



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**POSGRADO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA**

**OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE SEMICONDUCTORES  
MODIFICADOS PARA LA FOTOREDUCCIÓN DE  
CO<sub>2</sub> A METANOL**

**TESIS**

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA**

PRESENTA:

M. en C. ARTURO VELASCO HERNÁNDEZ

DIRIGIDO POR:

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

CO-DIRIGIDO POR:

Dr. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2023.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales  
de Información



Obtención y estudio de semiconductores modificados  
para la fotoreducción de CO<sub>2</sub> a metanol

**por**

ARTURO VELASCO HERNÁNDEZ

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0  
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Clave RI:** FQDCC-223023



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Química  
Facultad de Ingeniería  
Doctorado en Ciencias de la Energía

OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE SEMICONDUCTORES MODIFICADOS PARA  
LA FOTOREDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub> A METANOL

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:  
Doctor en Ciencias de la Energía

Presenta:

M. en C. Arturo Velasco Hernández

Dirigido por:

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Co-dirigido por:

Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández  
Presidente

Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz  
Secretario

Dr. Francisco Javier de Moure Flores  
Vocal

Dr. José Santos Cruz  
Suplente

Dra. María Lucero Gómez Herrera  
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro., México.  
Junio, 2023

## **DEDICATORIAS**

A mis hermanos: Jimena, Erika, Mateo; a mis papás, Ma. de los Ángeles y Arturo; a mis amigos, por sus consejos y los buenos momentos, Daniel, Jorge, Karen, Francisco, Sandra, Eduardo, Víctor, Andrés; y a todos los amigos y compañeros que han hecho de estos cuatro años un etapa bastante agradable, especialmente a mis compañeros de equipos de basquetbol y, excompañeros y compañeros de la licenciatura, maestría, y doctorado.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco todo el apoyo recibido de mis asesores de tesis e investigación: A la Dra. Sandra Mayén, al Dr. Rodrigo Esparza, al Dr. Francisco de Moure, al Dr. José Santos, y a la Dra. Lucero Gómez. Agradezco también el apoyo de Nathaly, la Dra. Claudia Pérez, y el Dr. José Quiñones. Adicionalmente, hago reconocimiento a los técnicos que me apoyaron en algunas mediciones de caracterización.

Agradezco todo el apoyo recibido por la Universidad Autónoma de Querétaro y la Facultad de Química, por todas las facilidades y servicios con los que dispuse.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por beca otorgada durante el doctorado.

## ÍNDICE GENERAL

A continuación se presenta el índice general de las diferentes secciones de este manuscrito.

ÍNDICE GENERAL.....	i
ÍNDICE DE TABLAS .....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
DECLARACIÓN DE REPOSABILIDAD DEL ESTUDIANTE .....	xi
RESUMEN.....	xii
ABSTRACT .....	xiii
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. CONOCIMIENTOS PREVIOS .....	4
2.1. Fotocatálisis.....	4
2.2. Síntesis de metanol mediante fotocatálisis heterogénea .....	7
(i) Adsorción de $CO_2$ .....	7
(ii) Fotogeneración de pares electrón – hueco ( $e_{bc}^- / h_{bv}^+$ ) .....	8
(iii) Separación y transporte de portadores de carga .....	8
(iv) Reacciones entre las especies superficiales y los portadores de carga.....	9
2.3. Fotocatálisis plasmónica .....	12
2.3.1. Respuesta óptica de nanopartículas esféricas individuales.....	15
2.3.1.1. Polarizabilidad y campo eléctrico local.....	16
2.3.1.2. Frecuencia de resonancia plasmónica.....	17
2.4. Sistemas propuestos para fotocatálisis plasmónica.....	19
2.4.1. El sistema $CdS/NP's Au/TiO_2$ .....	20
(i) Dióxido de titanio, $TiO_2$ .....	20

(ii)	Sulfuro de Cadmio, $CdS$ .....	23
(iii)	El compuesto $CdS / TiO_2$ .....	24
2.4.2.	El sistema $NP's Au / InTaO_4$ .....	26
3.	HIPÓTESIS.....	35
4.	OBJETIVOS.....	35
4.1.	Objetivo general .....	35
4.2.	Objetivos particulares.....	35
5.	METODOLOGÍA .....	37
5.1.	Películas delgadas de $CdS / NP's / AuTiO_2$ .....	37
5.1.1.	Limpieza de sustratos de vidrio portaobjetos .....	37
5.1.2.	Síntesis de películas delgadas de dióxido de titanio, $TiO_2$ .....	38
5.1.3.	Síntesis de nanopartículas de oro, $NP's Au$ , sobre las películas delgadas de $TiO_2$ : $NP's Au / TiO_2$ .....	39
5.1.4.	Síntesis de sulfuro de cadmio, $CdS$ , sobre las películas delgadas de $NP's Au / TiO_2$ : $CdS / NP's Au / TiO_2$ .....	40
5.1.5.	Caracterización de las películas fotocatalíticas de $CdS / NP's Au / TiO_2$ ....	41
5.1.6.	Evaluación fotocatalítica para la conversión de $CO_2$ con los sistemas $CdS / NP's Au / TiO_2$ .....	42
5.1.6.1.	Cuantificación de metanol por un método espectrofotométrico .....	43
5.2.	Polvos de $NP's Au / InTaO_4$ .....	45
5.2.1.	Síntesis de polvos de tantalato de indio, $InTaO_4$ .....	45
5.2.2.	Incorporación de nanopartículas de oro sobre los polvos de tantalato de indio, $NP's Au / InTaO_4$ .....	46
5.2.3.	Caracterización de los polvos de $InTaO_4$ y $NP's Au / InTaO_4$ .....	47
5.2.4.	Evaluación fotocatalítica para los sistemas $InTaO_4$ y $NP's Au / InTaO_4$ ...	49

5.2.4.1.	Fotoblanqueado de azul de metileno .....	49
5.2.4.2.	Evaluación fotocatalítica para la reducción de $CO_2$ .....	51
5.2.4.3.	Cuantificación de metanol por un método espectrofotométrico .....	51
6.	RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	52
6.1.	Resultados de caracterización y evaluación fotocatalítica de las películas delgadas de $CdS / NP's Au / TiO_2$ .....	52
6.1.1.	Nanopartículas de oro, $NP's Au$ .....	52
6.1.2.	Películas delgadas de $CdS / NP's Au / TiO_2$ .....	54
(i)	Difracción de rayos X.....	54
(ii)	Espectroscopia Raman .....	58
(iii)	Espectroscopia UV – Vis .....	61
(iv)	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	66
(v)	Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	71
(vi)	Evaluación fotocatalítica de las películas para la formación de metanol... 74	
6.2.	Resultados de caracterización y evaluación fotocatalítica de los polvos de $InTaO_4$ y $NP's Au / InTaO_4$ .....	76
6.2.1.	Polvos de $InTaO_4$ .....	76
(i)	Análisis termogravimétrico, ATG – DTA.....	76
(ii)	Difracción de rayos X, DRX .....	78
(iii)	Espectroscopia Raman .....	80
(iv)	Espectroscopia UV – Vis en reflectancia difusa, DRS.....	83
(v)	Microscopia electrónica de barrido, SEM, y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X, EDS .....	87
(vi)	Actividad fotocatalítica .....	90
6.2.2.	Polvos de $NP's Au / InTaO_4$ .....	95

(i)	Difracción de rayos X, DRX .....	95
(ii)	Espectroscopia Raman .....	96
(iii)	Espectroscopia UV – Vis .....	98
(iv)	Microscopia electrónica de barrido – Espectroscopia de Energía dispersiva de rayos X, SEM - EDS .....	99
(v)	Evaluación fotocatalítica .....	103
7.	CONCLUSIONES .....	108
7.1.	Conclusiones para los sistemas basados en películas delgadas de <i>CdS</i> / <i>NP's Au</i> / <i>TiO<sub>2</sub></i> .....	108
7.2.	Conclusiones para los sistemas basados en polvos de <i>NP's Au</i> / <i>InTaO<sub>4</sub></i> .....	110
8.	REFERENCIAS .....	114
9.	APÉNDICE .....	127
9.1.	Espectros de emisión de las lámparas empleadas en este trabajo. ....	127
(i)	Philips G8T5 (luz ultravioleta).....	127
(ii)	Philips F13T5 (luz fluorescente, visible) .....	127
(iii)	Philips PL – S (luz ultravioleta) .....	128

## ÍNDICE DE TABLAS

A continuación se presenta el índice de tablas incluidas en este manuscrito.

Tabla 1. Lista de los parámetros del modelo Drude de metales nobles comunes; incluida la frecuencia de plasma $\omega_p$ , la frecuencia de amortiguamiento intrabanda $\gamma$ , el tiempo de relajación $\tau$ y el término del producto $\omega^2\tau^2$ .....	18
Tabla 2. Resumen comparativo del estado del arte referente a la síntesis y aplicación del compuesto $InTaO_4$ .....	30
Tabla 3. Longitud de onda de absorción del plasmón de superficie en resonancia, y diámetro estimado para las nanopartículas de $Au$ .....	54
Tabla 4. Valores de ancho de banda prohibida de las películas de $TiO_2$ de los sistemas $NP's Au / TiO_2$ .....	64
Tabla 5. Valores de ancho de banda prohibida de las películas de $TiO_2$ de los sistemas $CdS / TiO_2$ .....	66
Tabla 6. Energías de enlace y concentración atómica elemental superficial en las películas fotocatalizadoras estudiadas.....	71
Tabla 7. Propiedades cristalinas y ópticas para las muestras de polvos de $InTaO_4$ obtenidos a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. ....	80
Tabla 8. Resumen comparativo de frecuencias de modos Raman activos en la muestra $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ C$ . ....	81
Tabla 9. Anchos de banda prohibida indirecta, $E_g$ , para las muestras de $InTaO_4$ sinterizados a diferentes temperaturas, estimados mediante la función de Kubelka - Munk. ...	87

## ÍNDICE DE FIGURAS

A continuación se presenta el índice de las figuras incluidas en este manuscrito.

Figura 1. Concentración (1800-2014) y proyecciones (2015-2100) en los niveles de dióxido de carbono atmosférico; Adaptado de Szulejko et al. [3].....	2
Figura 2. Mecanismos y vías para los procesos de oxidación y reducción fotocatalíticos sobre la superficie de un fotocatalizador heterogéneo; Adaptado de Tahir y Amin [8,9]. .....	5
Figura 3. Representación esquemática de los potenciales de la banda de conducción y de valencia de varios semiconductores, y los potenciales de reducción termodinámicos de varios compuestos medidos a $pH = 7$ ; Adaptado de Spadaro et al. [1].....	11
Figura 4. Efectos benéficos principales de la fotocatalisis plasmónica; Adaptado de Zhang et al. [12]. .....	13
Figura 5. Representación esquemática de la respuesta óptica de una partícula esférica. (a) Diagrama de una nanoesfera homogénea irradiada por luz incidente de una onda plana; (b) oscilación de los electrones de conducción en fase con el campo eléctrico externo (generación de un dipolo oscilante); adaptada de Zhang et al. [12]. .....	15
Figura 6. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio, $TiO_2$ : (a) anatasa, (b) rutilo, (c) Brookita; adaptada de Pelaez et al., [6].....	22
Figura 7. Estructura cristalina hexagonal (tipo Wurtzita) del $CdS$ ; adaptada de Ziabari y Ghodsi [27].....	24
Figura 8. Proceso de transferencia de carga interfacial entre el $TiO_2$ y el $CdS$ ; Adaptado de Zhao y Yan [31].....	26
Figura 9. Celda unitaria de la estructura cristalina del $InTaO_4$ ; adaptada de Matsushima et al. [33]. .....	27
Figura 10. Primera zona de Brillouin de la estructura monoclinica primitiva del $InTaO_4$ ; adaptada de Matsushima et al. [33].....	27

Figura 11. Estructura de bandas de energía del $InTaO_4$ , a lo largo de las líneas de simetría de la primera zona de Brillouin; adaptada de Matsushima et al. [33].	28
Figura 12. Densidad de estados calculados para el $InTaO_4$ ; adaptada de Matsushima et al. [33].	29
Figura 13. (a) Espectros de absorción visible de los estándares utilizados para la curva de calibración, (b) curva de calibración por estándares externos para el metanol, junto con sus respectivos parámetros de ajuste lineal.	44
Figura 14. Fotografías de (a) armado del sistema para la incorporación de $NP's Au$ sobre los polvos de $InTaO_4$ , (b) polvos en reposo del sistema $NP's Au 0.05 mM / InTaO_4 - 1000^\circ C$ , (c) polvos en reposos del sistema $NP's Au 0.15 mM / InTaO_4 - 1000^\circ C$ .	47
Figura 15. (a) Espectros de absorción visible de los estándares utilizados para la curva de calibración de AM, (b) curva de calibración por estándares externos para el AM, junto con sus respectivos parámetros de ajuste lineal.	50
Figura 16. Espectros de absorción UV – Vis de las nanopartículas de $Au$ de las soluciones resultantes de la fotoreducción de $HAuCl_4$ con las películas de $TiO_2$ .	53
Figura 17. Diagramas de difracción de rayos X de las películas $NP's Au / TiO_2$ .	55
Figura 18. Diagramas de difracción de rayos X de las películas $CdS / TiO_2$ . (a) Difractograma completo, (b) detalle sobre la región $22^\circ - 30^\circ$ en $2\theta$ .	57
Figura 19. Diagramas de difracción de rayos X de películas $CdS / NP's Au / TiO_2$ .	58
Figura 20. Espectros Raman de las películas delgadas del sistema $CdS / NP's Au / TiO_2$ . (a) Sin $NP's$ de $Au$ , (b) $NP's Au 0.05 mM$ , (c) $NP's Au 0.15 mM$ , (d) $NP's Au 0.25 mM$ .	59
Figura 21. Resultados de espectroscopia UV – Vis de los sistemas $NP's Au / TiO_2$ . (a) espectros de transmisión, (b) ajuste al modelo de Tauc para la estimación de anchos de banda prohibida.	63
Figura 22. Resultados de espectroscopia UV – Vis de los sistemas $CdS / TiO_2$ . (a) Espectros de transmisión, (b) espectros de absorción de muestras seleccionadas.	65

Figura 23. Espectros XPS de la muestra <i>NP's Au 0.15 mM / TiO<sub>2</sub></i> . (a) Espectro XPS de inspección. Espectros de alta resolución de (b) titanio, (c) oxígeno, y (d) oro. ...	67
Figura 24. Espectros XPS de la muestra <i>CdS 40 min / NP's Au 0.25 mM / TiO<sub>2</sub></i> . (a) Espectro XPS de inspección. Espectros de alta resolución de (b) titanio, (c) oxígeno, (d) oro, (e) azufre, y (f) cadmio. ....	70
Figura 25. Micrografías electrónicas de barrido superficiales de las películas de <i>CdS / TiO<sub>2</sub></i> . Izquierda: magnificación de 25.0k, derecha: magnificación de 50.0k. ....	73
Figura 26. Gráficos de producción de metanol de las películas <i>CdS / NP's Au / TiO<sub>2</sub></i> bajo irradiación visible, efecto de las nanopartículas de <i>Au</i> en los sistemas (a) sin <i>NP's Au</i> , (b) <i>NP's Au 0.05 mM</i> , (c) <i>NP's Au 0.15 mM</i> , y (d) <i>NP's Au 0.25 mM</i> . ....	74
Figura 27. Análisis termogravimétrico y derivada del peso respecto a la temperatura, <i>dpdT</i> , (ATG - DTA), para una muestra de <i>InTaO<sub>4</sub></i> sin tratamiento térmico previo.....	77
Figura 28. Resultados del análisis de DRX (a) Patrones de DRX para los polvos de <i>InTaO<sub>4</sub></i> sinterizados desde 100 °C a 1000 °C. (b) Patrón de DRX de la muestra <i>InTaO<sub>4</sub></i> - 1000 °C indexado con la carta cristalográfico PDF #25 – 0391. ....	79
Figura 29. (a) Espectro Raman para la muestra <i>InTaO<sub>4</sub></i> – 1000 °C indexado con sus modos vibracionales (asignados de acuerdo con su grupo puntual, <i>C<sub>2h</sub></i> ). (b) Espectros Raman normalizados para las muestras de <i>InTaO<sub>4</sub></i> sinterizadas a diferentes temperaturas.....	83
Figura 30. Espectros de reflectancia difusa UV – Vis para los polvos de <i>InTaO<sub>4</sub></i> sinterizados a diferentes temperaturas. (a) Espectros obtenidos en la región UV – Vis. (b) Detalle sobre el intervalo 250 nm – 400 nm. ....	84
Figura 31. Gráfico de la función de Kubelka – Munk (K –M) para la estimación del valor de energía del ancho de banda prohibida ( <i>E<sub>g</sub></i> ) indirecta para la muestra <i>InTaO<sub>4</sub></i> – 1000 °C.....	86
Figura 32. Micrografías electrónicas de barrido de las muestras de polvos de <i>InTaO<sub>4</sub></i> obtenidos a las temperaturas de sinterizado de 800, 900 y 1000 °C. ....	88

Figura 33. Resultados de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. (Superior, a) Espectro EDS para la muestra $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ . (Inferior, b) Imágenes de mapeos elementales de la muestra $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ .....	90
Figura 34. Curvas de degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo irradiación ultravioleta con los polvos de $InTaO_4$ sinterizados a diferentes temperaturas. ...	91
Figura 35. (a) Ajuste lineal de los valores de degradación fotocatalítica a un modelo cinético de primer orden, para las muestras de $InTaO_4$ sinterizadas a diferentes temperaturas. (b) Constantes de rapidez de degradación de AM en función de la temperatura de sinterizado del $InTaO_4$ . .....	93
Figura 36. Curvas de producción de metanol, en el experimento de fotoreducción de $CO_2$ , bajo irradiación ultravioleta con los polvos de $InTaO_4$ sinterizados a diferentes temperaturas.....	94
Figura 37. (a) Patrones de difracción de rayos X de los polvos de $NP's Au 0.05\text{ mM} InTaO_4$ y $NP's Au 0.15\text{ mM} InTaO_4$ junto con los patrones de identificación JCPDS. (b) Detalle de la región de $35^\circ$ a $42^\circ$ en $2\theta$ . .....	96
Figura 38. Espectros de dispersión Raman para los sistemas $InTaO_4$ , $NP's Au 0.05\text{ mM} / InTaO_4$ y $NP's Au 0.15\text{ mM} / InTaO_4$ .....	97
Figura 39. Espectros UV – Vis de reflectancia difusa (%) y absorbancia para los sistemas de $InTaO_4$ , $NP's Au 0.05\text{ mM} / InTaO_4$ y $NP's Au 0.15\text{ mM} / InTaO_4$ . .....	98
Figura 40. Micrografías electrónicas de barrido para la muestra $nNP's Au 0.05\text{ mM} / InTaO_4$ para (a) 200K y SE, (b) 200K y HA, (c) 500K y SE, y (d) 500K y HA. ....	100
Figura 41. Micrografías electrónicas de barrido para la muestra $NP's Au 0.15\text{ mM} / InTaO_4$ obtenidas a 200K bajo (a) y (c) SE, (b) y (d) HA. ....	102
Figura 42. Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) de las muestras (a) $NP's Au 0.05\text{ mM} / InTaO_4$ , y (b) $NP's Au 0.15\text{ mM} / InTaO_4$ . .....	103
Figura 43. Curvas de degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo irradiación ultravioleta con los polvos de $InTaO_4$ , $NP's Au 0.05\text{ mM} / InTaO_4$ y $NP's Au 0.15\text{ mM} / InTaO_4$ . .....	104

Figura 44. Producciones de metanol en la prueba de reducción fotocatalítica de  $CO_2$  bajo radiación ultravioleta (254 nm), con los sistemas  $InTaO_4$ ,  $NP's Au 0.05 mM / InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM / InTaO_4$ ..... 105

## **DECLARACIÓN DE REPOSABILIDAD DEL ESTUDIANTE**

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética, y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras. Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

## RESUMEN

En el presente manuscrito de tesis doctoral, se detalla el estudio realizado sobre la modificación de los semiconductores  $CdS/TiO_2$  y  $InTaO_4$  a través de la incorporación de nanopartículas metálicas de  $Au$ , con la finalidad estudiar sus propiedades fotocatalíticas y, correlacionarlas con sus características químicas, estructurales, ópticas y morfológicas; se estudió especialmente en la fotoreducción de  $CO_2$  en medio acuoso alcalino, para la generación de metanol como combustible. Este trabajo de investigación busca encontrar rutas y materiales para mitigar la emisión de  $CO_2$ , gas termodinámicamente estable y principal contribuidor del actual calentamiento global, y a su vez, generar compuestos orgánicos de interés energético, como el metanol. Por lo anterior, las estructuras y síntesis propuestas en este trabajo abren una ventana de oportunidad para trabajar en los problemas mencionados y obtener una ventaja energética. Las caracterizaciones estructurales, ópticas y morfológicas demostraron una efectiva incorporación de las nanopartículas sobre los semiconductores, obteniendo los sistemas de heteroestructura, en la tecnología de película delgada,  $CdS/NP's Au/TiO_2$ , y polvos de  $NP's Au/InTaO_4$ . Mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman se identificó la fase tetragonal del  $TiO_2$ , la fase cúbica del  $CdS$ , la fase monoclinica del  $InTaO_4$ , y la fase cúbica del  $Au$  metálico. Las mediciones de espectroscopia UV – Vis mostraron que la incorporación de nanopartículas de  $Au$  disminuye significativamente los valores del ancho de banda prohibida del semiconductor base, los dos óxidos; y al mismo tiempo, se pueden localizan las bandas asociadas a la resonancia del plasmón superficial. Las imágenes de microscopia electrónica de barrido ofrece detalles de la morfología superficial de los fotocatalizadores, y pone en evidencia la formación de nanopartículas metálicas de  $Au$  de formas esféricas y poliédricas; las cuales tienen mucha importancia en la actividad fotocatalítica. La modificación de los semiconductores con nanopartículas metálicas mejoró los rendimientos en la generación de metanol en experimentos de fotoreducción de  $CO_2$  bajo radiación visible y ultravioleta; esta mejora se atribuyó al efecto de la resonancia plasmónica superficial de las nanopartículas de  $Au$ , especialmente para aquellas que tienen tamaños entre 30 y 50 nm.

**Palabras clave:** Fotocatálisis, reducción de  $CO_2$ , combustibles solares, semiconductores.

## ABSTRACT

In this doctoral thesis manuscript, the study carried out on the modification of  $CdS/TiO_2$  and  $InTaO_4$  semiconductors through the incorporation of metallic  $Au$  nanoparticles is detailed, with the purpose of studying their photocatalytic properties and correlating them with their chemical, structural, optical and morphological characteristics; it was specially studied the photoreduction of  $CO_2$  in alkaline aqueous medium, for the generation of methanol as fuel. This research work seeks to find novel routes and materials to mitigate the  $CO_2$  emissions, a thermodynamically stable gas and the main contributor to current global warming, and in turn, generate organic compounds of energetic benefit, such as methanol. Therefore, the structures and synthesis proposed in this work open an opportunity window to work on the mentioned problems and obtain an energetic advantage. The structural, optical and morphological characterizations demonstrated an effective incorporation of the nanoparticles on the semiconductors, obtaining the heterostructure systems based on  $CdS/NP's Au/TiO_2$  thin films technology, and  $NP's Au/InTaO_4$  powders. Using X-ray diffraction and Raman spectroscopy, the tetragonal phase of  $TiO_2$ , the cubic phase of  $CdS$ , the monoclinic phase of  $InTaO_4$ , and the cubic phase of metallic  $Au$  were identified. UV – Vis spectroscopy measurements have shown that the incorporation of  $Au$  nanoparticles decreases significantly the values of the forbidden band gap of the base semiconductor, the two oxides; and at the same time, the bands associated with the surface plasmon resonance can be located. The scanning electron microscopy images offer details of the surface morphology of the photocatalysts, and evidence the formation of metallic  $Au$  nanoparticles with spherical and polyhedral shapes; which are very important in the photocatalytic activity. The modification of the semiconductors with metallic nanoparticles improved the yields in the generation of methanol in the  $CO_2$  photoreduction experiments under visible and ultraviolet radiation; this improvement was attributed to the effect of surface plasmonic resonance of  $Au$  nanoparticles, especially for those with sizes between 30 and 50 nm.

**Key words:** Photocatalysis,  $CO_2$  reduction, solar fuels, semiconductors.

## 1. INTRODUCCIÓN

El metanol es un intermediario químico ampliamente utilizado en muchos procesos de fabricación industrial. Como compuesto energético, es una alternativa valiosa al combustible GLP (Gas Licuado del Petróleo), la gasolina y el gasóleo, y en perspectiva, es un mejor portador de energía comparado con el hidrógeno, debido a su mayor facilidad de manejo, almacenamiento y transporte [1].

El metanol puede usarse directamente como combustible en motores de combustión interna, turbinas de gas, y celdas de combustible; se usa como materia prima para numerosos productos químicos, y como precursor para la producción de hidrocarburos superiores. Otra forma de aprovechar la energía almacenada en el metanol es a través su reformado, donde el  $H_2$  y el  $CO_2$  se producen a partir de una mezcla de metanol/agua, y el hidrógeno generado es un combustible que se puede considerar limpio, dado que su único producto de combustión es el agua [2].

El potencial uso del  $CO_2$  como fuente de carbono para la síntesis de metanol ha atraído gran atención científica en los últimos años, sumado a los beneficios medioambientales que pueden generarse si es aprovechado de manera adecuada. De acuerdo con Zsulejko y colaboradores [3], en el año 2015, la anomalía de temperatura global (GTA) obtuvo un récord histórico de  $0.9\text{ }^\circ\text{C}$  debido al elevado nivel de  $CO_2$  en la atmósfera (400 ppm). Para la COP21 celebrada en el año 2015 en París Francia, “The 21st Conference of the Parties” por sus siglas en inglés, su principal objetivo fue negociar un acuerdo climático legalmente vinculante entre 195 países para mantener el aumento de temperatura del calentamiento global muy por debajo de  $2.0\text{ }^\circ\text{C}$  (preferiblemente  $1.5\text{ }^\circ\text{C}$ ) para el año 2100.

Los principales aspectos destacados de la COP21 incluyen los siguientes puntos destacados: (1) reducir las emisiones de carbono lo antes posible, (2) lograr un equilibrio entre las emisiones antropogénicas y las absorciones de gases de efecto invernadero, es decir, un aumento en  $[CO_2]$  de  $0.0\%$  por año (línea de  $CO_2$  trent-2 en la Figura 1), (3) preferiblemente limitar el aumento de temperatura global desde 1800 hasta el 2100 a  $1.5\text{ }^\circ\text{C}$  (corresponde a

un GTA de 0.9°C en la Figura 1), (4) incitar encarecidamente a los países desarrollados a que en 2020 adopten un programa y contribuyan con \$ 100 mil millones anuales para la mitigación del cambio climático y proporcionen tecnología apropiada y desarrollo de capacidades y (5) a que revisen el progreso en tales esfuerzos de reducción cada cinco años.

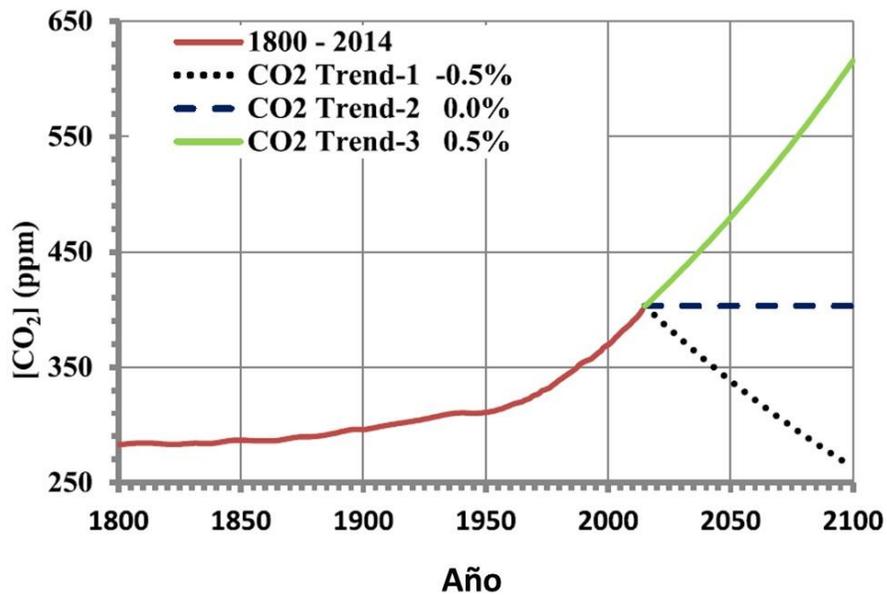


Figura 1. Concentración (1800-2014) y proyecciones (2015-2100) en los niveles de dióxido de carbono atmosférico; Adaptado de Szulejko et al. [3].

En la Figura 1 se describen tres posibles proyecciones sobre la concentración de  $CO_2$  en la atmósfera terrestre, la línea roja describe el aumento en la concentración de  $CO_2$  desde el año 1800 hasta el 2015, la línea  $CO_2$  trend-1 plantea un decremento de 0.5% anualmente en la concentración de  $CO_2$ , la línea  $CO_2$  trend-2 un balance entre las emisiones antropogénicas y las fuentes de mitigación naturales de  $CO_2$ , mientras que la línea  $CO_2$  trend-3 plantea un aumento de 0.5% anual en la concentración de  $CO_2$ ; el cual es una proyección del comportamiento actual (COP21, 2015).

