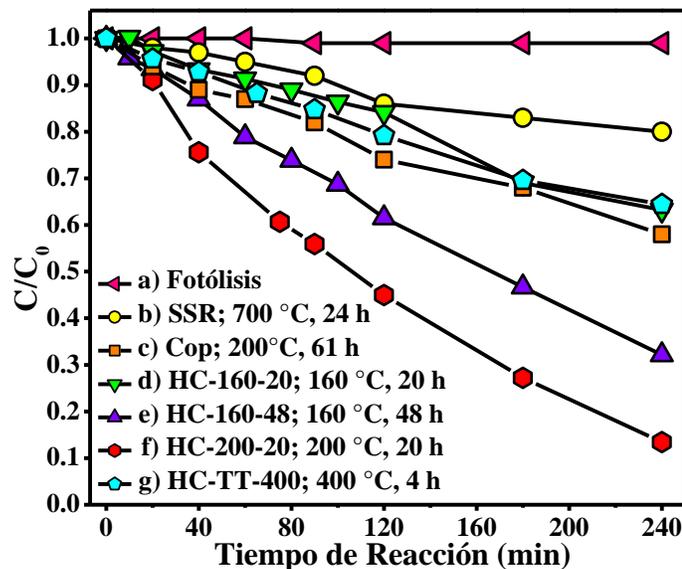


Figura 3.37. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por el método hidrotermal en presencia de CMC al 6% en peso; $[\text{rhB}]_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, $m\text{-BiVO}_4 = 250 \text{ mg}$, $V_{\text{reactor}} = 250 \text{ mL}$, 25°C .

Los resultados obtenidos para la degradación de rhB en disolución acuosa revelaron que con los polvos de m-BiVO₄ sintetizados por el método hidrotermal en presencia de CMC al 6% (HC-160-20, HC-160-48 y HC-200-20) fue posible degradar a la rhB en disolución acuosa en un 36.8, 67.9 y 86.6%, respectivamente, después de transcurridos 240 min del proceso bajo irradiación de luz visible, figura 3.37(d-f). Estos resultados evidencian que la muestra HC-200-20 fue la que presentó la mayor actividad fotocatalítica de los materiales probados. Este hecho puede estar relacionado con su área superficial, debido a que esta muestra presentó un área superficial (6.61 m².g⁻¹) mayor que las otras muestras.

El área superficial de las muestras obtenidas aumentó en función de la temperatura de tratamiento hidrotermal, siendo así que la muestra HC-200-20 fue la que presentó una mayor área. Este hecho puede ser atribuido a los cambios inducidos por la temperatura de síntesis sobre la morfología final de las partículas obtenidas.

Con el propósito de eliminar materia orgánica residual, así como determinar la estabilidad de los polvos de m-BiVO₄ obtenidos vía hidrotermal a 200°C durante 20 h, se realizó un tratamiento térmico de la muestra a 400°C durante 4 h (HC-TT-400). La actividad fotocatalítica de los polvos obtenidos fue determinada para la degradación de rhB en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible.

Los resultados conseguidos indicaron que la actividad del material disminuyó de manera significativa, dado que sólo se alcanzó un 35.9% en la degradación del colorante después de transcurridos 240 min de reacción, véase figura 3.37(g). Este fue un porcentaje menor que lo que se obtuvo para el material sin el tratamiento térmico posterior. Estos resultados indicaron el compromiso que existe entre la cristalinidad y área superficial que presentaron las muestras antes y después de realizar el tratamiento térmico.

La muestra HC-200-20 fue menos cristalina que la muestra HC-TT-400 (figura 3.6), lo cual se encuentra acorde con lo esperado. Dado que la temperatura tiene un efecto positivo sobre la cristalinidad de los materiales, al someter los polvos de la muestra HC-200-20 a un tratamiento térmico estos presentaron una mayor cristalinidad. Este hecho conduce a que el tamaño de los cristales aumente, lo cual hace que los recorridos del par hueco-electrón hacia la superficie del fotocatalizador sean largos y con ello se hace alta su probabilidad de recombinación, viéndose de esta manera afectada la actividad fotocatalítica del material.

Debido a que el polimorfo de BiVO_4 con estructura monoclinica no se obtuvo de manera pura durante la síntesis hidrotermal en presencia de Pluronic P-123, la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados vía hidrotermal no fue evaluada.

Por último, en la figura 3.38 se presentan las curvas obtenidas para el cambio de la concentración de rhB en disolución acuosa (C/C_0) en función del tiempo de irradiación bajo luz visible para cuando fue empleado como fotocatalizador el m- BiVO_4 sintetizado por el método hidrotermal en presencia de Pluronic F-127 a diferentes temperaturas.

En las figuras 3.38(d-g) se muestran las curvas obtenidas para la fotodegradación de rhB después de 180 min de irradiación de la solución acuosa con luz visible. Estos experimentos revelaron que los polvos preparados por el método hidrotermal presentaron una mayor actividad fotocatalítica para la degradación del colorante con respecto a la actividad mostrada por los materiales de referencia, aunque entre ellos no hubo una diferencia apreciable con excepción de HF-120-20.

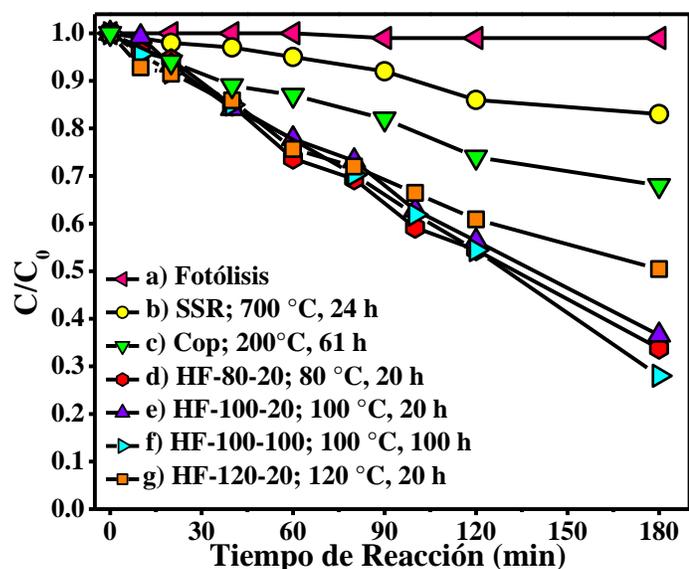


Figura 3.38. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en presencia de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizado por el método hidrotermal en presencia de Pluronic F-127 al 3% en peso; $[\text{rhB}]_0 = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m\text{-BiVO}_4 = 250 \text{ mg}$, $V_{\text{reactor}} = 250 \text{ mL}$, 25°C .

Los experimentos realizados mostraron que para los polvos obtenidos vía hidrotermal HF-80-20, HF-100-20, HF-100-100 y HF-120-20, se alcanzó una degradación del colorante de 66.3, 63.4, 72.0 y 49.6%, respectivamente.

El orden de la reacción, constante de velocidad aparente y tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para la degradación de rhB en disolución acuosa fueron obtenidos mediante el método descrito en el apéndice D. La constante de velocidad aparente de cada reacción en la que se emplearon las muestras HC- y HF- fue determinada asumiendo una reacción de primer orden y de orden cero, respectivamente.

En la tabla 3.12 se muestran los parámetros cinéticos calculados para los ensayos en los que se emplearon como fotocatalizadores los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ sintetizados vía hidrotermal tanto en presencia de 6% en peso de CMC como en presencia de 3% de Pluronic F-127.

Tabla 3.12. Parámetros cinéticos para la reacción de degradación de rhB en disolución acuosa usando como fotocatalizador los polvos de m-BiVO₄ sintetizados vía hidrotermal en presencia de 6% en peso de CMC y 3% en peso de Pluronic F-127.

| Método de Síntesis | Muestra | $k_{app} \times 10^{-3}$ (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹) | $k_{app} \times 10^{-3}$ (min ⁻¹) | $t_{1/2}$ (min) | r |
|--------------------------------------|------------|---|--|--------------------|--------|
| Estado Sólido | SSR | ----- | 1.0 | 693 | 0.9825 |
| Co-precipitación | Cop | ----- | 2.7 | 267 | 0.9938 |
| Hidrotermal con CMC | HC-160-20 | ----- | 1.8 | 377 | 0.9945 |
| | HC-160-48 | ----- | 3.9 | 179 | 0.9976 |
| | HC-200-20 | ----- | 6.9 | 100 | 0.9965 |
| Hidrotermal con Pluronic F127 | HF-80-20 | 15.1 | ----- | 132 | 0.9964 |
| | HF-100-20 | 14.4 | ----- | 139 | 0.9976 |
| | HF-100-100 | 16.8 | ----- | 135 | 0.9978 |
| | HF-120-20 | ----- | 4.0 | 174 | 0.9971 |

Los valores de k_{app} expresados en min⁻¹ corresponden a una reacción de orden 1 y los de mol.L⁻¹.min⁻¹ a una de orden 0.

Los valores obtenidos del coeficiente de correlación lineal (r) de las reacciones en las que se emplearon los fotocatalizadores sintetizados vía hidrotermal en presencia de 6% en peso de CMC permitieron corroborar que el orden que siguen las reacciones fue de primer grado.

El análisis de los resultados reveló que fue posible conseguir un incremento en la constante de velocidad aparente de la reacción de degradación del colorante cuando fue empleado como fotocatalizador la muestra HC-200-20 de hasta 7 y 2.6 veces, con respecto al material preparado por el método cerámico tradicional y co-precipitación, respectivamente. Sin embargo, estos materiales presentaron una menor actividad fotocatalítica que el material sintetizado en presencia de CMC por co-precipitación.

Para las muestras obtenidas vía hidrotermal en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127, los parámetros cinéticos calculados para la degradación de rhB en disolución acuosa mostraron que sólo la reacción donde se utilizó el catalizador HF-120-20 siguió una cinética de primer orden. Por lo que fue necesario calcular los parámetros cinéticos para el resto de las reacciones

asumiendo una cinética de orden cero. Los resultados obtenidos del coeficiente de correlación lineal de las curvas permitieron deducir que las reacciones de degradación siguieron una cinética de orden cero.

Como se ha sido discutido antes, la estabilidad del fotocatalizador es un factor que desde el punto de vista de la aplicación es de suma importancia. Es por esto que fue estudiada la estabilidad de los polvos sintetizados, para lo cual fueron realizados 3 experimentos consecutivos donde se utilizó HC-160-48 como fotocatalizador en la reacción de degradación de rhB.

Antes de cada experimento los polvos recuperados fueron lavados con agua destilada y secados a 90°C durante 24 h en una estufa. Los resultados de la reutilización del fotocatalizador para los 3 ciclos estudiados se muestran en la figura 3.39, en los cuales fue posible observar que los polvos de m-BiVO₄ fueron estables dado que no existió un decremento en la actividad fotocatalítica del material, lo cual dio muestra de que el material no sufrió fotocorrosión durante el proceso fotocatalítico de degradación del colorante.

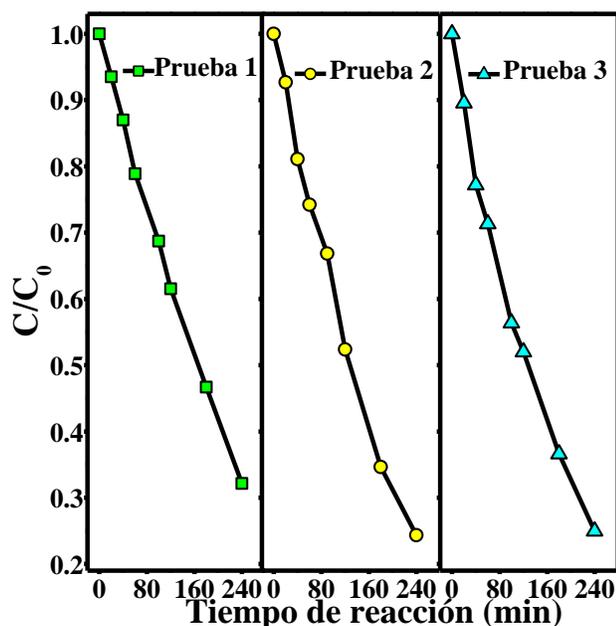


Figura 3.39. Pruebas de estabilidad de la muestra HC-160-48 durante 3 ciclos de uso en la degradación fotocatalítica de rhB bajo irradiación de luz visible; $[rhB]_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, $m\text{-BiVO}_4 = 250 \text{ mg}$, $V_{\text{reactor}} = 250 \text{ mL}$, 25°C .

Inclusive, fue posible apreciar que existe un aumento en la actividad fotocatalítica del material para la degradación del colorante después de transcurridos 240 min del primer ciclo realizado bajo irradiación de luz visible. En este sentido, el tiempo de vida media del colorante presentó un decremento, el cual pasó de 178.6 min a 121.9 min después de realizado el primer reciclo del material. Mientras que para el ciclo 3 el tiempo de vida media fue de 120.9 min, con lo cual se observó que el $t_{1/2}$ del colorante después del segundo ciclo permaneció prácticamente sin cambio.

El aumento en la actividad del material después del primer ciclo puede deberse a la remoción de compuestos residuales presentes sobre el material, dado que la dispersión del material se mantuvo en agitación constante durante los 240 min del primer ciclo, lo cual pudo haber contribuido a la remoción de la materia residual soluble en agua. Cabe puntualizar que los resultados obtenidos de la caracterización por FTIR de los polvos confirmaron la presencia de materia residual orgánica.

Se realizó la determinación del COT con la finalidad de determinar el grado de mineralización alcanzado en la degradación fotocatalítica de rhB en disolución acuosa en presencia de los polvos sintetizados de m-BiVO₄ bajo irradiación de luz visible.

En la figura 3.40 se muestra la mineralización de rhB en disolución acuosa. Para realizar el estudio fueron utilizados los polvos de m-BiVO₄, HC-160-48. En los experimentos fueron utilizados 500 mg del fotocatalizador en 250 mL de una disolución de rhB con una concentración de 50 mg.L⁻¹.

Los resultados demostraron que después de transcurridas 100 horas de irradiación de luz visible se alcanzó una reducción del 47.7% en el COT, lo cual es indicativo de que es posible la mineralización del colorante por efecto de $m\text{-BiVO}_4$ probado como fotocatalizador. La mineralización parcial alcanzada sugiere la existencia de intermediarios de reacción los cuales no fueron mineralizados durante el tiempo de la fotodegradación.

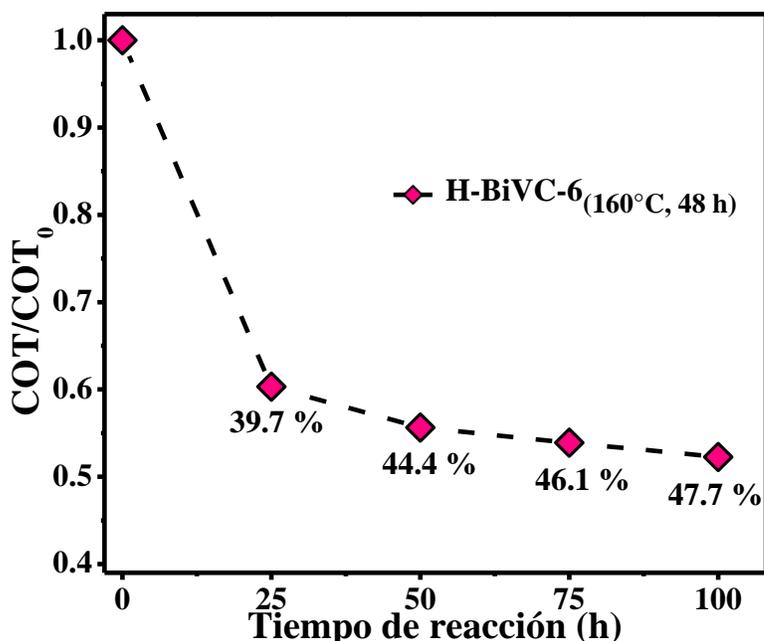


Figura 3.40. Mineralización de rhB en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible en presencia de los polvos de $m\text{-BiVO}_4$ (HC-160-48); $[\text{rhB}]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m\text{-BiVO}_4 = 500 \text{ mg}$, $V_{\text{reactor}} = 250 \text{ mL}$, 25°C .

La forma que presentó la curva del cambio de COT en función del tiempo de reacción muestra aspectos de lo ocurrido durante el transcurso de la degradación del colorante. Después de 25 h de reacción se observó una reducción significativa del COT de la muestra del 39.7%. Mientras, que después de transcurridas 50 h de la reacción se registró una mineralización que alcanzó sólo el 44.4%. El grado de mineralización del colorante continuó prácticamente sin una variación significativa después de 100h de reacción (47.7%). Dicho comportamiento, evidenció que el mecanismo que predomina durante la degradación de rhB, es el mecanismo de la fotosensibilización.

En la degradación del colorante mediante el proceso de fotosensitización del colorante, normalmente un donador de electrones como la rhB absorbe el flujo de fotones incidente provocando que los electrones que se encuentran en el orbital π pasen a un estado excitado π^* . Posteriormente esos fotoelectrones del estado excitado son inmediatamente inyectados dentro de la banda de conducción del fotocatalizador, en este caso BiVO_4 , los cuales son capturados por O_2 para con ello formar especies oxidantes como el radical $\cdot\text{OH}$ que conducen a la degradación del colorante.

La forma de la curva sugiere que la fotosensitización del colorante es el mecanismo mediante el cual se mineraliza la mayor parte del colorante. Esto debido a que después de transcurridas las 25 h de la reacción la disolución se decoloró de manera completa, por lo que una vez que se llegó a esto, el proceso de fotosensitización del colorante no pudo llevarse a cabo en el sistema.

Con lo anterior, es posible aseverar que el proceso de mineralización mediante rutas como el proceso convencional de fotocátalisis heterogénea y oxidación directa del radical $\cdot\text{OH}$, no ocurre de manera significativa. Un hecho al cual se puede asociar la poca efectividad que presentan estos procesos es a la acumulación de intermediarios de reacción recalcitrantes después de cierto tiempo de reacción (25 h), los cuales terminan frenando el proceso de mineralización.

En este sentido cabe mencionar que en trabajos previos se ha reportado que el proceso de degradación de rhB en presencia de m- BiVO_4 conduce a la formación de compuestos aromáticos como el o-xileno, m-xileno, etilbenceno y anhídrido ftálico [61]. No obstante, los resultados obtenidos mostraron que la degradación de rhB fue más allá del simple proceso de decoloración, llegando incluso a un proceso de mineralización parcial bajo las condiciones experimentales empleadas.

3.7.4 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA BAJO IRRADIACIÓN DE LUZ VISIBLE DE METANOL EN DISOLUCIÓN ACUOSA CON m-BiVO₄ SINTETIZADO POR CO-PRECIPITACIÓN

Con la finalidad de evaluar la actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) de m-BiVO₄ para la degradación de compuestos orgánicos que no presentan el proceso de fotosensitización como los colorantes, se realizaron ensayos en los que se utilizó como molécula orgánica para hacer el estudio al metanol. El seguimiento de la actividad fotocatalítica para la degradación oxidativa de la molécula de estudio fue realizado en un reactor con flujo de O₂ (30 mL.min⁻¹), como está descrito en el apartado 2.8.1.2.

Para realizar las pruebas fueron empleados como fotocatalizador los polvos de m-BiVO₄ obtenidos por el método de co-precipitación en presencia de 3% en peso de Pluronic F-127 (BiVF127-3). La elección del material fue realizada tomando en consideración que este material fue el que presentó un nivel de quasi-Fermi de los electrones con la energía más negativa entre todos los materiales sintetizados en la presente investigación.

Además, se estudió el efecto que tiene el pH de las dispersiones sobre la actividad fotocatalítica del material, el valor de pH más bajo que fue estudiado fue de 1.99, el cual es un valor que se encuentra por debajo del punto de carga isoeléctrico (PCI) del material que ha sido previamente reportado (≈ 2.5) [43, 106, 149]. Asimismo, se realizaron experimentos a valores de pH de 4.00 y 4.34, los cuales son superiores al PCI conocido del material. La actividad fotocatalítica del material fue determinada mediante el seguimiento del COT de las muestras.