Por otro lado, el uso de  $CO_2$  como materia prima se ve obstaculizada por su elevada estabilidad termodinámica, y por su deficiente producción de compuestos orgánicos a partir de fuentes de energía renovables, lo cual requiere de elevadas cantidades de energía para alcanzar niveles de conversión aceptables de productos químicos.

Por todo este conjunto de razones, es de gran interés estudiar diferentes rutas de conversión de  $CO_2$  a compuestos de interés energético como el metanol. En el presente trabajo de investigación se proponen y reportan los resultados obtenidos para un proceso de reducción fotocatalítica de  $CO_2$  a  $CH_3OH$  usando dos sistemas plasmónicos basados en las heteroestructuras  $CdS/NP's Au/TiO_2$  (películas) y  $NP's Au/InTaO_4$  (polvos).

## 2. CONOCIMIENTOS PREVIOS

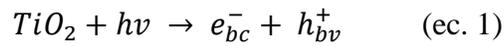
### 2.1. Fotocatálisis

A partir de que Inoue et *al.* en 1979 [4] presentaron su trabajo pionero en la conversión fotoelectroquímica de  $CO_2$  a diferentes compuestos orgánicos utilizando materiales semiconductores como fotocatalizadores, el nivel de investigación en este tema ha incrementado de manera significativa en la comunidad científica. Sin embargo, a pesar de la creciente actividad este campo, existen muy pocos fotocatalizadores que puedan hidrogenar eficientemente y de forma estable el  $CO_2$  gaseoso a metanol a presión ambiente con alta selectividad. En el área de la catálisis, la expresión de fotocatálisis fue conocida después de 1930, y se define como el cambio en la velocidad de una reacción debido a la interacción entre un catalizador y radiación electromagnética. La interacción entre el catalizador y la luz origina una transferencia interna de portadores de carga, electrones principalmente, los cuales participan en la transformación de las sustancias identificadas como reactivos.

La fotocatálisis es mayormente utilizada para detallar un proceso en el cual ocurre la aceleración de una reacción cuando un material, normalmente un material semiconductor, interactúa con fotones de suficiente energía (o luz de cierta longitud de onda), para generar especies oxidantes altamente reactivas; las cuales permiten la transformación química de un compuesto que a su vez esté interaccionando en el sistema. La fotocatálisis heterogénea es una disciplina que se diferencia de la catálisis convencional en el modo de activación del catalizador, la cual se lleva a cabo mediante la absorción de fotones por parte del material semiconductor, a diferencia de la activación térmica de la catálisis convencional [5].

En fenómeno de fotocatálisis, un electrón del semiconductor desde su banda de valencia es excitado con luz de una energía mayor que su ancho de banda prohibida, permitiéndole acceder hasta la banda de conducción; en el esquema de la figura 2 se puede apreciar un resumen de este proceso. Para el dióxido de titanio en su forma anatasa,  $TiO_2$ , su energía del ancho de banda prohibida se encuentra próximo a 3.2 eV, por lo que en el curso de la fotocatálisis se requiere de una fuente de emisión de luz ultravioleta ( $\lambda \leq 387$  nm).

En este proceso, un electrón del semiconductor es excitado hacia la banda de conducción ( $e_{bc}^-$ ) por la absorción de un fotón, generando un hueco positivo en la banda de valencia ( $h_{bv}^+$ ):



Una vez generada la separación de cargas, los portadores se pueden difundir a la superficie del semiconductor, y reaccionar con las especies adsorbidas. Estas reacciones de oxidación – reducción (redox) tendrán lugar siempre que el tiempo de vida medio de las cargas sea suficiente para difundirse hasta la superficie, y reaccionar con las especies adsorbidas [6,7].

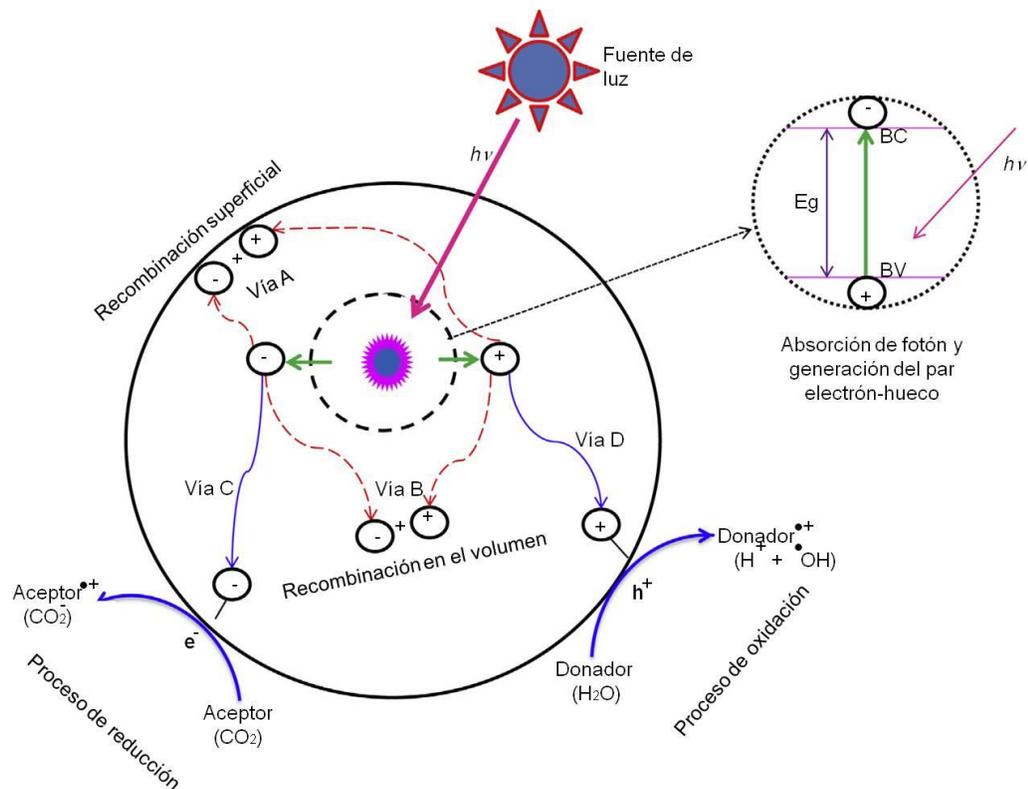


Figura 2. Mecanismos y vías para los procesos de oxidación y reducción fotocatalíticos sobre la superficie de un fotocatalizador heterogéneo; Adaptado de Tahir y Amin [8,9].

Los procesos de fotocatalisis heterogénea son mecanismos bastante complejos, debido a que muchas maneras son viables para generar un producto final, y el rendimiento de los productos depende de la vida de los electrones y huecos fotogenerados. Por otra parte, la rapidez de transferencia de los portadores de carga depende de la posición bandas de valencia y conducción, y de los respectivos potenciales de oxidación - reducción de los compuestos absorbidos. En general, durante el proceso de fotocatalisis, si las cargas tienen suficiente energía para separarse, entonces son posibles las siguientes vías o rutas que se observan de la Figura 2 [9].

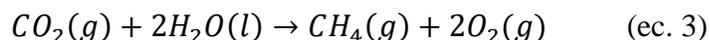
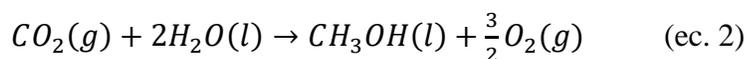
En contienda por la transferencia de los electrones y huecos hacia los compuestos adsorbidos, es posible que los portadores de carga se recombinen entre ellos. Los electrones y huecos separados pueden asociarse dentro del volumen del semiconductor o en su superficie. La recombinación superficial (vía A) ocurre cuando los electrones y huecos son recombinados en la superficie del semiconductor. No obstante, si las cargas se recombinan dentro del semiconductor, entonces el fenómeno se conoce como recombinación en volumen (vía B).

Los electrones excitados también pueden moverse a través de la superficie exterior del catalizador, y por lo tanto ser atrapados por especies adsorbidas. Este proceso de intercambio de electrones puede ser más efectivo si las especies a reaccionar (p. ej.  $CO_2$  y  $H_2O$ ) ya se encuentran adsorbidas en la superficie del semiconductor. En esta interfaz, el catalizador puede donar electrones para reducir especies aceptoras (vía C), como el  $CO_2$ ; por su parte, un hueco puede ser cedido a la superficie, donde un electrón de una especie donadora puede combinarse con la carga positiva para oxidar la especie donadora, como el  $H_2O$  (vía D).

En particular, la fotoactividad de los materiales semiconductores depende de: a) la composición del medio de reacción, b) la adsorción de los reactivos sobre la superficie del semiconductor ( $CO_2$  y  $H_2O$ ), c) el tipo de semiconductor y sus características cristalinas/morfológicas/ópticas, y d) la habilidad del semiconductor para absorber luz UV o visible [10].

## 2.2. Síntesis de metanol mediante fotocatalisis heterogénea

Similar a lo que ocurre en la naturaleza, los procesos de reducción fotocatalítica de  $CO_2$  utilizan la energía fotónica para inducir la generación de radicales o especies redox, los cuales pueden fungir como reactivos altamente efectivos. En particular, diferente al proceso natural de fotosíntesis en el cual se producen mayormente compuestos de carbohidratos, el  $CO_2$  y el  $H_2O$  son convertidos en metanol y/o metano en la superficie de un semiconductor indicado; demostrando que el  $H_2O$  puede actuar como un agente reductor y como una fuente de electrones/protones de acuerdo con las siguientes reacciones:



El proceso de reducción fotocatalítica de  $CO_2$  involucra una serie de diferentes pasos que en general consisten en: (i) la adsorción de  $CO_2$ , (ii) la fotogeneración de pares electrón – hueco ( $e_{bc}^- / h_{bv}^+$ ), (iii) la separación y el transporte de los portadores de carga hacia la superficie, y (iv) las interacciones entre las diferentes especies químicas permitiendo la formación de los productos. A continuación, se describe un poco cada uno de estos procesos:

### (i) Adsorción de $CO_2$

Se encuentran varios factores que intervienen en la adsorción química de  $CO_2$  en la superficie de los semiconductores, como: la configuración electrónica de los sistemas catalizadores, la función trabajo asociada a la intercambio de electrones, y la geometría local. Especialmente, la quimiadsorción de  $CO_2$  sobre la superficie del semiconductor ocurre por la coordinación el carbono o del oxígeno, actuando de esta forma, como una especie donante o aceptora de electrones. De hecho, en el fenómeno de quimisorción es posible que interactúen alguno de oxígenos sin electrones, formando un enlace con los centros ácidos de Lewis del semiconductor (es decir, coordinación de oxígeno); o el átomo de carbono; obteniendo electrones de los centros básicos de Lewis y generando especies carbonatadas (es decir,

coordinación de carbono). Durante la adsorción de  $CO_2$ , la molécula pierde su simetría lineal, lo que provoca una disminución de su barrera energética.

(ii) *Fotogeneración de pares electrón – hueco ( $e_{bc}^- / h_{bv}^+$ )*

Este mecanismo se explicó en la parte de fotocatalisis heterogénea, en la sección 2.1.

(iii) *Separación y transporte de portadores de carga*

Parte de este subtema se explica en la sección de fotocatalisis. Después de la generación de los portadores de carga, los electrones excitados ( $e_{bc}^-$ ) pueden reducir las especies adsorbidas o quimiadsorbidas en la superficie del semiconductor. Desde un punto de vista mecánico, la transferencia de carga es una competencia con el proceso de recombinación de pares electrón – hueco.

Los pares electrón – hueco tienen normalmente un tiempo de vida medio de  $10^{-9}$  s. Por otro lado, el proceso de quimiadsorción requiere entre  $10^{-8}$  y  $10^{-3}$  s. Por lo tanto, la recombinación de los pares electrón – hueco fotogenerados debe ser retardada con la finalidad de mejorar el proceso de transferencia de carga, y en consecuencia, favorecer la producción fotocatalítica de  $H_2$  y la fotoreducción de  $CO_2$ .

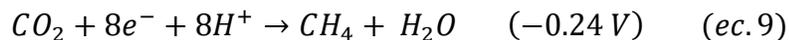
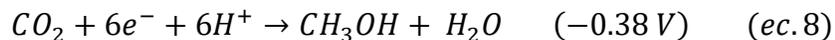
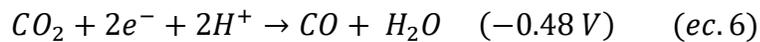
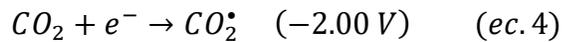
Los procesos de separación y transporte de carga están cercanamente relacionados con la morfología cristalina, la presencia de defectos y desordenes cristalinos, y las modificaciones de los fotocatalizadores; como en el caso de aquellos basados en  $TiO_2$ .

*(iv) Reacciones entre las especies superficiales y los portadores de carga*

De forma similar a cualquier otro proceso redox, para permitir la transferencia del electrón hacia el  $CO_2$  químicamente absorbido, el semiconductor debe adquirir electrones de un agente de sacrificio, garantizando la neutralidad electrónica del material. En particular, la oxidación del agua a  $O_2$  es la ruta principal para proporcionar los electrones necesarios.

El mecanismo de reacción en la fotoreducción de  $CO_2$  sigue siendo controvertido; ya que el estado de oxidación final del carbono está determinado por la vía de reacción específica, y por el número y las velocidades de los electrones transferidos entre portadores fotogenerados y especies dentro del sistema de reacción.

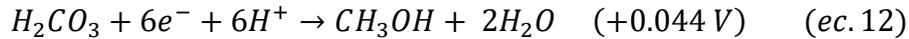
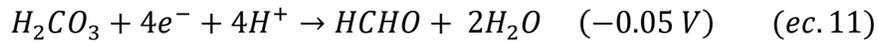
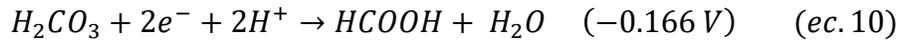
Teniendo en cuenta los potenciales redox termodinámicos, en la fotoreducción de  $CO_2$  se puede producir diferentes productos que involucran diversos procesos redox, como se puede ver de las siguientes ecuaciones:



La fotoreducción de  $CO_2$  debería ocurrir principalmente a través de un mecanismo de transferencia multielectrónica, debido a la alta estabilidad termodinámica del  $CO_2$  [9].

El valor del  $pH$  puede afectar sensiblemente la fotoactividad y la distribución del producto de la reacción, de acuerdo con los equilibrios termodinámicos y las especies reactivas

involucradas. En particular, la molécula de  $CO_2$  está en equilibrio en la forma de ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) en solución, y con sus dos bases conjugadas (es decir,  $HCO_3^-$ , y  $CO_3^{2-}$ ), especialmente a  $pH$  básicos. Por lo tanto, todas estas especies se pueden reducir bajo la superficie del fotocatalizador, junto con el  $CO_2$ . Como se indican en las ecuaciones 10, 11 y 12, la reducción del ácido carbónico sigue el mismo mecanismo multielectrónico de  $CO_2$ , aunque ocurren a un potencial mayor, lo que indica que la reducción de  $H_2CO_3$  es más favorecida termodinámicamente que la del  $CO_2$ .



Bajo condiciones normales, el  $CO_2$  es caracterizado por tener un relativamente bajo valor de saturación en agua (1.45 g/L). Por lo tanto, un incremento en la concentración de  $CO_2$  en la solución es una de las mejores maneras de incrementar la eficiencia y la producción en los procesos fotocatalíticos. Generalmente, existen dos métodos para aumentar la saturación de  $CO_2$ . El primero consiste en variar el  $pH$  de la solución acuosa, mientras que un segundo consiste en incrementar la presión de  $CO_2$  en el sistema fotocatalítico.

No muchos semiconductores exhiben energías de banda prohibida adecuadas para la síntesis de metanol a través de la fotoconversión de  $CO_2$  [1]. La ubicación de los niveles límite de las bandas es también otro aspecto importante, y solo podrá ser compatible con los potenciales redox de los respectivos compuestos químicos de la forma en que se muestra en la Figura 3.

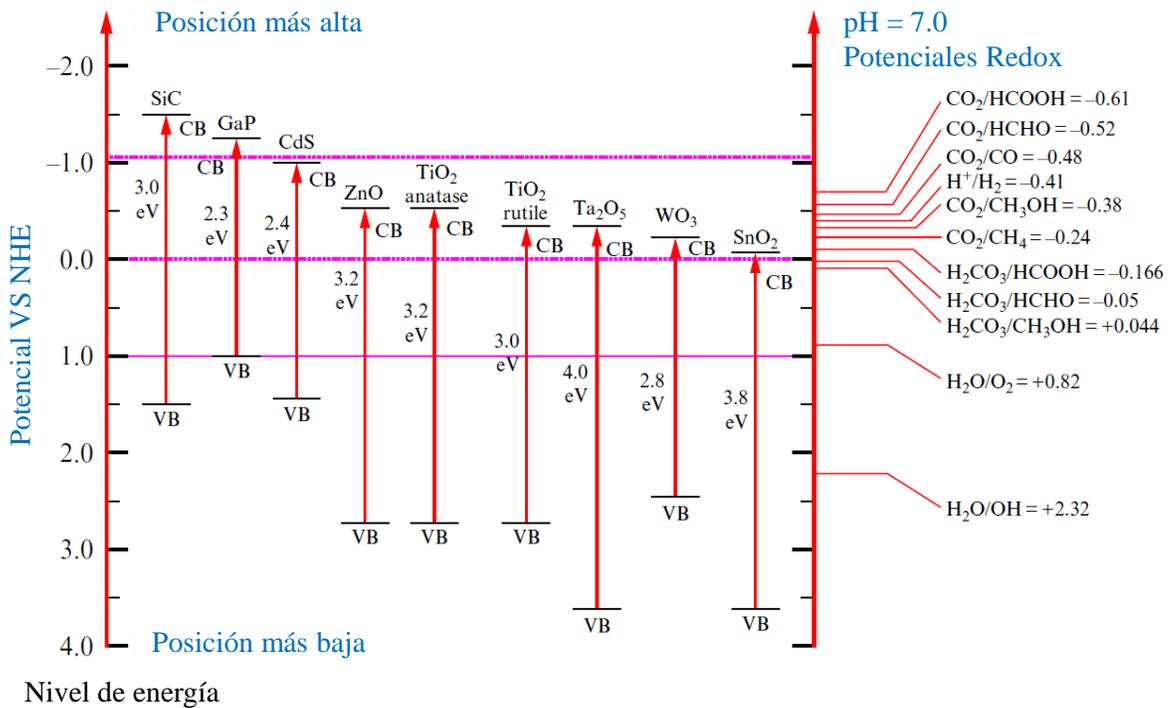


Figura 3. Representación esquemática de los potenciales de la banda de conducción y de valencia de varios semiconductores, y los potenciales de reducción termodinámicos de varios compuestos medidos a  $pH = 7$ ; Adaptado de Spadaro *et al.* [1].

Para la generación de  $H_2$  y la reducción de  $CO_2$ , el borde de la banda de conducción debe situarse a una posición más elevada (más negativo) que el potencial redox del  $H_2/H_2O$  o  $CH_4/CO_2$  ( $CH_3OH/CO_2$ ,  $HCHO/CO_2$ ,  $HCOOH/CO_2$  o  $CO/CO_2$ ), mientras que la posición del borde de la banda de valencia más por debajo (más positivo) que el potencial redox de  $O_2/H_2O$  [11].

### 2.3. Fotocatálisis plasmónica

La fotocatálisis plasmónica implica la dispersión de nanopartículas metálicas, generalmente metales nobles como el *Au* y *Ag* (en tamaños de decenas a cientos de nanómetros), en materiales semiconductores con actividad fotocatalítica. El resultado es un compuesto con una mayor fotoreactividad bajo irradiación UV y bajo un amplio intervalo de radiación visible. El empleo de nanopartículas de metales nobles aporta varios beneficios a los diferentes procesos fotocatalíticos en los materiales semiconductores, algunos se encuentran resumidos en el diagrama de la figura 4.

De acuerdo con este diagrama, la fotocatálisis plasmónica posee dos características importantes: (1) la unión entre el metal y el semiconductor, o unión Schottky, (2) y la resonancia del plasmón de superficie localizada (RPSL).

El contacto entre el metal y el semiconductor, la unión Schottky, crea un campo eléctrico interno en una región dentro de la parte del fotocatalizador, llamada región de carga espacial, pero cerca la interfaz metal/semiconductor. Este campo eléctrico obliga a los portadores de cargas, electrones y huecos, a moverse en diferentes direcciones una vez que se han generado dentro o cerca de dicha unión. Adicionalmente, la parte metálica aporta una vía rápida para la transferencia de carga, y su superficie actúa como un centro de trampa para albergar más sitios activos para las fotorreacciones. La unión Schottky y la vía rápida de transferencia de carga actúan por lo tanto juntas para suprimir la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  [12–16].

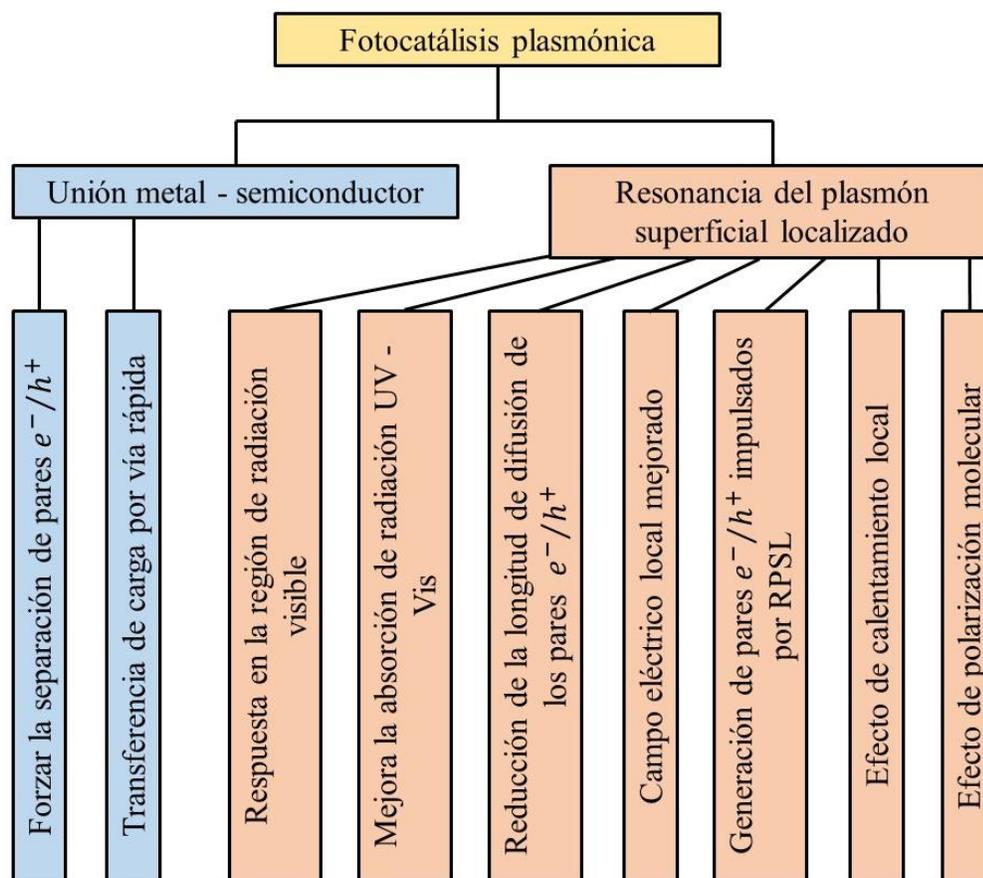


Figura 4. Efectos benéficos principales de la fotocatalisis plasmónica; Adaptado de Zhang et al. [12].

Sin embargo, la característica más importante de la fotocatalisis plasmónica es la resonancia del plasmón de superficie localizada (RPSL). Este representa la fuerte oscilación colectiva de los electrones libres del metal, en fase con la variación del campo eléctrico de la luz incidente en el sistema. Se pueden distinguir varios beneficios de este fenómeno. Inicialmente, la longitud de onda de resonancia de las nanopartículas se puede modular para caer en la región visible o UV del espectro electromagnético, según su tamaño, su forma, y el entorno de sus alrededores. Segundo, la RPSL puede mejorar de forma importante la absorción de luz visible de fotocatalizadores de baja banda prohibida (p. e.,  $Fe_2O_3$ ), y la

absorción UV de materiales de grande banda prohibida. Tercero, la fuerte absorción hace que la mayor parte de la luz incidente se absorba dentro de una capa delgada ( $\sim 10$  nm) debajo de la superficie y, por lo tanto, solo hay una pequeña distancia de difusión de los pares  $e^-/h^+$  fotoexcitados y la superficie. Finalmente, la RPSL crea un intenso campo eléctrico local, lo que favorece las reacciones fotocatalíticas de varias formas. Por ejemplo, potencia la excitación de más pares  $e^-/h^+$ , incrementa la temperatura en el entorno circudante para aumentar la tasa de reacción redox y la transferencia de masa, y polariza las moléculas no polares para una mejor adsorción [12].

De las características discutidas, cada efecto tiene algunos requisitos y es posible que no todos sean efectivos en un experimento. En algunas circunstancias, algunos efectos pueden ser perjudiciales. Además, todos los efectos citados no son exhaustivos, es decir, pueden existir otros efectos en la fotocatalisis plasmónica que pueden ayudar a un mejor rendimiento en la reacción de interés. Por ejemplo, las nanopartículas actuando como material catalítico, o el efecto de túnel cuántico [12].

Las nanopartículas o clústeres son definidas como partículas compuestas por un cierto número de átomos en el rango de 3 hasta  $10^7$ . Debido a su tamaño, sus propiedades características no son similares a las de sus moléculas aisladas, ni a las del material a granel (una mejor definición es “en bulk”, que hace referencia al seno del material a gran escala). La banda del plasmón superficial (BPS) es una fuerte y amplia banda de absorción observada en la región UV – Vis del espectro electromagnético para nanopartículas metálicas más grandes de 2 nm. Esta absorción es también referida como “resonancia Mie” debida a Gustav Mie, un contribuidor prominente a la teoría BPS. Para clústeres de tamaños inferiores, los efectos cuánticos son predominantes, y no se observan fenómenos relacionados a BPS.

La posición, la forma, y la intensidad de las bandas del plasmón de superficie dependen fuertemente de varios factores: la constante dieléctrica de medio que las rodea, las interacciones electrónicas entre los ligandos estabilizadores y las nanopartículas (las cuales alteran la densidad electrónica dentro de la nanopartícula y su tamaño), la forma y la monodispersidad de las nanopartículas [13].

### 2.3.1. Respuesta óptica de nanopartículas esféricas individuales

En la fotocatalisis plasmónica, varias formas de las nanopartículas de metales nobles han sido utilizadas, como esféricas, triangulares, nanocascarón (del inglés, nanoshell), en forma de prisma, etc. De todas ellas, las nanoesferas tienen la forma más simple e importante; esta produce soluciones analíticas estrictas en respuesta a un campo electromagnético.

Fundamentalmente, la interacción de las nanopartículas con la luz incidente puede ser descrita mediante la resolución de las ecuaciones de Maxwell con las condiciones de frontera apropiadas. Para una partícula esférica individual, la teoría de Mie provee una rigurosa descripción de la respuesta electrodinámica. Para partículas a nanoescala que tienen un tamaño  $a \ll \lambda$ , un tratamiento analítico mucho más simple puede ser adoptado. La condición  $a \ll \lambda$  es conocida como la “aproximación cuasi-estática”, y bajo esta condición, el cambio de fase sobre el volumen de la nanopartícula es despreciable, y entonces la distribución espacial del campo eléctrico es simplemente la respuesta de la partícula a un campo electrostático; como se puede apreciar en la figura 5 [12].

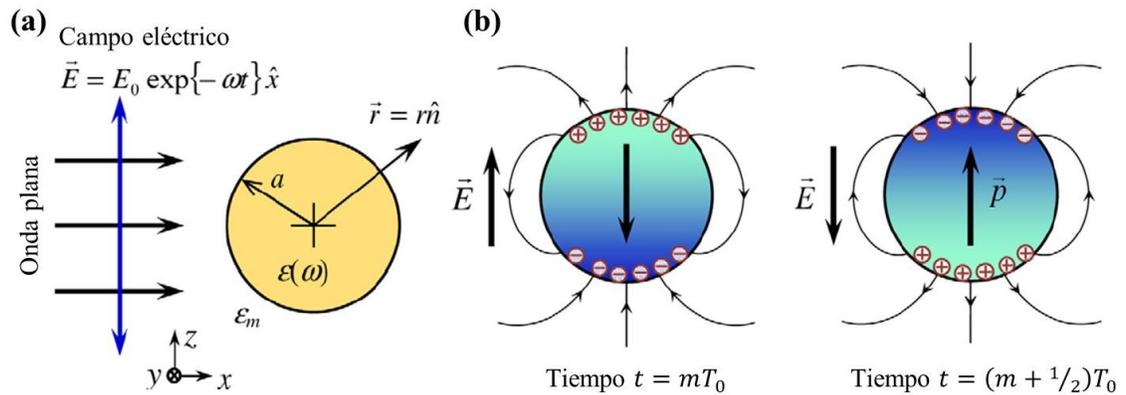


Figura 5. Representación esquemática de la respuesta óptica de una partícula esférica.

(a) Diagrama de una nanoesfera homogénea irradiada por luz incidente de una onda plana; (b) oscilación de los electrones de conducción en fase con el campo eléctrico externo (generación de un dipolo oscilante); adaptada de Zhang et al. [12].