En la figura 3.41 se muestran las curvas obtenidas para la evolución del COT de la muestra (COT/COT_0) en función del tiempo de reacción bajo irradiación de luz visible de los polvos probados a diferentes valores de pH de las dispersiones. Las curvas mostraron que para la dispersión a pH 4.00, después de transcurridos 360 min del proceso con irradiación de luz visible, se alcanzó una reducción del 14.0% en el COT, lo cual es indicativo de que la mineralización del metanol fue posible empleando $m\text{-BiVO}_4$ como fotocatalizador.

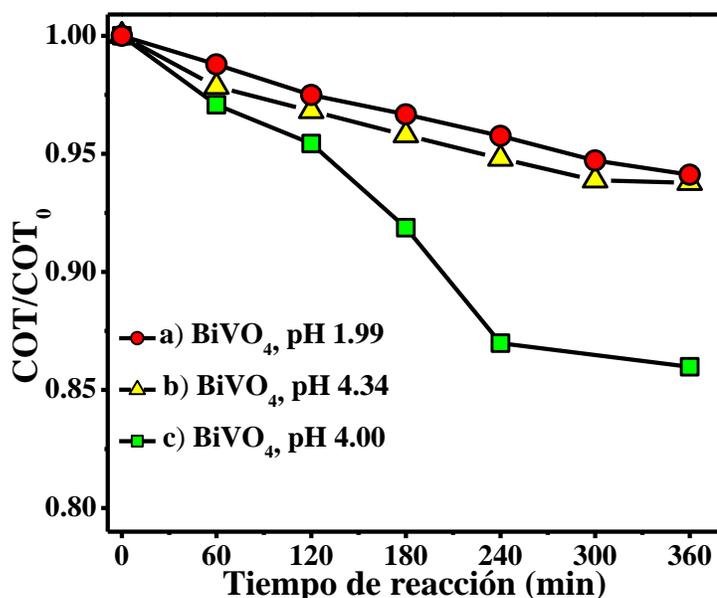


Figura 3.41. Mineralización de metanol en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) en presencia de $m\text{-BiVO}_4$; $[\text{Metanol}]_0 = 2.42 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $m\text{-BiVO}_4 = 400$ mg, $V_{\text{reactor}} = 200$ mL, 25°C .

El análisis de los resultados obtenidos para las pruebas realizadas a diferentes valores de pH de la dispersión mostró que el pH de la dispersión en la degradación oxidativa del metanol tuvo un efecto significativo sobre la actividad fotocatalítica de $m\text{-BiVO}_4$.

El efecto del pH puede ser racionalizado en función de los intermediarios que se pueden generar durante la reacción de degradación de metanol (metanal y ácido fórmico). Con respecto a la formación de metanal como un intermediario durante la degradación fotocatalítica con TiO_2 , se conoce que su formación en altas concentraciones tiene un efecto negativo sobre la actividad del material, debido a que su presencia desactiva la superficie del fotocatalizador [145-146].

Sin embargo, cabe señalar que ha sido investigado que a valores de pH menores a 6 la formación de metanal es muy poco significativa con respecto a valores más alcalinos de las dispersiones [147]. Por lo tanto, es posible pensar que el efecto del pH en la disminución de la actividad del fotocatalizador quizás no es considerable en la degradación fotocatalítica de metanol.

Por otro lado, la formación del ácido fórmico durante la reacción puede jugar un rol importante durante la misma debido a que su valor de pK_a es de 3.77 [148]. Por lo que para los experimentos realizados a pH 4.00 y 4.34 es posible considerar que la superficie del fotocatalizador se encuentra cargada de manera negativa, dado que el PCI reportado en literatura para el m-BiVO_4 se encuentra alrededor de 2.3 [43, 106, 149]. Por lo anterior, no se descarta que esté ocurriendo un efecto de repulsión de cargas entre el fotocatalizador y el ácido fórmico generado en la superficie. Lo anterior impide que las moléculas del metanol puedan adsorberse sobre la superficie del material y por ende, entrar en contacto con los huecos fotogenerados que se encuentran en la superficie, conduciendo finalmente a una desactivación del material.

No obstante, no fue observado que existiera una mejoría en el proceso cuando se realizó a un pH inferior (1.99) del punto de carga isoeléctrico reportado para el m-BiVO₄. Este hecho puede deberse a que el punto de carga isoeléctrico de la muestra BiVF127-3 que se usó en las reacciones es menor de lo que se encuentra reportado para este material. Es bien conocido que el PCI de los materiales puede variar dependiendo de las propiedades del material como son tamaño, estructura cristalina y orientación cristalográfica que presentan las partículas [150-151].

3.7.5 DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA DE H₂O BAJO IRRADIACIÓN DE LUZ VISIBLE CON m-BiVO₄ SINTETIZADO POR CO-PRECIPITACIÓN

Para lograr la fotoreducción del agua, la cual se lleva a cabo a 0 V a pH 0, es necesario que los materiales empleados como fotocatalizadores tengan un nivel de quasi-Fermi de los electrones con una energía igual o más negativa que el potencial de reducción del agua.

En base a los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica de los materiales sintetizados, se seleccionó la muestra BiVF127-3 para evaluar la actividad fotocatalítica en la generación de H₂ a partir de la descomposición de H₂O bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm).

Las pruebas fueron realizadas empleando como agente captador de huecos al KI. Sin embargo, los resultados obtenidos mostraron que el KI tiene un efecto negativo en el proceso fotocatalítico, dando como producto la desactivación del fotocatalizador para la generación de H₂. Por ello se decidió evaluar la actividad de los materiales empleando otro agente de sacrificio para lo cual fue seleccionado el metanol.

Los resultados obtenidos mostraron que bajo las condiciones ensayadas no se generó H₂ por la descomposición fotocatalítica del agua, lo cual en base a

los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica de los materiales, reveló que no sólo la parte termodinámica tiene un papel importante a considerar en estas reacciones. En este sentido, es fundamental considerar que la parte cinética juega un rol crucial dado el proceso de recombinación de cargas.

A pesar que no fue posible producir H_2 , se le dio un seguimiento al COT de las disoluciones de metanol, observándose que en todas las pruebas realizadas existió una reducción del mismo que alcanzó a ser del 7.4%, véase tabla 3.13.

Tabla 3.13. Mineralización de metanol bajo irradiación de luz visible empleando como fotocatalizador m-BiVO₄ en ausencia de O₂.

| Muestra | pH | COT ₀ (mg.L ⁻¹) | COT (mg.L ⁻¹) | t (min) |
|------------------|------|--|---------------------------|---------|
| BiVF127-3 | 4.44 | 302.7 | 280.2 | 360 |

Los resultados obtenidos permitieron observar que aún bajo condiciones en las que no hay presencia de O₂, fue posible llevar a cabo la fotodegradación bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) del metanol. Esto es indicativo de que la degradación del metanol ocurrió aún y cuando el proceso homogéneo de generación del radical $\cdot OH$ (reducción de O₂) fue bloqueado como producto de la desoxigenación que se realizó al sistema.

Al ocurrir esto, fue posible que la degradación oxidativa del metanol sólo se llevara a cabo por el proceso de fotocátalisis heterogénea verdadera (oxidación con los h^+ fotogenerados) y/u oxidación por el radical $\cdot OH$ (generado a partir de la oxidación del ión \bar{OH}). Dicha mineralización del metanol, también fue confirmada por la detección del pico correspondiente al CO₂ por cromatografía de gases con detector de TCD.

3.8 DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS

En el presente estudio, partículas de $m\text{-BiVO}_4$ con diversa morfología han sido sintetizadas por el método de combustión, co-precipitación e hidrotermal en presencia de agentes estructurantes como CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127 de acuerdo a lo mostrado en las figuras 3.42 y 3.43.

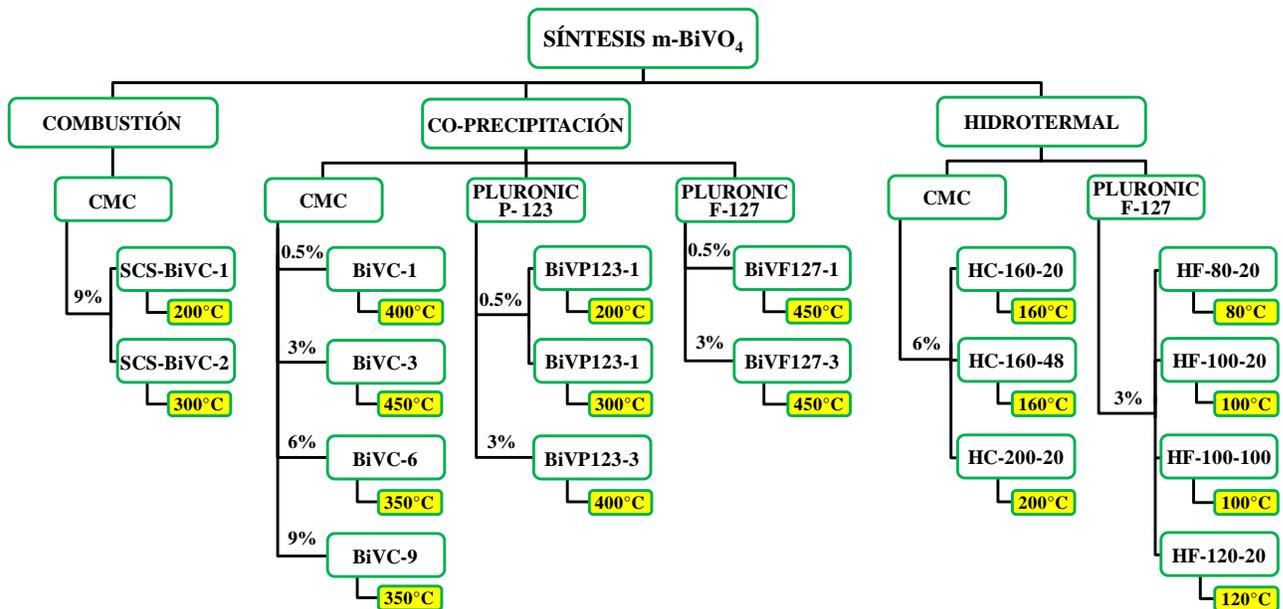


Figura 3.42. Diagrama de flujo de las muestras de $m\text{-BiVO}_4$ preparadas por el método de combustión, co-precipitación e hidrotermal en presencia de agentes estructurantes.

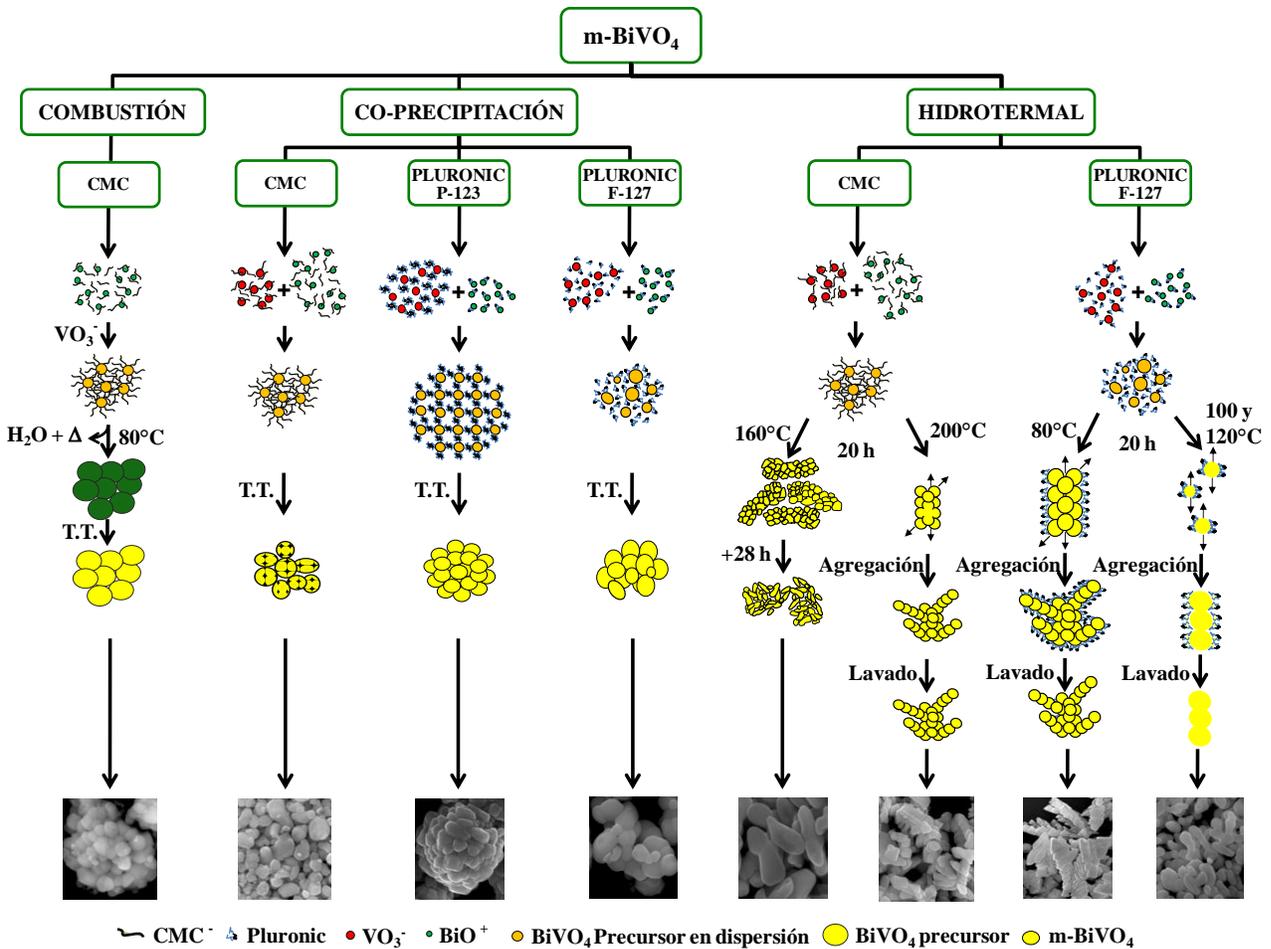


Figura 3.43. Representación esquemática de los mecanismos de crecimiento de las partículas de m-BiVO₄ obtenidas por el método de combustión, co-precipitación e hidrotérmal en presencia de CMC, Pluronic P-123 y F-127.

La actividad fotocatalítica de los polvos de m-BiVO₄ sintetizados por el método de combustión, co-precipitación e hidrotérmal en presencia de los agentes estructurantes fue estudiada para la reacción de fotodegradación de rHB en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible.

En la figura 3.44 se muestran los valores obtenidos para la constante de velocidad aparente (k_{app}) y tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de las reacciones realizadas.

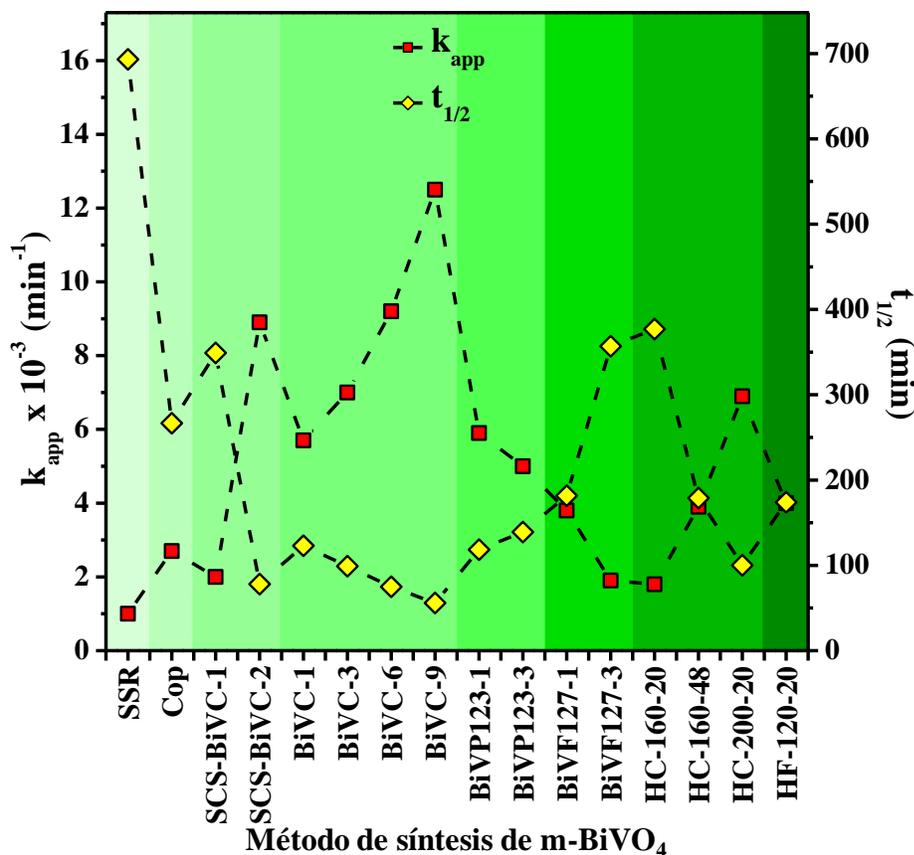


Figura 3.44. Constantes de velocidad aparente (k_{app}) y tiempos de vida media ($t_{1/2}$) para la reacción de fotodegradación de rhB empleando como fotocatalizador BiVO₄ obtenido por diferentes rutas de síntesis.

La muestra BiVC-9 obtenida por el método de co-precipitación en presencia de 9% en peso de CMC fue la que presentó una mayor actividad fotocatalítica para la degradación del colorante con respecto a todas las muestras sintetizadas.

El hecho de que la muestra BiVC-9 tuviera una mayor actividad que la muestra SSR puede ser comprendido debido a la diferencia existente entre las áreas superficiales de los materiales, esto como consecuencia de las diferencias morfológicas que presentaron las muestras, las cuales fueron producto del impacto positivo en la reducción del tamaño de partícula que tuvo el empleo de CMC para la síntesis de m-BiVO₄. El empleo de CMC permitió reducir la temperatura de síntesis del material y de esta manera obtener un material con un área superficial mayor.

La reducción del área superficial de la muestra SSR puede ser atribuida a la alta temperatura de síntesis a la que fueron obtenidos estos polvos, lo cual conllevó a la obtención de un material bien sinterizado con un tamaño de partícula grande. Por lo anterior los recorridos del par hueco-electrón hacia la superficie del fotocatalizador son largos y con ello aumenta la probabilidad de recombinación, viéndose de esta manera afectada la actividad fotocatalítica del material.

También la muestra BiVC-9 tuvo una mayor actividad que la muestra Cop, lo cual puede ser consecuencia del efecto positivo que tiene el empleo de CMC en la síntesis de m-BiVO₄ por el método de co-precipitación. Dado que la presencia de este agente estructurante permitió obtener partículas dispersas con un tamaño de partícula menor. Mientras que por co-precipitación se obtuvieron partículas que presentaron un alto grado de agregación y mayor tamaño de partícula. Estas diferencias morfológicas entre las muestras coadyuvaron a que la muestra BiVC-9 presentara un área superficial mayor, con lo cual se mejoró de esta manera la actividad del material.

Con respecto a las muestras sintetizadas por co-precipitación pero con menor cantidad de CMC, la mejora registrada en la actividad fotocatalítica de la muestra BiVC-9 puede ser atribuida a la reducción del tamaño de partícula y dispersidad que se logró obtener de las mismas, lo cual conllevó a la síntesis de un material con un área superficial mayor, todo esto como consecuencia del empleo de una mayor concentración de CMC en la síntesis. Este mejoramiento del área superficial mostró tener una relación con la cantidad de CMC utilizada durante la síntesis, alcanzando así valores de área superficial mayores en función del aumento de la concentración de CMC.

Este hecho puede ser explicado en función del efecto estabilización estérica que tuvo el CMC durante el proceso de formación de $m\text{-BiVO}_4$, lo cual repercutió sobre la morfología final de las partículas. Siendo que el empleo de CMC en la síntesis permitió tener un control sobre la difusión de los iones presentes en el medio así como en el crecimiento de las partículas. La adsorción de CMC sobre las partículas fue favorecida a mayores concentraciones provocando así que el efecto de impedimento estérico controlara mejor el crecimiento de las mismas.

Además, los resultados obtenidos evidenciaron que el área superficial presentó un compromiso con la temperatura de síntesis a la cual fueron obtenidos los polvos de $m\text{-BiVO}_4$. En este sentido vale la pena mencionar que los materiales sintetizados a temperaturas mayores presentaron un área superficial menor.

No obstante, los resultados también mostraron que la remoción eficiente de los agentes estructurantes también jugó un papel importante en la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados. Como ha sido mencionado, la pureza de la superficie de los materiales es de suma importancia para no afectar las reacciones de oxidación y reducción que se pueden llevar a cabo en la superficie del fotocatalizador.

Con respecto a los agentes estructurantes empleados durante la síntesis por co-precipitación de $m\text{-BiVO}_4$. Los polvos obtenidos en presencia de CMC mostraron una actividad fotocatalítica mayor que la observada para los polvos en los que se usó como agente estructurante el Pluronic P-123 y F-127. Lo cual puede ser racionalizado en función de los cambios que indujo el CMC sobre la morfología entre todas las partículas sintetizadas, véase figura 3.43.

A pesar de que el empleo de Pluronic P-123 como agente estructurante condujo a la obtención de partículas con una morfología y tamaño homogéneos, el tamaño de partícula alcanzado fue mayor que lo que se obtuvo con CMC. Mientras que cuando se usó el Pluronic F-127 no fue ni siquiera posible obtener partículas con una morfología y tamaño homogéneo.

Sin embargo, aún y cuando la actividad fotocatalítica de los materiales está fuertemente influenciada por el área superficial que presenten, existen otros factores como la cristalinidad, orientación cristalina y pureza de la superficie de las partículas que también pueden condicionar de manera significativa su actividad, debido a la influencia que tienen en los procesos de separación y transferencia del par hueco-electrón.

Lo anterior quedó corroborado con las muestras obtenidas vía hidrotermal HC y HF, donde fue posible obtener partículas con morfologías homogéneas, tamaños de partículas menores y por ende, valores de áreas superficiales mayores de entre todas las muestras sintetizadas. No obstante, a pesar de esto su actividad fotocatalítica no fue la más alta observada. La causa de la menor actividad catalítica de las muestras HC y HF puede estar relacionada con la temperatura de síntesis. A diferencia de los métodos de co-precipitación y combustión, en el método hidrotermal no se requirió de un post-tratamiento térmico para la obtención de m-BiVO₄.

En la síntesis hidrotermal en presencia de CMC el material fue obtenido en fase acuosa en condiciones hidrotermales a 160 y 200°C. Mientras que cuando se realizó la síntesis de m-BiVO₄ vía hidrotermal en presencia de Pluronic F-127 se obtuvo el material en un rango de temperaturas de 80-120°C. Estos materiales fueron sintetizados sin un posterior tratamiento térmico lo que puede influir en la obtención de un material de baja cristalinidad y con un grado de fase amorfa mayor.

La síntesis de materiales con baja cristalinidad conduce a la obtención de materiales que presenten un mayor número de defectos, los cuales pueden actuar como centros de recombinación del par hueco-electrón lo que hace ineficiente el proceso de separación de cargas y afecta considerablemente la actividad del fotocatalizador.

El porcentaje de material amorfo que no alcanza a ser detectado por difracción de rayos-X en polvo puede verse incrementado a medida que se reduce la temperatura de síntesis. De tal manera que con la reducción de la temperatura de síntesis se favorece su presencia, lo cual conduce a que el material sintetizado presente un mayor número de defectos cristalinos, haciendo con esto que la actividad del fotocatalizador se vea afectada de manera considerable.

Asimismo, la actividad fotocatalítica de las muestras HC y HF obtenidas por la ruta hidrotermal pudo ser afectada por la orientación cristalina que mostraron tener las partículas. Debido a que la orientación se encuentra relacionada con la reactividad de los materiales, es importante realizar estudios en este sentido para poder así determinar su influencia en la actividad fotocatalítica de $m\text{-BiVO}_4$.

Otro factor que puede tener una repercusión significativa sobre la actividad de los materiales es el de la presencia de materia residual sobre las partículas. En este sentido baste mencionar que la degradación se lleva a cabo mediante reacciones que ocurren en superficie, las cuales requieren que se dé la interacción de las moléculas del colorante con la superficie del fotocatalizador. Es por esta razón que es imprescindible que la superficie de los materiales sintetizados se encuentre libre de residuos que puedan impedir que se lleve a cabo dicha interacción.

Lo anterior quedó respaldado por los resultados obtenidos en las muestras de combustión, co-precipitación e hidrotermal en presencia de CMC. Donde fue posible cuantificar los contenidos de carbono orgánico residual de las muestras SCS-BiVC-1 y SCS-BiVC-2 preparadas por combustión. En éstas se observó que el contenido residual disminuyó cuando se sometieron los polvos a temperaturas más altas de tratamiento térmico.

El impacto del contenido de carbono residual quedó de manifiesto con los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica de los polvos para la reacción de fotodegradación de rhB. En los que se observó que la actividad de los fotocatalizadores aumentó en función de la reducción de carbono presente en las muestras.

Otro hecho que permitió corroborar el efecto de este factor fue el estudio realizado de estabilidad a los polvos de las muestras BiVC-9 y HC-160-48 obtenidos por el método de co-precipitación e hidrotermal en presencia de CMC, respectivamente. En estos estudios fue posible apreciar que la actividad de los materiales ensayados experimentó una mejora de manera significativa luego del primer ciclo, lo cual pudo ser consecuencia de la remoción de la materia residual soluble en agua como producto de las condiciones bajo las cuales se realizaron las pruebas fotocatalíticas.

Finalmente, cabe mencionar que los resultados obtenidos mostraron que las propiedades físicas del fotocatalizador como estructura cristalina y electrónica, área superficial, tamaño de partícula y grado de cristalinidad son factores que pueden desempeñar un papel determinante en la actividad de los mismos.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

El semiconductor óxido BiVO_4 con estructura monoclinica fue selectivamente sintetizado por 3 nuevos métodos de síntesis que involucraron los métodos de combustión, co-precipitación e hidrotérmal en conjunto con la presencia de agentes estructurantes como el CMC, Pluronic P-123 y Pluronic F-127.

Los resultados obtenidos evidenciaron que la morfología y tamaño de las partículas de m-BiVO_4 estuvieron fuertemente influenciadas por el método de síntesis y el empleo de los agentes estructurantes. Asimismo, se observó que factores como la concentración del aditivo, temperatura y tiempo de síntesis influyeron significativamente en las propiedades morfológicas, superficiales y en el proceso de formación de las partículas de m-BiVO_4 .

Se desarrolló una ruta de síntesis vía hidrotérmal empleando como agente estructurante el Pluronic F-127 al 3% en peso que sólo requiere de una temperatura de 80°C para la síntesis de polvos de m-BiVO_4 con una morfología homogénea conformada por arreglos 3-D de partículas tipo dendrita. Este método además de constar de una metodología de síntesis simple, utiliza reactivos comunes y de bajo costo, las cuales son características que lo hacen ser adecuado para la producción a gran escala de polvos de m-BiVO_4 .

De entre todos los métodos y agentes estructurantes que fueron empleados para la síntesis de m-BiVO_4 , el método por co-precipitación realizado en presencia de 9% de CMC fue el que condujo a la obtención de partículas esféricas que mostraron una mejora de hasta 27 veces en la actividad fotocatalítica del material, lo que permitió reducir el tiempo de vida media del colorante a 25 min.

Los resultados obtenidos de la evaluación de las propiedades fotocatalíticas de m-BiVO₄ preparado por las distintas rutas de síntesis mostraron que la actividad fotocatalítica de los materiales no puede ser sólo explicada en función de su área superficial. Un factor que mostró tener una fuerte influencia en la actividad de los materiales fue la posibilidad de remover eficientemente los agentes estructurantes empleados de la superficie del fotocatalizador. En este sentido cabe señalar que el CMC fue el agente estructurante que mostró tener la mejor facilidad de remoción entre todos los aditivos que fueron empleados en la síntesis de m-BiVO₄.

Los ensayos de estabilidad realizados a los polvos de m-BiVO₄ mostraron que este material es estable y no sufre de fotocorrosión, la cual es una propiedad que lo hacen ser un material idóneo para ser utilizado como fotocatalizador en el proceso de degradación de rhB bajo irradiación de luz visible.

En términos generales, los resultados obtenidos mostraron que las propiedades físicas del fotocatalizador como estructura cristalina y electrónica, área superficial, tamaño de partícula y grado de cristalinidad son factores que pueden desempeñar un papel determinante en la actividad de los mismos. Por lo cual es posible concluir que a la hora de realizar investigaciones enfocadas al mejoramiento de las propiedades fotocatalíticas de m-BiVO₄ deben ser considerados y estudiadas las correlaciones existentes entre ellos.

A la vista de los resultados obtenidos se plantea la modificación de las condiciones experimentales de síntesis como principal variable para la optimización de las propiedades morfológicas y superficiales, mediante las cuales se pueden favorecer las propiedades fotocatalíticas de m-BiVO₄. Así, los resultados obtenidos en el presente trabajo demuestran que la síntesis por el método de combustión, co-precipitación e hidrotérmal en presencia de CMC, Pluronic P-123 y F-127 son importantes instrumentos para la síntesis de nuevos materiales que pueden ser empleados como fotocatalizadores.

REFERENCIAS

- [1] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96, 1995.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, Photosensitized electrolytic oxidation on TiO₂ semiconductor electrode, *Journal of Chemistry Society Japan*, 72, 108-113, 1969.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, Evidence of photosensitized electrolytic oxidation on TiO₂ electrode from pH change of electrolyte solution, *Journal of Chemistry Society Japan*, 74, 355-358, 1971.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37-38, 1972.
- [5] S. Malato, J. Blanco, D. C. Alarcón, M. I. Maldonado, P. Fernández Ibáñez, W. Gernjak, Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors, *Catalysis Today*, 122 (1-2), 137-149, 2007.
- [6] M. A. Fox, M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical Reviews*, 93 (1), 341-357, 1993.
- [7] J. Peral, D. F. Ollis, TiO₂ photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 115 (2), 347-354, 1997.

- [8] J. Peral, X. Domenech, D. F. Ollis, Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70 (2), 117-140, 1997.
- [9] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis, *Catalysis Today*, 63 (2-4), 363-369, 2000.
- [10] H. Honda, A. Ishizaki, R. Soma, K. Hashimoto, A. Fujishima, Application of photocatalytic reactions caused by TiO₂ film to improve the maintenance factor of lighting systems, *Journal of the Illuminating Engineering Society*, Winter, 42-49, 1998.
- [11] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts, *Environmental Science & Technology*, 32 (5), 726-728, 1998.
- [12] K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, Bactericidal activity of copper-deposited TiO₂ thin film under weak UV light illumination, *Environmental Science & Technology*, 37 (20), 4785-4789, 2003.
- [13] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, 63 (12), 515-582, 2008.
- [14] A. Kudo, Recent progress in the development of visible light-driven powdered photocatalysts for water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (4), 2673-2678, 2007.
- [15] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (12), 8269-8285, 2005.

- [16] L. Zhang, W. Wang, J. Yang, Z. Chen, W. Zhang, L. Zhou, S. Liu, Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi_2O_3 as a visible-light-driven photocatalyst, *Applied Catalysis A: General*, 308, 105-110, 2006.
- [17] J. Eberl, H. Kisch, Visible light photo-oxidations in the presence of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, *Photochemical and Photobiological Sciences*, 7 (11), 1400-1406, 2008.
- [18] A. A. Ashkarran, A. Irajizad, M. M. Ahadian, S. A. Mahdavi Ardakani, Synthesis and photocatalytic activity of WO_3 nanoparticles prepared by the arc discharge method in deionized water, *Nanotechnology*, 19 (19), 195709-195716, 2008.
- [19] H. Kominami, J.-i. Kato, S.-y. Murakami, Y. Ishii, M. Kohno, K.-i. Yabutani, T. Yamamoto, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, B. Ohtani, Solvothermal syntheses of semiconductor photocatalysts of ultra-high activities, *Catalysis Today*, 84 (3-4), 181-189, 2003.
- [20] R. Konta, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, Photophysical properties and photocatalytic activities under visible light irradiation of silver vanadates, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (14), 3061-3065, 2003.
- [21] C.-M. Huang, G.-T. Pan, Y.-C. M. Li, M.-H. Li, T. C.-K. Yang, Crystalline phases and photocatalytic activities of hydrothermal synthesis Ag_3VO_4 and $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ under visible light irradiation, *Applied Catalysis A: General*, 358 (2), 164-172, 2009.
- [22] J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, Y. Yu, J. Wang, Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 powders, *Journal of Solid State Chemistry*, 78 (6), 1968-1972, 2005.

- [23] M. Shang, W. Wang, S. Sun, L. Zhou, L. Zhang, Bi₂WO₆ nanocrystals with high photocatalytic activities under visible light, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (28), 10407-10411, 2008.
- [24] A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, I. Mikami, Photocatalytic O₂ evolution under visible light irradiation on BiVO₄ in aqueous AgNO₃ solution, *Catalysis Letters*, 53 (3-4), 229-230, 1998.
- [25] S. Kohtani, M. Koshiko, A. Kudo, K. Tokumura, Y. Ishigaki, A. Toriba, K. Hayakawa, R. Nakagaki, Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO₄ photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (3), 573-586, 2003.
- [26] G. Li, D. Zhang, J. C. Yu, Ordered mesoporous BiVO₄ through nanocasting: A superior visible light-driven photocatalyst, *Chemistry of Materials*, 20 (12), 3983-3992, 2008.
- [27] Y. N. Blinovskov, A. A. Fotiev, The system Bi₂O₃-V₂O₅, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 32 (1), 145-146, 1987.
- [28] T. Lu, B. C. H. Steele, Electrical conductivity of polycrystalline BiVO₄ samples having the scheelite structure, *Solid State Ionics*, 21 (4), 339-342, 1986.
- [29] A. Pinczuk, G. Burns, F. H. Dacol, Soft optical phonon in ferroelastic BiVO₄, *Solid State Communications*, 24 (2), 163-165, 1977.
- [30] A. Pinczuk, B. Welber, F. H. Dacol, Mechanism of the ferroelastic transition of BiVO₄, *Solid State Communications*, 29 (7), 515-518, 1979.

- [31] I. G. Wood, A. M. Glazer, Ferroelastic phase transition in BiVO_4 . I. Birefringence measurements using the rotating-analyser method, *Journal of Applied Crystallography*, 13 (3), 217-223, 1980.
- [32] I. G. Wood, B. Welber, W. I. F. David, A. M. Glazer, Ferroelastic phase transition in BiVO_4 . II. Birefringence at simultaneous high pressure and temperature, *Journal of Applied Crystallography*, 13 (3), 224-229, 1980.
- [33] T. Lu, B. C. H. Steele, Electrical conductivity of polycrystalline BiVO_4 samples having the scheelite structure, *Solid State Ionics*, 21 (4), 339-342, 1986.
- [34] I. C. Vinke, J. Diepgrond, B. A. Boukamp, K. J. de Vries, A. J. Burggraaf, Bulk and electrochemical properties of BiVO_4 , *Solid State Ionics*, 57 (1-2), 83-89, 1992.
- [35] K. Hirota, G. Komatsu, M. Yamashita, H. Takemura, O. Yamaguchi, Formation, characterization and sintering of alkoxy-derived bismuth vanadate, *Materials Research Bulletin*, 27 (7), 823-830, 1992.
- [36] A. K. Bhattacharya, K. K. Mallick, A. Hartridge, Phase transition in BiVO_4 , *Materials Letters*, 30 (1), 7-13, 1997.
- [37] R. N. Vannier, E. Pernot, M. Anne, O. Isnard, G. Nowogrocki, G. Mairesse, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorph crystal structures related to their electrical properties, *Solid State Ionics*, 157 (1-4), 147-153, 2003.
- [38] F. Abraham, M. F. Debrenuille-Gresse, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Phase transitions and ionic conductivity in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ an oxide with a layered structure, *Solid State Ionics*, 28-30 (1), 529-532, 1988.

- [39] T. H. Yeom, C. Rudowicz, S. H. Choh, EPR study of Mn^{2+} in ferroelastic $BiVO_4$ single crystal: Monoclinic spin hamiltonian parameters and their temperature dependence, *Ferroelectrics*, 156 (1994), 249-254, 1994.
- [40] Y. Zhao, Y. Xie, X. Zhu, S. Yan, S. Wang, Surfactant-free synthesis of hyperbranched monoclinic bismuth vanadate and its applications in photocatalysis, gas sensing, and lithium-ion batteries, *Chemistry- A European Journal*, 14 (5), 1601-1606, 2008.
- [41] P. Bugnon, Bismuth vanadate pigments, U. S. Patent No. 5858080, 1999.
- [42] N. Q. Minh, Ceramic Fuel Cells, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (3), 563-588, 1993.
- [43] B. Xie, H. Zhang, P. Cai, R. Qiu, Y. Xiong, Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol over monoclinic $BiVO_4$ under visible light irradiation, *Chemosphere*, 63 (6), 956-963, 2006.
- [44] W. Yin, W. Wang, M. Shang, L. Zhou, S. Sun, L. Wang, $BiVO_4$ Hollow nanospheres anchoring synthesis, growth mechanism, and their application in photocatalysis, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009 (29-30), 4379-4384, 2009.
- [45] Y. Sun, C. Wu, R. Long, Y. Cui, S. Zhang, Y. Xie, Synthetic loosely packed monoclinic $BiVO_4$ nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature, *Chemical Communications*, 2009 (30), 4542-4544, 2009.
- [46] T. H. Yeom, S. H. Choh, M. L. Du, M. S. Jang, EPR study of Fe^{3+} impurities in crystalline $BiVO_4$, *Physical Review B*, 53 (6), 3415-3421, 1996.

- [47] T. H. Yeom, C. Rudowicz, S. H. Choh and D. G. McGavin, Monoclinic spin hamiltonian analysis of EPR spectra of Mn^{2+} in $BiVO_4$ single crystals, *Physica Status Solidi (b)*, 198 (2), 839-851, 1996.
- [48] P. P. Man, S. H. Choh, J. Fraissard, Application of one-dimensional nutation nuclear magnetic resonance to ^{51}V in ferroelastic $BiVO_4$, *The Journal Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 3 (4), 231-236, 1994.
- [49] S. H. Choh, Magnetic resonances of ^{51}V , ^{209}Bi , Mn^{2+} , and Fe^{3+} in $BiVO_4$ single crystals, *Journal of Physical Sciences*, 51 (5-6), 591-602, 1996.
- [50] R. L. Frost, D. A. Henry, M. L. Weier, W. Martens, Raman spectroscopy of three polymorphs of $BiVO_4$: clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to $(VO_4)^{3-}$ bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherit, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37 (7), 722-732, 2006
- [51] L. Zhou, W. Wang, L. Zhang, H. Xu, W. Zhu, Single-crystalline $BiVO_4$ microtubes with square cross-sections: microstructure, growth mechanism, and photocatalytic property, *The Journal of Physical Chemistry C*, 11 (37), 13659-13664, 2007.
- [52] M. R. Dolgos, A. M. Paraskos, M. W. Stoltzfus, S. C. Yarnell, P. M. Woodward, The electronic structures of vanadate salts: Cation substitution as a tool for band gap manipulation, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (7), 1964-1971, 2009.
- [53] J. Yu, A. Kudo, Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized $BiVO_4$, *Advanced Functional Materials*, 16 (16), 2163-2169, 2006.

- [54] M. W. Stoltzfus, P. M. Woodward, R. Seshadri, J. H. Klepeis, B. Bursten, Structure and bonding in SnWO_4 , PbWO_4 , and BiVO_4 : Lone pairs vs inert pairs, *Inorganic Chemistry*, 46 (10), 3839-3850, 2007.
- [55] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, K. Dai, Effects of hydrothermal temperature on the microstructures of BiVO_4 and its photocatalytic O_2 evolution activity under visible light, *Inorganic Chemistry*, 48 (11), 4685-4691, 2009.
- [56] J. Yu, Y. Zhang, A. Kudo, Synthesis and photocatalytic performances of BiVO_4 by ammonia co-precipitation process, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2), 223-228, 2009.
- [57] Y. Sun, Y. Xie, C. Wu, R. Long, First experimental identification of $\text{BiVO}_4 \cdot 0.4 \text{H}_2\text{O}$ and its evolution mechanism to final monoclinic BiVO_4 , *Crystal Growth & Design*, 10 (2), 602-607, 2010.
- [58] Y. Shen, M. Huang, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, The synthesis of bismuth vanadate powders and their photocatalytic properties under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (1-2), 287-292, 2010.
- [59] A. Kudo, K. Omori, H. Kato, A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO_4 powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties, *Journal of American Chemical Society*, 121 (49), 11459-11467, 1999.
- [60] C.- M. Huang, G.- T. Pan, P.- Y Peng, T. C.- K. Yang, In situ DRIFT study of photocatalytic degradation of gaseous isopropanol over BiVO_4 under indoor illumination, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 327 (1-2), 38-44, 2010.