La dependencia del tiempo armónica se puede agregar a la solución una vez que se conocen las distribuciones del campo eléctrico.

### 2.3.1.1. Polarizabilidad y campo eléctrico local

Ahora considere una nanopartícula esférica homogénea bajo la irradiación de luz de onda plana (figura 5(a)). La esfera tiene un diámetro  $a$  y una constante dieléctrica compleja dependiente de la longitud de onda  $\varepsilon(\omega)$ , aquí  $\omega$  es la frecuencia angular. La esfera está rodeada por un medio homogéneo, infinitamente grande, no absorbente y no magnético con la constante dieléctrica  $\varepsilon_m$ . El campo eléctrico de la luz es  $\vec{E} = E_0 \exp\{-\omega t\} \hat{x}$ , aquí  $E_0$  es una constante,  $\hat{x}$  el vector unitario de la dirección  $x$  y,  $t$  el intervalo de tiempo. Conceptualmente, los electrones de conducción en la nanoesfera son desplazados por el campo eléctrico externo para crear un centro de carga negativa en un extremo y un centro de carga positiva en el otro extremo, formando un dipolo (figura 5(b)). Si  $\omega$  no es muy alto, el dipolo puede oscilar lo suficientemente rápido como para seguir la fase de  $\vec{E}$ . Es fácil imaginar que a primer orden el momento dipolar  $\vec{p}$  es linealmente proporcional a  $\vec{E}$ , dado por

$$\vec{p} = \varepsilon_m \alpha \vec{E} \quad (ec. 13)$$

aquí  $\alpha$  es la polarizabilidad estática de la esfera.

Fuera de la esfera, el dipolo genera un campo eléctrico y se superpone al  $\vec{E}$  entrante. Esta ilustración física es correcta siempre que se cumpla la condición de aproximación cuasi-estática. La polarizabilidad está relacionada con los otros parámetros por:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (ec. 14)$$

aquí  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío.

Muchas de las fascinantes propiedades de la RPSL se encuentran en el denominador de la ecuación 14. Bajo la condición de  $Im[\varepsilon]$  es pequeño o de lenta variación, el denominador alcanza un mínimo en

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (\text{ec. 15})$$

Aquí es de donde proviene la mejora de la absorción, la dispersión y el campo eléctrico local. La ecuación 15 también indica que la frecuencia de resonancia depende en gran medida del entorno circundante.

Fuera de la esfera, el campo eléctrico a  $\vec{r} = r\hat{n}$  puede ser expresado como:

$$\vec{E}_{out} = \vec{E} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} [3\hat{n}(\hat{n} \cdot \hat{p}) - \hat{p}] \quad (\text{ec. 16})$$

Donde  $r$  es la distancia al centro de la esfera, y  $\hat{n}$  es la dirección del vector unitario.

En el lado derecho de la ecuación 16, el primer término hace referencia a la luz incidente, y el segundo término representa la radiación del dipolo puntual  $\hat{p}$ . Esto coincide con la imagen conceptual como se indicó anteriormente. El término  $1/r^3$  muestra que la contribución del dipolo disminuye rápidamente cuando se aleja de la esfera y, por lo tanto, la mejora del campo eléctrico se limita a las proximidades de la superficie esférica (generalmente unos pocos nanómetros).

### 2.3.1.2. Frecuencia de resonancia plasmónica

La longitud de onda de absorción en el rango visible es una de las características más atractivas de la fotocatalisis plasmónica. Por esta razón, derivaremos la frecuencia de resonancia. Basado en el modelo de Drude, la función dieléctrica  $\varepsilon(\omega)$  de los metales se puede expresar como:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{ec. 17a})$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{ec. 17b})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (\text{ec. 17c})$$

aquí  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  son la parte real y la parte imaginaria de  $\varepsilon$  respectivamente;  $\tau$  es el tiempo de relajación del electrón libre y  $\gamma = 1/\tau$  es la frecuencia de amortiguamiento intrabanda.  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma del metal en volumen (bulk) dada por  $\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / \varepsilon_0 m^*}$ , siendo  $n_e$  la densidad numérica de electrones,  $e$  la carga eléctrica, y  $m^*$  la masa efectiva del electrón. La Tabla 1 enumera los parámetros de los metales nobles comunes. Se ve que  $\omega_p$  está en el rango ultravioleta profundo, y  $\tau$  es del orden de 100 fs.

Tabla 1. Lista de los parámetros del modelo Drude de metales nobles comunes; incluida la frecuencia de plasma  $\omega_p$ , la frecuencia de amortiguamiento intrabanda  $\gamma$ , el tiempo de relajación  $\tau$  y el término del producto  $\omega^2 \tau^2$ .

	$\omega_p$ ( $10^{15}$ Hz)	$\gamma$ ( $10^{12}$ Hz)	$\tau$ ( $10^{-15}$ s)	$\omega_p^2 \tau^2$
Plata	2.18	4.353	230	$5.2 \times 10^5$
Oro	2.183	6.46	155	$1.1 \times 10^5$
Platino	2.244	16.73	59.8	$5.5 \times 10^5$

A partir de la ecuación 15 se puede determinar que la frecuencia de resonancia  $\omega_{LSPR}$  es:

$$\omega_{LSPR} = \omega_p \sqrt{\frac{1}{1 + 2\varepsilon_m} - \frac{1}{\omega_p^2 \tau^2}} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} \quad (ec. 18)$$

La aproximación es válida ya que se puede ver en la tabla 1 que el término producto  $\omega_p^2 \tau^2$  es mucho mayor que el término  $(1 + 2\varepsilon_m)$  para materiales dieléctricos circundantes comunes en fotocatalisis (por ejemplo, vacío, agua,  $TiO_2$ ) [12].

Se observa a partir de la ecuación 18 que, la longitud de onda resonante se desplaza hacia el rojo si el medio circundante tiene una constante dieléctrica más alta ( $\sim 100$  nm por cambio de índice de refracción). Por ejemplo, las nanopartículas de  $Au$  rodeadas de vacío, agua ( $\varepsilon_m$

$\approx 1.78$  a temperatura ambiente), y  $TiO_2$  ( $\epsilon_m \approx 9.00$  para rutilo y paralelas al eje óptico), tienen  $\omega_{LSPR} = 0.238 \mu\text{m}$ ,  $0.294 \mu\text{m}$  y  $0.6 \mu\text{m}$ , respectivamente.

Cabe mencionar que la estimación dada por la ecuación 18 no es precisa para las nanopartículas de metales nobles cuando la longitud de onda de la luz es inferior a  $1 \mu\text{m}$ , aunque la tendencia predicha es cualitativamente correcta. Esto se debe a que el modelo de Drude no considera la transición entre bandas, y la aproximación cuasiestática excluye la existencia de multipolos. Además, no considera el tamaño de las nanopartículas. De hecho, la longitud de onda resonante se desplaza hacia el rojo cuando aumenta el tamaño de las nanopartículas.

#### 2.4. Sistemas propuestos para fotocatalisis plasmónica

Más allá de la identificación de compuestos semiconductores y el estudio de sus características energéticas, la problemática actual se centra en la formulación de nuevos materiales o en la optimización de los compuestos ya existentes; como la regulación de sus propiedades o su mejoramiento mediante el acoplamiento con otros compuestos o elementos.

Aunque algunos semiconductores por si solos presentan buena actividad fotocatalítica, sus propiedades catalíticas se pueden mejorar mediante varias técnicas. La modificación de los semiconductores con nanopartículas plasmónicas es una de las estrategias que ha atraído gran interés en los últimos años y que ha demostrado ser prometedora para varias aplicaciones

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, y en particular énfasis en los materiales fotocatalíticos, los siguientes sistemas han sido propuestos como tema de estudio en el desarrollo del presente proyecto de tesis doctoral.

#### 2.4.1. El sistema $CdS/NP's Au/TiO_2$

El presente sistema propone la actuación sinérgica de  $TiO_2$  como material fotocatalizador principal, y  $CdS$  para aprovechar la región visible del espectro electromagnético. Además, la modificación con nanopartículas de oro favorecerá los procesos de fotoconversión gracias a la acción del fenómeno de resonancia plasmónica superficial.

##### (i) Dióxido de titanio, $TiO_2$

El dióxido de titanio,  $TiO_2$ , es actualmente el semiconductor más utilizado en procesos fotocatalíticos, y es uno de los materiales más significativos en la familia de los óxidos metálicos de transición. Es especialmente utilizado como pigmento blanco (en pinturas, plásticos, papel, alimentos, fármacos, etc.) y como un absorbente de radiación ultravioleta en protectores solares. El  $TiO_2$  tiene importantes ventajas comparado con otros semiconductores; como lo son su buena estabilidad química, su bajo costo, poca toxicidad, su abundancia en fuentes naturales y su gran habilidad para degradar un amplio rango de contaminantes en fase líquida y gaseosa; los cuales lo hacen principalmente aplicable en procesos fotocatalíticos y fotovoltaicos [17–19]. Como fotocatalizador, el dióxido de titanio es de gran interés en las investigaciones de conversión fotocatalítica de  $CO_2$  en combustibles solares y energía [20,21].

El  $TiO_2$  posee tres distintos polimorfos, la anatasa, el rutilo y la brookita, de las cuales las fases más conocidas son la anatasa y el rutilo. Para el  $TiO_2$  a granel, el rutilo es la fase más estable a elevadas temperaturas, pero la anatasa y la brookita son comunes en grano fino (nanoescala) tanto de su forma natural como sintética [22].

La anatasa y brookita son compuestos metaestables, y pueden ser convertidos a la fase rutilo, compuesto termodinámicamente estable, bajo calcinación a temperaturas que excedan  $\sim 600^\circ C$ . La anatasa es termodinámicamente más estable cuando su tamaño de cristalita (TC) es inferior a 11 nm, la brookita es la fase estable cuando se encuentran en el intervalo de 11 nm  $< TC < 35$  nm, y para el rutilo  $TC > 35$  nm. Para los tres polimorfos, la celda unitaria está compuesta de octaedros distorsionados de  $TiO_6$ , en donde cada átomo de titanio ( $Ti^{4+}$ ) se

coordina a seis átomos de oxígeno ( $O^{2-}$ ). La estructura cristalina, así como su estructura de bandas, queda por lo tanto determinada por las diferencias entre los patrones de crecimiento de las celdas, por las distancias interatómicas, y por los tipos de distorsión que presente el compuesto cristalino.

La anatasa está formada de octaedros que comparten esquinas (vértices), los cuales forman planos (0 0 1) y resultan en una estructura tipo tetragonal; en el rutilo, los octaedros comparten bordes en los planos (0 0 1), para dar otra estructura tetragonal; finalmente, en la brookita tanto bordes como esquinas son compartidas, lo que da lugar a una estructura tipo ortorrómbica (este polimorfo es el menos estudiado debido a que generalmente presenta una menor actividad fotocatalítica). La Figura 6 muestra las estructuras cristalinas de los tres materiales [6]. La anatasa es la fase que presenta mayor actividad fotocatalítica, así mismo, su estructura que presenta una menor densidad de empaquetamiento atómico; de este modo, el rutilo tiene una estructura cristalina con mayor densidad de empaquetamiento, lo cual sugiere puede tener gran importancia en su menor desempeño fotocatalítico.

Las propiedades electrónicas del  $TiO_2$  dependen del tipo polimorfo de estudio. Estudios minuciosos sobre el rutilo a bajas temperaturas, sugieren que su energía de ancho de banda prohibida está dominada por transiciones directas a 3.06 eV (405 nm,  $T = 1.6$  K). Para la fase anatasa, existe un acuerdo de que la absorción en el borde se encuentra cerca de 3.2 eV (384 nm), relacionada principalmente con transiciones indirectas. La brookita sin embargo, posee energías de ancho de banda prohibida en el intervalo desde 3.1 a 3.4 eV (365 - 400 nm), y estos dos límites son tanto mayor y menor que el valor de la anatasa; la diferencia es que parece no existir una certeza sobre si sus transiciones son directas o indirectas. Sin embargo, todos estos valores de energías de ancho de banda prohibida se encuentran en el dominio de la región ultravioleta del espectro electromagnético, lo que representa una desventaja energética al utilizar radiación solar como fuente de energía para producir portadores de carga con este semiconductor.

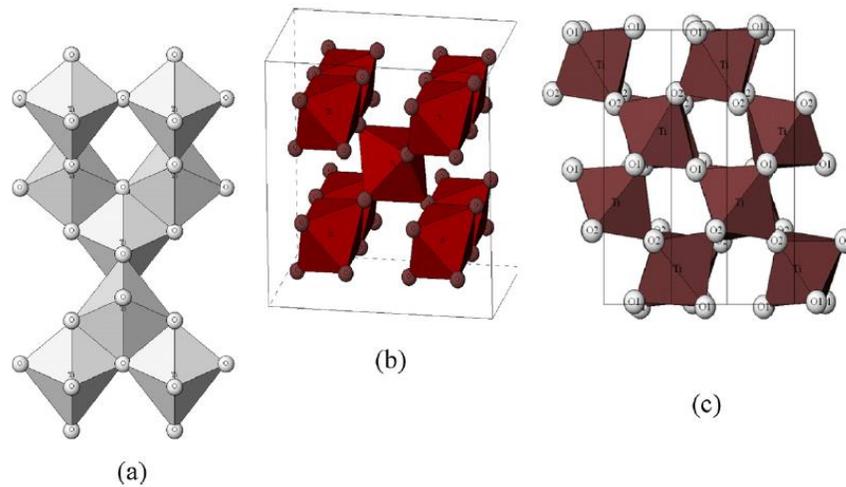


Figura 6. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio,  $TiO_2$ : (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita; adaptada de Pelaez et al., [6].

También se ha observado que debido al tamaño de partículas de  $TiO_2$  en escala nanométrica, su ancho de banda prohibida es superior al de partículas de  $TiO_2$  a tamaños macrométricos. En adición a esto, las superficies de  $TiO_2$  se convierten en altamente hidrofílicas bajo radiación de luz UV, y su mecanismo involucra la generación de pares electrón – hueco producidos en el interior del material; donde los huecos son atrapados por sitios de oxígeno en la red, los cuales pueden romper sus enlaces con los iones de titanio y coordinarse con moléculas de agua para formar grupos de  $OH$  en la superficie, las cuales presentan la elevada hidrofiliidad [10].

El  $TiO_2$  es típicamente un semiconductor tipo  $n$  debido a su deficiencia de oxígeno, la cual causa la presencia de centros  $Ti^{3+}$ ; no obstante, el valor de ancho de banda prohibida no solo depende de la estructura cristalina, sino que puede verse modificado por la presencia de defectos e impurezas en la red cristalina del material [6].

(ii) *Sulfuro de Cadmio, CdS*

El sulfuro de cadmio, *CdS*, es un semiconductor actualmente muy utilizado en la fabricación de celdas solares, generalmente como compuesto ventana, y tiene un gran potencial de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos, como fotosensores, filtros de radiación, etc., [23–26].

El *CdS* es típicamente un semiconductor tipo *n* debido a un exceso de *Cd*, o a las vacancias de *S* generadas durante su preparación (deficiencia estequiométrica); y pertenece al grupo de semiconductores II-VI. Este material puede cristalizar en 2 diferentes estructuras, hexagonal (tipo wurtzita) y cúbica (tipo zinc-blenda).

La estructura tipo wurtzita del *CdS* (Figura 7) es la más estable termodinámicamente, y también la más común, con un parámetro de red de  $a = 4.36 \text{ \AA}$ . El *CdS* tipo zinc – blenda es una estructura metaestable, sin embargo, se puede encontrar en la naturaleza en algunos minerales raros como la haleyita [27]. Este semiconductor presenta generalmente un ancho de banda prohibida directo de 2.4 eV en su estructura cúbica y de 2.5 en su fase hexagonal.

La síntesis de películas delgadas de *CdS* se ha explorado mediante una gran variedad de rutas como, evaporación térmica, erosión catódica, deposición por láser pulsado, diferentes métodos de baño químico, CVD, spray pirólisis y sol – gel. De los anteriormente mencionados, los métodos de baño químico y sol – gel han demostrado ser simples, baratos, y un excelente forma para depositar películas delgadas de manera uniforme y con gran área [28]. El *CdS* es ampliamente estudiado para sintetizar materiales compuestos con propiedades fotocatalíticas. Sin embargo, el problema principal de este material es debido a la rápida recombinación de los portadores de carga fotoexcitadas [29].

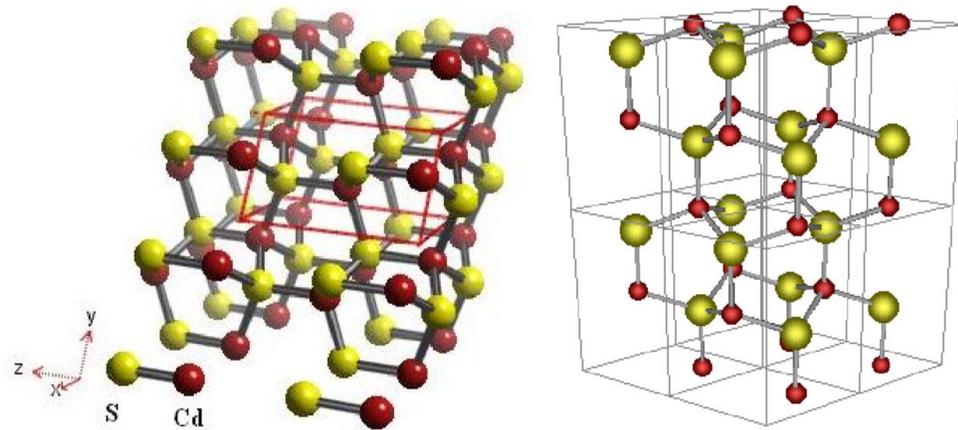


Figura 7. Estructura cristalina hexagonal (tipo wurtzita) del  $CdS$ ; adaptada de Ziabari y Ghodsi [27].

Los sistemas basados en  $CdS/NP's Au/TiO_2$  son de los materiales compuestos plasmónicos más prometedores, los cuales podrían ser usados en dispositivos de aplicaciones fotovoltaicas, fotocatalíticas y optoelectrónicas. La existencia de la interface entre el semiconductor y el metal ayuda disminuir la recombinación de los portadores de carga y tener un mejor desempeño en la reducción fotocatalítica de  $CO_2$ .

### (iii) El compuesto $CdS/TiO_2$

Estudios recientes han demostrado que la combinación de semiconductores de amplio ancho de banda (como el  $TiO_2$ ) con semiconductores de ancho de banda más pequeño, como los calcogenuros metálicos, pueden ser una manera efectiva de capturar la luz visible y promover la separación de cargas hacia una alta eficiencia fotocatalítica [30].

Un ejemplo común es la modificación del  $TiO_2$  con otros materiales semiconductores, como la adición de puntos cuánticos de compuestos inorgánicos, los cuales tienen un elevado

coeficiente de absorción de luz, una elevada estabilidad, prometedores potenciales de la excitación multielectrónica, y la capacidad de ajustar la longitud de onda de absorción variando el tamaño del punto cuántico.

Los nanocompuestos  $CdS/TiO_2$  son miembros de una clase de materiales con potenciales usos en la industria fotovoltaica y fotocatalítica. Los mejoramientos en el rendimiento fotocatalítico de estos materiales es un reto, y su rendimiento fotocatalítico está estrechamente relacionado con la microestructura y las propiedades superficiales. Por lo tanto, se espera que el desarrollo de los métodos de síntesis, y la optimización de la microestructura, mejoren aún más las propiedades fotoeléctricas y la eficiencia de conversión de energía de los nanocompuestos de  $CdS/TiO_2$ .

La banda de conducción del  $CdS$  es más negativa que la del  $TiO_2$ . Los electrones fotogenerados en la banda de conducción del  $CdS$  son transferidos a la banda de conducción del  $TiO_2$  mientras que los huecos fotogenerados permanecen en la banda de valencia como resultado de un gradiente de potencial en la interface entre los dos semiconductores. La recombinación entre los electrones y huecos fotogenerados es suprimida como resultado de un efecto de separación, y por lo tanto, la eficiencia de conversión energética y toda la actividad fotocatalítica puede ser mejorada. El compuesto  $CdS/TiO_2$ , el cual exhibe las características de absorción de luz visible del  $CdS$ , las características de absorción de luz UV del  $TiO_2$ , el efecto de soporte y el efecto de separación de cargas, tiene un valor de investigación positivo y aplicabilidad en la industria fotocatalítica y fotovoltaica.

El proceso de transferencia de carga interfacial entre el  $CdS$  y el  $TiO_2$  bajo radiación visible incluye, tal como se ilustra en la figura 8, (1) la inyección de electrones desde el  $CdS$  excitado hacia el  $TiO_2$ , (2) el transporte y recolección de electrones, (3) trampa de electrones, en el caso de puntos cuánticos de  $CdS$ , (4) recombinación de electrones y huecos, (5) reacciones de los electrones con especies del medio y (6) reacciones de los huecos con especies del medio. El mecanismo y la cinética de la transferencia de carga interfacial del estado excitado y la eficiencia de conversión de energía están muy influenciados por el tamaño del  $CdS$ , la

funcionalidad de la superficie y la interfaz entre las nanoestructuras donadoras y receptoras [31,32].

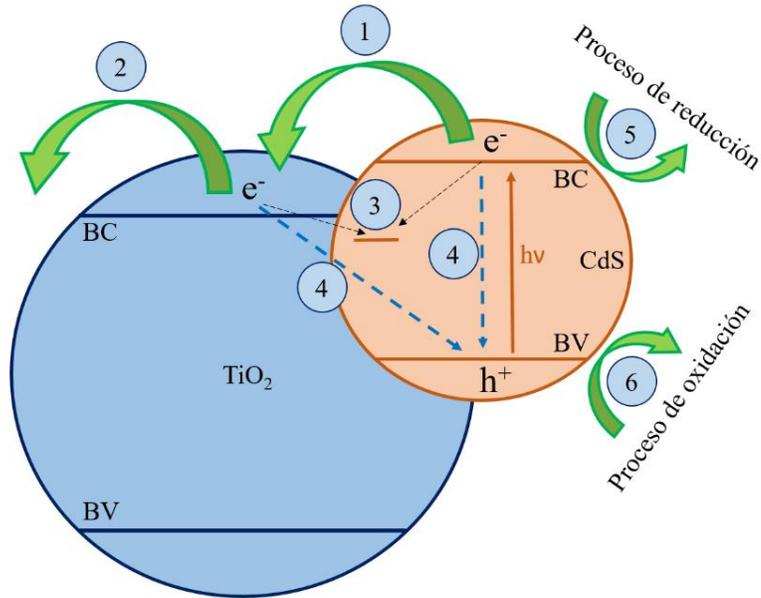


Figura 8. Proceso de transferencia de carga interfacial entre el  $TiO_2$  y el  $CdS$ ; Adaptado de Zhao y Yan [31].

#### 2.4.2. El sistema $NP's Au/InTaO_4$

El  $InTaO_4$  tiene una estructura cristalina monoclinica en capas, tipo wolframita, cuyo grupo espacial es  $P2/a$  ( $Z = 2$ ) y su grupo puntual es  $C_{2h}$ . En la figura 9 se representa la celda unitaria del  $InTaO_4$ . Los átomos de In, Ta y O en el  $InTaO_4$  ocupan las posiciones de Wickoff 2f, 2e y 4g respectivamente. El cristal  $InTaO_4$  consta de dos tipos de octaedros,  $TaO_6$  e  $InO_6$ , que forman la estructura en capas al compartir las esquinas. De acuerdo con Matsushima et al. [33], la primera zona de Brillouin y los puntos de alta simetría de la estructura  $P2/a$  se representan en la figura 10.

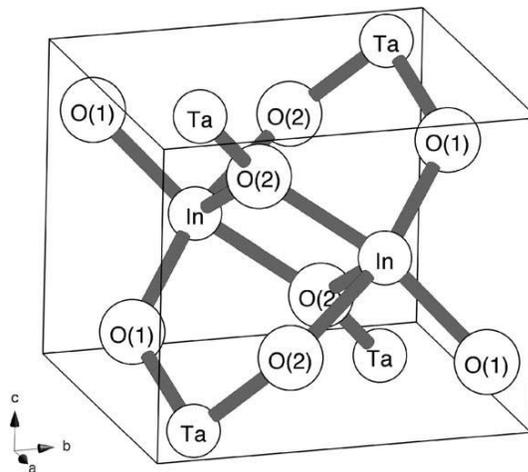


Figura 9. Celda unitaria de la estructura cristalina del  $InTaO_4$ ; adaptada de Matsushima et al. [33].

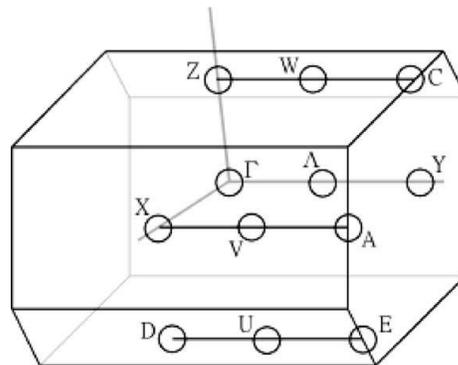


Figura 10. Primera zona de Brillouin de la estructura monoclinica primitiva del  $InTaO_4$ ; adaptada de Matsushima et al. [33].

En general, los parámetros de red del  $InTaO_4$  son:  $a = 0.5208 \text{ nm}$ ,  $b = 0.5848 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4896 \text{ nm}$ ,  $\beta = 90.75^\circ$ . A partir de estos datos y las posiciones atómicas, la estructura electrónica del  $InTaO_4$  puede ser estimada. De acuerdo con Matsushima et al. [33], la figura 11 representaría la estructura de bandas auto-consistente calculada para el  $InTaO_4$ .

Para aclarar sus relaciones de dispersión, los niveles de energía se grafican a lo largo de las direcciones de alta simetría ( $Z - C$ ,  $\Gamma - Y$ ,  $X - A$ ; y  $D - E$ ) de la irreducible  $BZ$  y otras direcciones. La energía de Fermi, definida como el nivel de energía ocupado más alto, la han tomado como el máximo de la banda de valencia (MBV). El MBV se encuentra cerca del punto medio de la línea  $ZD$  y el mínimo de la banda de conducción (MBC) cerca del punto medio de la línea  $DX$ . Esto significa que  $InTaO_4$  es un material de ancho de banda prohibida indirecta, para el cual el valor mínimo entre MBV y MBC es de aproximadamente 3.7 eV. Las densidades parciales y total de estados del  $InTaO_4$  se muestran en la figura 12, correspondiente a la región de energía de la figura 11.

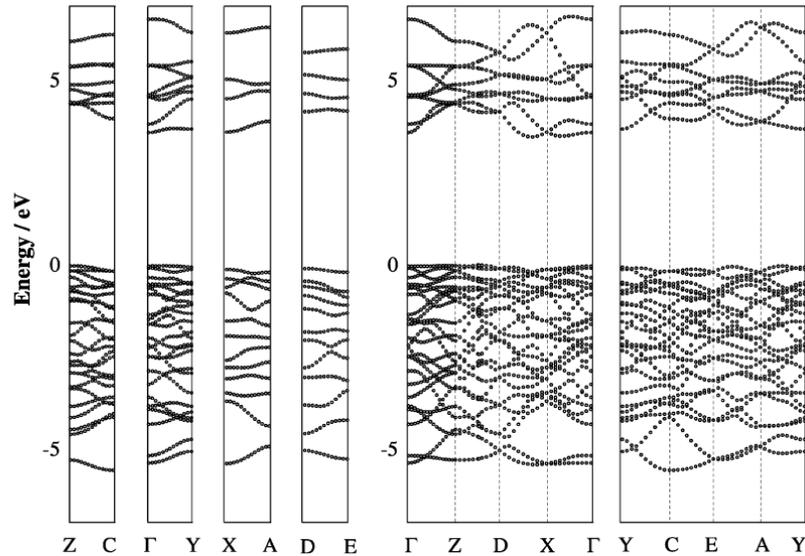


Figura 11. Estructura de bandas de energía del  $InTaO_4$ , a lo largo de las líneas de simetría de la primera zona de Brillouin; adaptada de Matsushima et al. [33].

Como se aprecia en esta figura, la banda de valencia en el intervalo de  $-6.0$  a  $0$  eV está constituida principalmente de los orbitales  $O 2p$ , la contribución de las señales de los orbitales del In y Ta en esta banda son muy pequeñas o insignificantes; aquí, los orbitales  $Ta 5d$  e  $In 4d 5s 5p$  se hibridan con los orbitales  $O 2p$ . Derivado de lo anterior, se espera

que la movilidad de los huecos generados, por la excitación en la banda prohibida, sea muy baja; esto implica que la estructura electrónica de la banda de valencia no sea adecuada para procesos fotocatalíticos. Como se podía apreciar de la estructura cristalina del  $InTaO_4$ , existen dos sitios diferentes de oxígenos; el O(1) se encuentra unido a átomos de In, y el O(2) se encuentra unido a átomos de Ta. Las longitudes de enlace de los pares In – O y Ta – O oscilan entre 0.21208 - 0.21994 nm y 0.19107 – 0.21219 nm respectivamente. Estas distancias similares y los entornos de coordinación, explican las similitudes en las densidades de estado parciales de los dos sitios de oxígeno. Por otro lado, la banda de conducción por debajo de 5.5 eV está compuesta principalmente por los orbitales  $Ta 5d$  y las contribuciones de los orbitales In y O son pequeñas. Los orbitales  $Ta 5d$  se dividen en dos picos en el rango de 3.6 a 4.6 eV y de 4.6 a 6.4 eV como resultado de la división del campo cristalino en el entorno octaédrico de  $TaO_6$  [33].

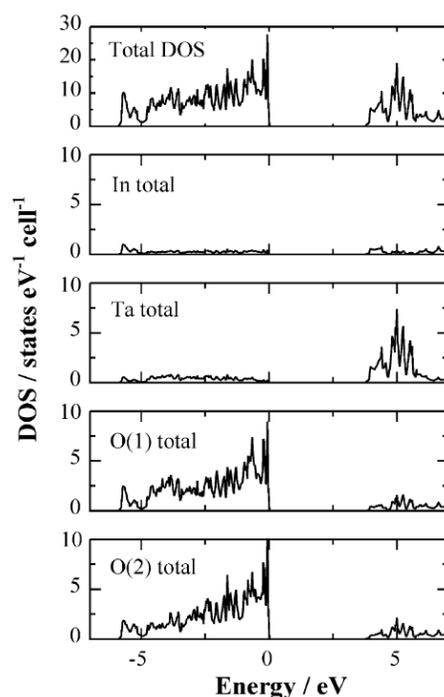


Figura 12. Densidad de estados calculados para el  $InTaO_4$ ; adaptada de Matsushima et al. [33].

La síntesis de este material se ha explorado principalmente mediante dos rutas, reacción en estado sólido y sol-gel, aunque se ha reportado también en menor proporción por otras técnicas, como deposición química de vapor y erosión catódica. Sin embargo, no existen investigaciones relacionada a su modificación con nanopartículas de *Au* o *Ag*; esto genera una gran área de oportunidad para investigar sobre dichos sistemas, y explorar sus propiedades como compuestos fotocatalíticos. En tabla 2 se presenta un resumen del material *InTaO<sub>4</sub>* utilizado como fotocatalizador dentro de los últimos 20 años.

Tabla 2. Resumen comparativo del estado del arte referente a la síntesis y aplicación del compuesto *InTaO<sub>4</sub>*.

Año	Autor (s)	Compuesto (tipo)	Síntesis principal	Aplicación	Referencia
1962	Von C. Keller	Primer descripción del <i>InTaO<sub>4</sub></i>	N.A.	Caracterización	[34]
1980	Brixner y Chen	Polvos de <i>InTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub></i> , y polvos de <i>InTaO<sub>4</sub></i> dopado con Eu y Tb	Reacción en estado sólido a 1100 °C	Estudio de propiedades luminiscentes	[35]
1993	Harneit y Müller-Buschbaum	Polvos de <i>InTaO<sub>4</sub></i> y <i>GaTaO<sub>4</sub></i>	Reacción en estado sólido a 1100 °C	Estudio de propiedades estructurales	[36]
2000	Zou et al.	Polvos de <i>InNbO<sub>4</sub></i> y <i>InTaO<sub>4</sub></i>	Reacción en estado sólido a 1100 °C	Generación fotocatalítica de H <sub>2</sub> a partir de agua bajo radiación visible	[37]
2001	Zou et al.	Polvos de <i>NiO<sub>y</sub>/InNbO<sub>4</sub></i> y <i>NiO<sub>y</sub>/InTaO<sub>4</sub></i>	Reacción en estado sólido a 1100 °C	Generación fotocatalítica de H <sub>2</sub> a partir de agua bajo radiación visible	[38]
2001	Zou et al.	Polvos de <i>NiO<sub>y</sub>/In<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>TaO<sub>4</sub></i> y <i>RuO<sub>2</sub>/In<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>TaO<sub>4</sub></i>	Reacción en estado sólido a 1100 °C	Generación fotocatalítica de H <sub>2</sub> a partir	[39]

				de agua bajo radiación visible	
2002	Oshikiri et al.	Polvos de $InTaO_4$ , $InNbO_4$ , $BiVO_4$ y $InVO_4$	Reacción en estado sólido a 1100 °C	Generación fotocatalítica de $H_2$ a partir de agua bajo radiación visible	[40]
2002	Zou et al.	Polvos de $In_{0.8}M_{0.2}TaO_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni y Cu)	Reacción en estado sólido a 1100 °C por 48 h	Generación fotocatalítica de $H_2$ a partir de agua bajo radiación visible	[41]
2003	Matsushima et al.	Cálculos teóricos de $InTaO_4$ puro e impurificado con N	Reacción en estado sólido a 1100 °C	Caracterización	[33]
2003	Zou et al.	Polvos de $In_{0.8}M_{0.2}TaO_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni y Cu)	Reacción en estado sólido a 1100 °C por 48 h	Generación fotocatalítica de $H_2$ a partir de agua bajo radiación visible	[42]
2004	Chang et al.	Cálculos teóricos de $InTaO_4$	N. A.	Caracterización	[43]
2005	Irie y Hashimoto	Polvos de $InTaO_4$ puro e impurificado con V	Reacción en estado sólido a 1100 °C por 6 h	Descomposición fotocatalítica de alcohol isopropílico	[44]
2006	Chang et al.	Cálculos teóricos de $InTaO_4$ puro e impurificado con Ni, C, N y S.	N. A.	Caracterización	[45]
2007	Mc Sporrán et al.	Películas de $InTaO_4$ puro e impurificado con Ni	Deposición Química de Vapor de metal - orgánicos	Actividad hidrofílica bajo radiación UV y Visible	[46]
2007	Pan y Chen	Polvos de $NiO/InTaO_4$	Reacción en estado sólido a 1100 °C por 12 h	Reducción fotocatalítica de $CO_2$ bajo radiación visible	[47]
2008	Hsin – Yu Lin	Polvos de $InTaO_4$ y $NiO/InTaO_4$	Síntesis sol – gel por hidrólisis térmica y esterificación	Reducción fotocatalítica de $CO_2$ bajo radiación visible (fluorescente)	[48]

2008	Douiheche et al.	Polvos de $InTaO_4$ y modificaciones con co – catalizadores	Reacción en estado sólido a 1100 °C, y síntesis sol – gel	Generación fotocatalítica de $H_2$ a partir de agua bajo radiación visible	[49]
2008	Kawakami y Maki	Películas de $InTaO_4$	Sputtering de haz de iones (IBS)	Caracterización	[50]
2008	Yoshida et al.	Películas de $InTaO_4$ impurificadas con $Ni$	Ablación reactiva por láser pulsado	Generación fotocatalítica de $H_2$ a partir de agua bajo radiación visible	[51]
2009	Chiou et al.	Polvos de $NiO/InTaO_4$	Síntesis sol – gel con tratamiento térmico a 1100 °C	Generación fotocatalítica de $H_2$ a partir de agua bajo radiación visible	[52]
2009	Yoshida et al.	Películas de $InTaO_4$ impurificadas con $Ni$	Ablación reactiva por láser pulsado	Caracterización	[53]
2010	Abrutis et al.	Películas de $InTaO_4$ , $InNbO_4$ , y $InVO_4$	Deposición química de vapor a presión atmosférica	Degradación de azul de metileno bajo radiación ultravioleta	[54]
2010	Wang et al.	Fibras ópticas de $NiO/InTaO_4$	Síntesis sol – gel con tratamiento térmico a 1100 °C	Reducción fotocatalítica de $CO_2$ bajo radiación visible y solar	[55]
2011	Li y Yin	Cálculos teóricos de $InTaO_4$	N. A.	Implicaciones en procesos fotocatalíticos	[56]
2011	Tsai et al.	Polvos de $Ni@NiO/InTaO_4:N$	Reacción en estado sólido a 1100 °C	Reducción fotocatalítica de $CO_2$ bajo radiación visible	[57]
2012	Malingowski et al.	Polvos de $InTaO_4$ impurificados con $Ni$	Reacción en estado sólido a 1150 °C	Implicaciones en procesos fotocatalíticos	[58]
2012	Ullah et al.	Polvos de $InTaO_4$ impurificadas, y sistemas similares	Síntesis mediante una vía de	Degradación fotocatalítica de azul de metileno	[59]

			química húmeda	y tolueno bajo radiación UV - Vis	
2015	Zeng et al.	Polvos de $InTaO_4$ , $SiO_2@InTaO_4$ , y nanofibras de $InTaO_4$	Síntesis sol – gel	Generación fotocatalítica de $H_2$ a partir de agua bajo radiación visible	[60]
2016	Errandonea et al.	Polvos de $InTaO_4$	Ruta cerámica a diferentes presiones de formación	Caracterización	[61]
2017	Garg et al.	Polvos de $InTaO_4$	Ruta cerámica a diferentes presiones de formación	Caracterización	[62]
2017	Rechberger et al.	Polvos de $InTaO_4$	Síntesis sol – gel para obtener aerogeles	Caracterización	[63]
2017	Singhal et al.	Polvos de $Ni/InTaO_4$	Síntesis sol – gel y calcinación a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h	Reducción fotocatalítica de $CO_2$ bajo radiación visible	[64]
2019	Li et al.	Películas de $InTaO_4$	Sputtering reactivo	Degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo radiación visible	[65]
2019	Pan et al.	Polvos de $Co_3O_4/InTaO_4$	Reacción en estado sólido a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h	Reducción fotocatalítica de $CO_2$ bajo radiación visible	[66]
2020	Botella et al.	Polvos de $InTaO_4$ , $InNbO_4$ y $InVO_4$ , dopados con $Tb$ y $Yb$	Reacción en estado sólido a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h	Estudio de propiedades luminiscentes	[67]
2020	Cruz et al.	Polvos de $InTaO_4$ dopados con $Er$ , $Yb$ , y $N$	Reacción en estado sólido a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h	Caracterización	[68]

2021	Tong et al.	Cálculos teóricos de reactor de fibra óptica basados en $InTaO_4$	N. A.	Caracterización, e implicaciones en procesos fotocatalíticos	[69]
2022	Alves at al.	Cálculos teóricos de $InTaO_4$ y $InNbO_4$	N. A.	Caracterización	[70]
2023	Velasco et al.	Polvos de $InTaO_4$ y $Au/InTaO_4$	Síntesis sol – gel asistida por ultrasonido	Reducción fotocatalítica de $CO_2$ y degradación de azul de metileno bajo radiación ultravioleta	Este trabajo

Abreviatura: N. A.: no aplica.

### 3. HIPÓTESIS

Las nanopartículas de oro, al presentar el fenómeno de resonancia del plasmón superficial bajo acción de luz visible, permitirán aumentar el desempeño fotocatalítico de las heteroestructuras  $CdS/NP's Au/TiO_2$  y  $NP's Au/InTaO_4$ , con las nanopartículas de oro como modificante principal, incrementando la producción de compuestos orgánicos de interés energético durante la reducción fotocatalítica de  $CO_2$ .

### 4. OBJETIVOS

#### 4.1. Objetivo general

Estudiar la generación de metanol mediante la reducción fotocatalítica de  $CO_2$  en solución acuosa sobre las heteroestructuras  $CdS/NP's Au/TiO_2$  y  $NP's Au/InTaO_4$ , asistido mediante luz artificial.

#### 4.2. Objetivos particulares

- i. Obtener películas delgadas de  $TiO_2$  mediante síntesis sol-gel.
- ii. Obtener nanopartículas de  $Au$ , sobre la película delgada de  $TiO_2$ , mediante una síntesis fotocatalítica.
- iii. Obtener películas delgadas de  $CdS$ , sobre la película delgada de  $TiO_2$ , mediante síntesis por baño químico.
- iv. Obtener el sistema de películas delgadas  $CdS/NP's Au/TiO_2$ , basadas en las diferentes síntesis.
- v. Obtener polvos de  $InTaO_4$  mediante síntesis sol-gel.
- vi. Obtener polvos de  $InTaO_4$  mediante síntesis sol-gel con incorporación de nanopartículas de oro.

- vii. Caracterizar óptica, estructural, y morfológicamente los semiconductores fotocatalíticos obtenidos.
- viii. Construir un reactor para la conversión fotocatalítica de  $CO_2$  a metanol para evaluar los materiales semiconductores obtenidos.
- ix. Evaluar la producción de metanol respecto al tipo de semiconductor obtenido y a la concentración de nanopartículas de oro en los fotocatalizadores.

## 5. METODOLOGÍA

A continuación, se presenta una descripción de los materiales, reactivos y procedimientos utilizados para obtener los dos sistemas de estudio, películas delgadas de  $CdS/NP's Au/TiO_2$ , y polvos de  $NP's de Au/InTaO_4$ , en el mismo orden respectivamente. Además, se presenta una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para evaluar las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de los sistemas, así como del procedimiento utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales, con especial énfasis en la generación de metanol mediante la fotoreducción de  $CO_2$ .

### 5.1. Películas delgadas de $CdS/NP's Au/TiO_2$

La obtención del primer sistema de estudio, películas delgadas de  $CdS/NP's Au/TiO_2$ , se realizó mediante el empleo de diversas técnicas químicas de depósito. Primeramente, partiendo de sustratos de vidrio previamente limpios, se obtuvieron películas delgadas de  $TiO_2$ , por ambos lados de los sustratos, mediante una síntesis sol – gel utilizando la técnica de inmersión – remoción. Posteriormente, sobre las películas delgadas de  $TiO_2$  se obtuvieron nanopartículas de oro,  $NP's Au$ , mediante una técnica de depósito de reducción fotocatalizada. Finalmente, el sistema anterior fue decorado con  $CdS$  mediante una técnica de baño químico. A continuación, se detallan los procedimientos empleados para la obtención y caracterización del sistema completo.

#### 5.1.1. Limpieza de sustratos de vidrio portaobjetos

Para la obtención del sistema fotocatalítico fijado se utilizaron sustratos de vidrio portaobjetos marca Corning, con dimensiones de 75 x 25 mm de área y un espesor entre 0.8 a 1.1 mm. La preparación de los sustratos de vidrio es importante para adquirir una buena adherencia de la película de  $TiO_2$  al mismo. Inicialmente, se lavaron los sustratos con jabón líquido neutro, haciendo uso de una esponja para evitar ralladuras sobre el vidrio. Se enjuagaron con agua destilada, se acomodaron en una caja coplin de tal forma que las caras quedaran expuestas, y se cubrieron con mezcla crómica para su limpieza en reposo durante

24 h. Posteriormente, los sustratos fueron enjuagados con agua destilada, y se acomodaron suficientes sustratos en un vaso de precipitados de tal forma que las caras quedaran expuestas. El vaso fue llenado con una solución acuosa de ácido nítrico 1:3,  $HNO_3$ , y se realizó el ataque químico en caliente a 80 °C durante 3 horas. Una vez enfriados los sustratos, se retiraron de la solución ácida, se enjuagaron, y se guardaron para su posterior uso.

#### 5.1.2. Síntesis de películas delgadas de dióxido de titanio, $TiO_2$

Las películas delgadas de  $TiO_2$  se obtuvieron mediante la técnica de inmersión – remoción en una solución coloidal precursora Sol – Gel del compuesto. Primeramente, para la obtención de la solución Sol, se partió de una base del cálculo de 4 mL de isopropóxido de titanio. Se utilizó etanol como solvente en una relación molar isopropóxido de titanio - etanol de 1:36; el volumen aproximado de etanol utilizado para cada síntesis de la solución Sol fue de 30 mL. Adicionalmente, la solución fue catalizada con ácido nítrico en una relación molar isopropóxido de titanio – ácido nítrico de 1:0.3; el volumen aproximado de ácido nítrico utilizado para cada síntesis de la solución Sol fue de 183  $\mu$ L. Inicialmente, el volumen total de etanol se dividió en dos frascos de plástico limpios; a uno de ellos se le adicionó el ácido nítrico calculado. Posteriormente, los dos frascos de etanol y el isopropóxido de titanio se llevaron a una caja de guantes para atmósfera inerte ( $N_2$ ); una vez que se ha purgado del aire de la caja, se adicionaron lentamente y con agitación manual los 4 mL de isopropóxido de titanio al frasco de etanol sin ácido nítrico. Después, se adicionó lentamente y con agitación manual la solución del ácido nítrico a la solución de isopropóxido de titanio. Una vez realizado esto, la solución Sol de isopropóxido de titanio es estable en atmósfera de aire, y se puede retirar de la caja de guantes.

Posteriormente se realizó el depósito de la película delgada de  $TiO_2$  en los sustratos de vidrio, previamente preparados y secos, mediante la técnica inmersión – remoción en un equipo hecho en el laboratorio. El sustrato se sumergió en la solución Sol, con ayuda del equipo, y se retiró a una velocidad constante de 2 cm  $s^{-1}$ . Una vez recubierta la capa, el sustrato se llevó a una mufla a 250 °C para un secado durante 5 min y se sacó para su enfriado. Cada sustrato recibió 5 recubrimientos con sus respectivos secados intermedios. Finalmente, los

recubrimientos recibieron un tratamiento térmico en un horno eléctrico, marca Cress modelo C133/F4HLC, para obtener la fase anatasa del  $TiO_2$ . Las etapas principales fueron un secado durante 1 hora a  $100^\circ\text{C}$ , y posteriormente un sinterizado durante 1 hora a  $450^\circ\text{C}$ .

### 5.1.3. Síntesis de nanopartículas de oro, $NP's Au$ , sobre las películas delgadas de $TiO_2$ : $NP's Au/TiO_2$

La síntesis de nanopartículas de  $Au$  se basó en el procedimiento reportado por Veziroglu et al. [71], una fotoreducción de  $Au^{3+}$  en solución acuosa, utilizando las películas de  $TiO_2$  obtenidas en esta investigación como catalizador de la reacción. Inicialmente, se prepararon soluciones acuosas de ácido percloroaurico,  $HAuCl_4$ , en agua desionizada; las concentraciones a evaluar fueron  $0.05\text{ mM}$ ,  $0.15\text{ mM}$ , y  $0.25\text{ mM}$ , partiendo de una solución madre  $\sim 1.2\text{ mM}$ . Posteriormente, en una caja Petri se colocaron dos películas de  $TiO_2$ , y se cubrieron con  $40\text{ mL}$  de la solución de  $HAuCl_4$ . Con ayuda de un soporte universal, se sostuvo horizontalmente una lámpara de luz ultravioleta ( $\lambda = 254\text{ nm}$ ) de uso germicida, marca PHILIPS modelo G8T5 de  $9\text{ W}$  de potencia nominal. La lámpara se ajustó a  $15\text{ cm}$  de altura sobre el nivel de las películas de  $TiO_2$  en la caja Petri, y a continuación, se encendió la lámpara para dejar el sistema en interacción durante  $1\text{ h}$  (el experimento se cubrió con papel aluminio para evitar radiaciones adicionales, y como protección personal). Transcurrido el tiempo de reacción, las películas de  $TiO_2$  cubiertas con nanopartículas de  $Au$  fueron retiradas de la solución y puestas a secado durante  $20\text{ min}$  en un horno precalentado a  $80^\circ\text{C}$  (marca Felisa modelo FE-341). Las películas se guardaron para su posterior modificación con  $CdS$ , marcando la cara expuesta a la radiación; también se guardaron las soluciones restantes para su posterior caracterización y empleo en la modificación de los polvos de  $InTaO_4$ .

#### 5.1.4. Síntesis de sulfuro de cadmio, $CdS$ , sobre las películas delgadas de $NP's Au/TiO_2$ : $CdS/NP's Au/TiO_2$

Para obtener finalmente el sistema objetivo de estudio, películas con propiedades fotocatalíticas de base  $CdS/NP's Au/TiO_2$ , las películas delgadas de  $NP's Au/TiO_2$  del procedimiento anterior fueron modificadas con  $CdS$  obtenido a partir de una reacción de síntesis por baño químico, el procedimiento se basó en los ya reportados por el grupo de trabajo [72,73]. Inicialmente se precalentaron 150 mL de agua desionizada en un vaso de precipitados de 250 mL. Bajo agitación constante, se adicionaron 30 mL de una solución de cloruro de cadmio 0.025 M,  $CdCl_2$ , seguido de 15 mL de hidróxido de amonio grado reactivo,  $NH_4OH$ , y 30 mL de una solución de cloruro de amonio 0.125 M,  $NH_4Cl$  (el baño alcanza un  $pH = 11$ ). La solución se llevó hasta una temperatura de trabajo de 90 °C. Una vez que se alcanzó la temperatura, dentro del vaso de reacción se colocó un porta-sustratos circular con cuatro películas idénticas a modificar; inmediatamente se adicionaron 30 mL de una solución de tiourea 0.05 M,  $SC(NH_2)_2$ , la cual estaba previamente calentada a la temperatura de reacción. En este punto, la reacción ha dado comienzo, y se mantuvo bajo agitación durante un tiempo de 20, 40 y 60 min como variable de estudio para este sistema. Una vez se ha completado el tiempo de reacción, las películas fueron retiradas del vaso de precipitados, y se colocaron dentro de otro vaso de precipitados para retirar los agregados no depositados en la superficie. Estas fueron cubiertas con agua desionizada, y se dispusieron durante 20 min dentro de un baño sónico (ELMA modelo TI-H-5), a 45 kHz en modo normal, y 80% de potencia. Una vez finalizada la limpieza, las películas fueron enjuagadas con etanol, se secaron a temperatura ambiente, y se guardaron para su posterior caracterización y evaluación fotocatalítica.

A modo de resumen para los sistemas de películas de  $CdS/NP's Au/TiO_2$ , se evaluó el efecto de la concentración de la solución precursora de las nanopartículas de  $Au$ ,  $HAuCl_4$ : 0.05, 0.15 y 0.25 mM, junto con pruebas en blanco (sin nanopartículas de  $Au$ ). Además, se evaluó también el efecto del tiempo de depósito de  $CdS$  en la reacción de baño químico: 20, 40 y 60 min, junto con pruebas en blanco (sin  $CdS$ ).

#### 5.1.5. Caracterización de las películas fotocatalíticas de $CdS/NP's Au/TiO_2$

Para las películas fotocatalíticas de  $CdS/NP's Au/TiO_2$  se utilizaron diversas técnicas de caracterización estructurales, ópticas, morfológicas y espectroscópicas para su estudio; sin embargo, cada técnica no fue realizada sobre todas las posibles películas, derivado de la disponibilidad de equipos de caracterización. A continuación, se detallan algunas características de las pruebas y equipos utilizados.

Las nanopartículas de oro obtenidas en la solución acuosa a partir de la síntesis de reducción fotocatalítica, fueron caracterizadas mediante espectroscopia de absorción UV – Vis en un equipo Thermo Scientific modelo Genesys 10 – S. Se tomó como blanco agua desionizada, y se midieron en el intervalo de 400 a 800 nm de longitud de onda.

Las propiedades estructurales de las películas de  $CdS/NP's Au/TiO_2$  fueron evaluadas mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Bruker modelo D8 Advance, utilizando una radiación  $Cu - K_{\alpha}$  de  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  operado a 30 kV y 30 mA. Las mediciones se obtuvieron en el intervalo de  $2\theta$  de  $10^{\circ} - 80^{\circ}$ , con una velocidad de paso de  $0.0813^{\circ}$ . Adicionalmente, la técnica de espectroscopia Raman también funcionó como técnica complementaria de caracterización estructural, y vibracional. Los espectros de dispersión Raman se obtuvieron en un equipo Thermo Scientific modelo DXR2, utilizando un láser de 455 nm como fuente de excitación.

Las propiedades ópticas de las películas fueron evaluadas mediante espectroscopia de absorción y transmisión UV – Vis en un equipo Thermo Scientific modelo Genesys 10 – S. Se tomó como blanco un sustrato de vidrio sin recubrimiento, y con el mismo tratamiento térmico, y se midieron en el intervalo de 200 a 1000 nm de longitud de onda.

Los análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) fueron realizados en un equipo XPS Escalab 250Xi de ThermoFisher, equipado con un analizador hemiesférico  $180^{\circ}$  de doble enfoque, con una fuente de rayos X monocromada de aluminio ( $Al K_{\alpha}$ ), y un arreglo de 6 analizadores channeltron (multiplicadores fotoelectrónicos). El espectro de inspección se obtuvo con una energía de paso de 200.0 eV en un tiempo de 1 min 10.5 s, y un número de pasos de energía de 1411. Los espectros de alta resolución se

obtuvieron con una energía de paso de 0.1 eV en un tiempo de poco menor de 2 min por elemento.

Finalmente, las propiedades morfológicas de algunas películas fueron evaluadas mediante microscopia electrónica de barrido. Las mediciones se realizaron en un equipo Hitachi SU8230, microscopio electrónico de emisión de campo de cátodo frío, con un voltaje de aceleración de 3.0 kV. En este ensayo las muestras no fueron metalizadas, con la finalidad de obtener una mejor representación superficial de los depósitos.

#### 5.1.6. Evaluación fotocatalítica para la conversión de $CO_2$ con los sistemas

##### *CdS/NP's Au/TiO<sub>2</sub>*

Para estudiar el objetivo principal de este trabajo, la evaluación fotocatalítica para las películas de *CdS/NP's Au/TiO<sub>2</sub>* se realizó por medio de un experimento fotoreducción de  $CO_2$  en solución acuosa, utilizando una lámpara de radiación visible; con esta radiación se promueve el efecto de resonancia de las nanopartículas de oro, y se evita la fotocorrosión del *CdS*. Las pruebas se realizaron en un reactor prototipo hecho en el laboratorio, el cual consiste de tres lámparas de luz visible Philips F13T5 Fluorescente (Flourescente, centrada cerca de 600 nm), colocadas de forma concéntrica a una distancia de 10 cm del centro. En la parte central se ajustó una pinza para sostener una cápsula de cuarzo, que se alimentaría con una línea de gas para  $CO_2$ . Inicialmente, se colocaron 60 mL de agua desionizada en la cápsula cilíndrica de cuarzo (la cápsula tiene un diámetro interior de 29.5 mm, un espesor 6.5 mm, y un largo de 150 mm), y se adicionaron 0.5 mL de  $NH_4OH$  para obtener un medio básico en el sistema (pH = 11). Dentro de la cápsula se colocaron tres películas a evaluar, colocando una frente a cada lámpara y de frente hacia la parte decorada con nanopartículas de *Au*. En la parte central se introdujo la línea de alimentación de  $CO_2$ , con un flujo constante a una presión de 20 psi. El sistema se mantuvo bajo interacción en oscuro durante 30 min, y posteriormente se encendieron las lámparas. Se tomaron alícuotas de 2.5 mL a las 3, 5 y 7 horas de reacción, para su posterior cuantificación de metanol presente.

#### 5.1.6.1. Cuantificación de metanol por un método espectrofotométrico

La cuantificación de metanol se realizó mediante una técnica espectroscópica, basado en la norma oficial mexicana NOM-142-55A1-1995. En términos generales, la reacción consiste en la oxidación del metanol presente en la muestra a formaldehído, usando una solución ácida de permanganato de potasio. Posteriormente se hace reaccionar con ácido cromotrópico para formación un complejo, este último toma una coloración morada en medio ácido, que puede ser seguido mediante espectroscopia de absorción UV – Vis.

Inicialmente se preparó una solución oxidante con 3 g de permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ), 15 mL de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), y se aforó a un volumen de 50 mL. Esta solución debe ser cuidadosamente preparada, utilizarse preferentemente fresca, y debe realizarse una curva de calibración por cada solución de permanganato preparada. Por separado, se preparó una segunda solución de ácido cromotrópico ( $C_{10}H_8O_8S_2$ ), disolviendo 1.254 g en agua desionizada, y aforando a un volumen de 25 mL; esta solución también debe utilizarse al momento ya que puede presentar degradación, tomando una coloración naranja. El siguiente procedimiento se utilizó tanto para las alícuotas tomadas del experimento de fotoreducción, así como para los patrones para la curva de calibración por estándares externos.

Primeramente, se colocaron 2 mL de la solución de permanganato de potasio en un matraz volumétrico de 50 mL, el cual se colocó en previo enfriamiento en un baño de agua con hielos. Posteriormente se adicionó 1 mL de la solución problema (alícuota o estándar), y se mantuvo en reacción en el baño frío durante 30 min. Transcurrido el tiempo de interacción, la solución se decoloró con bisulfito de sodio,  $NaHSO_3$ , el cual finaliza la reacción eliminando el permanganato de potasio remanente. Posteriormente se agregó 1 mL de la solución de ácido cromotrópico, seguido de la adición de 15 mL de ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , en un baño de agua caliente a una temperatura entre 60 y 75 °C. El matraz se dejó en calentamiento durante 15 min, y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez los matraces alcanzaron la temperatura ambiente, estos fueron aforados hasta la marca de 50 mL, y se tomó una alícuota para ser medidos mediante espectroscopia UV – Vis en modo absorción en un equipo Thermo Scientific Genesys 10S. Los barridos se realizaron en el intervalo de 400 a 650 nm, usando agua desionizada como blanco.

Para la curva de calibración por estándares externos se utilizaron las siguientes soluciones patrón: 1.25, 2.5, 5, 7.5, 10, y  $12.5 \times 10^{-3} \% v./v.$  respectivamente. De las curvas de los espectros de absorción se construyó la curva de calibración tomando la absorbancia a 575 nm en función de la concentración. La figura 13(a) muestra los espectros de absorción para los estándares externos, mientras que la figura 13(b) muestra la curva de regresión lineal con sus respectivos parámetros de ajuste.

Las alícuotas fueron analizadas de la misma forma, y su absorbancia a 575 nm fue evaluada con la curva de calibración para estimar la concentración de metanol en el reactor a los diferentes tiempos de reacción.