- [61] A. Martínez-de la Cruz, U. M. García Pérez, Photocatalytic properties of BiVO_4 prepared by the co-precipitation method degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation, *Materials Research Bulletin*, 45 (2), 135-141, 2010.
- [62] S. Tokunaga, H. Kato, A. Kudo, Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO_4 with scheelite structure and their photocatalytic properties, *Chemistry of Materials*, 13 (12), 4624-4628, 2001.
- [63] L. Zhou, W. Wang, H. Xu, Controllable synthesis of three-dimensional well-defined BiVO_4 mesocrystals via a facile additive-free aqueous strategy, *Crystal Growth & Design*, 8 (2), 728-733, 2008.
- [64] P. Wood, F. P. Glasser, Preparation and properties of pigmentary grade BiVO_4 precipitated from aqueous solution, *Ceramics International*, 30 (6), 875-882, 2004.
- [65] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, P. Jiang, Photocatalytic water splitting for O_2 production under visible-light irradiation on BiVO_4 nanoparticles in different sacrificial reagent solutions, *Applied Catalysis A: General*, 350 (1), 111-117, 2008.
- [66] C. Li, G. Pang, S. Sun, S. Feng, Phase transition of BiVO_4 nanoparticles in molten salt and the enhancement of visible-light photocatalytic activity, *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (8), 3069-3075, 2010.
- [67] L. Li, B. Yan, $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ submicrometer sphere composite: microstructure and photocatalytic activity under visible-light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 476 (1-2), 624-628, 2009.

- [68] C.- Y. Chung, C.- H. Lu, Reverse-microemulsion preparation of visible-light-driven nano-sized BiVO₄, *Journal of Alloys and Compounds*, 502 (1), L1-L5, 2010.
- [69] H. M. Zhang, J. B. Liu, H. Wang, W. X. Zhang, H. Yan, Rapid microwave-assisted synthesis of phase controlled BiVO₄ nanocrystals and research on photocatalytic properties under visible light irradiation, *Journal of Nanoparticle Research*, 10 (5), 767-774, 2008.
- [70] M. Shang, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, W. Yin, Nanosized BiVO₄ with high visible-light-induced photocatalytic activity: Ultrasonic-assisted synthesis and protective effect of surfactant, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (1), 338-344, 2009.
- [71] W. Liu, L. Cao, G. Su, H. Liu, X. Wang, L. Zhang, Ultrasound assisted synthesis of monoclinic structured spindle BiVO₄ particles with hollow structure and its photocatalytic property, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (4), 669-674, 2010.
- [72] L. Zhou, W. Wang, S. Liu, L. Zhang, H. Xu, W. Zhu, A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO₄ photocatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252 (1-2), 120-124, 2006.
- [73] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, L. Zhang, CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 173 (1-3), 194-199, 2009.
- [74] M. Gotić, S. Musić, M. Ivanda, M. Šoufekb, S. Popović, Synthesis and characterisation of bismuth (III) vanadate, *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 535-540, 2005.

- [75] L. Zhang, D. Chen, X. Jiao, Monoclinic structured BiVO₄ nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (6), 2668-2673, 2006.
- [76] Y. Zheng, J. Wu, F. Duan, Y. Xie, Gemini surfactant directed preparation and photocatalysis of m-BiVO₄ hierarchical frameworks, *Chemistry Letters*, 36 (4), 520-521, 2007.
- [77] A. Zhang, J. Zhang, Characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73 (2), 336-341, 2009.
- [78] H. Li, G. Liu, X. Duan, Monoclinic BiVO₄ with regular morphologies: hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties, *Materials Chemistry and Physics*, 115 (1), 9-13, 2009.
- [79] J. Yuy, A. Kudo, Hydrothermal synthesis of nanofibrous bismuth vanadate, *Chemistry Letters*, 34 (6), 850-851, 2005.
- [80] T. Yang, D. Xia, Self-assembly of highly crystalline spherical BiVO₄ in aqueous solutions, *Journal of Crystal Growth*, 311 (20), 4505-4509, 2009.
- [81] T. Yang, D. Xia, G. Chen, Y. Chen, Influence of the surfactant and temperature on the morphology and physico-chemical properties of hydrothermally synthesized composite oxide BiVO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 114 (1), 69-72, 2009.

- [82] F. Dong, Q. Wu, J. Ma, Y. Chen, Mild oxide-hydrothermal synthesis of different aspect ratios of monoclinic BiVO₄ nanorods tuned by temperature, *Physica Status Solidi A*, 206 (1), 59-63, 2009.
- [83] S. Sun, W. Wang, L. Zhou, H. Xu, Efficient methylene blue removal over hydrothermally synthesized starlike BiVO₄, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (4), 1735-1739, 2009.
- [84] Y. Liu, B. Huang, Y. Dai, X. Zhang, X. Qin, M. Jiang, M. H. Whangbo, Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO₄ photocatalyst, *Catalysis Communications*, 11 (3), 210-213, 2009.
- [85] E. G. van der Linden, L. F. B. Malta, M. E. Medeiros, Evaluation of synthetic routes to pigmentary grade bismuth vanadate, *Dyes and Pigments*, 90 (1), 36-40, 2011.
- [86] X. Meng, L. Zhang, H. Dai, Z. Zhao, R. Zhang, Y. Liu, Surfactant-assisted hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic degradation of methylene blue over multiple morphological BiVO₄ single-crystallites, *Materials Chemistry and Physics*, 125 (1-2), 59-65, 2011.
- [87] Y. Sun, Y. Xie, C. Wu, S. Zhang, S. Jiang, Aqueous synthesis of mesostructured BiVO₄ quantum tubes with excellent dual response to visible light and temperature, *Nano Reserch*, 3 (9), 620-631, 2010.
- [88] Y. Zhou, K. Vuille, A. Heel, B. Probst, R. Kontic, G. R. Patzke, An inorganic hydrothermal route to photocatalytically active bismuth vanadate, *Applied Catalysis A: General*, 375 (1), 140-148, 2010.

- [89] M. Shang, W. Wang, J. Ren, S. Sun, L. Zhang, A novel BiVO₄ hierarchical nanostructure: controllable synthesis, growth mechanism, and application in photocatalysis, *CrystEngComm*, 12 (6), 1754-1758, 2010.
- [90] M. Zhou, S. Zhang, Y. Sun, C. Wu, M. Wang, Y. Xie, C-oriented and {010} facets exposed BiVO₄ nanowall films: template-free fabrication and their enhanced photoelectrochemical properties, *Chemistry- An Asian Journal*, 5 (12), 2515-2523, 2010.
- [91] A. Zhang, J. Zhang, Hydrothermal processing for obtaining of BiVO₄ nanoparticles, *Materials Letters*, 63 (22), 1939-1942, 2009.
- [92] J. Liu, H. Wang, S. Wang, H. Yan, Hydrothermal preparation of BiVO₄ powders, *Materials Science and Engineering B*, 104 (1-2), 36-39, 2003.
- [93] G. Xi, J. Ye, Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed {001} facets and enhanced visible-light photocatalytic properties, *Chemical Communications*, 46 (11), 1893-1895, 2010.
- [94] Y. Guo, X. Yang, F. Ma, K. Li, L. Xu, X. Yuan, Y. Guo, Additive-free controllable fabrication of bismuth vanadates and their photocatalytic activity toward dye degradation, *Applied Surface Science*, 256 (7), 2215-2222, 2010.
- [95] F. Wang, M. Shao, L. Cheng, J. Hua, X. Wei, The synthesis of monoclinic bismuth vanadate nanoribbons and studies of photoconductive, photoresponse, and photocatalytic properties, *Materials Research Bulletin*, 44 (8), 1687-1691, 2009.

- [96] A. Zhang, J. Zhang, N. Cui, X. Tie, Y. An, L. Li, Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 304 (1-2), 28-32, 2009.
- [97] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Selective synthesis and visible light photocatalytic activities of BiVO₄ with different crystalline phases, *Materials Chemistry and Physics*, 103 (1), 162-167, 2007.
- [98] W. Liu, Y. Yu, L. Cao, G. Su, X. Liu, L. Zhang, Y. Wang, Synthesis of monoclinic structured BiVO₄ spindle microtubes in deep eutectic solvent and their application for dye degradation, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (1-3), 1102-1108, 2010.
- [99] L. Ren, L. Jin, J. B. Wang, F. Yang, M. Q. Qiu, Y. Yu, Template-free synthesis of BiVO₄ nanostructures: I. Nanotubes with hexagonal cross sections by oriented attachment and their photocatalytic property for water splitting under visible light, *Nanotechnology*, 20 (11), 115603-115611, 2009.
- [100] L. Ren, L. Ma, L. Jin, J.B. Wang, M. Qiu, Y. Yu, Template-free synthesis of BiVO₄ nanostructures: II. Relationship between various microstructures for monoclinic BiVO₄ and their photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B under visible light, *Nanotechnology*, 20 (40), 405602-405610, 2009.
- [101] H.- Q. Jiang, H. Endo, H. Natori, M. Nagai, K. Kobayashi, Fabrication and photoactivities of spherical-shaped BiVO₄ photocatalysts through solution combustion synthesis method, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (15), 2955-2962, 2008.

- [102] H.- Q. Jiang, H. Endo, H. Natori, M. Nagai, K. Kobayashi, Fabrication and efficient photocatalytic degradation of methylene blue over CuO-BiVO₄ composite under visible-light irradiation, *Materials Research Bulletin*, 44 (3), 700-706, 2009.
- [103] H. Jiang, M. Nagai, K. Kobayashi, Enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue over V₂O₅/BiVO₄ composite, *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (1-2), 821-827, 2009.
- [104] Z. Zhang, W. Wang, M. Shang, W. Yin, Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by solution combustion synthesized BiVO₄ photocatalyst, *Catalysis Communications*, 11 (11), 982-986, 2010.
- [105] U. M. García Pérez, S. Sepúlveda-Guzmán, A. Martínez-de la Cruz, U. Ortiz Méndez, Photocatalytic activity of BiVO₄ nanospheres obtained by solution combustion synthesis using sodium carboxymethylcellulose, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 335 (1-2), 169-175, 2011.
- [106] N. C. Castillo, A. Heel, T. Graule, C. Pulgarin, Flame-assisted synthesis of nanoscale, amorphous and crystalline, spherical BiVO₄ with visible-light photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (3-4), 335-347, 2010.
- [107] R. Strobel, H. J. Metz, S. E. Pratsinis, Brilliant yellow, transparent pure, and SiO₂-coated BiVO₄ nanoparticles made in flames, *Chemistry of Materials*, 20 (20), 6346-6351, 2008.
- [108] S. S. Dunkle, R. J. Helmich, K. S. Suslick, BiVO₄ as a visible-light photocatalyst prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (28), 11980-11983, 2009.

- [109] L. Ge, Synthesis and characterization of novel visible-light-driven Pd/BiVO₄ composite photocatalysts, *Materials Letters*, 62 (6-7), 926-928, 2008.
- [110] D. K. Lee, I.- S. Cho, S. Lee, S.- T. Bae, J. H. Noh, D. W. Kim, K. S. Hong, Effects of carbon content on the photocatalytic activity of C-BiVO₄ composites under visible light irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 119 (1-2), 106-111, 2010.
- [111] X. Zhang, X. Quan, S. Chen, Y. Zhang, Effect of Si doping on photoelectrocatalytic decomposition of phenol of BiVO₄ film under visible light, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1-3), 914-917, 2010.
- [112] S. Kohtani, J. Hiro, N. Yamamoto, A. Kudo, K. Tokumura, R. Nakagaki, Adsorptive and photocatalytic properties of Ag-loaded BiVO₄ on the degradation of 4-n-alkylphenols under visible light irradiation, *Catalysis Communications*, 6 (3), 185-189, 2005.
- [113] S. Kohtani, M. Tomohiro, K. Tokumura, R. Nakagaki, Photooxidation reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons over pure and Ag-loaded BiVO₄ photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (3-4), 265-272, 2005.
- [114] A. Zhang, J. Zhang, Synthesis and characterization of Ag-BiVO₄ composite photocatalyst, *Applied Surface Science*, 256 (10), 3224-3227, 2010.
- [115] M. Long, W. Cai, J. Cai, B. Zhou, X. Chai, Y. Wu, Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄-BiVO₄ composite under visible light irradiation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (41), 20211-20216, 2006.

- [116] B. Zhou, X. Zhao, H. Liu, J. Qu, C. P. Huang, Visible-light sensitive cobalt-doped BiVO_4 (Co-BiVO_4) photocatalytic composites for the degradation of methylene blue dye in dilute aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (1-2), 214-221, 2010.
- [117] L. Ge, Novel Pd- BiVO_4 composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange under visible light irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2-3), 465-470, 2008.
- [118] H. Xu, H. Li, C. Wu, J. Chu, Y. Yan, H. Shu, Characterization and photocatalytic activity transition metals-loaded BiVO_4 , *Materials Science and Engineering: B*, 147 (1), 52-56, 2008.
- [119] H. Xu, H. Li, C. Wu, J. Chu, Y. Yan, H. Shu, Z. Gu Preparation, characterization and photocatalytic properties Cu loaded BiVO_4 , *Journal of Hazardous Materials*, 153 (1-2), 877-884, 2008.
- [120] P. Chatchai, Y. Murakami, S.- Y. Kishioka, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, Efficient photocatalytic activity of water oxidation over $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4$ composite under visible light irradiation, *Electrochimica Acta*, 54 (3), 1147-1152, 2009.
- [121] A. Zhang, J. Zhang, Characterization and photocatalytic properties of Au/BiVO_4 composite, *Journal of Alloys and Compounds*, 491 (1-2), 631-635, 2010.
- [122] A. Zhang, J. Zhang, Visible-light activities of $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ composite photocatalysts, *Journal of Materials Science*, 45 (15), 4040-4045, 2010.
- [123] A. Zhang, J. Zhang Visible-light activities of Erbium doped BiVO_4 photocatalysts, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 23 (1), 73-78, 2010.

- [124] H. Xu, C. Wu, H. Li, J. Chu, G. Sun, Y. Xu, Y. Yan, Synthesis, characterization and photocatalytic activities of rare earth-loaded BiVO₄ catalyst, *Applied Surface Science*, 256 (3), 597-602, 2009.
- [125] A. Zhang, J. Zhang, Effects of europium doping on the photocatalytic behavior of BiVO₄, *Journal of Hazardous Materials*, 173 (1-3), 265-272, 2010.
- [126] R. S. Roth, J. L. Waring, Synthesis and stability of bismutotantalite, stibiotantalite and chemically similar ABO₄ compounds, *American Mineral*, 48, 1348-1356, 1963.
- [127] A. W. Sleight, H. Chen, A. Ferretti, Crystal Growth and Structure of BiVO₄, *Materials Research Bulletin*, 14 (12), 1571-1581, 1979.
- [128] C. Guozhong, Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications; *Ed. Imperial College Press*, Cap. 2, 15-50, 2004.
- [129] M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Synthesis of thermally stable carboxymethyl cellulose/metal biodegradable nanocomposites for potential biological applications, *Biomacromolecules*, 8 (9), 2762-2767, 2007.
- [130] A. B. Bourlinos, D. Petridis, Shape fabrication of millimeter-sized metal-containing carboxymethyl cellulose hollow capsules, *Chemical Communications*, 2002 (23), 2788-2789, 2002.
- [131] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, 279 (5350), 548-52, 1998.

- [132] G. Wang, L. Zhang, H. Dai, J. Deng, C. Liu, H. He, C. T. Au, P123-assisted hydrothermal synthesis and characterization of rectangular parallelepiped and hexagonal prism single-crystalline MgO with three dimensional wormholelike mesopores, *Inorganic Chemistry*, 47 (10), 4015-4022, 2008.
- [133] C. Liu, L. Zhang, J. Deng, Q. Mu, H. Dai, H. He, Surfactant-aided hydrothermal synthesis and carbon dioxide adsorption behavior of three-dimensionally mesoporous calcium oxide single-crystallites with tri-, tetra- and hexagonal morphologies, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (49), 19248-19256, 2008.
- [134] H. Li, L. Zhang, H. Dai, H. He, Facile synthesis and unique physicochemical properties of three-dimensionally ordered macroporous magnesium oxide, gamma-alumina, and ceria-zirconia solid solutions with crystalline mesoporous walls, *Inorganic Chemistry*, 48 (10), 4421-4434, 2009.
- [135] A. M. Roy, G. C. De, N. Sasmal, S. S. Bhattacharyya, Determination of the flatband potential of semiconductor particles in suspension by photovoltage measurement, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20 (8), 627-630, 1995.
- [136] A. M. Braun, M.- T. Maurette and E. Oliveros, Photochemical technology, transl. D. F. Ollis and N. Serpone, *Ed. John Wiley & Sons*, New York, 88-90, 1991.
- [137] K. Shantha, G. N. Subbanna, K. B. R. Varma, Mechanically activated synthesis of nanocrystalline powders of ferroelectric bismuth vanadate, *Journal of Solid State Chemistry*, 142 (1), 41-47, 1999.

- [138] Y.- L. Su and H.- Z. Liu, Temperature-dependent solubilization of PEO-PPO-PEO block copolymers and their application for extraction trace organics from aqueous solutions, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20 (2), 343-346, 2003.
- [139] Y. Zhang, Y. M. Lam, Controlled synthesis and association behavior of graft Pluronic in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 306 (2), 398-404, 2007.
- [140] D. Wang, H. Jiang, X. Zong, Q. Xu, Y. Ma, G. Li, C. Li, Crystal facet dependence of water oxidation on BiVO₄ sheets under visible light irradiation, *Chemistry- A European Journal*, 17 (4), 1275-1282, 2011.
- [141] P. Jeevanandam, Nanoscale materials in chemistry, *Ed. John Wiley & Sons*, Hoboken, New Jersey, 2009, 166-167.
- [142] M. Long, W. Cai, H. Kisch, Visible light induced photoelectrochemical properties of n-BiVO₄ and n-BiVO₄/p-Co₃O₄, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2), 548-554, 2008.
- [143] A. Di Paola, M. Bellardita, R. Ceccato, L. Palmisano, F. Parrino, Highly active photocatalytic TiO₂ powders obtained by thermohydrolysis of TiCl₄ in water, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (34), 15166-15174, 2009.
- [144] S. H. Marom, C. F. Prutton, Fundamentos de Fisicoquímica, *Ed. Limusa*, México, 558-560, 2001.
- [145] J. Araña, J. L. Martínez Nieto, J. A. Herrera Melián, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña, O. Bergasa, C. Alvarez, J. Méndez, Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories, *Chemosphere*, 55 (6), 893-904, 2004.

- [146] V. Ločař, J. Machek, J. Tichý, Mechanism of selective oxidation of methanol over stannic oxide-molybdenum oxide catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 228 (1-2), 95-101, 2002.
- [147] C.- Y. Wang, J. Rabani, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO₂ photocatalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148 (1-3), 169-176, 2002.
- [148] A. L. Bacarella, E. Grunwald, H. P. Marshall, E. Lee Purlee, The potentiometric measurement of acid dissociation constants and pH in the system methanol-water. pK_a values for carboxylic acids and anilinium ions, *The Journal Of Organic Chemistry*, 20 (6), 747-762, 1955.
- [149] N. C. Castillo, L. Ding, A. Heel, T. Graule, C. Pulgarin, On the photocatalytic degradation of phenol and dichloroacetate by BiVO₄: The need of a sacrificial electron acceptor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2-3), 221-227, 2010.
- [150] J. W. Bullard, M. J. Cima, Orientation dependence of the isoelectric point of TiO₂ (rutile) surfaces, *Langmuir*, 22 (24), 10264-10271, 2006.
- [151] M. K. Ridley, V. A. Hackley, M. L. Machesky, Characterization and surface-reactivity of nanocrystalline anatase in aqueous solutions, *Langmuir*, 22 (26), 10972-10982, 2006.
- [152] M. A. Butler, Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₃, *Journal of Applied Physics*, 48 (5), 1914-1920, 1977.