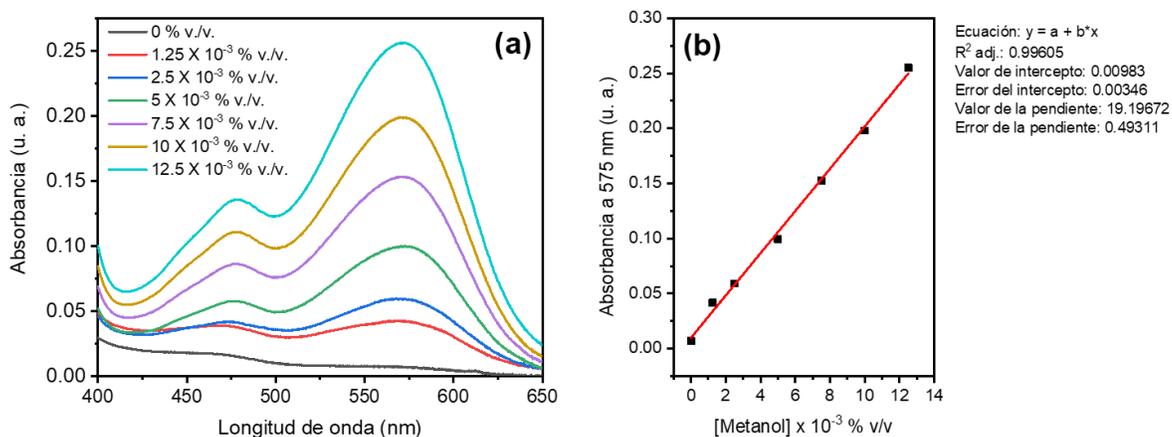


Figura 13. (a) Espectros de absorción visible de los estándares utilizados para la curva de calibración, (b) curva de calibración por estándares externos para el metanol, junto con sus respectivos parámetros de ajuste lineal.

## 5.2. Polvos de $NP's Au/InTaO_4$

La obtención del sistema  $NP's Au/InTaO_4$  consistió de dos partes: primero, la obtención de polvos de  $InTaO_4$  mediante una síntesis sol – gel asistida por baño ultrasónico, y segundo, la incorporación de nanopartículas de oro, previamente obtenidas en la sección anterior, mediante una técnica de incorporación fotocatalítica. A continuación se describen los procedimientos de síntesis del material, las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de los sistemas, y el procedimiento relacionado para la evaluación fotocatalítica de los mismos.

### 5.2.1. Síntesis de polvos de tantalato de indio, $InTaO_4$

Los polvos de  $InTaO_4$  se obtuvieron por vía del método Sol – Gel asistido por sonoquímica, junto un tratamiento térmico final para obtener la fase deseada. Inicialmente, se disolvieron 2 mmol de nitrato de indio hidratado,  $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ , en 30 mL de etanol, la solución presenta una ligera turbidez blanquecina al disolverse. Posteriormente, se agregaron 2 mmol de etóxido de tantalio,  $Ta(OC_2H_5)_5$ , a la solución de  $In(NO_3)_3$ ; este paso se realizó en una atmósfera inerte de  $N_2$  y bajo agitación constante, dejando incorporar la solución durante 5 minutos. Posteriormente, ya sin atmósfera inerte, la solución precursora fue añadida gota a gota a una vaso de precipitados con 30 mL de agua desionizada, el cual se encontraba previamente colocado en un baño ultrasónico; se utilizó un equipo ELMA modelo TI-H-5. Durante la adición, el sistema ultrasónico se mantuvo a una temperatura de 25 °C, y una frecuencia ultrasónica de 45 kHz (90% de potencia, modo normal); precedentemente, el sistema se dejó bajo interacción ultrasónica durante 1 hora. Cabe mencionar que es la primera vez que este compuesto se obtiene utilizando un método asistido por sonoquímica, además, como observación, durante el tiempo de sonicación, la solución ha alcanzado su punto de gelación, lo que representa una ventaja al utilizar este procedimiento. Posteriormente, la solución Sol – Gel se dejó secar a temperatura ambiente, y los polvos obtenidos se molieron en un mortero de ágata. Finalmente, los polvos se secaron a 100 °C durante 2 horas y se sometieron a un tratamiento térmico durante 6 horas a 100, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y

1000 °C para obtener polvos  $InTaO_4$ . Estas temperaturas fueron elegidas en función de los resultados obtenidos de un análisis termogravimétrico para un polvo sin tratamiento térmico.

### 5.2.2. Incorporación de nanopartículas de oro sobre los polvos de tantalato de indio, $NP's Au/InTaO_4$

Una vez obtenidos los polvos de tantalato de indio con las mejores características estructurales del material (es decir, el sinterizado a 1000 °C de acuerdo con los resultados), estos fueron modificados con las nanopartículas de oro obtenidas en las soluciones de la parte metodológica anterior. Las modificaciones se realizaron con las soluciones de nanopartículas de oro obtenidas de las concentraciones de 0.05 y 0.15 mM de  $HAuCl_4$  respectivamente. Por lo anterior, en este trabajo se estudiaron los sistemas  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4 - 1000^\circ C$  y  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4 - 1000^\circ C$ . La incorporación de las nanopartículas se realizó mediante una técnica fotocatalítica, de acuerdo al siguiente procedimiento.

Inicialmente, se mezcló 1 g del material semiconductor,  $InTaO_4 - 1000^\circ C$ , con 80 mL de las soluciones de  $HAuCl_4$  dentro un vaso de precipitados de 600 mL (las soluciones utilizadas fueron las de 0.05 mM y 0.15 mM respectivamente). El vaso se dispuso sobre una parrilla con agitación magnética, y se introdujo en la parte central del vaso una cápsula de cuarzo sostenida por pizas de tres dedos. Esta cápsula funcionó como protección para colocar por dentro una lámpara de luz ultravioleta ( $\lambda = 254 nm$ ), marca Philips modelo PL - S de 9W de potencia nominal. La incorporación se realizó bajo irradiación durante 1 h, colocando agitación y cubriendo el sistema. La figura 14(a) muestra una fotografía del armado del sistema utilizado para la incorporación de las nanopartículas. Una vez terminado el tiempo de interacción, la solución se dejó reposar para que los polvos de los sistemas se precipitaran. Posteriormente se decantó el agua restante, se secaron los polvos a una temperatura de 70 °C, se molieron en un mortero de ágata, y se guardaron para su posterior caracterización y evaluación fotocatalítica. Las figuras 14(b) y 14(c) muestran fotografías de los polvos en reposo después de la incorporación de las nanopartículas de oro de las soluciones de concentración 0.05 y 0.15 mM respectivamente.

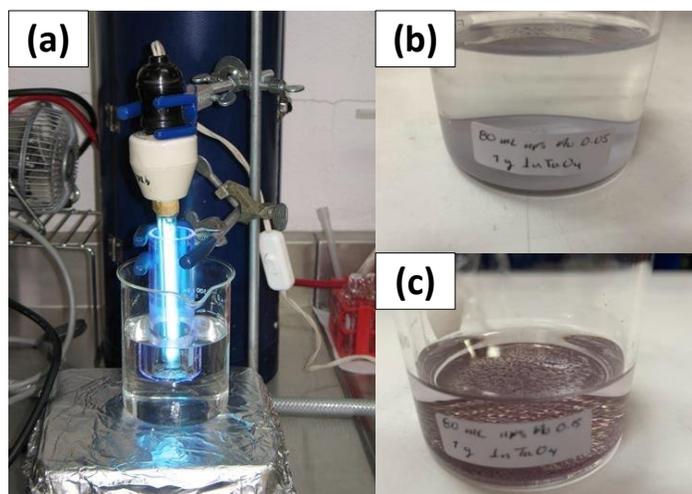


Figura 14. Fotografías de (a) armado del sistema para la incorporación de  $NP's Au$  sobre los polvos de  $InTaO_4$ , (b) polvos en reposo del sistema  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4 - 1000^\circ C$ , (c) polvos en reposos del sistema  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4 - 1000^\circ C$ .

### 5.2.3. Caracterización de los polvos de $InTaO_4$ y $NP's Au/InTaO_4$

Al igual que los sistemas de películas fotocatalíticas, los polvos de  $InTaO_4$  y  $NP's Au/InTaO_4$  también fueron evaluados por diversas técnicas de caracterización estructural, vibracional, óptica, y morfológica. A continuación, se presenta una breve descripción de los equipos y condiciones de medición para el estudio de los sistemas de polvos de  $InTaO_4$ .

Inicialmente, una muestra de polvo de  $InTaO_4$  sin tratamiento térmico fue evaluada mediante un análisis termogravimétrico, con la finalidad de conocer sobre las temperaturas adecuadas de síntesis y los cambios que sufre el producto obtenido en función de la temperatura. La evaluación se realizó en un equipo TA Instruments modelo TGA Q-500, con una rapidez de barrido  $10^\circ C/min$ , bajo atmósfera de  $N_2$ , y un intervalo de medición desde  $20^\circ C$  hasta  $1000^\circ C$ .

Para los polvos de  $InTaO_4$ , el análisis de difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker modelo D8 Advance. El equipo utilizó una radiación de  $Cu - K_{\alpha}$ , con una longitud de onda de  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , y operado a 30 kV y 30 mA. La adquisición de datos se realizó en el intervalo de  $10^\circ$  hasta  $80^\circ$  en  $2\theta$ , con una rapidez de  $0.01^\circ \text{ s}^{-1}$ . Con los datos obtenidos, se realizó un refinamiento Rietveld utilizando los softwares Fullprof y MaterialsProject para determinar algunas propiedades cristalinas de los materiales obtenidos. Los dos sistemas de  $np's Au/InTaO_4$  fueron estudiados en un equipo Rigaku modelo Ultima IV. El equipo utilizó una radiación de  $Cu - K_{\alpha}$ , con una longitud de onda de  $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ , y operado a 40 kV y 15 mA. La adquisición de datos se realizó en el intervalo de  $5^\circ$  hasta  $80^\circ$  en  $2\theta$ , con una rapidez de  $0.01^\circ \text{ s}^{-1}$ .

Adicionalmente, se caracterizaron todos los productos mediante espectroscopia Raman, con la finalidad de investigar sobre las propiedades vibracionales de los compuestos, identificar impurezas, o identificar otras fases en los materiales fotocatalíticos. Los espectros de dispersión Raman se obtuvieron en un equipo Thermo Scientific modelo DXR2, utilizando un láser de 455 nm como fuente de excitación.

Para conocer sobre las propiedades ópticas de los polvos de  $InTaO_4$  y  $NP's Au/InTaO_4$ , las muestras se caracterizaron mediante espectroscopia UV – Vis en modo de reflectancia difusa en un espectrofotómetro UV – Vis – NIR AGILENT CARY – 500, equipado con un sistema de colección de reflectancia difusa HARRICK Praying Mantis.

Finalmente, las propiedades morfológicas de algunos de algunos de los polvos seleccionados fueron evaluadas mediante microscopia electrónica de barrido. Las mediciones se realizaron en un equipo Hitachi SU8230, microscopio electrónico de emisión de campo de cátodo frío, con un voltaje de aceleración de 3.0 kV. En este ensayo las muestras no fueron metalizadas, con la finalidad de obtener una mejor representación superficial de los depósitos. Adicionalmente, estas muestras también fueron analizadas mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, utilizando un equipo complementario EDS Bruker X Flash 6/60 acoplado al microscopio electrónico de barrido.

#### 5.2.4. Evaluación fotocatalítica para los sistemas $InTaO_4$ y $NP's Au/InTaO_4$

La evaluación de las propiedades fotocatalíticas de los polvos de  $InTaO_4$  y  $NP's Au/InTaO_4$  se realizó mediante dos de experimentos. El primer experimento se basa en la fotodegradación del colorante azul de metileno (AM), el cual es un experimento típico para comparar la actividad fotocatalítica de diversos materiales semiconductores. Por otro lado, el segundo experimento corresponde a una prueba de fotoreducción de  $CO_2$ , como el principal ensayo utilizado para discutir la hipótesis propuesta para esta investigación.

##### 5.2.4.1. Fotoblanqueado de azul de metileno

El fotoblanqueado de azul de metileno (AM) se realizó en el reactor previamente utilizado para la fotoincorporación de las nanopartículas de  $Au$  en los polvos de  $InTaO_4$ . Inicialmente se preparó una solución madre de azul de metileno de concentración conocida próxima a  $1.0 \times 10^{-3} M$ , a partir de esta solución se prepararon los estándares para la curva de calibración para la cuantificación, y se preparó la solución de evaluación para los experimentos de fotocatalisis, trabajando con una concentración de  $2.0 \times 10^{-5} M$ . Posteriormente, un vaso de precipitados de 600 mL se dispuso sobre una parrilla con agitación magnética (junto con agitador magnético), y se introdujo en la parte central del vaso una cápsula de cuarzo sostenida por pinzas de tres dedos. Esta cápsula funcionó como protección para colocar por dentro una lámpara de luz ultravioleta ( $\lambda = 254 nm$ ), marca Philips modelo PL - S de 9W de potencia nominal. Dentro del vaso de precipitados se adicionaron 0.2 g del material fotocatalítico a evaluar, y se adicionaron 400 mL de la solución de trabajo de AM. En este punto comienza la actividad de fotoblanqueado de la solución; el sistema se mantiene en obscuro durante 1 h (experimento conocido como prueba de adsorción), y posteriormente se enciende la lámpara para que dé comienzo la reacción de fotocatalisis. Se tomaron alícuotas de la reacción a la media y una hora de adsorción, y a las 1, 2, 3, 4, y 5 horas de reacción de fotocatalisis.

La evaluación de la concentración de azul de metileno en los diferentes tiempos de muestreo se realizó mediante espectroscopia de absorción UV – Vis en un espectrofotómetro Thermo Scientific modelo Genesys 10S. Las alícuotas del sistema de reacción se centrifugaron

previamente para asegurar que el material fotocatalizador precipitara y no interviniera en las mediciones ópticas, y posteriormente se midió el espectro de absorción de la solución de azul de metileno, con un blanco de agua destilada, en un barrido desde 400 hasta 800 nm. La cuantificación de la concentración residual se realizó mediante una curva de calibración de estándares externos de azul de metileno, preparados a partir de la misma solución madre con la que se preparó la solución de reacción. Los estándares utilizados tuvieron las concentraciones de  $2.0 \times 10^{-5} M$ ,  $1.5 \times 10^{-5} M$ ,  $1.0 \times 10^{-5} M$ ,  $0.5 \times 10^{-5} M$ , y  $0.25 \times 10^{-5} M$ . La curva se construyó a partir de un gráfico del área integrada en la región de 418 nm hasta 750 nm para los espectros, en función de la concentración de los estándares. La figura 15(a) muestra los espectros de absorción UV – Vis de los estándares de azul de metileno utilizados para la construcción de la curva de calibración, y la figura 15(b) muestra dicha curva con sus parámetros respectivos del ajuste lineal.

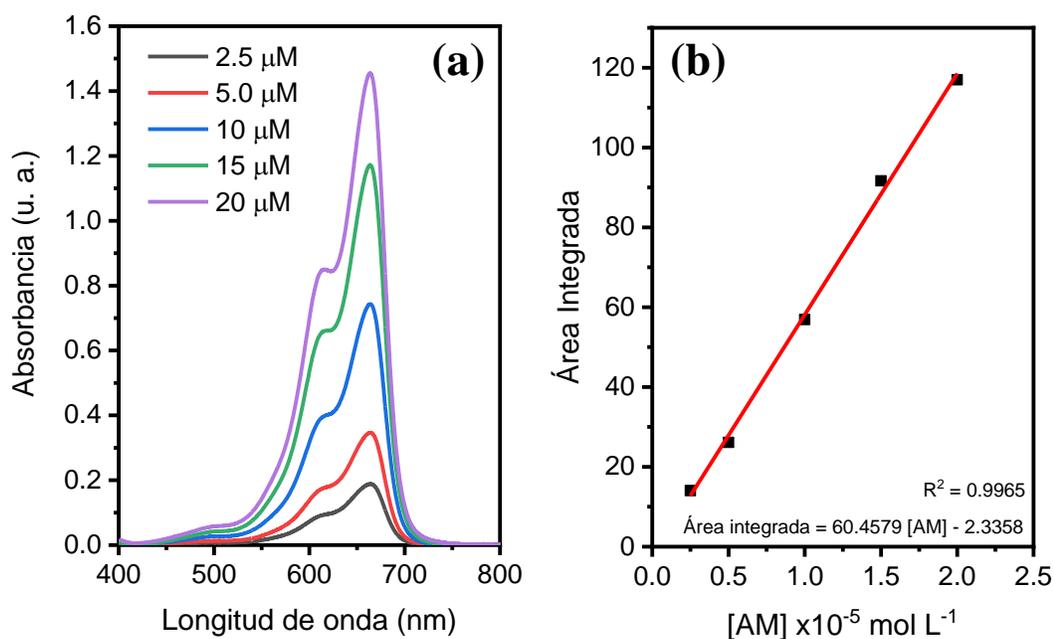


Figura 15. (a) Espectros de absorción visible de los estándares utilizados para la curva de calibración de AM, (b) curva de calibración por estándares externos para el AM, junto con sus respectivos parámetros de ajuste lineal.

#### 5.2.4.2. Evaluación fotocatalítica para la reducción de $CO_2$

Para evaluar el objetivo principal de este trabajo sobre los sistemas de polvos de  $InTaO_4$  y  $NP's Au/InTaO_4$ , se realizó un experimento similar al utilizado en los sistemas de películas de  $CdS/NP's Au/TiO_2$ ; para el cual se utilizó el mismo reactor fabricado en laboratorio, y descrito en la sección 5.1.6. La fotoreducción de  $CO_2$  en solución acuosa se desarrolló utilizando tres lámparas de radiación ultravioleta Philips G8T5 de 8W, con una longitud de onda de emisión de 254 nm.

Inicialmente, se colocaron 60 mL de agua desionizada en la cápsula cilíndrica de cuarzo, y se adicionaron 0.5 mL de  $NH_4OH$  para obtener un medio básico en el sistema (pH = 11) que favorezca la adsorción de  $CO_2$ . Dentro de la cápsula se colocaron 0.2 g del material fotocatalítico, y en la parte central se introdujo una línea de alimentación de gas  $CO_2$ , con un flujo constante a una presión de 20 psi. El sistema se mantuvo bajo interacción en oscuro durante 30 min, y posteriormente se encendieron las lámparas para iniciar el proceso de fotoreducción. Se tomaron alícuotas de 2.5 mL a las 1, 3, 5 y 7 horas de reacción, para la posterior cuantificación de metanol presente.

#### 5.2.4.3. Cuantificación de metanol por un método espectrofotométrico

La cuantificación de metanol se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente en la sección 5.1.6.1., correspondiente a la empleada con los sistemas  $CdS/NP's Au/TiO_2$ . La diferencia es que la muestra adquirida de la solución recibió un proceso de centrifugado durante 10 min a 3000 rpm en un equipo Nahita modelo 2660; lo anterior se realizó con la finalidad de precipitar los polvos de  $InTaO_4$  y  $NP's Au/InTaO_4$ , y evitar su interferencia en la parte experimental y en el análisis espectroscópico.

Nota final: En el Apéndice I se muestran los espectros de emisión de las lámparas utilizadas en este trabajo, las cuales fueron descritas en esta sección de Metodología.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 6.1. Resultados de caracterización y evaluación fotocatalítica de las películas delgadas de $CdS/NP's Au/TiO_2$

#### 6.1.1. Nanopartículas de oro, $NP's Au$

Las nanopartículas de  $Au$  ( $NP's Au$ ) pueden ser identificadas mediante espectroscopia UV – Vis dado que presentan el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie (RPS), mostrando una banda de absorción. La posición, la intensidad y la forma de la banda están relacionadas con el tamaño, la morfología, y la concentración de las nanopartículas en la solución [72]. Las soluciones de nanopartículas de oro obtenidas mediante la síntesis de reducción fotoquímica fueron caracterizadas únicamente mediante espectroscopia de absorción UV – Vis en el intervalo de 400 – 800 nm. Algunas de estas soluciones se utilizaron para diversas modificaciones posteriores de otros materiales (por ejemplo, el segundo sistema de estudio: polvos de  $InTaO_4$ ).

En la figura 16 se muestran los espectros de absorción UV – Vis de las tres soluciones de nanopartículas de oro obtenidas, a concentraciones de 0.05, 0.15 y 0.25 mM respectivamente. La intensa banda de absorción en cada espectro está asociada al fenómeno de resonancia del plasmón superficial [13].

De acuerdo con estos espectros, se pueden discutir dos características importantes: primero, el espectro con mayor intensidad está asociado a la solución de mayor concentración de  $HAuCl_4$ , y así sucesivamente; la intensidad de la señal es directamente proporcional a la concentración de las nanopartículas. Segundo, la longitud de onda de máxima absorción de cada solución exhibe un ligero desplazamiento a mayores longitudes de onda conforme incrementa la concentración; 532, 535 y 545 nm para las soluciones a 0.05, 0.15 y 0.25 mM respectivamente.

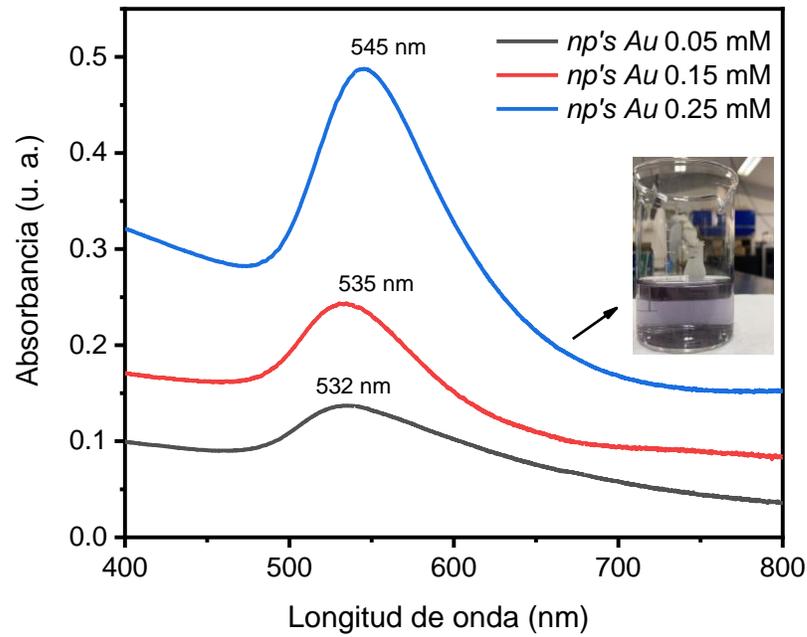


Figura 16. Espectros de absorción UV – Vis de las nanopartículas de *Au* de las soluciones resultantes de la fotoreducción de *HAuCl<sub>4</sub>* con las películas de *TiO<sub>2</sub>*.

De acuerdo con [74], la posición del máximo de absorción de la resonancia del plasmón superficial,  $\lambda_{spr}$ , está asociada al tamaño de la nanopartícula formada. En sus modelos, para nanopartículas esféricas de *Au* que tienen un tamaño entre 35 – 100 nm se puede utilizar la siguiente aproximación:

$$d(\lambda_{spr}) = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{spr} - \lambda_0}{L_1}\right)}{L_2} \quad (ec. 19)$$

Donde  $d(\lambda_{spr})$  es el diámetro de una nanopartícula esférica en nm,  $\lambda_{spr}$  está expresada en nanómetros, y  $\lambda_0$  (512 nm),  $L_1$  (6.53) y  $L_2$  (0.0216) son constantes del modelo de ajuste exponencial propuesto en su trabajo. Utilizando el modelo anterior y los valores encontrados en este trabajo de investigación, se pueden resumir algunas propiedades importantes de las nanopartículas de *Au* en la tabla 3.

Tabla 3. Longitud de onda de absorción del plasmón de superficie en resonancia, y diámetro estimado para las nanopartículas de *Au*.

Muestra	Máximo de absorción del plasmón de superficie, $\lambda_{spr}$	Diámetro estimado, $d(\lambda_{spr})$
<i>NP's Au</i> 0.05 mM	532 nm	51.82 nm
<i>NP's Au</i> 0.15 mM	535 nm	58.29 nm
<i>NP's Au</i> 0.25 mM	545 nm	75.05 nm

Es evidente, por lo tanto, que existe la formación de nanopartículas de oro en la solución acuosa. Sin embargo, la presencia de nanopartículas de oro en la superficie de las películas delgadas de *TiO<sub>2</sub>*, después de retirar los sustratos, se corroborará posteriormente mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

#### 6.1.2. Películas delgadas de *CdS/NP's Au/TiO<sub>2</sub>*

Una vez obtenidos todos los sistemas de películas delgadas de *CdS/NP's Au/TiO<sub>2</sub>* se procedió con su caracterización y evaluación fotocatalítica.

##### (i) Difracción de rayos X

Inicialmente, se realizó un análisis de difracción de rayos X a las películas delgadas de *NP's Au/TiO<sub>2</sub>*. La figura 17 muestra los patrones de difracción para las películas de *TiO<sub>2</sub>* modificadas únicamente con las nanopartículas de oro obtenidas a partir de las soluciones precursoras con diferente concentración de *HAuCl<sub>4</sub>*. A modo general en todos los difractogramas, en  $25.306^\circ$  en  $2\theta$  se pueden identificar el principal pico de difracción del *TiO<sub>2</sub>* en fase anatasa, asociado al plano (1 0 1) de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS #78-2486. No se observan señales de otras fases del *TiO<sub>2</sub>*, como rutilo o brookita. En el difractograma correspondiente al *TiO<sub>2</sub>* puro, se puede notar que la línea base no es una recta horizontal, sino más bien, una línea curva asociada a la señal que genera el sustrato de vidrio sobre la cual se ha depositado la película delgada de *TiO<sub>2</sub>*; esta señal del sustrato se mantiene

en todos los difractogramas obtenidos para películas. Una característica apreciable de los difractogramas de esta figura es que, al incrementar la concentración de  $HAuCl_4$  en la solución precursora, los difractogramas muestran una evidente tendencia a depositar un compuesto amorfo sobre la superficie, tal como evidencia la aparición de una señal sin identificar entre  $10^\circ$  y  $20^\circ$  en  $2\theta$ ; esta señal no se logró asociar a algún compuesto reportado, sin embargo, podría estar relacionado con la existencia de alguna especie derivada del  $Cl$  remanente de la solución.

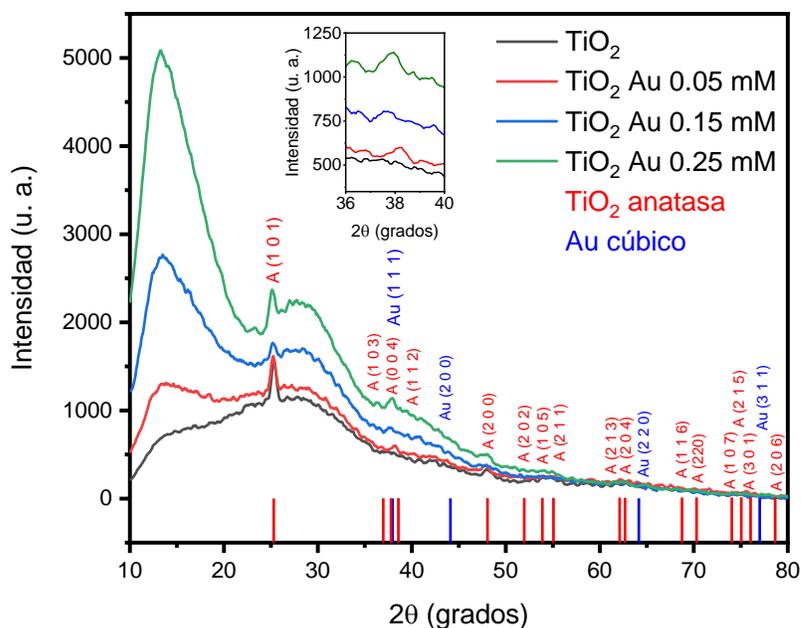


Figura 17. Patrones de difracción de rayos X de las películas  $NP's Au/TiO_2$ .

En el recuadro de la figura 17 se puede apreciar una apelación sobre la región  $36^\circ - 40^\circ$  en  $2\theta$ . En esta zona es donde se localiza el principal pico de difracción del oro metálico en su fase cúbica centrada en las caras, en  $38.5^\circ$  en  $2\theta$ , asociada al plano (1 1 1) de acuerdo con su carta cristalográfica JCPDS #04-0784. También se contempla un efecto de mayor intensidad de la señal del  $Au$  cúbico en las muestras que se obtuvieron a partir de las

soluciones precursoras de  $HAuCl_4$  más concentradas. Esto evidencia la formación de  $Au$  en forma metálica sobre la película delgada de  $TiO_2$ .

Respecto a la incorporación del  $CdS$  en las películas fotocatalizadoras, la figura 18 muestra los diagramas de difracción de rayos X para las películas de  $TiO_2$  modificadas únicamente con  $CdS$  obtenido a los tres diferentes tiempos en baño químico a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ : 20, 40 y 60 min. En la figura 18(a) se aprecian los difractogramas completos, medidos de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  en  $2\theta$ ; únicamente se identifican el  $TiO_2$  (fase anatasa) de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS #78-2486, y el  $CdS$  en fase cúbica, de acuerdo con la carta cristalográfica #65-2887, el cual corresponde al grupo espacial  $F - 43m$  (216). Esta figura incluye adicionalmente un patrón de referencia para el  $CdS$  en fase hexagonal, carta cristalográfica JCPDS #65-3414, con la finalidad de comparar las dos fases más importantes del  $CdS$ . Para diferenciar entre las fases cúbica y hexagonal del  $CdS$  se estudió la región en donde aparecen los principales picos de difracción de ambas fases respectivamente. En la figura 18(b) se presenta un detalle de la región de  $22^\circ$  a  $30^\circ$  de los sistemas de películas delgadas  $CdS/TiO_2$ ; en esta ampliación, el pico de mayor intensidad de difracción del  $CdS$  cúbico, ubicado en  $26.5^\circ$  en  $2\theta$ , es el único identificado diferente al  $TiO_2$ .