- [153] H. Luo, A. H. Mueller, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, E. Bauer, Q. X. Jia, Structural and photoelectrochemical properties of BiVO₄ thin films, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (15), 6099-6102, 2008.
- [154] Y. Matsumoto, Energy positions of oxide semiconductors and photocatalysis with iron complex oxides, *Journal of Solid State Chemistry*, 126 (2), 227-234, 1996.
- [155] T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami, P Fornasiero, Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates, *Chemical Physics Letters*, 498 (1-3), 113-119, 2010.
- [156] Z.- M. Dai, G. Burgeth, F. Parrino, H. Kisch, Visible light photocatalysis by a Titania–Rhodium(III) complex, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694 (7-8), 1049-1054, 2009.
- [157] D. Mitoraj, H. Kisch, Analysis of electronic and photocatalytic properties of semiconductor powders through wavelength-dependent quasi Fermi level and reactivity measurements, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (49), 20890-20895, 2009.
- [158] M. Long, W. Cai, H. Kisch, Photoelectrochemical properties of nanocrystalline Aurivillius phase Bi₂MoO₆ film under visible light irradiation, *Chemical Physics Letters*, 461 (1-3), 102-105, 2008.

APÉNDICE A

A.1. DETERMINACIÓN DE LA BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA

Para un semiconductor cristalino, se sabe que la absorción óptica cerca del borde de banda puede ser descrita por la ecuación A1 [152]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^m \quad \text{Ecuación A1}$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón, A es una constante, E_g es la energía de banda prohibida del semiconductor y m , es un exponente cuyo valor depende de las características de transición del semiconductor: $m = \frac{1}{2}$ para un semiconductor de transición directa y $m = 2$ para un semiconductor de transición indirecta. Dado que el $m\text{-BiVO}_4$ es un semiconductor de transición directa el valor de m es $\frac{1}{2}$ [72 y 153].

A partir de los espectros obtenidos de reflectancia difusa UV-Vis de los sólidos es posible obtener el coeficiente de absorción (α). La energía del fotón ($h\nu$) puede ser determinada a partir de la ecuación de la energía, ecuación A2:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación B2}$$

Donde E es la energía del fotón, h representa la constante de Planck (6.63×10^{-34} J-s), c la velocidad de la luz (3×10^8 m/s) y λ la longitud de onda a la cual absorbe la luz el fotocatalizador.

Como la frecuencia de la luz (ν) es directamente proporcional a la velocidad de la luz e indirectamente proporcional a la longitud de onda, ecuación A3.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ecuación A3}$$

Con lo anterior la ecuación 1 puede ser simplificada, como se muestra en la ecuación A4:

$$E = h\nu \quad \text{Ecuación A4}$$

Entonces, la energía de banda prohibida (E_g) de las muestras de BiVO_4 sintetizadas puede ser estimada a partir de la extrapolación de la pendiente del gráfico de $\alpha h\nu$ versus la energía del fotón. Se obtiene con ello la energía donde el material se comporta como un medio transparente a la radiación incidente, es decir, cuando el coeficiente de absorción óptica (α) es igual a 0, la cual es una buena aproximación a la energía de banda prohibida de los semiconductores sintetizados.

APÉNDICE B

B.1. DETERMINACIÓN DEL NIVEL DE QUASI-FERMI DE LOS ELECTRONES DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES MEDIANTE EL MÉTODO EN SUSPENSIÓN.

B.1.1. NIVEL DE FERMI BAJO CONDICIONES DE NO EQUILIBRIO

El nivel de Fermi, E_F , es el nivel de energía de los electrones de un sólido o disolución electrolítica cuya probabilidad de ocupación es $\frac{1}{2}$. En el caso de un semiconductor, la posición del E_F se encuentra fuertemente influenciada por los defectos en la superficie y por el contacto con sistemas redox. En un cristal semiconductor perfecto este nivel está ubicado en el centro de la banda prohibida. La presencia de defectos o impurezas lo desplaza hacia la banda de valencia (semiconductores tipo p), o hacia la banda de conducción (semiconductores tipo n). Puesto en contacto con un electrolito el semiconductor experimenta el doblamiento de sus bandas energética en la zona próxima a la interfase, resultando en un desplazamiento del nivel de Fermi.

La cuantificación de E_F se suele realizar por igualación con los niveles energéticos conocidos de pares de la disolución, por lo que es necesario trabajar en unas condiciones experimentales en las que se evite el doblamiento de las bandas y, por tanto, el desplazamiento de E_F . En dichas condiciones el E_F es llamado potencial de banda plana (E_{fb}). Para un semiconductor tipo n, éste se encuentra localizado cerca del borde de la banda de conducción, típicamente a una distancia de alrededor de los 0.10-0.05 eV, dependiendo de la concentración de dopantes. Todo esto es sólo válido para condiciones de equilibrio térmico (obscuridad) de los portadores de carga. Sin embargo, cuando las partículas de un semiconductor tipo n (por ejemplo, BiVO_4) son irradiadas con luz visible este equilibrio se rompe.

El número de huecos (portadores de carga minoritarios) experimenta un incremento mayor que el número de electrones (portadores de carga mayoritarios). Como consecuencia, se produce la división del nivel de Fermi en 2 niveles de quasi-Fermi, ${}_nE_F^*$ para los electrones y ${}_pE_F^*$ para los huecos, los cuales se encuentran localizados muy cerca de los bordes de la banda de conducción y de la banda de valencia, respectivamente (figura B1). Por lo tanto, conociendo la posición del nivel de quasi-Fermi de los electrones, y disponiendo del ancho energético de la banda prohibida, se puede calcular la ubicación aproximada del borde de la banda de valencia.

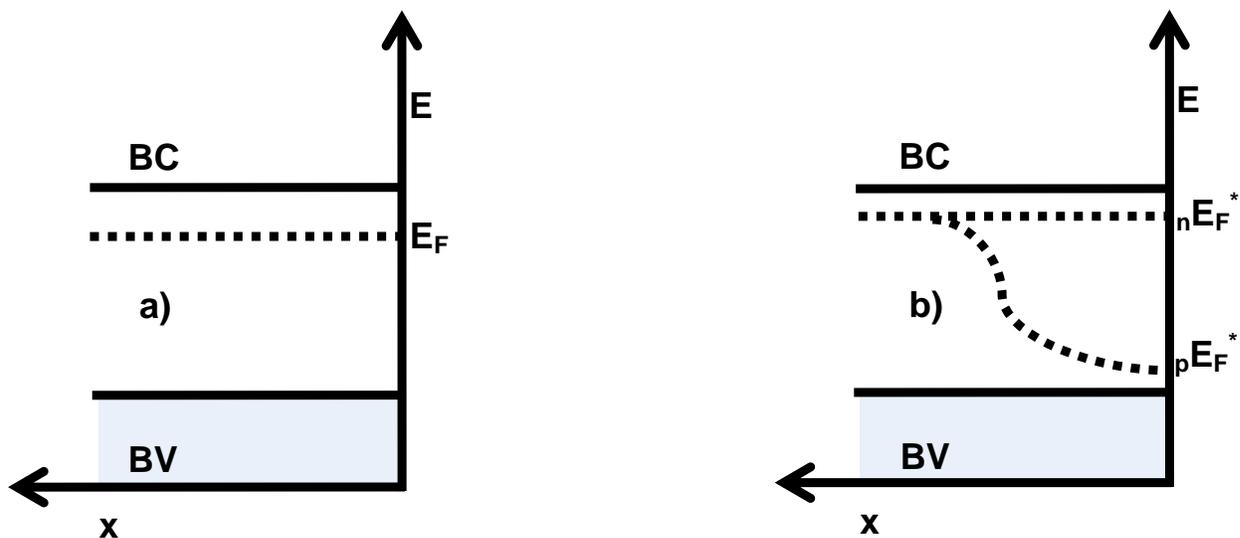


Figura B1. (a) Nivel de Fermi para un semiconductor tipo n en equilibrio termodinámico y (b) niveles de quasi-Fermi generados para los electrones ${}_nE_F^*$ y huecos ${}_pE_F^*$ en un semiconductor tipo n irradiado con luz visible; x es la distancia desde la superficie del semiconductor.

Mientras que el ancho de banda prohibida es fácil de obtener a partir de mediciones de absorción o reflectancia difusa, el potencial de banda plana requiere de un procedimiento experimental más elaborado. Existen varios métodos mediante los cuales se puede determinar dicho potencial. Para electrodos de semiconductores se han empleado mediciones de capacitancia, espectroscopía de modulación y espectroelectroquímica.

Sin embargo, los métodos comúnmente empleados para la determinación del potencial de banda plana en polvos semiconductores en suspensión consisten en mediciones de fotocorriente o fotovoltaje. Mediante el método en suspensión es posible asemejar las condiciones empleadas en los experimentos de fotocatalisis y no es necesario aplicar un potencial no electroquímico al semiconductor.

El método en suspensión se basa en la dependencia que tiene el potencial de banda plana del semiconductor con el pH, como se expresa en la ecuación B1:

$$E_{fb}(pH) = E_{fb}(pH = 0) - kpH \quad \text{Ecuación B1}$$

Para el BiVO_4 el factor k es 0.054 V [142]. Así, el E_{fb} se desplaza catódicamente al incrementar el valor de pH (figura B2).

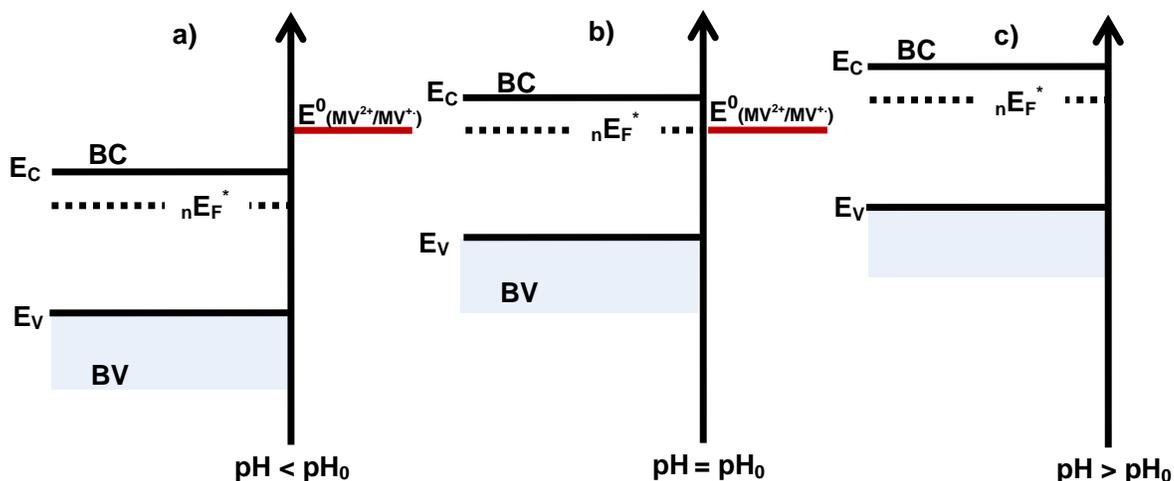


Figura B2. Posiciones relativas de las bandas de energía de un semiconductor con respecto al potencial redox del metilviológico $[E^0(MV^{2+}/MV^+)]$ en función del pH.

En presencia de un sistema redox cuyo potencial sea independiente del pH, como en el caso del metilviológeno (MV^{2+}), la transferencia electrónica interfacial al MV^{2+} desde el ${}_nE_F^*$ de los electrones reactivos fotogenerados (e_r^-), puede ser por lo tanto controlada mediante cambios en el valor de pH de la suspensión, dado que la posición del nivel de energía de ${}_nE_F^*$ puede desplazarse en función del pH, como se muestra en la figura B2.

Cuando el nivel de energía de ${}_nE_F^*$ se encuentra por debajo del potencial redox del metilviológeno [$E^0_{(MV^{2+}/MV^+)}$], los e_r^- no pueden reducir al MV^{2+} ($pH < pH_0$ en figura B2a). Sin embargo, cuando se incrementa el pH de la suspensión es posible que ocurra un desplazamiento en el nivel de energía de ${}_nE_F^*$ hasta llegar a sobrepasar el nivel de $E^0_{(MV^{2+}/MV^+)}$, dando lugar a la reducción de este par redox ($pH > pH_0$ en figura B2c).

Existirá, por tanto, un valor particular de pH (pH_0) ($pH = pH_0$ en figura B2b), para el que el nivel de energía de ${}_nE_F^*$ alcanza el potencial redox del MV^{2+} (ecuación B2), siendo entonces posible que se lleve a cabo la reducción del MV^{2+} .

$${}_nE_F^* = E^0_{(MV^{2+}/MV^+)} \quad \text{Ecuación B2}$$



Dicha transferencia electrónica da lugar a una acumulación de carga en el semiconductor que se traduce en un cambio brusco de potencial, la observación experimental el cual da la clave para la cuantificación de ${}_nE_F^*$. En efecto, para estas condiciones experimentales se puede reescribir la ecuación B1, obteniéndose una nueva expresión (ecuación B5) con la cual es posible calcular el nivel de quasi-Fermi de los electrones de un semiconductor a $pH = 0$.

$${}_nE_F^* (pH_0) = E^0_{(MV^{2+}/MV^+)} = {}_nE_F^* (pH = 0) - kpH_0 \quad \text{Ecuación B4}$$

$${}_nE_F^* (pH = 0) = E^0_{(MV^{2+}/MV^+)} + kpH_0 \quad \text{Ecuación B5}$$

Considerando que ${}_nE_F^* (\text{pH}) = {}_nE_F^* (\text{pH} = 0) - k\text{pH}$, es posible calcular el valor del nivel de quasi-Fermi de los electrones de un semiconductor para cualquier valor de pH (ecuación B7).

$${}_nE_F^* (\text{pH}) = {}_nE_F^* (\text{pH} = 0) + k(\text{pH}_0 - \text{pH}) \quad \text{Ecuación B6}$$

$${}_nE_F^* (\text{pH}) = E^0_{(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+)} - k(\text{pH} - \text{pH}_0) \quad \text{Ecuación B7}$$

APÉNDICE C

C.1. CURVA DE CALIBRACIÓN DE RODAMINA B

Para la determinación de la concentración de rodamina B se obtuvo primero el espectro UV-Vis de una disolución acuosa de 5 ppm del colorante. La figura C1 muestra que la longitud de onda de absorción máxima de la disolución es a los 554 nm.

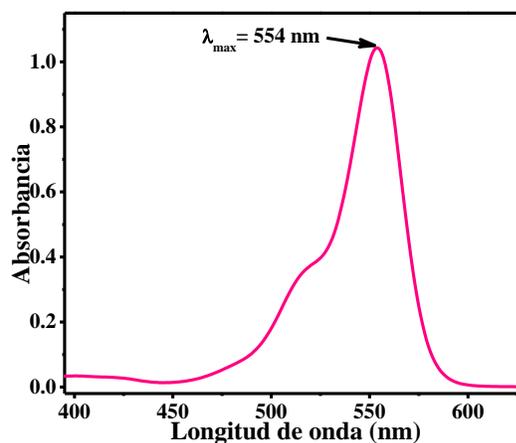


Figura C1. Espectro de absorción UV-Vis para una disolución acuosa de rhB de 5 mg.L⁻¹.

La curva de calibración para el análisis de disoluciones acuosas de rhB fue realizada a una longitud de onda (λ) de 554 nm, longitud de onda de máxima absorción del colorante orgánico. A través de la curva de calibración de la figura C2, se determinó la concentración del colorante con respecto al tiempo durante el proceso de degradación del colorante bajo irradiación de luz visible y en presencia del fotocatalizador.

La curva de calibración se preparó a partir de estándares de concentración conocida de rhB. Para su representación se graficó la respuesta del equipo (absorbancia) en el eje vertical (y) y la concentración de cada estándar sobre el eje horizontal (x). Para estimar si los puntos experimentales se ajustaban a una línea recta, se calculó el coeficiente de correlación lineal (r).

El coeficiente de correlación obtenido en la curva de calibración fue de 0.9998, en el intervalo de concentraciones de 0-10 ppm de rodamina B, por lo cual se interpreta la relación lineal entre la señal analítica (absorbancia) y la concentración.

Por último, se calculó la línea recta que pasara por el “centro de gravedad” de los puntos (x, y), la cual se conoce como la recta de regresión lineal de (y) sobre (x), lo cual permitió calcular la pendiente y ordenada en el origen de la recta de regresión para los datos obtenidos en la curva de calibración de la rodamina B.

La ecuación obtenida por regresión lineal se utilizó para obtener los valores de concentración de las disoluciones de rodamina B. Obsérvese la alta absorbancia de la solución acuosa de rodamina B a 10 ppm ($A= 2.2$), lo que dificulta el trabajar a concentraciones superiores sin la utilización de diluciones sucesivas, por lo que decidió trabajar con una concentración de 5 ppm de rodamina B en la pruebas fotocatalíticas.

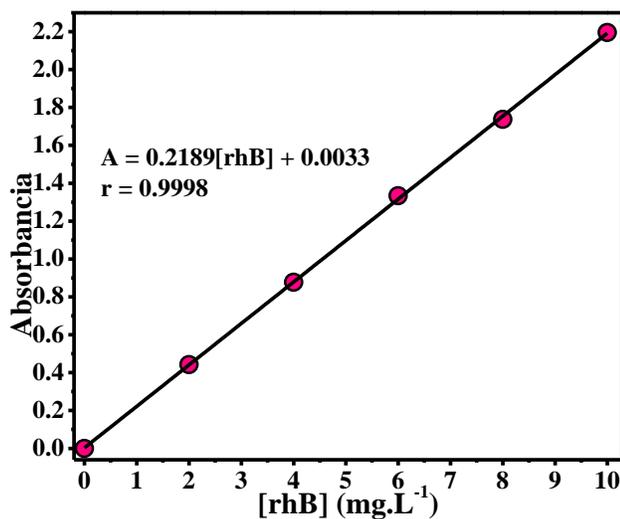


Figura C2. Curva de calibración de rhB a $\lambda= 554$ nm en el intervalo de concentraciones de 0-10 ppm.

APÉNDICE D

D.1. CÁLCULO DEL ORDEN DE REACCIÓN Y CONSTANTE DE VELOCIDAD

D.1.1. REACCIÓN DE PRIMER ORDEN

Para el análisis de los datos cinéticos obtenidos en los diferentes experimentos se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de primer orden [144].

De acuerdo al modelo antes mencionado se tiene que:

$$-d[C]/dt = k[C] \quad \text{Ecuación D1}$$

Donde k es la constante de velocidad aparente y $[C]$ es la concentración a un determinado tiempo t .

Posteriormente si se integra la ecuación se obtiene:

$$\ln[C] = \ln[C]_0 - kt \quad \text{Ecuación D2}$$

Donde $[C]_0$ es la concentración inicial.

El cálculo del tiempo de vida media de la reacción lo obtenemos mediante la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Ecuación D3}$$

Para corroborar que la reacción es aplicable al modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de primer orden, se graficó la relación $\ln([C]_0/[C])$ en función del tiempo.

Por lo tanto, cuando se construye una gráfica a partir de los datos experimentales y se obtiene una relación lineal, tenemos una reacción de primer orden y de su pendiente se obtiene la constante de velocidad aparente (k).

D.1.2. REACCIÓN DE ORDEN CERO

Para realizar el estudio cinético de los datos para las reacciones con un orden de reacción de cero, se aplicó el modelo siguiente:

$$-d[C]/dt = k \quad \text{Ecuación D4}$$

Donde k es la constante de velocidad aparente de la reacción, la cual es directamente proporcional a la velocidad de la reacción.

Integrando la ecuación anterior se obtiene:

$$[C] = [C]_0 + kt \quad \text{Ecuación D5}$$

Donde $[C]_0$ es la concentración inicial.