La señal del  $CdS$  cúbico incrementa conforme incrementa el tiempo de baño químico, por lo que se espera un mayor incremento en el espesor de la película conforme aumenta el tiempo en este intervalo de 1 h. En estos difractogramas no se aprecian señales asociadas al  $CdS$  hexagonal, para el cual su pico de difracción de mayor intensidad relativa se encuentra en  $28.217^\circ$  en  $2\theta$ .

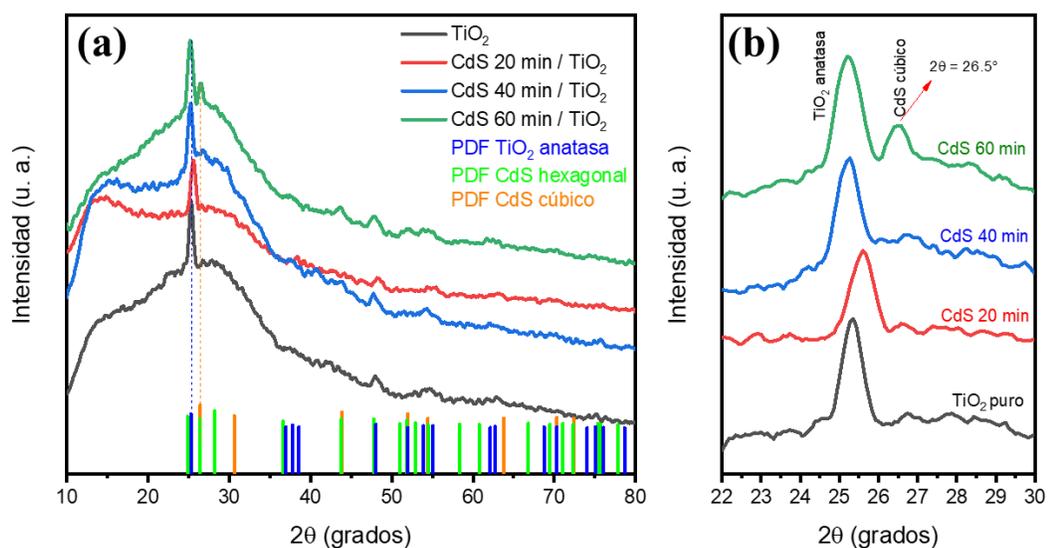


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de las películas  $CdS / TiO_2$ . (a) Difractograma completo, (b) detalle sobre la región  $22^\circ - 30^\circ$  en  $2\theta$ .

Finalmente, para conocer sobre la interacción entre los tres compuestos que conforman la heteroestructura, se obtuvieron los patrones de difracción de las películas de  $TiO_2$  con el menor y mayor contenido de  $NP's Au$  y  $CdS$  respectivamente. En la figura 19 se muestran dichos difractogramas, junto con el de  $TiO_2$  puro para su comparación. Una característica muy importante de la muestra  $CdS 60 / NP's Au 0.25 mM / TiO_2$  es que resalta las intensidades de las señales del  $Au$  metálico en fase cúbica, identificando hasta 4 planos cristalográficos importantes (indexados en la figura). Este hecho confirma la formación de  $Au$  en estado metálico sobre la superficie de las películas, tal como lo confirmaban los espectros de absorción de las soluciones previamente, y como reportan otros autores [71].

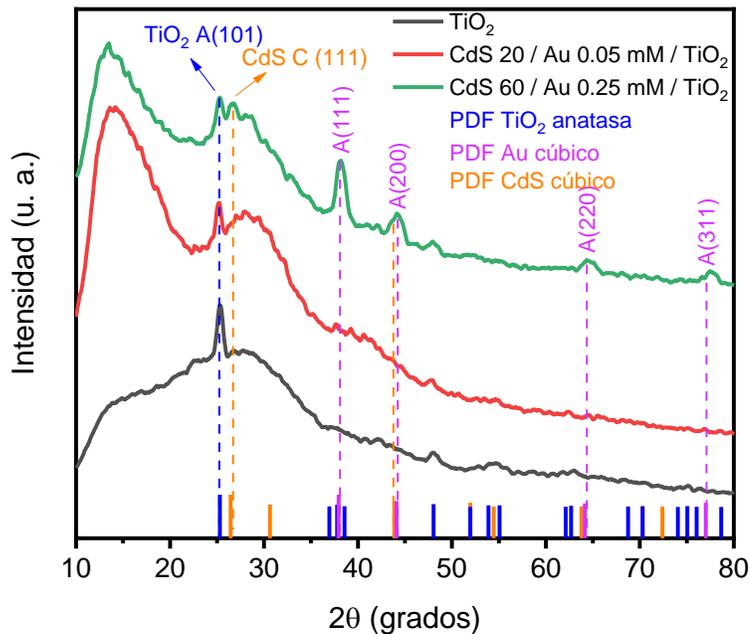


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de películas  $CdS / NP's Au / TiO_2$ .

Dado que las muestras están en forma de película sobre un sustrato de vidrio, y que además las mediciones se realizaron en configuración de haz rasante, no es posible realizar un análisis de tamaño de cristalita o refinamiento Rietveld para obtener información cuantitativa sobre estos sistemas; únicamente disponemos de la información cualitativa que nos proporcionan las identificaciones con las cartas cristalográficas.

### (ii) Espectroscopia Raman

Posteriormente, para corroborar la información estructural obtenida mediante DRX, todas las muestras fueron evaluadas mediante espectroscopia Raman. La figura 20 muestra los espectros de dispersión Raman de todas las películas de  $CdS/NP's Au/TiO_2$ , excitadas con una fuente láser de 455 nm de longitud de onda.

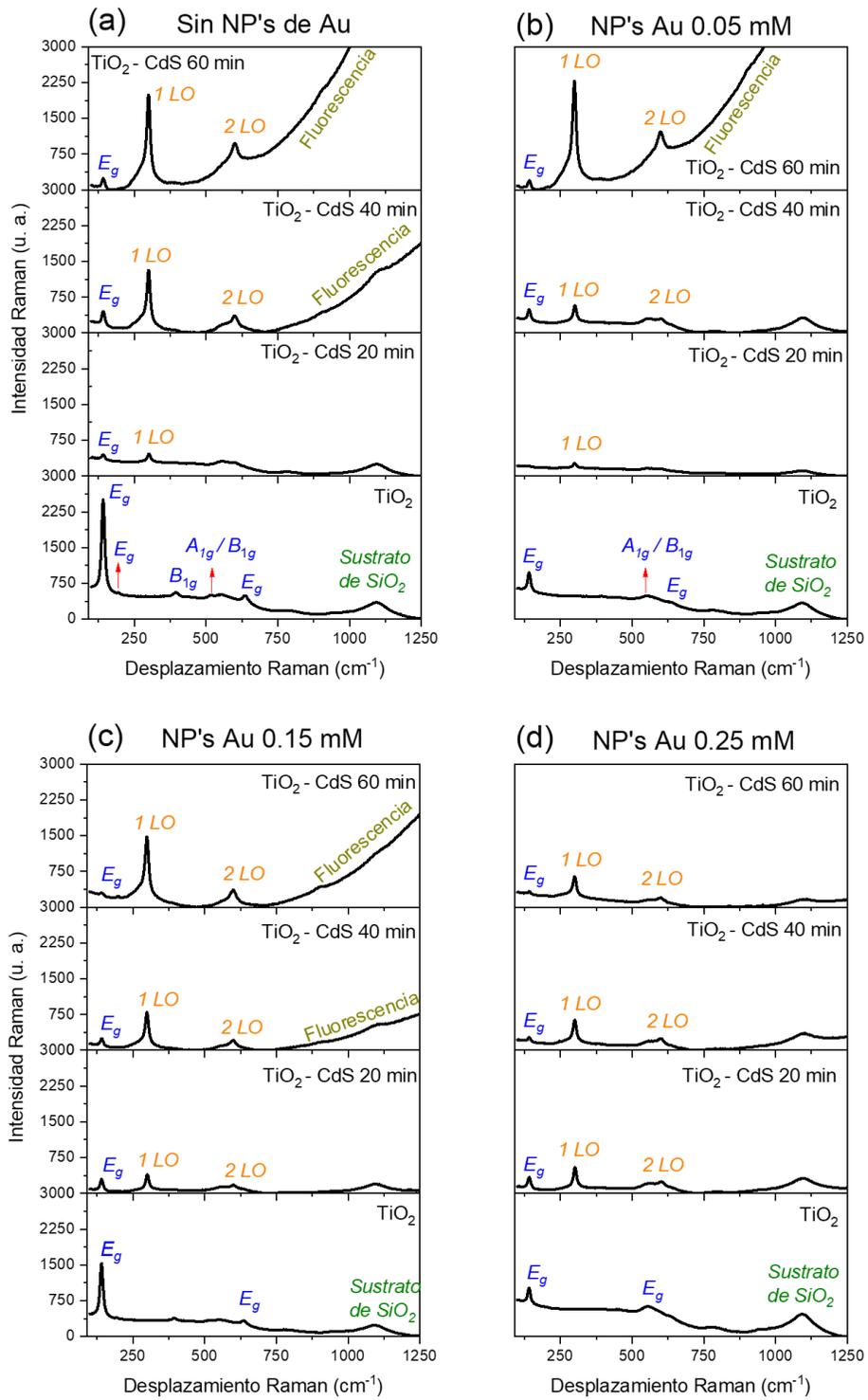


Figura 20. Espectros Raman de las películas del sistema CdS/NP's Au/TiO<sub>2</sub>. (a) Sin NP's Au, (b) NP's Au 0.05 mM, (c) NP's Au 0.15 mM, (d) NP's Au 0.25 mM.

En la parte inferior de la figura 20(a) se encuentra el espectro de dispersión Raman de la película delgada de  $TiO_2$  puro, en donde es fácil identificar los principales modos vibracionales asociados a la fase anatasa de este compuesto. De acuerdo con Ohsaka et al. [75], el  $TiO_2$  en fase anatasa (sistema tetragonal, con dos unidades químicas por celda primitiva) tiene 15 modos ópticos con una representación irreducible  $A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_g + 2E_u$ ; en donde los modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  y  $E_g$  son activos en dispersión Raman. En el espectro obtenido se pudieron seguir los seis modos Raman activos, con las siguientes posiciones de desplazamiento: primer modo  $E_g$  a  $141.20\text{ cm}^{-1}$ , segundo modo  $E_g$  a  $193.26\text{ cm}^{-1}$ , primer modo  $B_{1g}$  a  $393.82\text{ cm}^{-1}$ , modo  $A_{1g}$  a  $513.39\text{ cm}^{-1}$ , segundo modo  $B_{1g}$  a  $521.10\text{ cm}^{-1}$ , y tercer modo  $E_g$  a  $634.88\text{ cm}^{-1}$ . Es posible notar al menos otras dos señales diferentes al  $TiO_2$ , las cuales son atribuidas al sustrato de vidrio previamente medido bajo las mismas condiciones.

En los tres espectros restantes de la figura 20(a) se evalúa la dispersión Raman del sistema  $CdS / TiO_2$ , es decir, sin incorporar nanopartículas de  $Au$ . Al incrementar el tiempo del baño químico para la obtención de  $CdS$ , es evidente la aparición de las señales ópticas longitudinales (LO) asociadas al  $CdS$  en fase cúbica, como se demostró mediante DRX. La primera banda, diferente a las de  $TiO_2$  y al sustrato de vidrio, es atribuida al modo vibracional del fonón óptico longitudinal de primer orden, ubicado en  $299.33\text{ cm}^{-1}$ ; la segunda banda, atribuida al fonón óptico longitudinal de segundo orden, se ubica en  $600.17\text{ cm}^{-1}$ , también conocido como sobretono [76,77]. En ninguna de las películas se logra distinguir el modo asociado al fonón óptico longitudinal de tercer orden, posiblemente atribuido al espesor alcanzado de la película y a los efectos de fluorescencia observados. Conforme se incrementa la cantidad de  $CdS$  en la película, aumenta la fluorescencia en los espectros, este hecho se observa con menor medida en todos los sistemas con nanopartículas de  $Au$ .

En las figuras 20(b), 20(c), y 20(d) se presentan los espectros de dispersión Raman del resto de sistemas con incorporación de nanopartículas de  $Au$ , obtenidas de las soluciones precursoras de concentración 0.05, 0.15 y 0.25  $\mu\text{M}$  de  $HAuCl_4$  respectivamente. En principio no se registran señales asociadas a las nanopartículas de  $Au$ , pero se puede observar un efecto

general a reducir la intensidad de las bandas de los otros compuestos al incrementar la concentración de nanopartículas en los sistemas. Esta reducción en la intensidad de señales incluso atenúa los efectos relacionados a fluorescencia.

(iii) *Espectroscopia UV – Vis*

Posteriormente, se evaluaron las propiedades ópticas de los sistemas de películas delgadas obtenidas mediante espectroscopia UV – Vis. En la figura 21(a) se muestran los espectros de transmitancia de las películas de  $TiO_2$  modificadas con las nanopartículas de  $Au$ ,  $NP's Au/TiO_2$ . En estos espectros se puede observar que la transmitancia en la región visible disminuye a medida que aumenta la cantidad de nanopartículas de  $Au$  en la película, alcanzando valores entre el 50 y 60% de transmisión para  $\lambda > 530 nm$ . Se puede apreciar también el borde de absorción de las películas de  $TiO_2$  modificadas, comenzando cerca de 310 nm (región ultravioleta), con una abrupta caída de la transmitancia a  $\lambda < 360 nm$ ; este borde de absorción se estudió más a detalle siguiendo el modelo de bandas parabólicas de Tauc [78]. En esta misma figura se observan algunas oscilaciones, en la región visible, asociadas al patrón de interferencia de los frentes reflejados en la superficie de las películas y en la interfase con el sustrato de vidrio; este efecto también se observa en las películas que tienen depósito de  $CdS$ .

Para estimar el ancho de banda prohibida indirecta del  $TiO_2$ , siguiendo el modelo de Tauc, se obtiene el coeficiente de absorción  $\alpha$  de la muestra de acuerdo a la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{2.3026 A}{d} = \frac{-\ln T}{d}$$

Donde  $d$  es el espesor de la película, y  $A$  es la absorbancia de la muestra;  $A$  es función de la longitud de onda incidente, y se obtiene a partir de los datos de transmitancia  $A(\lambda) = -\log T$ . Con el coeficiente de absorción, es posible estimar el ancho de banda prohibida,  $E_g$ , de los materiales semiconductores siguiendo el modelo de Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Donde  $A$  es un coeficiente que depende de la naturaleza de la transición, la masa efectiva de los portadores de carga, y el índice de refracción de la muestra;  $h$  es la constante de Planck;  $\nu$  la frecuencia de la radiación electromagnética incidente; y  $n$  es un valor que está determinado por el tipo de transición óptica del semiconductor [79], el cual toma especialmente los valores de 1/2, 3/2, 2 y 3 para las transiciones directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas e indirectas prohibidas respectivamente. En el caso del  $TiO_2$ , se ha determinado que es un semiconductor que presenta una transición indirecta permitida, por lo que se tomó un valor de  $n = 2$ . Para obtener el valor de  $E_g$ , se grafica  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  vs  $h\nu$  (la energía de los fotones incidentes), y se extrapola una línea recta que pasa por el borde de absorción principal del material; donde la ecuación es lineal para cierto intervalo de energías. El gráfico para estas películas de  $NP's Au/TiO_2$  se puede apreciar en la figura 21(b). Adicionalmente se detectan otras pendientes diferentes al borde principal de absorción, atribuidos a transiciones inter-bandas derivado de su carácter nanométrico e imperfecciones de la red.

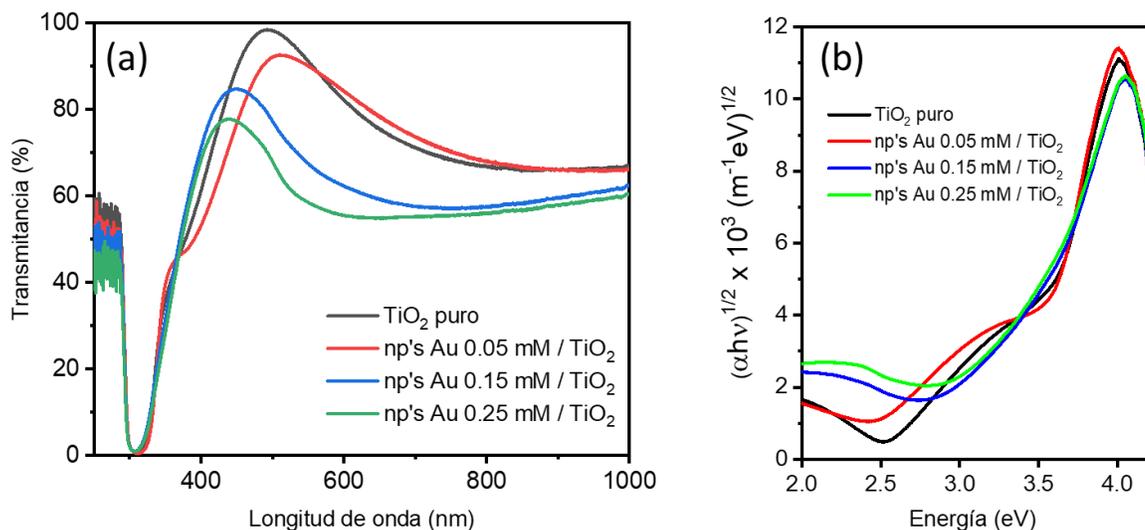


Figura 21. Resultados de espectroscopia UV – Vis de los sistemas  $NP's Au/TiO_2$ . (a) espectros de transmisión, (b) ajuste al modelo de Tauc para la estimación de anchos de banda prohibida.

De acuerdo con estos cálculos, los anchos de banda prohibida indirecta de las películas de  $TiO_2$ , que se reportan en la tabla 4, tienen valores entre 3.2 y 3.5 eV; el ancho de banda prohibida del  $TiO_2$  disminuye con el contenido de nanopartículas de  $Au$  sobre la superficie de la película de 3.5 a 3.26 eV para  $TiO_2$  puro hasta la película  $NP's Au 0.25 mM/TiO_2$  respectivamente. Otros autores también reportan una disminución del ancho de banda prohibida del  $TiO_2$  con la adición de nanopartículas de  $Au$  en la superficie [80,81], sin embargo, recientes resultados de incorporación de  $NP's Au$ , preparadas por el método de Brust, en el precursor de  $TiO_2$  mediante un método sol-gel in situ, indican un ligero aumento en el ancho de banda atribuido al efecto Moss – Burstein [82].

Tabla 4. Valores de ancho de banda prohibida de las películas de  $TiO_2$  de los sistemas  $NP's Au/TiO_2$ .

Muestra	Ancho de banda prohibida indirecta, $E_g$ (eV)
$TiO_2$ puro	3.5
$NP's Au 0.05 mM / TiO_2$	3.37
$NP's Au 0.15 mM / TiO_2$	3.28
$NP's Au 0.25 mM / TiO_2$	3.26

Posteriormente, se analizaron las películas de  $TiO_2$  modificadas con  $CdS$  en la superficie únicamente:  $CdS/TiO_2$ . En la figura 22(a) se muestran los espectros de transmitancia en la región UV – Vis de las películas  $CdS/TiO_2$ . En esta figura se adiciona un espectro de una película de  $CdS$  depositada sobre un sustrato de vidrio a 60 min bajo la misma técnica, con la finalidad de realizar comparaciones sobre las señales observadas. Con estos espectros es fácil apreciar los bordes de absorción atribuidos al  $TiO_2$ , descrito anteriormente, y al  $CdS$ , presentando una caída abrupta a  $\lambda < 530 nm$ , como se aprecia de la película de  $CdS$  puro. Las heteroestructuras muestran los dos bordes con diferente proporción, dependiendo de la cantidad de  $CdS$  depositado en la superficie de  $TiO_2$ . Las transmitancias en la región visible son variantes y dependen de la longitud de onda, pero en general, estas transmitancias superan el 60%. Para una mejor identificación de los bordes de absorción de los dos compuestos, en la figura 22(b) se presentan los espectros de absorción de las películas de  $TiO_2$  puro,  $CdS$  puro, y la heteroestructura en película  $CdS 40 min/TiO_2$ . En ella se puede apreciar inicialmente la región de absorción del  $TiO_2$  puro, una banda intensa y estrecha en la región ultravioleta, centrada en 310 nm aproximadamente. Posteriormente, en la película de  $CdS$  se pueden identificar dos zonas de absorción; una en la región ultravioleta asignada al sustrato de vidrio, de menor intensidad que la del  $TiO_2$ , y otra en la región visible. Esta banda ancha en la región visible, entre 380 y 520 nm, se atribuye al  $CdS$  ya que es un semiconductor con un ancho de banda prohibida de aproximadamente 2.4 eV, y por lo tanto absorbe en esta región. En espectro de absorción de la heteroestructura se encuentran presentes las dos bandas descritas.

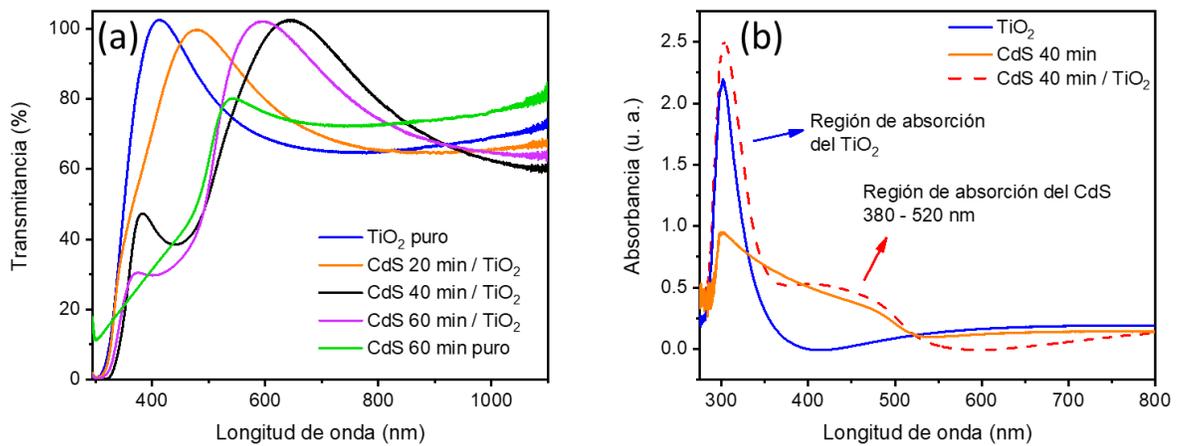


Figura 22. Resultados de espectroscopia UV – Vis de los sistemas  $CdS/TiO_2$ . (a) Espectros de transmisión, (b) espectros de absorción de muestras seleccionadas.

Siguiendo el mismo método de Tauc, empleado en las películas anteriores, se estimó el ancho de banda prohibida del  $TiO_2$  modificado en la superficie con  $CdS$ . En la tabla 5 se presenta el resumen de las energías de las brechas prohibidas. También se puede apreciar una ligera reducción del  $E_g$  del  $TiO_2$  conforme se adiciona  $CdS$  en la superficie del material; de 3.5 eV para la película sin modificar, hasta 3.41 eV con un depósito de  $CdS$  durante 60 min. Estos espectros de transmitancia y absorbancia son muy similares a diferentes trabajos de investigación reportados para estos sistemas  $CdS/TiO_2$  [83], sin embargo, los valores de  $E_g$  son ligeramente mayores en este trabajo, atribuidos a diferentes causas, como la técnica de depósito y los reactivos empleados en la síntesis.

Tabla 5. Valores de ancho de banda prohibida de las películas de  $TiO_2$  de los sistemas  $CdS/TiO_2$ .

Muestra	Ancho de banda prohibida indirecta, $E_g$ (eV)
$TiO_2$ puro	3.50
$CdS$ 20 min/ $TiO_2$	3.50
$CdS$ 40 min/ $TiO_2$	3.44
$CdS$ 60 min/ $TiO_2$	3.41

(iv) *Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)*

Con el objetivo de estudiar a mejor detalle la superficie de los sistemas fotocatalizadores, y fundamentalmente para conocer sobre los estados de oxidación del  $Au$  en la superficie, se realizaron mediciones de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), para dos de las muestras modificadas con nanopartículas de  $Au$ .

En la figura 23 se exponen los espectros de fotoelectrones emitidos por rayos X de la muestra  $NP's Au 0.15 mM/TiO_2$ . En la figura 23(a) se muestra el espectro de inspección general de la muestra. En este espectro, es posible identificar todas las señales elementales de fotoelectrones emitidos de interés del sistema de estudio,  $Ti$ ,  $O$ , y  $Au$  en una menor intensidad, así como también hay señales asociadas a electrones Auger. También se pueden detectar otras señales adicionales a los elementos de interés, por ejemplo:  $C$  derivado de contaminación adventicia, y utilizado como referencia para calibrar las energías de enlace, y  $Na$ , como una contaminación adicional. En la figura 23(b) se muestra el espectro de alta resolución del  $Ti 2p$ , adquirido con una energía de paso de 20.0 eV y un tamaño de paso de energía de 0.1 eV. En el espectro se observan dos picos principales, con un espaciado característico entre ambos de 5.8 eV, asociados a los niveles  $Ti 2p_{3/2}$  (458.4 eV) y  $Ti 2p_{1/2}$  (464.2 eV), estas energías corresponde al ion  $Ti^{4+}$  en el compuesto  $TiO_2$ . No se detectan señales asociadas a  $Ti^{3+}$  o especies diferentes relacionadas con el titanio.

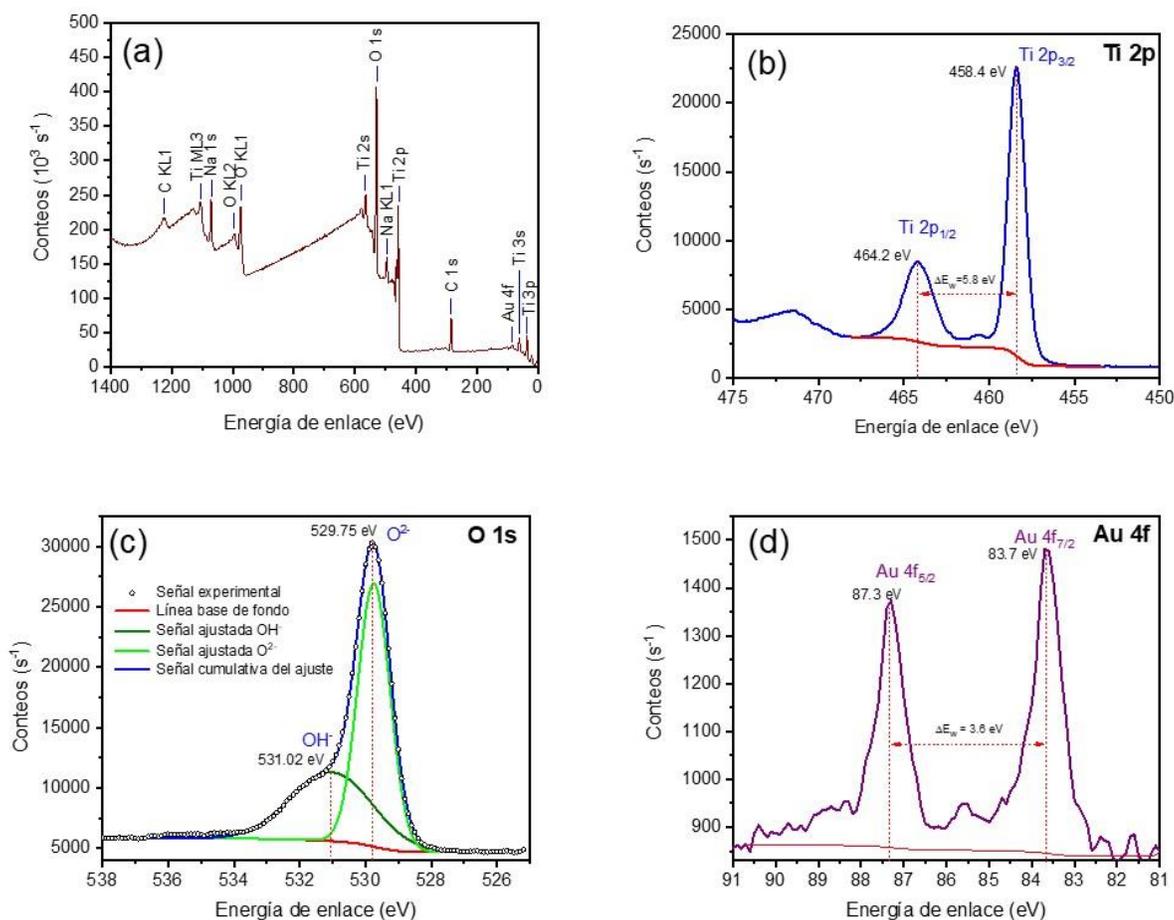


Figura 23. Espectros XPS de la muestra  $NP's Au 0.15 mM/TiO_2$ . (a) Espectro XPS de inspección. Espectros de alta resolución de (b) titanio, (c) oxígeno, y (d) oro.