El cálculo del tiempo de vida media para una reacción de orden cero se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{[C]_0}{2k} \quad \text{Ecuación D6}$$

A partir de los datos experimentales medidos del cambio de concentración de rhB como una función del tiempo, se puede corroborar si los datos siguen el modelo para una reacción de orden cero, graficando $[C]$ en función de t . Según la ecuación D5, esta gráfica debe ser una línea recta si la reacción es de orden cero y de la pendiente de la recta se obtiene el valor de la constante de velocidad aparente (k).

APÉNDICE E

E.1. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS TUNGSTATOS DE METALES DIVALENTES (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} Y Ni^{2+}) SINTETIZADOS POR CO-PRECIPITACIÓN PARA LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

E.1.1. SÍNTESIS DE LOS TUNGSTATOS DE METALES DIVALENTES (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} Y Ni^{2+}) POR EL MÉTODO DE CO-PRECIPITACIÓN

Los polvos fotocatalizadores de los tungstatos de metales divalentes con fórmula MWO_4 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{2+}) fueron sintetizados por el método de co-precipitación. Para la síntesis de los tungstatos fueron empleadas las sales de los metales de transición ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fuente de los metales divalentes.

Un procedimiento típico de síntesis de los tungstatos consistió de la siguiente manera: 9.63×10^{-3} moles de las sales de los metales de transición fueron disueltos en 15 mL de agua destilada (disolución A) y 9.63×10^{-3} moles de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fueron disueltos en 25 mL de agua destilada (disolución B), ambas disoluciones fueron preparadas a temperatura ambiente y se mantuvieron en agitación vigorosa durante 10 min.

A continuación se agregó gota a gota la disolución A en la disolución B con agitación vigorosa produciendo una suspensión de color morado, verde, naranja y verde para los tungstatos de Co, Cu, Mn y Ni, respectivamente. El pH de las dispersiones obtenidas no fue ajustado.

Posteriormente los precipitados obtenidos fueron separados por filtración, durante la filtración los precipitados fueron lavados con agua desionizada caliente. Este proceso fue realizado con la finalidad de remover los iones cloruro, nitrato y sodio provenientes de los reactivos.

Los polvos fueron secados a 90°C durante 24 h dentro de una estufa de calentamiento. Los polvos obtenidos fueron usados como precursores de los tungstatos. Las fases fueron obtenidas por descomposición de los precursores en aire mediante tratamientos térmicos a 400°C durante 24 h.

E.1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS TUNGSTATOS DE METALES DIVALENTES (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} Y Ni^{2+})

Los polvos de los tungstatos de metales divalentes derivados de la síntesis por co-precipitación fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos-X en polvo, con la finalidad de dar seguimiento al proceso de formación de los materiales.

En la figura E1 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X obtenidos para las muestras sintetizadas por co-precipitación de los tungstatos de metales divalentes (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{2+}).

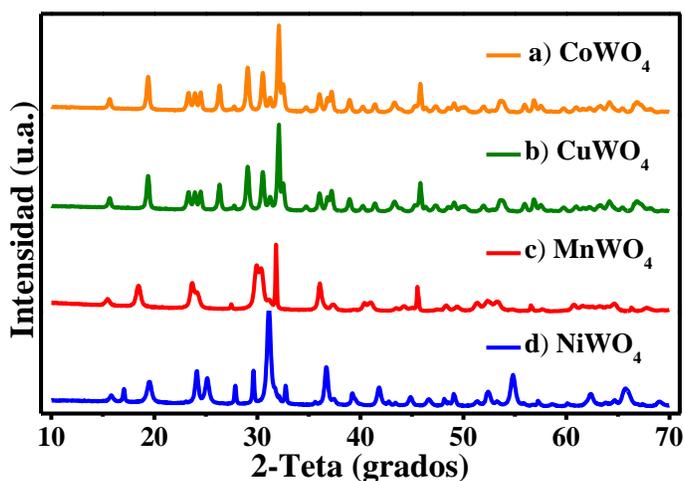


Figura E1. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de los tungstatos sintetizados por el método de co-precipitación con un tratamiento térmico realizado a 400°C durante 24 h; a) CoWO_4 , b) CuWO_4 , c) MnWO_4 y d) NiWO_4 .

Los diagramas de difracción mostraron que los polvos de CoWO_4 , MnWO_4 y NiWO_4 cristalizaron de manera pura con estructura monoclinica (grupo espacial $P2/c$), mientras que los polvos de CuWO_4 cristalizaron de manera pura con estructura triclinica (grupo espacial $P\bar{1}$).

Estos resultados obtenidos permitieron evidenciar que bajo las condiciones utilizadas de tratamiento térmico (400°C durante 24 h) fue posible llevar a cabo la formación de los tungstatos de los metales divalentes preparados.

La posición relativa del nivel de quasi-Fermi de los electrones (${}_nE_F^*$) de los tungstatos sintetizados por co-precipitación fue determinada mediante el método en suspensión, para lo cual se realizaron mediciones del cambio del potencial en función del pH de las suspensiones de los semiconductores en presencia de MV^{2+} , utilizado como agente aceptor de electrones [135]. Los experimentos fueron llevados a cabo siguiendo la metodología del método en suspensión descrita en la sección 2.7.1.

En la figura E2, se muestran las curvas obtenidas para las mediciones realizadas del potencial en función del pH de las suspensiones de los polvos de los tungstatos sintetizados por el método de co-precipitación. Las mediciones fueron realizadas bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390 \text{ nm}$) en KNO_3 0.1 M y en presencia de MV^{2+} .

En las curvas obtenidas fue posible apreciar el efecto que tiene el pH sobre el potencial desarrollado de las suspensiones de los polvos bajo irradiación. Además, éstas pusieron en evidencia la existencia de puntos de inflexión (pH_0), los cuales fueron determinados.

Con los valores obtenidos de pH_0 para todas las suspensiones de los materiales ensayados fueron calculados los niveles de energía de nE_F^* a diferentes valores de pH, el cálculo fue realizado empleando la ecuación siguiente: $nE_F^*(pH) = E^0_{(MV^{2+}/MV^+)} - k(pH - pH_0)$, la cual se encuentra descrita en el apéndice B.

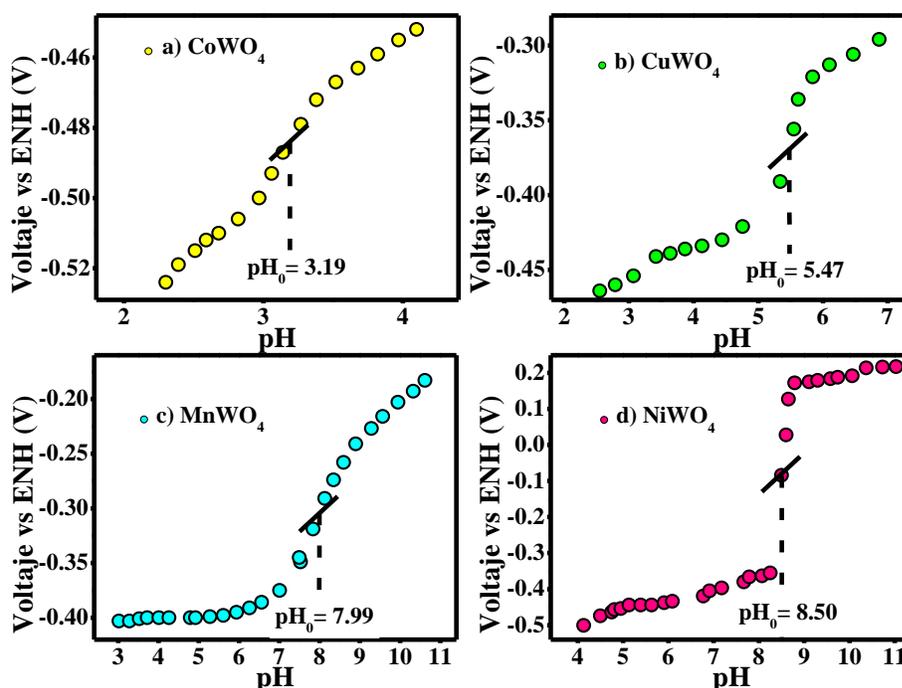


Figura E2. Variación del voltaje con respecto al pH de dispersiones de tungstatos preparados por co-precipitación a) $CoWO_4$, b) $CuWO_4$, c) $MnWO_4$ y d) $NiWO_4$. Las mediciones fueron realizadas en KNO_3 0.1 M y en presencia de MV^{2+} bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm).

Los valores obtenidos para los niveles de energía de nE_F^* a pH 0 fueron de -0.27, -0.13, 0.02 y 0.05 V para el $CoWO_4$, $CuWO_4$, $MnWO_4$ y $NiWO_4$, respectivamente.

Recientemente, Montini y cols., han reportado el nivel de energía de los bordes de las bandas a partir del uso del modelo de Matsumoto [154] para el $CoWO_4$, $CuWO_4$ y $NiWO_4$ [155]. Sin embargo, este método teórico empleado para la estimación de los bordes de las bandas de los semiconductores no considera factores importantes como el valor del pH para el cálculo de la energía de los bordes.

Este es un factor de suma importancia a considerar, debido a que la posición relativa de los bordes de las bandas de los semiconductores se encuentra en dependencia del valor pH.

Los valores calculados para los tungstatos sintetizados por el método de co-precipitación permiten tener una aproximación más real de la posición relativa que tienen los niveles de energía de nE_F^* en función con el pH de los materiales preparados. Evidenciando, que de acuerdo a lo reportado en literatura [142, 156-158], el método en suspensión empleado es un método simple, rápido y confiable para determinar el nivel de energía de nE_F^* de los semiconductores en suspensión, el cual es una propiedad básica para poder entender las reacciones de transferencia interfacial electrónica.

E.1.3. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE LOS TUNGSTATOS DE METALES DIVALENTES (Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ Y Ni²⁺)

Con la finalidad de estudiar las propiedades fotocatalíticas de los tungstatos sintetizados por co-precipitación bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) para la degradación de compuestos orgánicos, se realizaron ensayos en los que se utilizaron como moléculas orgánicas para hacer el estudio el metanol y 4-clorofenol.

El seguimiento de la actividad fotocatalítica para la degradación oxidativa de las moléculas de estudio fue realizado en un sistema con irradiación externa y un flujo de O₂ (30 mL.min⁻¹), como se encuentra descrito en la sección 2.8.1.2.

Los experimentos de fotocatálisis se realizaron tomando en cuenta los parámetros de referencia descritos en la tabla E1.

Tabla E1. Parámetros empleados en los ensayos fotocatalíticos de metanol y 4-clorofenol.

| Contaminante | [Contaminante] (mol/L) | Relación Catalizador/Volumen (mg/mL) | Fuente de Irradiación | Flujo de O ₂ (mL/min) |
|--------------|---------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Metanol | 2.42×10^{-2} | 400/200 | 4 Lámparas de bajo consumo, 15 W | 30 |
| 4-Clorofenol | 5.00×10^{-4} | | | |

La metodología seguida para cada experimento de fotocatalisis se describe a continuación:

1. Se preparó una disolución de cada contaminante de estudio con una concentración conocida.
2. Se pesó la cantidad necesaria del fotocatalizador (400 mg) en un vaso de precipitados.
3. Se añadieron 150 mL de la disolución del contaminante de estudio en el vaso de precipitados que contenía el fotocatalizador y se colocó durante 10 minutos en un baño de ultrasonido con el fin de romper aglomerados.
4. Se transfirió la dispersión al reactor y se lavó el vaso de precipitados con el volumen restante de la disolución del contaminante, con la finalidad de arrastrar todo el fotocatalizador pesado.
5. Se colocó un agitador magnético y se dejó la dispersión en agitación en la oscuridad durante 60 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción.
6. Trascurridos los 60 minutos de oscuridad se tomó una alícuota de 7 mL y se prosiguió a encender el sistema de irradiación y enfriamiento del reactor para mantener una temperatura constante de $25^{\circ}\text{C} \pm 2$.

- Una vez encendido el sistema de irradiación se tomaron alícuotas de 7 mL en diferentes intervalos de tiempo.
- La filtración de las muestras fue realizada con el fin de separar el fotocatalizador de la disolución. Las muestras tomadas respectivas a los ensayos con metanol fueron separadas con filtros de acetato de celulosa y las del 4-clorofenol fueron separadas con filtros de nylon.
- Por último, las disoluciones filtradas de metanol y 4-clorofenol fueron analizadas mediante la determinación del carbono orgánico total (COT) medido en un analizador marca Shimadzu modelo TOC –V.

La actividad fotocatalítica de los materiales fue determinada mediante el seguimiento del COT de las muestras. En la figura E3 se muestran las curvas obtenidas para la evolución del COT de la muestra (COT/COT_0) en función del tiempo de reacción bajo irradiación de luz visible de tungstatos probados para la degradación fotocatalítica de metanol bajo irradiación de luz visible.

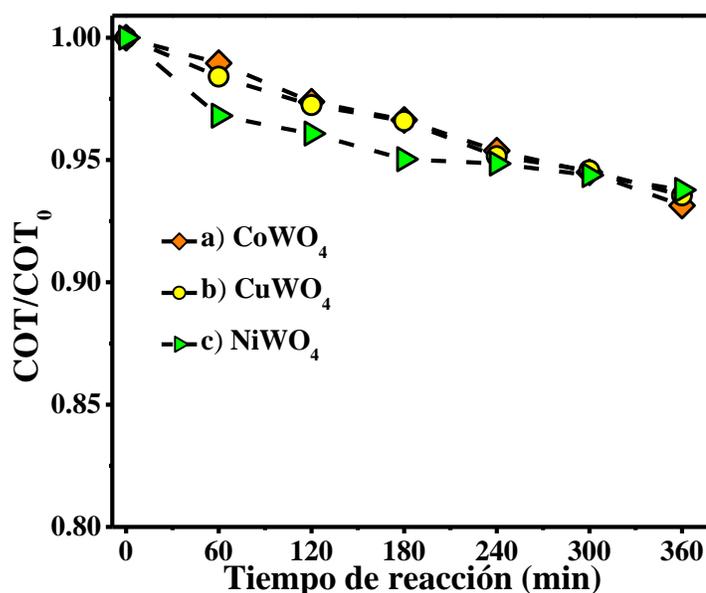


Figura E3. Mineralización de metanol bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) en presencia de diferentes fotocatalizadores: a) CoWO₄, b) CuWO₄ y c) NiWO₄. $[Metanol]_0 = 2.42 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, fotocatalizador = 400 mg, $V_{reactor} = 200$ mL, 25°C.

Los resultados obtenidos mostraron que después de transcurridos 360 min del proceso bajo irradiación de luz visible se alcanzó una reducción de 6.9% del COT para la fotodegradación de metanol en presencia de CoWO_4 . Mientras, que para las pruebas que se realizaron empleando como fotocatalizadores los polvos de CuWO_4 y NiWO_4 se alcanzó un 6.5% de mineralización, lo cual es indicativo de que la mineralización de metanol bajo irradiación de luz visible fue posible que se llevara a cabo cuando fueron empleados como fotocatalizadores los tungstatos de Co, Cu y Ni.

Además, fue evaluado el efecto de la concentración inicial de metanol sobre la actividad fotocatalítica de los materiales, las pruebas fueron realizadas empleando como fotocatalizador los polvos de CuWO_4 , figura E4.

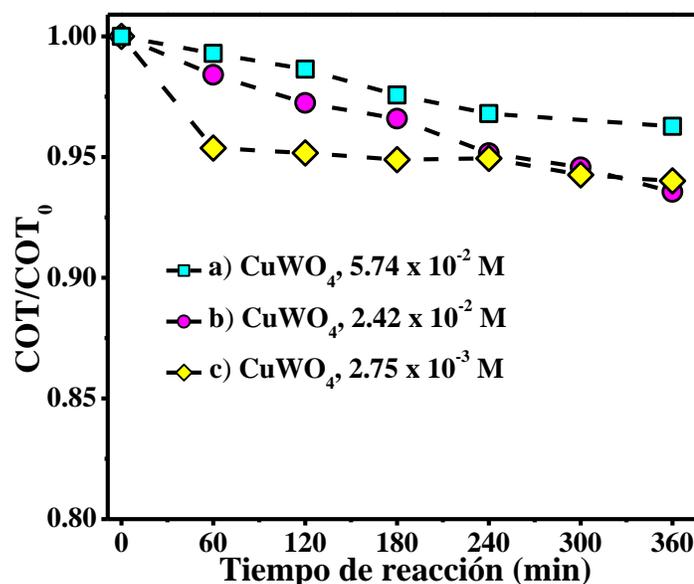


Figura E4. Mineralización de metanol bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) en presencia de CuWO_4 a diferentes concentraciones iniciales de metanol: a) 5.74×10^{-2} mol.L⁻¹, b) 2.47×10^{-2} mol.L⁻¹ y c) 2.75×10^{-3} mol.L⁻¹; fotocatalizador= 400 mg, $V_{\text{reactor}}= 200$ mL, 25°C.

Los resultados evidenciaron que el aumento en la concentración de metanol disminuye la actividad del material aunque no de manera significativa. Asimismo, la disminución de la concentración inicial tuvo un efecto negativo sobre la mineralización de metanol, dado que después de transcurridos 60 min de la reacción, la mineralización disminuyó de manera poco significativa de tal manera que prácticamente permaneció sin cambio alguno.

La disminución observada en la reacción puede ser explicada en función de los intermediarios formados durante la reacción de oxidación de metanol, dado que su formación puede conducir a la desactivación de la superficie del material, como ha sido mencionado en el apartado 3.7.4.

Para evaluar el efecto de los intermediarios sobre el proceso de mineralización del material, se realizó una prueba prolongando el tiempo de reacción a 25 h, empleando una concentración de metanol de 2.75×10^{-3} M, figura E5.

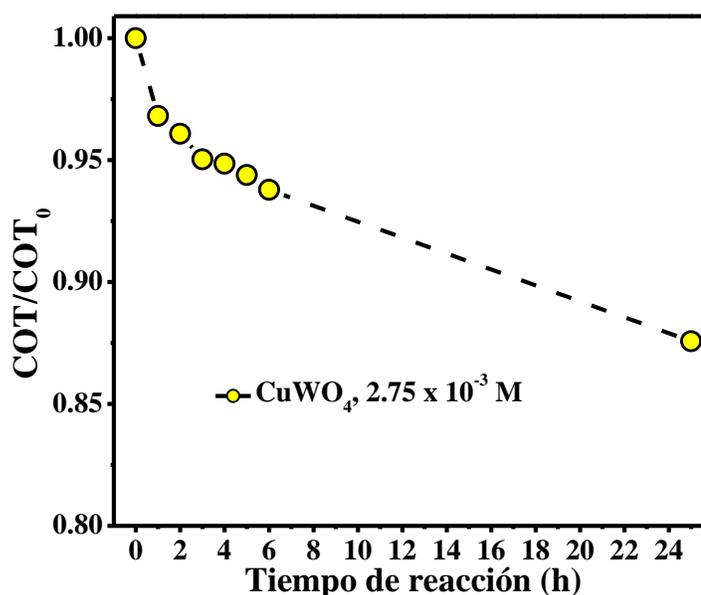


Figura E5. Mineralización de metanol bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) empleando como fotocatalizador el CuWO_4 . $[\text{Metanol}]_0 = 2.75 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹; fotocatalizador= 400 mg, $V_{\text{reactor}} = 200$ mL, 25°C.

Los resultados obtenidos de la mineralización mostraron que la reacción continuó después de transcurridas 25 horas de la reacción, alcanzando un 12.4% de mineralización de metanol bajo irradiación de luz visible.

Sin embargo, es posible pensar que la lentitud del proceso se debe a la competición que existe en el sistema entre los intermediarios de reacción y el metanol por la superficie del material. No obstante, fue posible confirmar la fotoactividad de CuWO_4 para la mineralización de metanol bajo irradiación de luz visible.

Además, fue evaluada la actividad fotocatalítica de CoWO_4 y CuWO_4 para la degradación de 4-clorofenol bajo irradiación de luz visible, figura E6. Los resultados mostraron que para el caso de CuWO_4 y CoWO_4 fue posible llevar a cabo la mineralización de 4-clorofenol en un 22.9 y 2.3%, respectivamente. Así, los resultados de los experimentos realizados nos permitieron demostrar la fotoactividad de CuWO_4 y CoWO_4 para llevar a cabo la mineralización de 4-clorofenol bajo irradiación de luz visible.

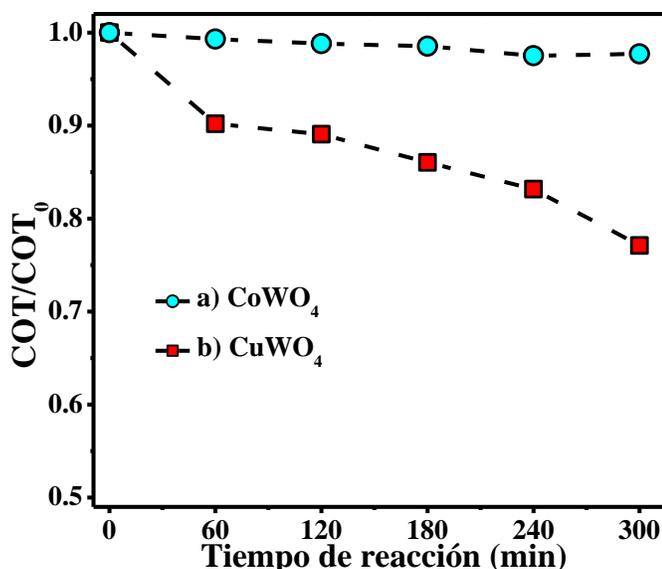


Figura E6. Mineralización de 4-clorofenol bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390$ nm) en presencia de diferentes fotocatalizadores: a) CoWO_4 y b) CuWO_4 . $[\text{4-CF}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; fotocatalizador= 400 mg, $V_{\text{reactor}} = 200 \text{ mL}$, 25°C .

Adicionalmente, fueron estudiadas las propiedades fotocatalíticas de los polvos de CoWO_4 , CuWO_4 , MnWO_4 y NiWO_4 para la producción de hidrogeno a partir de la descomposición fotocatalítica de agua bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 390 \text{ nm}$) en presencia de un agente de sacrificio (ácido fórmico).

Los resultados obtenidos muestran que bajo las condiciones ensayadas ($[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{masa}_{\text{fotocatalizador}} = 500 \text{ mg}$, $V = 500 \text{ mL}$ y valores de pH naturales de las dispersiones), no fue posible la producción de H_2 a partir de la descomposición fotocatalítica de agua.

También, fue evaluada la fotoactividad de los materiales sintetizados (CoWO_4 , CuWO_4 , MnWO_4 y NiWO_4) para la degradación del ácido 2,4-dicloroacético, el seguimiento de la degradación fue llevada a cabo por HPLC.

Los resultados obtenidos mostraron que los materiales no fueron fotoactivos para llevar a cabo la degradación oxidativa de la molécula de estudio bajo las condiciones ensayadas ($[\text{2,4-D}] = 0.001 \text{ M}$, $\text{masa}_{\text{fotocatalizador}} = 250 \text{ mg}$, $V = 250 \text{ mL}$ y valores de pH naturales de las dispersiones).

APÉNDICE F

F.1. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

La producción científica generada a partir de los resultados obtenidos en la presente investigación se muestra en la tabla F1.

Tabla F1. Producción científica generada en la presente investigación.

PUBLICACIONES

1. U.M. García Pérez, S. Sepúlveda-Guzmán, A. Martínez-de la Cruz, U. Ortiz Méndez. Photocatalytic activity of BiVO_4 nanospheres obtained by solution combustion synthesis using sodium carboxymethylcellulose, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 335 (1-2), 2011, 169-175.
2. U.M. García Pérez, S. Sepúlveda-Guzmán, A. Martínez-de la Cruz, Nanostructured BiVO_4 photocatalysts synthesized via a polymer-assisted coprecipitation method and their photocatalytic properties under visible-light irradiation, enviado para su publicación.

CONGRESOS

1. U.M. García Pérez, S. Sepúlveda-Guzmán, A. Martínez-de la Cruz, Nanostructured photocatalyst BiVO_4 synthesized via a surfactant-assisted coprecipitation method for the degradation of rhodamine B under visible-light irradiation. 6th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA6), Czech Republic (2010).
-

F.2. ARTÍCULOS PUBLICADOS

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 335 (2011) 169–175



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molcata

Photocatalytic activity of BiVO₄ nanospheres obtained by solution combustion synthesis using sodium carboxymethylcellulose

U.M. García Pérez, S. Sepúlveda-Guzmán, A. Martínez-de la Cruz*, U. Ortiz Méndez

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria, C.P. 66451, San Nicolás de los Garza, N.L., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 June 2010

Received in revised form

17 November 2010

Accepted 27 November 2010

Available online 8 December 2010

Keywords:

BiVO₄

Heterogeneous photocatalysis

Template-directing agent

ABSTRACT

BiVO₄ nanospheres were obtained through solution combustion synthesis (SCS) in presence of sodium carboxymethylcellulose (CMC). The CMC polymer had a double function, as a fuel and as a protecting agent in the particles growth process. The formation and characterization of oxide was carried out by simultaneous thermal analysis (TGA/DTA), X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and surface analysis (BET). The as-prepared BiVO₄ nanospheres calcined at 300 °C exhibited higher photocatalytic activity under visible-light irradiation than BiVO₄ samples prepared by coprecipitation and solid-state reaction methods in the degradation of rhodamine B (rhB). This behavior could be associated to their higher specific surface area (BET) and morphology. The analysis of the total organic carbon showed that the mineralization of rhB over a BiVO₄ photocatalyst is feasible (43% after 100 h of irradiation). A mechanism of formation of BiVO₄ nanospheres is also discussed.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the discovery of heterogeneous photocatalysis [1], numerous efforts have been carried out to understand the mechanism of reaction and how to select the main variables that affect its efficiency. Several authors have associated the efficiency of a semiconductor photocatalyst with electronic, structural and morphological properties of the material such as the band gap energy (E_g), crystalline structure, surface area, and morphology. The possibility of controlling these variables is very interesting from a technological point of view because the development of materials with high photocatalytic activity allows their application to environmental fields such as wastewater treatment [2].

In the search of semiconductor materials with photocatalytic activity under visible-light irradiation, important efforts have been carried out in the last decade. For example, the TiO₂ anatase polymorph has been doped with nitrogen in order to increase its absorption in the visible range [3]. In another approach, several authors have proposed alternative oxides than traditional TiO₂ with high photocatalytic activity under visible-light irradiation such as In_{1-x}Ni_xTaO₄ [4], CaIn₂O₄ [5], InVO₄ [6], and BiVO₄ [7].

Among different studied oxides with activity under visible-light irradiation, BiVO₄ has received special attention. BiVO₄ crystallizes in three different polymorphs, i.e. tetragonal zircon, monoclinic distorted scheelite and tetragonal scheelite. Due to its relatively

narrow band gap energy (2.4 eV), the monoclinic form exhibits the higher photocatalytic activity for chemical reactions induced with visible-light irradiation [8]. The photocatalytic activity of BiVO₄ has been recognized for the splitting reaction of water into hydrogen and oxygen [9,10], and for the degradation of organic dyes [11–13].

In order to improve the photocatalytic activity of the BiVO₄ monoclinic polymorph, different synthesis routes have been proposed in order to take a control of morphology and textural properties of the photocatalyst oxide. In this sense, besides the classical solid state reaction [14], monoclinic bismuth vanadate has been synthesized by means of layered vanadates in aqueous solution [7], sonochemistry [11], alkoxide methods [15], metal organic decomposition thin films [16], hydrothermal synthesis [17], coprecipitation [18], sol-gel [19], and hybrid organic-inorganic precursors [20].

Recently, the study of BiVO₄ oxide as photocatalyst has been focussed on the production of materials with a specific control of their 3D architecture morphology. For this purpose some additives has been incorporated in the synthesis route in order to act as template-directing reagent, chelating agent or surfactant agent, as is shown in the Table 1. The use of this type of additives leads to the formation of semiconductor oxides with remarkably improved photocatalytic properties. Among others methods, the use of water soluble polymers as template-directing agent during synthesis of nanostructures has increased in recent years.

In this work the sodium carboxymethylcellulose (CMC) is proposed as an additive during the BiVO₄ preparation. This polymer is a cellulose derivative obtained through the reaction between a

* Corresponding author. Tel.: +52 81 83 29 40 20; fax: +52 81 83 32 09 04.
E-mail address: aazael70@yahoo.com.mx (A. Martínez-de la Cruz).

Table 1
Comparison of photocatalytic activity of BiVO₄ prepared by different synthesis routes in presence of organic additives.

| Synthesis | Additive | Textural properties | Photocatalytic test | Reference | |
|-------------------------------|--------------------------------|---|---|---|------|
| Aqueous method | Microwave-assisted | DMA | Particles, 100–150 nm | rhB | [21] |
| | | CTAB | Nanostrips, widths ca. 10–30 nm and lengths ca. 2–3 μm | rhB and O ₂ /AgNO ₃ | [22] |
| | Ultrasonic-assisted | PEG 20000 | Nanoparticles, ca. 60 nm, 12.0 m ² g ⁻¹ | rhB | [23] |
| | Reflux | CTAB | Spherical, 400–700 nm, 1.8 m ² g ⁻¹ | rhB | [24] |
| | Hard template | EG | Hollow spheres, outside Ø700 nm, 5.9 m ² g ⁻¹ | rhB and CH ₃ CHO | [25] |
| Hydrothermal treatment | TMAH | Irregular particles, ca. 0.6 nm | – | [26] | |
| | SDBS | Nanosheets, thickness 10–40 nm | rhB | [10] | |
| | C12-MADS | Dendrite shape, length of the trunks of 2–6 μm and length of the branches 100–500 nm | rhB | [27] | |
| | HTAB | Flower-like microclusters, Ø5–10 μm | MO | [28] | |
| | CTAB | Flower-like structure, Ø1–2 μm; Lamellar structure, 0.08–0.12 μm, 0.3 m ² g ⁻¹ | MO O ₂ /Fe(NO ₃) ₃ | [29,30] | |
| | SDS | Decahedral-like, 10 μm, 1.9 m ² g ⁻¹ ; Spherical particles, Ø ca. 5 μm | O ₂ /AgNO ₃ – | [31,32] | |
| | PEG 4000 | Nanorods, Ø80–100 nm and length 25 μm, 9.1 m ² g ⁻¹ | MB | [33] | |
| | EDTA | Quasi-quadratic starlike, 1–2 μm, 1.1 m ² g ⁻¹ | MB | [34] | |
| CTAB and PEG | Sheet-like structure, 0.4–1 μm | CO ₂ | [35] | | |
| Solution combustion synthesis | Urea | Dendrite shape, ca. 200–300 nm, 3.1 m ² g ⁻¹ | Phenol and Cr(VI) | [36] | |
| | Urea and citric acid | Spherical aggregated particles, Ø ca. 400–600 nm, 2.8 m ² g ⁻¹ ; Spherical aggregated particles, Ø ca. 150–500 nm, 2.6 m ² g ⁻¹ | MB | [13,37] | |

DMA, N,N-dimethylacetamide; CTAB, cetyl trimethyl ammonium bromide; PEG, polyethylene glycol; EG, ethylene glycol; TMAH, tetramethyl ammonium hydroxide; SDBS, sodium dodecyl benzene sulfonate; C12-MADS, Gemini surfactant-monoalkylated disulfonated diphenyl oxide; HTAB, hexadecyl trimethyl ammonium bromide; SDS, sodium dodecyl sulfate; EDTA, ethylenediamine tetraacetic acid; rhB, rhodamine B; MO, methyl orange; MB, methylene blue.

cellulose alkali with sodium monochloroacetate. The CMC polymer has been gained interest due to its properties, such as polyelectrolytic nature, high ability to form complexes with divalent metal ions and high transparency in the UV and visible spectral regions [38]. These characteristics make of CMC a suitable stabilizer to control the particle size and morphology during the growing of metal oxide nanocrystals in aqueous solution. In addition, CMC can be easily removed from the resulting material due to its high water solubility or by low temperature treatments. To our best knowledge, the use of CMC as combustion source in the synthesis of BiVO₄ and its effect on the structural and photocatalytic properties of the resulting oxide have not been reported before.

In this work, nanospheres of BiVO₄ were prepared in presence of CMC by solution combustion synthesis (SCS). The influence of CMC in the morphology and textural properties of BiVO₄ oxide was analyzed. The effect of these variables in the photocatalytic activity of the oxide for the degradation of rhodamine B (rhB) under visible-light irradiation was also revised.

2. Experimental

2.1. Preparation of the BiVO₄ sample

BiVO₄ nanospheres were prepared by solution combustion synthesis in presence of sodium carboxymethylcellulose (CMC). The process involved in a first step the coprecipitation of a material containing stoichiometric amounts of Bi/V, followed by their ignition due to the combustion of the CMC. For this purpose, three aqueous solutions were prepared at 70 °C. In the first solution, 0.01 mol of Bi(NO₃)₃·5H₂O (Aldrich, 99%) were dissolved in 100 mL of 4 M HNO₃. The second solution was prepared by dissolving 0.01 mol of NH₄VO₃ (Productos Químicos Monterrey, 99%) in 100 mL of 2 M NH₄OH. The third solution was prepared by dissolving 1 g of CMC (Aldrich, 99%) in 50 mL of distilled water. The solutions of CMC and NH₄VO₃ were mixed under continuous stirring during 10 min. Afterwards, the bismuth nitrate solution was added dropwise to the vanadate-CMC solution with vigorous stirring. After mixing, the pH solution was adjusted at 9 by

using 2M NH_4OH solution, getting a yellow suspension that was heated at 80°C to promote the slow evaporation of the solvent. At this temperature, the sample was spontaneously ignited by effect of the thermal treatment when the solvent was totally removed. The yellow powder obtained after the combustion process was used as precursor for the BiVO_4 formation by following thermal treatments in air at 200, 300, and 450°C (CMC-200, CMC-300, and CMC-450) for 24 h, respectively. In order to eliminate residues of reaction, i.e. by-products, samples were washed several times with distilled water. Likewise, for comparative purposes, BiVO_4 oxide was also synthesized by coprecipitation and solid-state reaction methods following the procedure described previously [39].

2.2. Sample characterization

Thermogravimetric and differential thermal analyses (TGA/DTA) of the precursor material were performed on a TA Instruments SDT Q600 thermal analyzer. The measurements were carried out under nitrogen atmosphere with a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. The structural characterization of the samples was performed by X-ray powder diffraction using a Bruker D8 Advanced diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation, equipped with a Vantec high speed detector. The X-ray diffraction data were collected in the 2θ range $10\text{--}70^\circ$ with a step scan rate of $0.05^\circ 0.05\text{ s}^{-1}$. The morphology of different samples was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), using a FEI Nova Nanosem 200 field emission microscope.

The as prepared samples CMC-200, CMC-300, and CMC-450 were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) by using a PerkinElmer Spectrum spectrophotometer. This analysis was repeated after samples were washed several times with distilled water in order to determine the presence of reaction by-products. Specific surface area of the samples was evaluated by N_2 adsorption-desorption isotherms using a Bel-Japan Minisorp II Surface Area & Pore Size analyzer. The adsorption-desorption isotherms were measured at -196°C after the pretreatment of the sample at 150°C for 12 h. The UV-diffuse reflectance spectra of the samples were determined by using a UV-vis spectrophotometer equipped with an integration sphere (PerkinElmer Lambda 35). The residual organic carbon in the precursor, CMC-200, and CMC-300 samples was determined in a PerkinElmer Elemental Analyzer Serie II 2400.

2.3. Photocatalytic reaction

The photochemical reactor employed in this work consisted of a borosilicate glass beaker surrounded by a water-jacket to maintain the reaction temperature at $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. A Xe lamp of 6000 K with an illuminance of 1630 lx was used as visible-light source. The BiVO_4 photocatalytic activity was evaluated on the degradation reaction of rhB in water. In a glass beaker, 250 mL of rhB solution (5 mg L^{-1}) containing 250 mg of photocatalyst were put in ultrasonic bath for 10 min to eliminate aggregates. In order to achieve that adsorption-desorption equilibrium of the dye on the catalyst surface, the solution was kept in the dark for 1 h. After this time, the light source was turned on. During reaction, samples of 6 mL were taken at different time intervals and then separated through double centrifugation (4000 rpm, 20 min). The supernatant solution was decanted and the rhB concentration was determined through its absorption maximum band (554 nm) by using a UV-vis spectrophotometer.

The dye mineralization degree was monitored by analyzing the total organic carbon content (TOC) in the solutions with different irradiation times. Performing a typical experiment, 250 mL of a rhB solution (40 mg L^{-1}) containing 500 mg of photocatalyst was

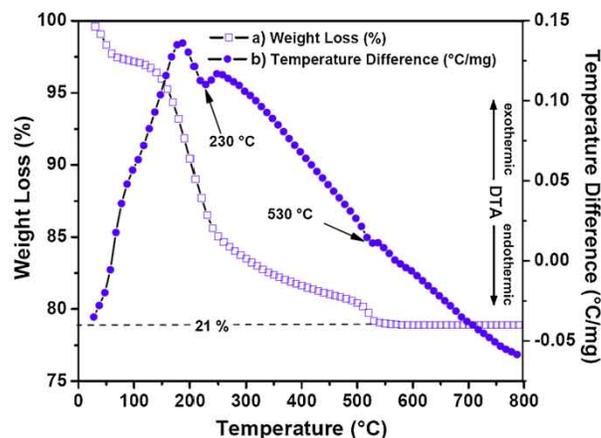


Fig. 1. TGA and DTA curves of the precursor used to prepare the BiVO_4 photocatalyst.

employed. The samples irradiated were analyzed in a Shimadzu VSCN8 TOC analyzer.

3. Results and discussions

3.1. Sample characterization

In the first step of the synthesis of BiVO_4 oxide, during the coprecipitation process at 80°C , an orange powder was formed and precipitated. This temperature was kept in order to eliminate the solvent. When this process ended, a spontaneous and vigorous reaction took place due to the combustion process of CMC. The reaction was accompanied with a high energy delivery, and formation of a significant amount of white fumes. As result of the combustion process, the orange powder presented a color change from orange to yellow. The yellow powder will be identified hereafter as precursor.

The decomposition of the precursor to form BiVO_4 was followed by TGA/DTA simultaneous analysis, as it is shown in Fig. 1. An initial weight loss of 3% was observed at temperatures below 100°C , which corresponds to the evaporation of adsorbed water on the precursor. An additional weight loss of 18% was observed between the range $100\text{--}530^\circ\text{C}$ and it corresponds to the elimination of water, nitrogen oxides and oxygen as decomposition products of the nitrates and ammonium salts. Two endothermic peaks were observed at 230 and 530°C and were associated with these processes.

The formation of the BiVO_4 oxide was analyzed by X-ray diffraction at different stages of the precursor thermal treatments as it is shown in Fig. 2. This analysis revealed that the crystalline framework of the monoclinic BiVO_4 polymorph is formed after the combustion processes took place at 80°C , according to the JCPDS Card No. 14-0688. Nevertheless, at this temperature the weight loss of the sample indicates that an important amount of different compounds not associated with BiVO_4 are also present. When the precursor was heated at 200 and 300°C the X-ray diffraction pattern obtained corresponded with the formation of monoclinic form of BiVO_4 . In both samples, the thermal treatment was carried out until the weight loss was constant. The amount of material lost, 20.65 and 20.55%, respectively, was similar to the value obtained by TGA analysis, i.e. 21%. A posterior thermal treatment at 450°C leads to the formation of the $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ oxide as an impurity. The formation of this oxide is common in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ by using similar temperatures [40]. Due to this result, only the samples obtained at 200 and 300°C were used for photocatalytic studies.

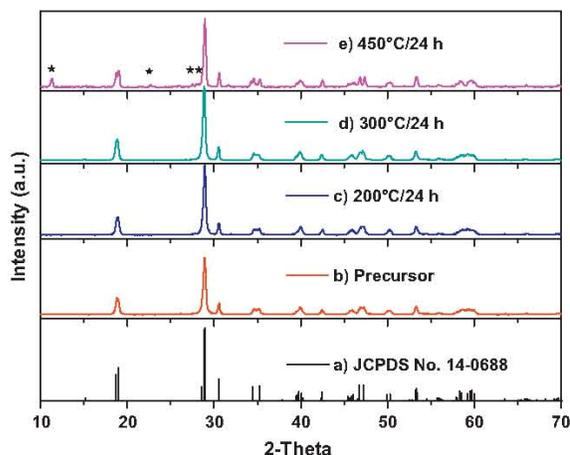


Fig. 2. XRD patterns of the as prepared samples of BiVO₄ and samples heated at different temperatures: (a) reference-JCPDS No. 14-0688, (b) precursor-80°C, (c) 200°C, (d) 300°C, and (e) 450°C (* diffraction lines associated with Bi₄V₂O₁₁).