En la figura 23(c) se presenta el espectro de alta resolución asociado al  $O 1s$ , adquirido con una energía de paso de 20.0 eV y un tamaño de paso de energía de 0.1 eV. Los datos experimentales arrojan una señal experimental que aparentemente está compuesta por dos picos. La deconvolución de esta componente permite identificar dos señales asociadas a las especies  $O^{2-}$  (529.75 eV), que está relacionada al compuesto  $TiO_2$ , y  $OH^-$  (531.02 eV), relacionada con grupos oxígeno/hidroxilo ( $O_2/OH^-$ ) adsorbidos en la superficie del material [71].

El espectro de alta resolución de  $Au\ 4f$ , mostrado en la figura 23(d), presenta bajas intensidades de conteos, sin embargo, se pueden distinguir los picos asociados al doblete del orbital de estudio. Las componentes tienen un espaciado de 3.6 eV, y corresponden al  $Au\ 4f_{7/2}$  (83.7 eV) y  $Au\ 4f_{5/2}$  (87.3 eV). El valor teórico para el  $Au$  como especie metálica ( $Au^0$ ) corresponde a 84 eV; por lo que sugerimos que la especie de  $Au$  dominante en la superficie de la película es su forma metálica (nanopartículas metálicas de  $Au$ ), y queda confirmado su obtención en la superficie del fotocatalizador. El ligero corrimiento a menores energías de enlace ( $\sim 0.3\ eV$ ) puede deberse a las interacciones con el soporte del sistema, en este caso,  $TiO_2$  [84], y puede describirse mediante un efecto de estado inicial relacionado con la transferencia de carga desde el  $Ti$  hacia las nanopartículas de  $Au$ . También puede observarse un ligero hombro del lado izquierdo de cada pico, esto indica que existe una pequeña cantidad de  $Au$  en forma iónica; posiblemente atribuido a  $Au^{3+}$  remanente de la síntesis, o a la parcial oxidación de las nanopartículas. Dada la baja intensidad de este espectro, no es posible realizar un trabajo adecuado de deconvolución y ajuste de las señales, sin embargo, la información cuantitativa que proporciona el software del equipo es de valiosa cuantía.

En la figura 24 se muestran los espectros de fotoelectrones emitidos por rayos X de una heteroestructura completa, en este caso, la muestra  $CdS\ 40\ min/NP's\ Au\ 0.25\ mM/TiO_2$ . En la figura 24(a) se muestra el espectro de inspección o espectro general, a diferencia del anterior, en este espectro observamos adicionalmente los señales asociadas al  $Cd$  y al  $S$  de la película de  $CdS$ . Vemos que la línea base es ahora mucho más compleja que la anterior, derivado de las múltiples señales adicionales que genera este compuesto y las propias del sistema; por ejemplo, fluorescencia de rayos X, señales de plasmones, satélites, señales Auger, etc. También podemos notar que la intensidad relativa del  $C$  ha incrementado, derivado de un mayor contenido de impurezas en la superficie de la película o residuos del depósito de  $CdS$ .

En la figura 24(b) se pueden observar las señales asociadas al doblete del  $Ti\ 2p$ , descritas anteriormente, con valores de energía de 458.5 y 464.2 eV para los orbitales  $Ti\ 2p_{3/2}$  y  $Ti\ 2p_{1/2}$  respectivamente. Una diferencia apreciable comparada con el espectro anterior del

titanio, es que la relación señal – ruido para el presente espectro es de menor calidad, esto derivado a que la película de  $TiO_2$  está más abajo en la heteroestructura analizada.

En la figura 24(c) se presenta el espectro de alta resolución del singulete  $O 1s$ . En este espectro se puede notar que el pico asociado al  $O^{2-}$  (529.51 eV) es de menor intensidad comparado con el pico asociado a las señales de las especies adsorbidas  $O_2/OH^-$  (531.51 eV); este incremento de intensidad para la última señal puede deberse a residuos generados por la síntesis de  $CdS$  y su limpieza, al igual que la señal del  $C$ . Adicionalmente se puede distinguir una tercer señal centrada en 531.84 eV, asociada igualmente a impurezas remanes, y que es característica de síntesis de  $CdS$  mediante baño químico (CBD) [85].

La figura 24(d) muestra el espectro de alta resolución del doblete  $Au 4f$ , con un espaciado de 3.7 eV entre ambas señales:  $Au 4f_{7/2}$  (83.65 eV) y  $Au 4f_{5/2}$  (87.35 eV). Al igual que en la película anterior, y con magnitud similar, se puede apreciar un ligero hombro al lado izquierda de su forma metálica; por lo que se mantiene una combinación entre la forma metálica y su especie iónica (predominantemente  $Au^0$ ).

Las señales XPS de alta resolución debidas al  $CdS$  se muestran en la figuras 24(e) y 24(f) para el  $S$  y  $Cd$  respectivamente. El espectro de alta resolución del  $S$  muestra el doblete asociado al  $S 2p$ , con un espaciado de 1.15 eV, para sus correspondientes señales  $S 2p_{3/2}$  (161.5 eV) y  $S 2p_{1/2}$  (162.65 eV). Estos valores de energía de enlace son característicos de compuestos a base sulfuros  $S^{2-}$  [86]. El espectro de alta resolución del  $Cd$  muestra los valores típicos de energía de enlace para su forma  $Cd^{2+}$ , dispuestos por el doblete  $Cd 3d_{5/2}$  (405.1 eV) y  $Cd 3d_{3/2}$  (411.8 eV), y separados por una energía de 6.7 eV. Estos valores están dentro del rango reportado para enlaces de  $Cd$  en sistemas de  $CdS$  [87].

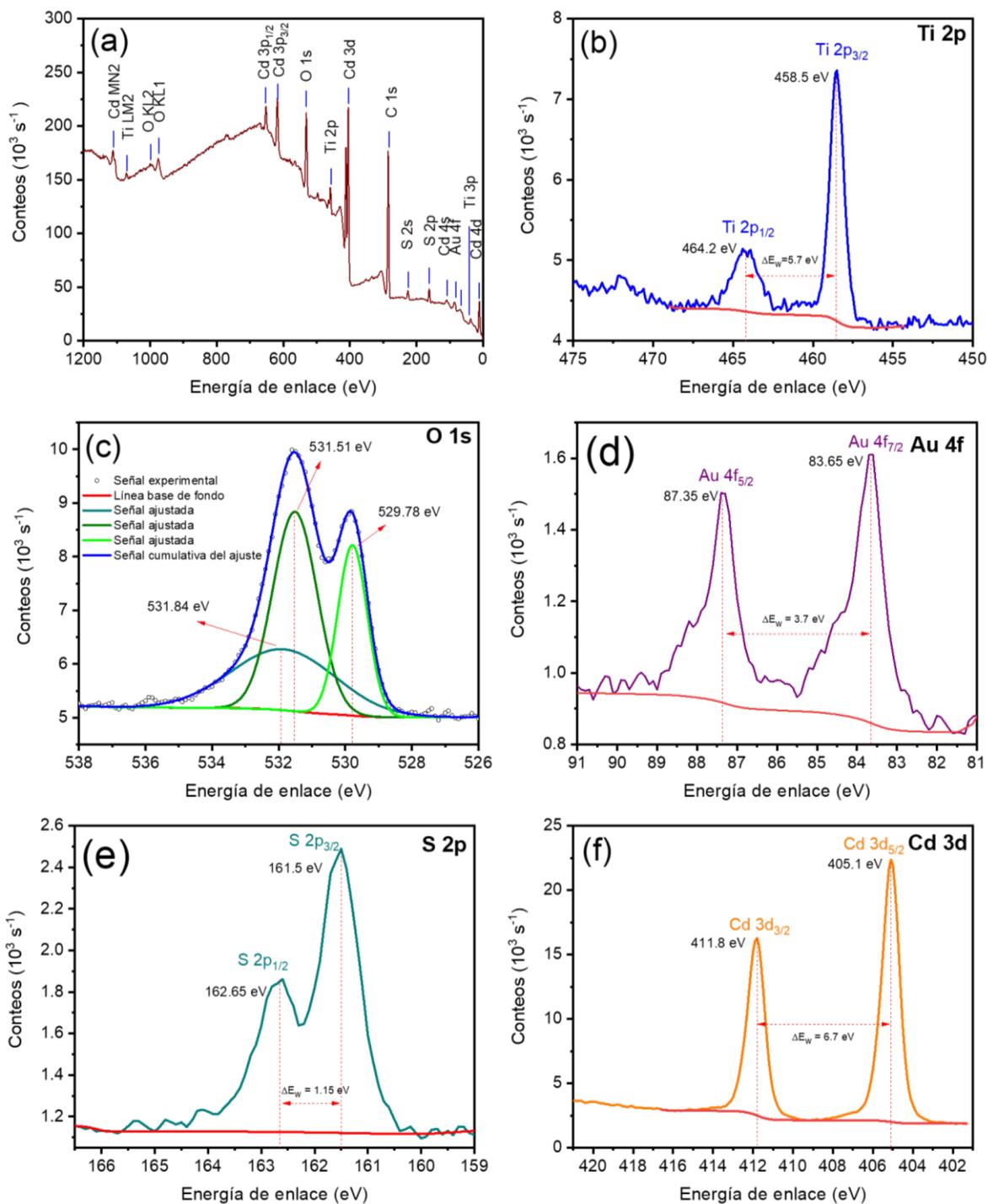


Figura 24. Espectros XPS de la muestra  $CdS$  40 min/NP's Au 0.25 mM/ $TiO_2$ . (a) Espectro XPS de inspección. Espectros de alta resolución de (b) titanio, (c) oxígeno, (d) oro, (e) azufre, y (f) cadmio.

Derivado de la información obtenida mediante los espectros de alta resolución de las muestras, y de la información que proporcionó el software del equipo XPS, en la tabla 6 se hace un resumen de las energías de enlace y la concentración atómica superficial para los elementos de interés en los dos sistemas fotocatalizadores de estudio. Podemos notar que la relación atómica entre el *Cd* y el *S* es similar a la estequiometría esperada, sin embargo, existe una pequeña deficiencia de azufre posiblemente debida a sublimaciones durante el secado, o a su falta de incorporación. Nótese también el exceso de oxígeno en las muestras, debido a las impurezas remanentes en las síntesis. Aunque no debe ser comparable la concentración de *Au* en ambas muestras, debido a la profundidad de estudio de la técnica, también se puede observar que hay mayor contenido de *Au* dependiendo de la muestra de estudio.

Tabla 6. Energías de enlace y concentración atómica elemental superficial en las películas fotocatalizadoras estudiadas.

Nivel orbital	Muestra 1: <i>NP's Au 0.15 mM/TiO<sub>2</sub></i>		Muestra 2: <i>CdS 40 min/NP's Au 0.25 mM/TiO<sub>2</sub></i>	
	eV	% at.	eV	% at.
<i>Ti 2p<sub>3/2</sub></i>	458.4	28.55	458.5	10.42
<i>O 1s</i>	529.75	71.20	529.78	60.16
<i>Au 4f<sub>7/2</sub></i>	83.7	0.25	83.65	0.88
<i>S 2p<sub>3/2</sub></i>	-	-	161.5	12.21
<i>Cd 3d<sub>5/2</sub></i>	-	-	405.1	16.33

(v) *Microscopia electrónica de barrido (SEM)*

En la figura 25 se muestran las micrografías electrónicas de barrido superficiales de las películas del sistema *CdS / TiO<sub>2</sub>*, sin incorporar nanopartículas de *Au*. Las muestras no fueron metalizadas durante su preparación para el análisis microscópico, esto con el objetivo de tener una mejor representación superficial de las mismas. En la primer columna se presentan las imágenes superficiales a una magnificación de 25.0k para los sistemas indicados; estas micrografías electrónicas se obtuvieron con las señales

generadas de electrones secundarios SE(L) capturadas con un detector bajo al nivel de la muestra (“lower” por sus siglas en inglés). La segunda columna corresponde a las mismas muestras antes indicadas, pero obtenidas a una magnificación de 50.0k; estas micrografías se obtuvieron a partir de las señales generadas por electrones retrodispersados de bajo ángulo y electrones secundarios de baja energía LAO(UL), con la suma de estos dos detectores se aprecian mejor las diferentes fases presentes e incluso una mejor resolución.

En las micrografías de la película de  $TiO_2$  puro se puede apreciar su morfología mesoporosa mayormente homogénea y compactada, compuesta de agregados semi-ovalados de carácter regular. Sobre la micrografía a 25.0k se puede apreciar algunos puntos blancos depositados sobre la película, posiblemente debidos a impurezas que actuaron como centros de nucleación y crecimiento durante los recubrimientos y el tratamiento térmico.

En las posteriores muestras se aprecia como incrementa la cantidad de  $CdS$  sobre la superficie de las películas. En la película  $CdS$  20 min /  $TiO_2$  se distingue ligeramente las nanopartículas de  $CdS$ , sin embargo, en las dos muestras restantes es evidente como la superficie ha sido completamente recubierta; se aprecia la formación nanopartículas semiesféricas de tamaños próximos a los 50 nm, como se puede distinguir con mayor facilidad en la muestra  $CdS$  60 min /  $TiO_2$ .

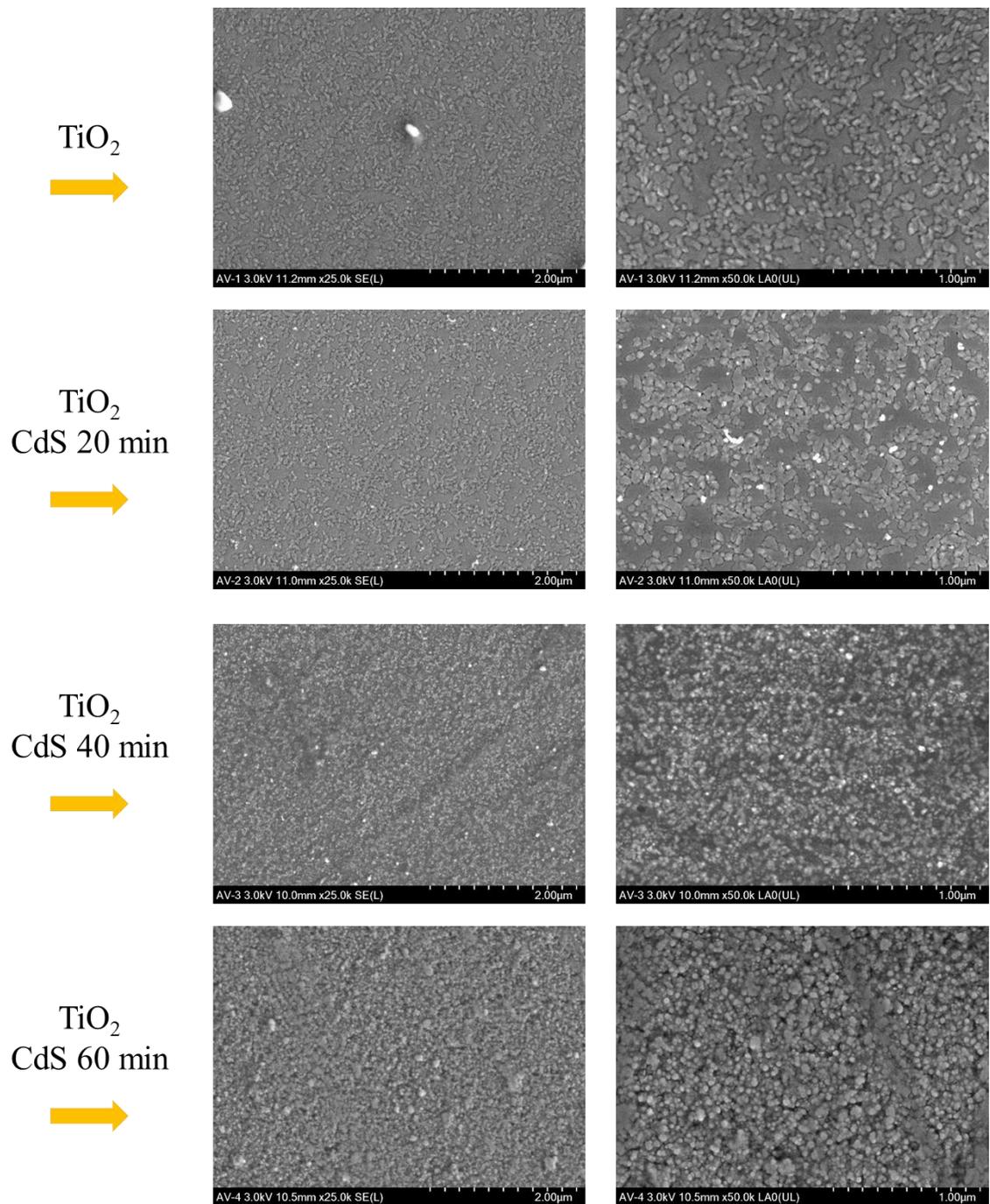


Figura 25. Micrografías electrónicas de barrido superficiales de las películas de  $\text{CdS} / \text{TiO}_2$ . Izquierda: magnificación de 25.0k, derecha: magnificación de 50.0k.

(vi) Evaluación fotocatalítica de las películas para la formación de metanol

Una vez realizados los experimentos de fotoreducción de  $CO_2$  y cuantificación de metanol, tal como se indica en la sección del procedimiento, se presentan a continuación los resultados del desempeño fotocatalítico de las heteroestructuras catalizadoras. En la figura 26 se muestran las producciones de metanol, en  $\mu mol$  de metanol por  $cm^2$  de fotocatalizador, para las alícuotas tomadas a las 3, 5 y 7 horas de reacción.

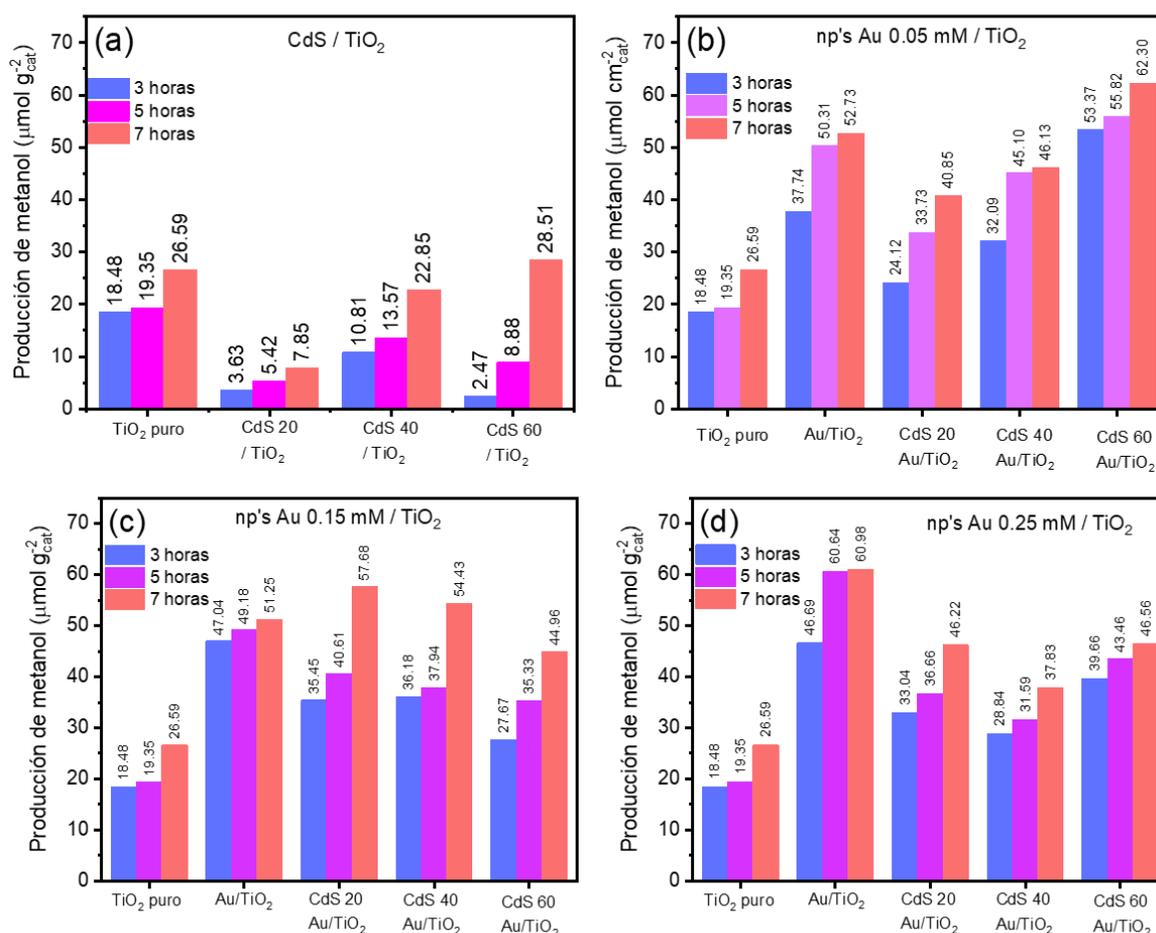


Figura 26. Gráficos de producción de metanol de las películas  $CdS/NP's Au/TiO_2$  bajo irradiación visible, efecto de las nanopartículas de  $Au$  en los sistemas (a) sin  $NP's Au$ , (b)  $NP's Au 0.05 mM$ , (c)  $NP's Au 0.15 mM$ , y (d)  $NP's Au 0.25 mM$ .

Bajo irradiación visible, para fomentar el efecto del plasmón superficial de las nanopartículas de *Au* y evitar la fotocorrosión del *CdS*, se pueden alcanzar producciones de metanol hasta de  $60 \mu\text{mol cm}_{\text{cát}}^{-2}$  a 7 horas de reacción con las condiciones experimentales propuestas en la parte metodológica. En la figura 26(a) podemos examinar las producciones de metanol para los sistemas sin incorporación de nanopartículas de *Au*, es decir, películas de *CdS / TiO<sub>2</sub>*. En una primera observación, podemos decir que la incorporación de *CdS* al *TiO<sub>2</sub>* no favorece la tasa de formación de metanol, incluso, podemos notar un efecto opuesto al esperado durante las primeras 5 horas de reacción. Las producciones máximas alcanzadas para estos sistemas están por debajo de los  $30 \mu\text{mol CH}_3\text{OH cm}_{\text{cát}}^{-2}$  a 7 horas de reacción. Al incorporar nanopartículas de *Au*, las producciones de metanol incrementan considerablemente en todos los sistemas propuestos; tal como se puede apreciar en las figuras 26(b), 26(c), y 26(d). Los sistemas modificados con nanopartículas de *Au* obtenidas de las soluciones *NP's Au 0.05 mM* tienen el mejor rendimiento, principalmente el sistema *CdS 60 min/NP's Au 0.05 mM/TiO<sub>2</sub>*, con valores promedio entre 40 a  $60 \mu\text{mol CH}_3\text{OH cm}_{\text{cát}}^{-2}$  a 7 horas de reacción.

Al centrar nuestra atención sobre los sistemas sin *CdS*, notamos que la concentración de la soluciones precursoras de las nanopartículas de *Au* tienen valores similares de producción en los sistemas fotocatalizadores. Podemos por lo tanto atribuir esta mejora en el rendimiento de producción al efecto de la resonancia plasmónica superficial de las nanopartícula de *Au* depositadas en la película de *TiO<sub>2</sub>*.

En general, para la evaluación de generación de metanol en los experimentos de reducción de *CO<sub>2</sub>* fotocatalizada en medio acuoso alcalino, las diferentes combinaciones muestran que únicamente los sistemas *NP's Au/TiO<sub>2</sub>* presentan un mejor rendimiento que *CdS/NP's Au/TiO<sub>2</sub>* para las configuraciones de las heteroestructuras propuestas. Los sistemas más consistentes en cuanto a producción son aquellos derivados de las heteroestructuras *CdS/NP's Au 0.05 mM/TiO<sub>2</sub>*, efecto atribuido al menor tamaño de las nanopartículas de *Au*. Estos resultados comprueban la hipótesis propuesta para el primer sistema de estudio, películas fotocatalíticas de heteroestructura *CdS/NP's Au/TiO<sub>2</sub>*.

## 6.2. Resultados de caracterización y evaluación fotocatalítica de los polvos de $InTaO_4$ y $NP's Au / InTaO_4$

Una vez obtenidos todos los sistemas de polvos de  $InTaO_4$  y  $NP's Au / InTaO_4$ , se procedió con su caracterización y evaluación fotocatalítica. A continuación, se hace una descripción y discusión de los principales resultados obtenidos para ambos sistemas.

### 6.2.1. Polvos de $InTaO_4$

#### (i) Análisis termogravimétrico, ATG – DTA

Con la finalidad de conocer la estabilidad térmica del producto obtenido por la síntesis Sol – Gel asistida por ultrasonido, se realizó un análisis termogravimétrico de los polvos de  $InTaO_4$  previos a la etapa de secado a 100 °C; y lógicamente, previo a los diferentes tratamientos térmicos. La Figura 27 muestra las curvas de un análisis termogravimétrico (ATG – ATD) de una muestra de  $InTaO_4$ , sin ningún tratamiento térmico previo. De esta muestra, secada a temperatura ambiente, se registró una pérdida total de masa de aproximadamente 58% hasta temperatura final. El primer cambio importante en la pérdida de masa se observa desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 150 °C, alrededor del 12%; este cambio es probablemente debido a la eliminación de compuestos volátiles, especialmente agua de la síntesis sonoquímica (humedad). Una segunda respuesta se registró desde 150 °C hasta casi 370 °C (aparentemente compuesta por 4 señales), con una pérdida de masa cercana al 20%; estas señales pueden ser causadas por solventes remanentes de la síntesis (etanol principalmente). Finalmente, se observa que la velocidad máxima de descomposición se registra aproximadamente a los 520 °C, comenzando a perder peso a partir de los 500 °C y finalizando aproximadamente a los 590 °C; esta última señal puede estar asociada a la pérdida de compuestos nitrogenados (óxidos de nitrógeno) provenientes de la sal precursora nitrato de indio. Se puede inferir que la formación de  $InTaO_4$  comienza en este último rango de temperaturas. En este punto, el gel se ha descompuesto por completo perdiendo casi un 25% en masa. A temperaturas más elevadas, las pérdidas de peso son insignificantes y solo se puede esperar un refinamiento cristalino.

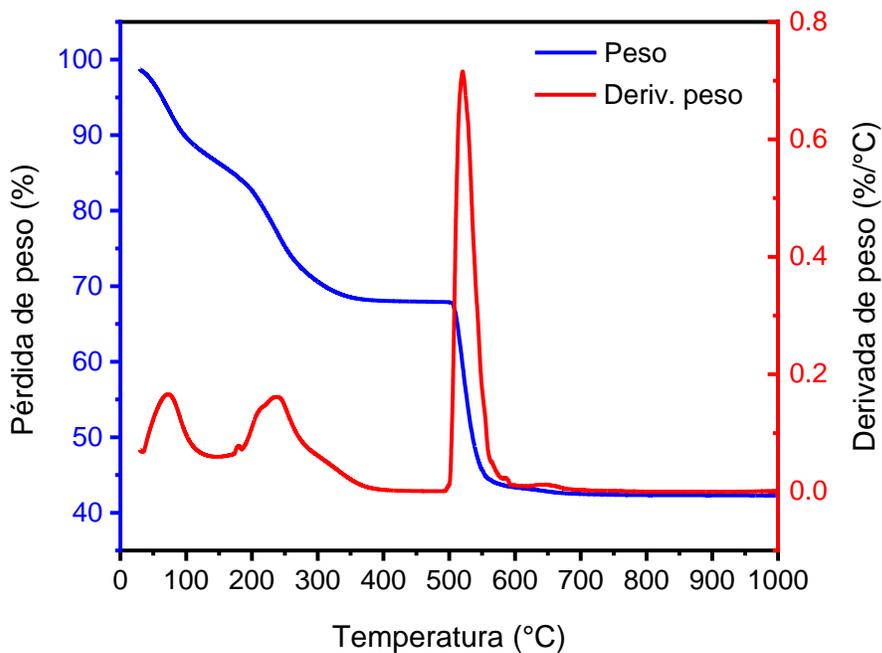


Figura 27. Análisis termogravimétrico y derivada del peso respecto a la temperatura,  $dp/dT$ , (ATG - DTA), para una muestra de  $InTaO_4$  sin tratamiento térmico previo.

Douiheche et al. (2008) [49] reportaron el primer análisis ATG – DTA para polvos de  $InTaO_4$  obtenidos por una síntesis Sol – Gel. Observaron una temperatura de transición de fase entre 700 y 800 °C para la formación cristalina de  $InTaO_4$ , corroborada por DRX; en nuestro estudio la transición de fase se detecta entre 600 °C y 700 °C, justo después de la principal pérdida de masa del sistema. Rechberger et al. (2017) [63] también muestran curvas de ATG para sus dos síntesis de  $InTaO_4$ , polvos mediante Sol – Gel y aerogeles. De sus curvas de ATG, es posible inferir que la formación cristalina de  $InTaO_4$ , para ambas síntesis, comienza alrededor de los 400 °C; una temperatura inferior a la registrada en este trabajo. Varias de las diferencias observadas en los ATG de este trabajo y los reportados en literatura, se deben principalmente al uso de distintos precursores en la síntesis del compuesto, así como a la aplicación del baño ultrasónico durante la incorporación de los reactivos.