Although the weight loss of the samples CMC-200 and CMC-300 revealed practically the total elimination of volatile material associated with the starting materials, it is possible that small amounts of reaction by-products remain in the samples. Fig. 3 shows the FTIR spectra of the BiVO₄ samples synthesized by SCS using CMC as fuel and protecting agent. The FTIR spectrum of CMC is also included for comparison (Fig. 3a). The FTIR spectrum of the precursor (Fig. 3b) shows an intense and broad band that includes the characteristic bands of BiVO₄ oxide; the symmetric and asymmetric stretching vibrations of V–O at 727 cm⁻¹ and 833 cm⁻¹, and the bending vibration band of Bi–O at 678 cm⁻¹. Two additional bands at 1631 cm⁻¹ attributed to O–H bending vibrations of water and at 1390 cm⁻¹ assigned to NO₃⁻ vibrations were also observed. This suggests that NO₃⁻ anions remain on BiVO₄ surface as reaction by-product. The spectrum shows a lack of the characteristics bands of CMC, which implies that after combustion reaction, CMC was removed and possible combustion by-products were undetectable by FTIR analysis. The FTIR spectra of the samples obtained after thermal treatments at 200 and 300°C show the characteristics bands of BiVO₄, and an additional stretching vibration band

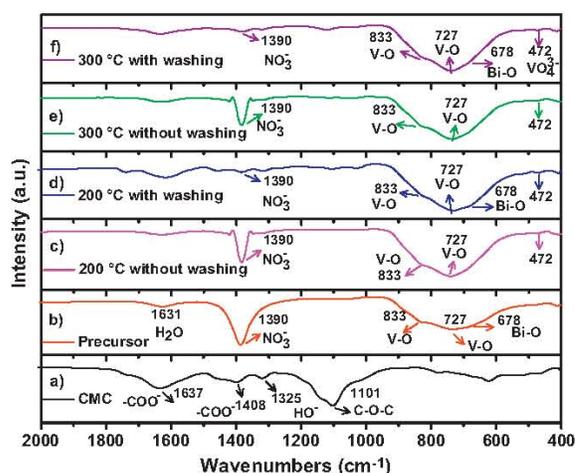


Fig. 3. FTIR spectra of the samples BiVO₄-CMC obtained at different temperatures, with and without distilled water washings.

of VO₄³⁻ at 472 cm⁻¹ (Fig. 3c and e). However, the band associated with the NO₃⁻ vibration at 1390 cm⁻¹ still remains strong, which shows that thermal treatments was inefficient to remove this type of by-product. BiVO₄ samples treated at 200 and 300 were then analyzed by FTIR after washing by repeated centrifugation and dispersion cycles in water. The resulting spectra showed the band at 1390 cm⁻¹ considerably decreased (Fig. 3d and f). These results show that the thermal treatment and washing process can efficiently remove reaction by-products from the BiVO₄ samples.

The BiVO₄ samples synthesized by different thermal treatments were analyzed by SEM and the images are shown in Fig. 4. BiVO₄ sample obtained at 300°C (Fig. 4c and d) consists of the aggregation of nearly spherical particles with particle size ranging from 50 to 200 nm. This morphology is comparable to that observed in the sample obtained at 200°C (Fig. 4b); however, in the last case aggregation is more evident resulting in a globular morphology. This is possibly due to the thermal treatment at 200°C was insufficient to remove completely the residues of CMC. This was confirmed when the carbon content was determined in the precursor, CMC-200, and CMC-300 samples. The amount of residual organic carbon was 0.33%, 0.08%, and 0.01%, respectively. Although such amounts of carbon are insufficient to be detected by FTIR, the difference observed by elemental analysis is the cause of the morphology developed by the particles. In this sense, the particle size of the aggregates is similar to that observed in the precursor (Fig. 4a). Whereas for the BiVO₄ sample obtained at 300°C the organic material was removed revealing the morphology of the sample, this process was incomplete for the samples treated at 80 and 200°C. This type of morphology has been observed in BiVO₄ samples where the synthesis was assisted by surfactants [23]. In addition, the residual organic material on BiVO₄ surface also avoided the unwanted particle growth during thermal treatments by a sintering process. The spherical morphology induced by the presence of CMC is very different to that observed by coprecipitation and solid-state reaction methods as shown in Fig. 4e and f. Note that the only difference between the combustion and coprecipitation synthesis was the addition of CMC in the first case.

Fig. 5 shows the proposed formation mechanism of BiVO₄ nanospheres by combustion synthesis in presence of CMC. The precursor was formed by the reaction between BiO⁺ and VO₃⁻ ions when the respective solutions were mixed in presence of CMC polymer, producing an orange precipitate. The precipitate was crystalline due to the CMC combustion providing the energy required for the crystallization process. The spherical morphology was induced by the addition of CMC polymer that acts as stearic stabilizer. The resulting particles were encapsulated by the adsorption of CMC on the surface, which inhibited the disorder growth of the particles. The samples analyzed, after the combustion process, revealed the morphology in aggregates of granular particles. This morphology was more evident when the sample was treated at 300°C, possibly due to the total elimination of residual organic material.

3.2. Photocatalytic reaction

The BiVO₄ photocatalytic activity was evaluated on the degradation of rhB in aqueous solution under visible-light irradiation. The evolution of the dye concentration during the photodegradation process by BiVO₄ is shown in Fig. 6. In order to evaluate the rhB grade of photolysis under visible-light irradiation, an additional experiment without photocatalyst was carried out. As it can be seen in Fig. 6, the rhB concentration was invariable all the time, which indicates that the combination of photocatalyst and light irradiation was necessary to degrade the dye from the solution. Data obtained with samples prepared by solid-state reaction and

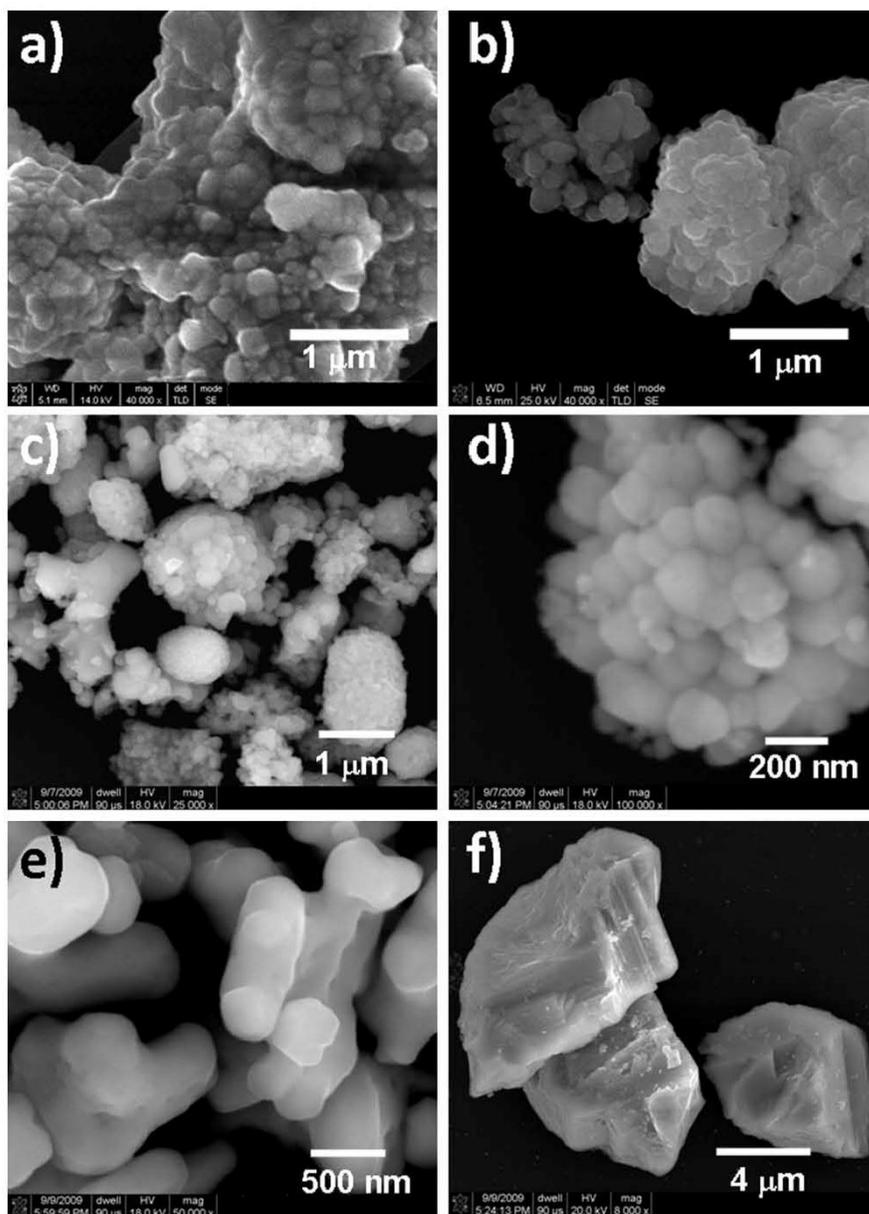


Fig. 4. SEM analysis of the morphology of BiVO_4 synthesized at different temperatures and synthesis methods: (a) precursor, (b) CMC-200, (c and d) CMC-300, (e) coprecipitation, and (f) solid-state reaction.

coprecipitation method free of CMC were also included for comparative purposes [39]. As can be seen, the presence of CMC during the formation of BiVO_4 nanoparticles promotes the formation of a material with a higher photocatalytic activity with respect to the sample synthesized by solid-state reaction. In this sense, after 240 min of visible-light irradiation, the solution of rhB was bleached in a 20.4% when BiVO_4 obtained by solid-state reaction was used as photocatalyst. This amount was increased to 29.5% for the sample CMC-200. Nevertheless, improved results were observed in the sample prepared by conventional coprecipitation in absence of CMC. In similar period of time, the rhB solution was bleached in a 41.3%. An important increase of the photocatalytic activity was observed in the CMC-300 sample. In fact, after 180 min the rhB solution was bleached up to 100%. The cause of this increase in

the photocatalytic activity cannot be explained only on the basis of the surface areas of the photocatalysts (BiVO_4 -solid state reaction, $0.30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; BiVO_4 -coprecipitation, $1.50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; BiVO_4 -CMC200, $4.04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; BiVO_4 -CMC300, $3.00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

As it was described above, the presence of CMC during the synthesis of BiVO_4 promotes the formation of nanospheres due to the polymer matrix that inhibits the growth of the particles. This condition produces a more homogeneous morphology in the samples of BiVO_4 -CMC than the observed in the coprecipitation method, and particles with higher surface area. Under this scheme, the spherical BiVO_4 nanoparticles seem to be more active in the photocatalytic degradation of rhB.

On the other hand, the difference in the photocatalytic activity observed in the BiVO_4 -CMC samples can be associated with

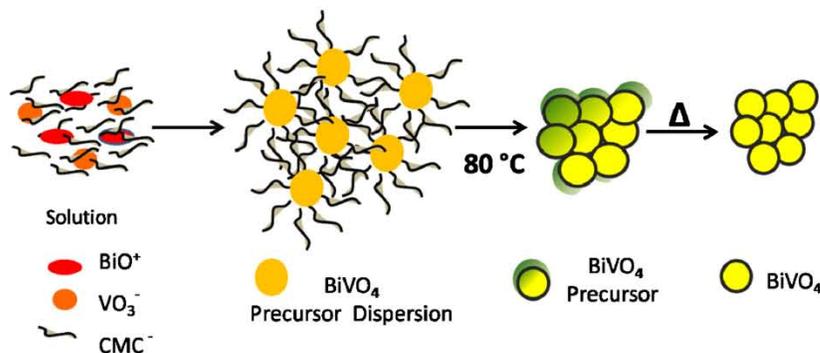


Fig. 5. Scheme of the formation of BiVO_4 nanospheres induced by the presence of CMC polymer.

the presence of residual organic material. According with the SEM micrographs in Fig. 4, the particles of the sample $\text{BiVO}_4\text{-CMC200}$ are embedded in a matrix due to the presence of residual organic material. When this material is removed, at 300°C , more discrete particles were observed. The presence of residual organic material over the surface of the sample $\text{BiVO}_4\text{-CMC200}$ has a negative effect in the photocatalytic process. As it is well known, the organic dye should be adsorbed in the surface of BiVO_4 to the interchange of charges during the photocatalytic reaction. This adsorption takes place in the active sites of the oxide, which can be deactivated by the presence of residual organic material. This is the explanation why the sample $\text{BiVO}_4\text{-CMC300}$, with lower surface area, has a higher photocatalytic activity than $\text{BiVO}_4\text{-CMC200}$, with similar morphology but higher surface area. There is an enormous difference on the size of N_2 molecule employed on BET technique and the size of the molecule of rhB. Whereas the BET analysis revealed a true surface area, the adsorption of rhB can be affected by steric effects of the dye molecule on the interaction with the surface of photocatalyst. In a pioneer work, Graham described the adsorption process of methylene blue on activated carbons on the basis of the differences between the total surface area of the adsorbents and that accessible to methylene blue [41].

The kinetic data shown in Fig. 6 can be adjusted according to a first-order reaction equation, $\ln(C/C_0) = -kt$, where C_0 and C are the concentrations of rhB before and after the irradiation (mg L^{-1}), t the time (min) and k is the apparent reaction rate constant (min^{-1}). On

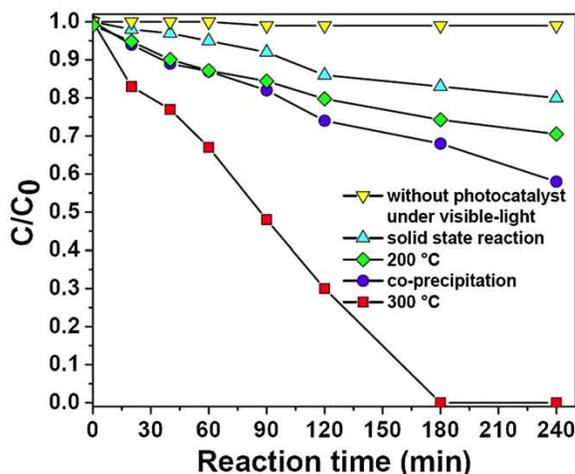


Fig. 6. Evolution of rhB concentration during its photocatalytic degradation in the presence of different samples of BiVO_4 .

the basis of this model, the half-life time for bleaching of the rhB solution was $t_{1/2} = 78$ min for $\text{BiVO}_4\text{-CMC300}$. On the basis of this data, this sample has a photocatalytic efficiency 8 times higher than the sample synthesized by solid-state reaction, $t_{1/2} = 657$ min.

To determine the mineralization degree of the organic dye by $\text{BiVO}_4\text{-CMC300}$, TOC analyses were performed on dispersions with different irradiation times. In order to have more accuracy in the measurements performed in this experiment, an initial rhB concentration of 40 mg L^{-1} was used. The dye mineralization degree was around 43% after 100 h of visible light irradiation. This result indicates that the rhB mineralization by the action of the $\text{BiVO}_4\text{-CMC300}$ photocatalyst is possible. This is an important point due to the fact that the complete de-ethylation of rhB leads to the solution bleaching, but not necessarily to the mineralization of the dye. The TOC experiments elucidate this point.

4. Conclusions

BiVO_4 oxide was synthesized by solution combustion synthesis in presence of sodium carboxymethylcellulose (CMC). The presence of the polymer promoted the formation of nanospheres with sizes ranged between 50 and 200 nm. The BiVO_4 nanospheres showed photocatalytic activity in the mineralization of rhodamine B under visible-light irradiation. The higher photocatalytic activity was observed in the sample treated at 300°C , possibly due to the elimination of residual organic material producing more active sites in the surface of the photocatalyst.

Acknowledgements

We wish to thank to the Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) for its invaluable support through the project PAICYT 2009 and to CONACYT for supports the project 81546. We also thank to Departamento de Ecomateriales y Energía of Facultad de Ingeniería Civil (UANL) for its assistance on the materials characterization.

References

- [1] K. Honda, A. Fujishima, *Nature* 238 (1972) 37.
- [2] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1.
- [3] S. Yang, L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1803.
- [4] Z.G. Zou, J.H. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature* 414 (2001) 625.
- [5] J.W. Tang, Z.G. Zou, J.H. Ye, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1644.
- [6] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 57.
- [7] A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 11459.
- [8] H. Jiang, H. Endo, H. Natori, M. Nagai, K. Kobayashi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2955.
- [9] K. Sayama, A. Nomura, T. Arai, T. Sugita, R. Abe, M. Yanagida, T. Oi, Y. Iwasaki, Y. Abe, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11352.
- [10] A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, I. Mikami, *Catal. Lett.* 53 (1998) 229.
- [11] L. Zhang, D. Chen, X. Jiao, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 2668.

- [12] L. Zhou, W. Wang, S. Liu, L. Zhang, H. Xu, W. Zhu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 120.
- [13] H. Jiang, H. Endo, H. Natori, M. Nagai, K. Kobayashi, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 700.
- [14] T. Lu, B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 21 (1986) 339.
- [15] K. Hirota, G. Komatsu, M. Yamashita, H. Takemura, O. Yamaguchi, *Mater. Res. Bull.* 27 (1992) 823.
- [16] A. Galembeck, O.L. Alves, *Thin Solid Films* 365 (2000) 90.
- [17] J.B. Liu, H. Wang, S. Wang, H. Yan, *Mater. Sci. Eng. B* 104 (2003) 36.
- [18] P. Wood, F.P. Glasser, *Ceram. Int.* 30 (2004) 875.
- [19] H. Liu, R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) G856.
- [20] F. Rullens, A. Laschewsky, M. Devillers, *Chem. Mater.* 18 (2006) 771.
- [21] L. Li, B. Yan, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 624.
- [22] H.M. Zhang, J.B. Liu, H. Wang, W.X. Zhang, H. Yan, *J. Nanopart. Res.* 10 (2008) 767.
- [23] M. Shang, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, W. Yin, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 338.
- [24] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, L. Zhang, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 194.
- [25] W. Yin, W. Wang, M. Shang, L. Zhou, S. Sun, L. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 4379.
- [26] M. Gotić, S. Musić, M. Ivanda, M. Šoufek, S. Popović, *J. Mol. Struct.* 744–747 (2005) 535.
- [27] Y. Zheng, J. Wu, F. Duan, Y. Xie, *Chem. Lett.* 36 (2007) 520.
- [28] A. Zhang, J. Zhang, *Spectrochim. Acta Part A* 73 (2009) 336.
- [29] H. Li, G. Liu, X. Duan, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 9.
- [30] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, K. Dai, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4685.
- [31] T. Yang, D. Xia, G. Chen, Y. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 69.
- [32] T. Yang, D. Xia, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 4505.
- [33] F. Dong, Q. Wu, J. Ma, Y. Chen, *Phys. Status Solidi A* 206 (2009) 59.
- [34] S. Sun, W. Wang, L. Zhou, H. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1735.
- [35] Y. Liu, B. Huang, Y. Dai, X. Zhang, X. Qin, M. Jiang, M.-H. Whangbo, *Catal. Commun.* 11 (2009) 210.
- [36] B. Xie, H. Zhang, P. Cai, R. Qiu, Y. Xiong, *Chemosphere* 63 (2006) 956.
- [37] H. Jiang, M. Nagai, K. Kobayashi, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 821.
- [38] A.H. Basta, H. El-Saied, *Carbohydr. Polym.* 74 (2008) 301.
- [39] A. Martínez-de la Cruz, U.M. García Pérez, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 135.
- [40] K. Shantha, G.N. Subbanna, K.B.R. Varma, *J. Solid State Chem.* 142 (1999) 41.
- [41] D. Graham, *J. Phys. Chem.* 59 (1956) 896.