### (ii) Difracción de rayos X, DRX

La evaluación de las propiedades estructurales del compuesto se realizó mediante el estudio de caracterización por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman. La Figura 28(a) muestra los patrones XRD de las muestras de  $InTaO_4$  sinterizadas desde 100 °C a 1000 °C. De acuerdo con la carta cristalográfica JCPDF #25 – 0391, las muestras presentan únicamente la estructura monoclinica del  $InTaO_4$  desde los 700 °C hasta la temperatura de tratamiento final (1000 °C), demostrando la alta pureza de los materiales obtenidos. Los difractogramas obtenidos para las muestras sinterizadas entre 500 °C y 600 °C muestran aún residuos de  $InNO_3$ , por lo que hay una mezcla de compuestos, y se confirma que estamos en el intervalos de temperaturas de formación del fotocatalizador; por debajo de esta temperatura, 500 °C, las muestras tienen un carácter completamente amorfo.

La Figura 28(b) muestra el patrón de DRX de la muestra de  $InTaO_4$  sinterizada a 1000 °C, graficada junto con todos los planos indexados utilizando la carta cristalográfica antes mencionada (la carta solo incluye el intervalo por debajo de 62.165° en  $2\theta$ ); este resultado corresponde únicamente a una estructura monoclinica  $P2/c$ , conocida como una estructura tipo wolframita.

Las propiedades de los materiales fotocatalizadores dependen fuertemente, entre varias cosas, del tamaño de los cristalitos del material. Por lo tanto, es imperativo conocer información sobre las propiedades estructurales de los materiales recién obtenidos. Por esta razón, se realizó un refinamiento Rietveld (usando los softwares Fullprof y Materialsproject) para determinar propiedades cristalinas de las muestras, los resultados más importantes de este refinamiento se resumen en la tabla 7.

De acuerdo con los datos obtenidos mediante el refinamiento Rietveld, podemos observar varias propiedades importantes de los sistemas obtenidos, considerando la fase del  $InTaO_4$  con estructura tipo wolframita. Tanto el tamaño de cristalita, así como el porcentaje de la fase en la muestra y el porcentaje de cristalinidad, aumentan conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico. Esto implica que la formación del  $InTaO_4$  es favorecida a temperaturas elevadas; el tamaño de cristalito es más grande, la cantidad de la fase monoclinica es dominante, y la cristalinidad es casi total a 1000 °C. Este comportamiento

también es imitado por los valores estimados del ancho de banda prohibida de los sistemas, tal como se adjuntó una columna de resultados para su apreciación en la tabla de resultados; esta propiedad es descrita más adelante en la sección de caracterización óptica. Dado que las muestras obtenidas por debajo de 600 °C, y que a esta temperatura se forma el  $InTaO_4$ , el porcentaje de estrés en la red es mayor a temperaturas bajas de sinterizado; el estrés de la red es reducido conforme incrementa la temperatura del tratamiento térmico final. Los tamaños de cristalita obtenidos para los polvos, evaluados mediante el método de Sherrer – Debye, varían de 27 nm a 54 nm desde una temperatura de sinterizado de 600 °C hasta 1000 °C respectivamente, correspondientes a sistemas nanocristalinos; el tamaño de los agregados es mucho mayor de acuerdo con las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido, descritas más adelante. Por otro lado, a una temperatura de 1000 °C se alcanza un 99% de la fase tipo wolframita en el  $InTaO_4$ , junto con un 94% de cristalinidad; por lo que las propiedades y características obtenidas serán atribuidas principalmente a este compuesto.

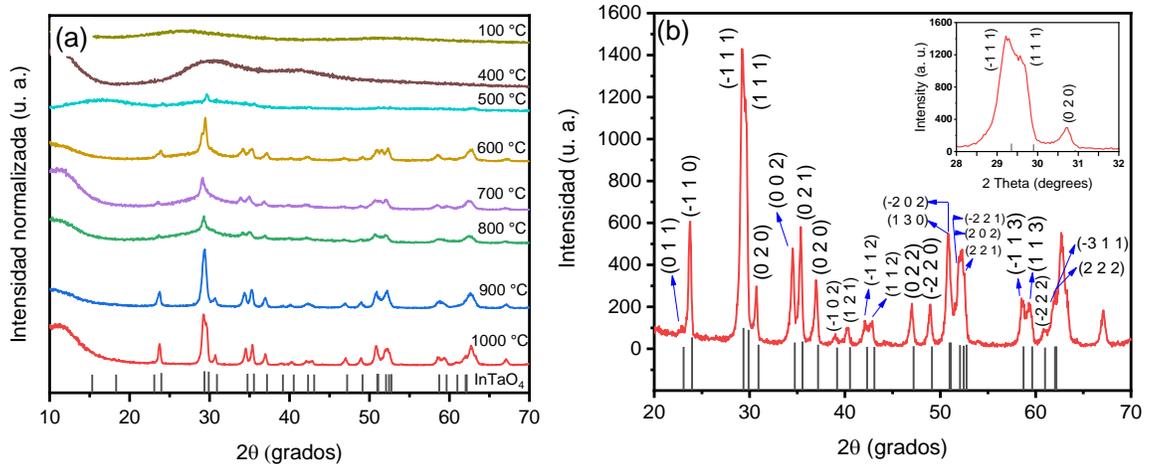


Figura 28. Resultados del análisis de DRX (a) Patrones de DRX para los polvos de  $InTaO_4$  sinterizados desde 100 °C a 1000 °C. (b) Patrón de DRX de la muestra  $InTaO_4$  - 1000 °C indexado con la carta cristalográfico PDF #25 – 0391.

Tabla 7. Propiedades cristalinas y ópticas para las muestras de polvos de  $InTaO_4$  obtenidos a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tamaño de cristalita (nm)	Porcentaje de fase	Porcentaje de cristalinidad	Estrés en la red (%)	$E_g$ (eV)
100	-	-	-	-	-
400	-	-	-	-	2.80
500	-	-	-	-	2.88
600	27	58	64	12	2.94
700	29	86	72	9	3.17
800	38	91	76	4	3.47
900	46	98	87	-	3.49
1000	54	99	94	-	3.50

### (iii) Espectroscopia Raman

En el 2016, Errandonea et al. [61] reportaron por primera vez un análisis de caracterización por espectroscopia Raman para el compuesto  $InTaO_4$ . Sus estudios (experimental y teórico, mediante cálculos *Ab initio*) mostraron que el grupo puntual de la estructura tipo wolframita del  $InTaO_4$ ,  $C_{2h}$ , otorga 8 modos vibracionales  $A_g$  y 10 modos vibracionales  $B_g$ ; todos activos en dispersión Raman. En el presente trabajo, se pudieron seguir 15 de los 18 modos vibracionales propuestos por Errandonea. En la figura 29(a) se identifican los diferentes modos vibracionales encontrados para la muestra  $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ , dado que ésta muestra presenta la mejor resolución espectral. En la tabla 8 se presenta un resumen comparativo de los modos Raman activos en la muestra  $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$  comparados con los valores experimentales y teóricos reportados por Errandonea; se observa una buena correlación de los valores teóricos con los experimentales de este trabajo, considerando además que la resolución espectral del láser utilizado para la medición es de aproximadamente  $2\text{ cm}^{-1}$ .

La figura 29(b) muestra los espectros Raman normalizados para las muestras de  $InTaO_4$  sinterizadas a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Se puede observar un efecto de mayor resolución espectral de los modos vibracionales al incrementar la temperatura del

tratamiento térmico, en donde los modos vibracionales son distinguibles a partir de una temperatura de tratamiento de 600 °C; un efecto similar se observó con el refinamiento del tamaño de cristalito mediante el análisis de difracción de rayos X.

Tabla 8. Resumen comparativo de frecuencias de modos Raman activos en la muestra  $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Modo	Frecuencias de modos Raman activos, $\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Errandonea et al. 2016		En este trabajo, $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$
	Teórico	Experimental	Experimental
$B_g$	106	110	108
$A_g$	110	115	-
$B_g$	137	144	142
$B_g$	163	165	162
$B_g$	177	186	184
$A_g$	214	219	217
$A_g$	263	276	274
$B_g$	278	286	282
$B_g$	287	301	299
$A_g$	349	365	363
$A_g$	394	413	411
$B_g$	407	421	-
$B_g$	476	488	487
$A_g$	510	520	519
$B_g$	635	651	-
$A_g$	650	661	649
$B_g$	677	683	679
$A_g$	804	829	827

Los espectros Raman del  $InTaO_4$  muestran las señales típicas de las estructuras tipo wolframita. Donde 4 modos vibracionales de altas frecuencias, dos modos  $A_g$  y dos modos  $B_g$ , están separados por un amplio gap fonónico del resto de los modos vibracionales. En la muestra  $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ C$  se observaron 3 de estos modos mencionados, registrados en la tabla 8. El modo de mayor frecuencia  $A_g$  ( $827\text{ cm}^{-1}$ ) involucra el movimiento de átomos de In y O, mientras que el modo con la frecuencia más baja es un modo de red  $B_g$  (teóricamente a  $635\text{ cm}^{-1}$ ) que implica el movimiento de átomos de In y Ta, el cual no es distinguible en los espectros experimentales [62]. Adicionalmente, en las estructuras tipo wolframita es posible detectar la presencia de dos modos Raman alrededor de  $500\text{ cm}^{-1}$ , un modo  $A_g$  y un modo  $B_g$ , que fueron observadas para el compuesto obtenido; las doce señales restantes se encuentran por debajo de  $450\text{ cm}^{-1}$ . Estos modos típicos son observados en varios compuestos similares con estructuras tipo wolframita, por ejemplo  $InNbO_4$  reportado por Garg et al. (2017) [62],  $CdWO_4$  reportado por Lacomba et al. (2009) [88], y  $MnWO_4$  reportado por Ruíz et al. (2014) [89].

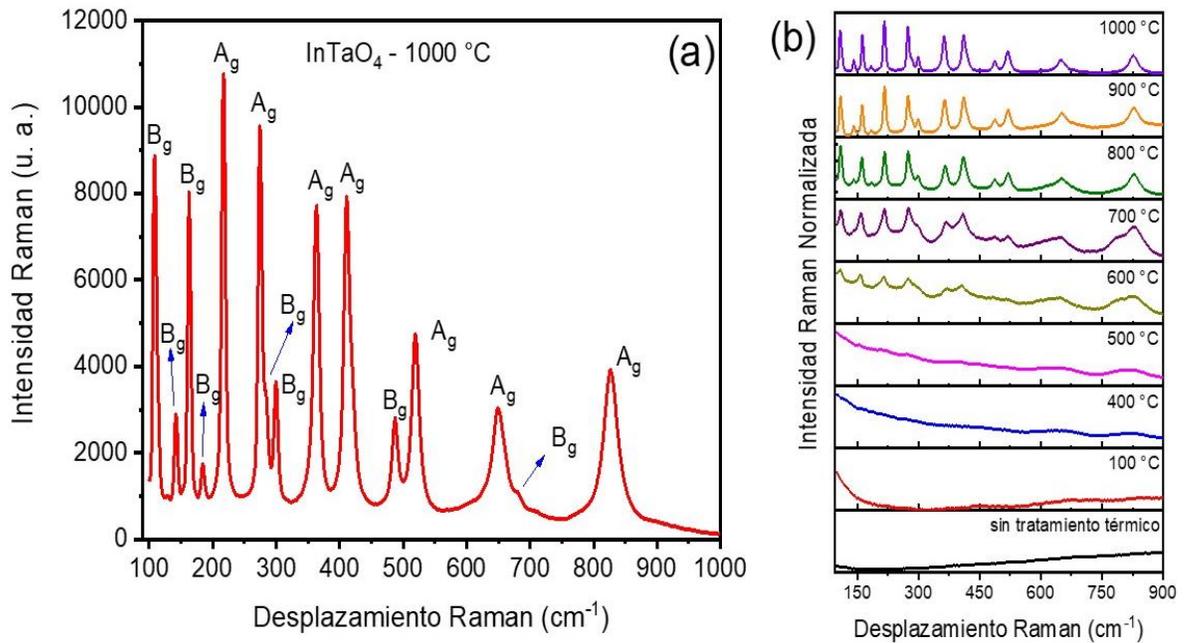


Figura 29. (a) Espectro Raman para la muestra  $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$  indexado con sus modos vibracionales (asignados de acuerdo con su grupo puntual,  $C_{2h}$ ). (b) Espectros Raman normalizados para las muestras de  $InTaO_4$  sinterizadas a diferentes temperaturas.

(iv) *Espectroscopia UV – Vis en reflectancia difusa, DRS.*

La figura 30 muestra los espectros de reflectancia difusa UV – Vis para los polvos de  $InTaO_4$  obtenidos a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico. En la figura 30(a) se muestran los espectros de reflectancia difusa recolectados en toda la región ultravioleta – visible del espectro electromagnético (200 – 800 nm). En ella podemos observar que los polvos presentan una alta reflectancia en la región visible del espectro electromagnético,  $> 60\%$ , para las muestras sinterizadas a una temperatura  $> 500\text{ }^\circ\text{C}$ . Las muestras comienzan a absorber en la región cerca de 450 nm del espectro, observándose abruptos bordes de absorción que caen en la región ultravioleta; esto que implica que el material es un semiconductor con un amplio ancho de banda prohibida.

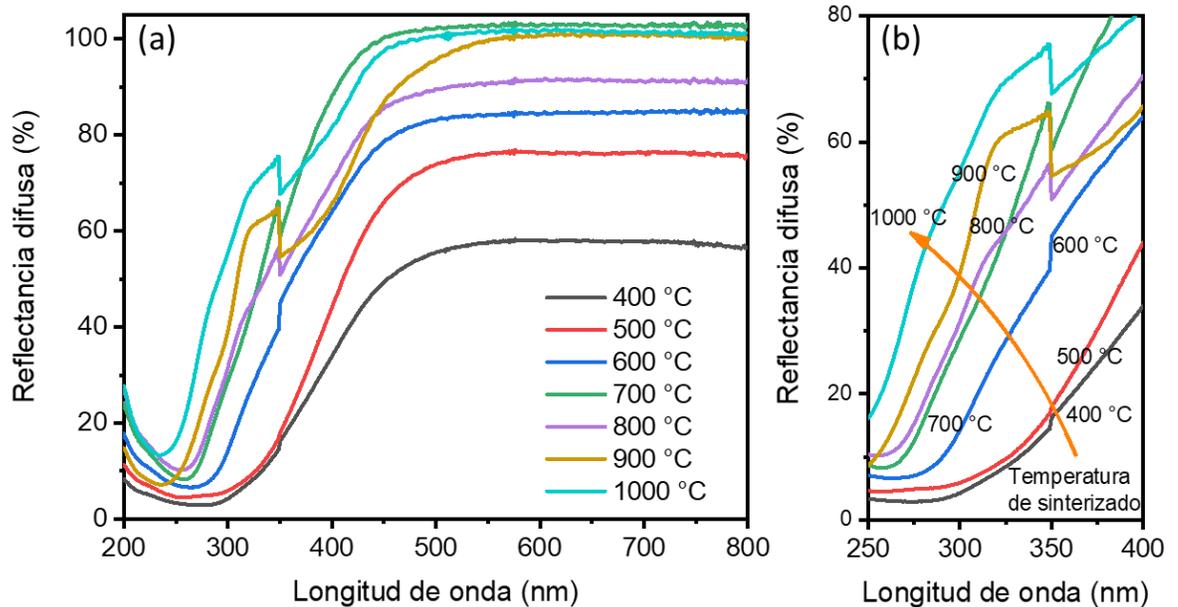


Figura 30. Espectros de reflectancia difusa UV – Vis para los polvos de  $InTaO_4$  sinterizados a diferentes temperaturas. (a) Espectros obtenidos en la región UV – Vis. (b) Detalle sobre el intervalo 250 nm – 400 nm.

La figura 30(b) presenta un acercamiento a los espectros de reflectancia difusa en la región de 250 – 400 nm, en donde se aprecia a mayor detalle el borde de absorción de las diferentes muestras; en esta figura se puede notar que la temperatura de sinterizado tiene un efecto importante sobre la posición del dicho borde. Al incrementar la temperatura de sinterizado, el borde de absorción se define de forma más abrupta, y adicionalmente, el borde se recorre a menores valores de longitud de onda; lo que implica que el ancho de banda prohibido del material incrementa conforme incrementa la temperatura del tratamiento térmico final. Así mismo, el aumento en la temperatura de sinterizado pone en evidencia un pequeño borde de absorción de baja energía cercano a 350 nm, borde conocido como cola de Urbach y típicamente observado en óxidos ternarios de estructura cristalina similar. Este pequeño borde de absorción está relacionado con una pequeña difusión de la luz entre los granos de la muestra policristalina utilizada en las mediciones [61].

Para estimar la energía del ancho de banda prohibida óptico de los materiales, se hizo uso del modelo de Kubelka – Munk y de los datos obtenidos en la caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS). La función de Kubelka – Munk es denota por  $F(R)$ , y se define como  $F(R) = K/S$ . Aquí,  $K$  es el coeficiente de absorción molar de la muestra, definido por  $K = (1 - R)^2$ ,  $R$  es la reflectancia de la muestra, obtenida del espectro de reflectancia difusa (la cual es dependiente de la longitud de onda irradiada, es decir, del barrido en la región UV – Vis), y  $S$  es el factor de dispersión óptica, definido como  $S = 2R$ . La estimación del ancho de banda prohibida se obtiene graficando  $(F(R)hv)^{1/n}$  vs  $hv$ , y extrapolando la región lineal hacia el eje  $hv$ . Donde  $h$  es la constante de Planck;  $\nu$  la frecuencia de la radiación electromagnética incidente; y  $n$  es un valor que está determinado por el tipo de transición óptica - electrónica del semiconductor [79], el cual toma especialmente los valores de 1/2, 3/2, 2 y 3 para las transiciones directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas e indirectas prohibidas respectivamente. En el caso del  $InTaO_4$ , se ha determinado que es un semiconductor que presenta una transición indirecta permitida [65], por lo que se tomó un valor de  $n = 2$ .

En la figura 31 se muestra un gráfico para la estimación del ancho de banda prohibida para la muestra  $InTaO_4 - 1000$  °C. En ella podemos observar que los datos presentan al menos 4 posibles bordes de absorción, donde una curva de  $d(F(R)hv)^{1/2}/dhv$  nos ayudó a identificarlos, y sobre todo, a ubicar los más importantes. De acuerdo al valor teórico de 3.7 eV reportado por Matsushima et al. [33], se identificó que el borde de absorción fundamental para la muestra corresponde al segundo máximo de la derivada  $d(F(R)hv)^{1/2}/dhv$ ; en donde la muestra presenta un valor estimado de 3.5 eV. El gráfico muestra dos bordes bien definidos de menores energías, estos son atribuidos al fenómeno de la cola de Urbach, a 2.82 eV, y a transiciones debidas a los tamaños nanométricos y posibles defectos estructurales, como defectos intersticiales, la cual aparece a 2.7 eV. Este último borde era el experimentalmente reportado a principios de la década de los años 2000 como el posible valor del ancho de banda prohibida del material, sin embargo, futuras investigaciones experimentales y teóricas demostraron que tal energía debe ser mayor. Finalmente, el borde

de mayor energía se atribuye a la contribución del borde fundamental y de las transiciones de menor energía.

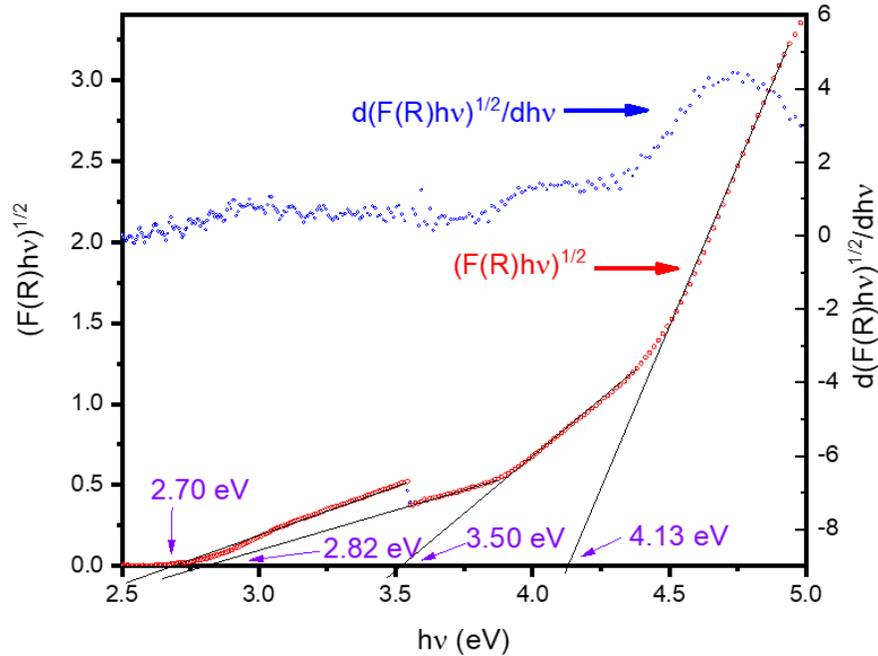


Figura 31. Gráfico de la función de Kubelka – Munk (K–M) para la estimación del valor de energía del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) indirecta para la muestra  $InTaO_4$  –  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Siguiendo el mismo procedimiento, y de acuerdo al segundo máximo de  $d(F(R)h\nu)^{1/2}/d h\nu$ , se estimó el valor del ancho de banda prohibida para el resto de los sistemas, sus valores se encuentran reportados en la tabla 7 y 9. De estos resultados podemos observar que la temperatura de sinterizado del material tiene un efecto importante sobre sus propiedades ópticas; al incrementar la temperatura de sinterizado se observa que incrementa el ancho de banda prohibida desde 2.80 hasta 3.50 eV para las muestras sinterizadas desde 400 hasta  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. Tales diferencias pueden ser el resultado del contenido de defectos estructurales (como demostraba el porcentaje de estrés en la red), y la superposición de orbitales entre el  $Ta\ 5d$ ,  $In\ 5s$  y  $O\ 2p$ . La temperatura del tratamiento

térmico final tiene un efecto en el crecimiento de los granos del cristal, lo cual conduce a menores entropías configuracionales en los materiales [65].

Tabla 9. Anchos de banda prohibida indirecta,  $E_g$ , para las muestras de  $InTaO_4$  sinterizados a diferentes temperaturas, estimados mediante la función de Kubelka - Munk.

Temperatura de sinterizado	Energía de ancho de banda prohibida indirecta, $E_g$ (eV)
400 °C	2.80
500 °C	2.88
600 °C	2.94
700 °C	3.17
800 °C	3.47
900 °C	3.49
1000 °C	3.50

(v) *Microscopia electrónica de barrido, SEM, y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X, EDS*

La figura 32 muestra las imágenes de microscopia electrónica de barrido, obtenidas a partir de las señales de electrones secundarios, detector SE(U), para los polvos de  $InTaO_4$  con tratamientos térmicos de 800, 900 y 1000 °C. Cada columna muestra un nivel de profundidad diferente o magnificación (25.0k X, 50.0kX y 100.0k X respectivamente), para una mejor percepción de las partículas del semiconductor. Cada fila de micrografías presenta un material diferente, sinterizado a 800, 900 y 1000 °C respectivamente. En estas figuras podemos observar que los agregados que conforman las partículas tienen tamaños nanométricos, mientras que las partículas alcanzan dimensiones de micrómetros. Estos agregados varían de forma de acuerdo al cambio la temperatura. Inicialmente, los agregados

tienen formas poliédricas, y a temperaturas más elevadas su morfología es más esférica. Podemos por lo tanto discutir que al incrementar la temperatura del tratamiento térmico sobre los polvos de  $InTaO_4$ , los agregados que conforman las partículas son más homogéneos y tienen un carácter irregular semiesférico. También podemos apreciar que a mayores temperaturas los poros son más homogéneos, y están mejor distribuidos.

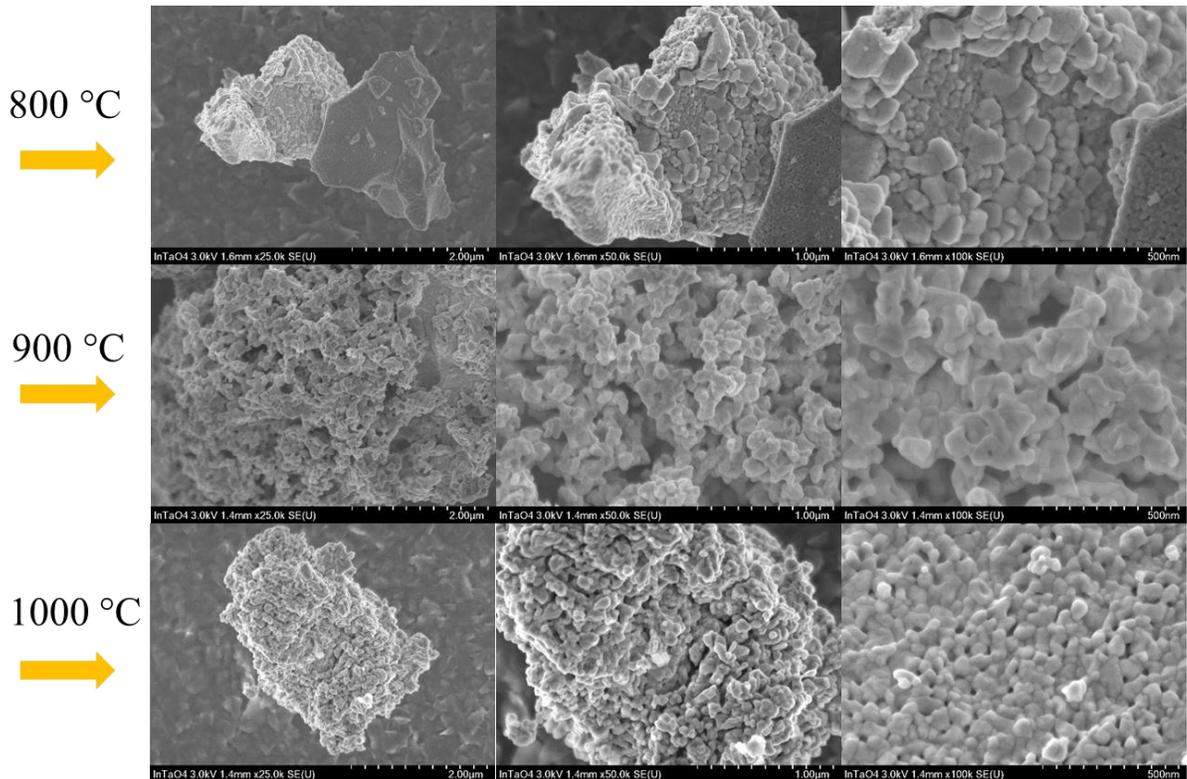
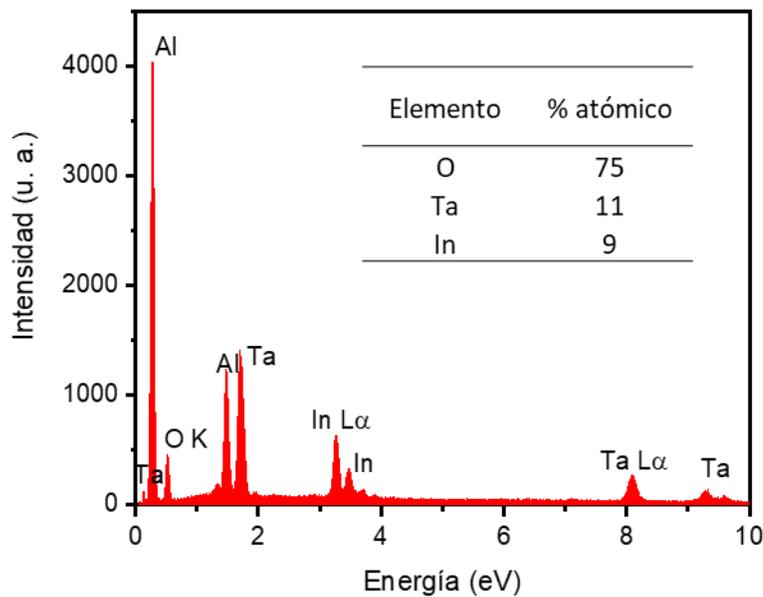


Figura 32. Micrográficas electrónicas de barrido de las muestras de polvos de  $InTaO_4$  obtenidos a las temperaturas de sinterizado de 800, 900 y 1000 °C.

El análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, EDS, revela las principales señales energéticas asociadas a los elementos de interés en el compuesto; la figura 33(a) muestra el espectro de EDS para la muestra  $InTaO_4 - 1000\text{ °C}$ . En este espectro se identifican las principales señales de la serie del  $Ta L\alpha$ , la principal ubicada a aproximadamente 8.088

keV, de la serie del *In L $\alpha$* , la principal ubicada a aproximadamente 3.27 keV, y del *O K*, la principal ubicada a aproximadamente 0.523 keV. Con estos resultados se puede obtener una estimación de la composición química de la muestra, la cual se reporta como una tabla insertada en la figura. Lo interesante de esta composición, es que la relación del porcentaje atómico entre el In y el Ta es 11:9 (Ta:In), esto indica una buena relación en función de la estequiometría buscada para el material. Adicionalmente, se pueden apreciar otras señales elementales en la muestra, especialmente Al, la cual se atribuye al porta muestras utilizado en el equipo.

En la figura 33(b) se presentan las imágenes de los mapeos elementales para la muestra analizada en EDS. En ella podemos observar una buena distribución elemental de las señales de rayos X del *Ta* y el *In* sobre toda la partícula estudiada. Esto confirma la buena homogenización de síntesis empleada para la obtención del compuesto, y confirmamos la no presencia de compuestos adicionales sobre el mismo.



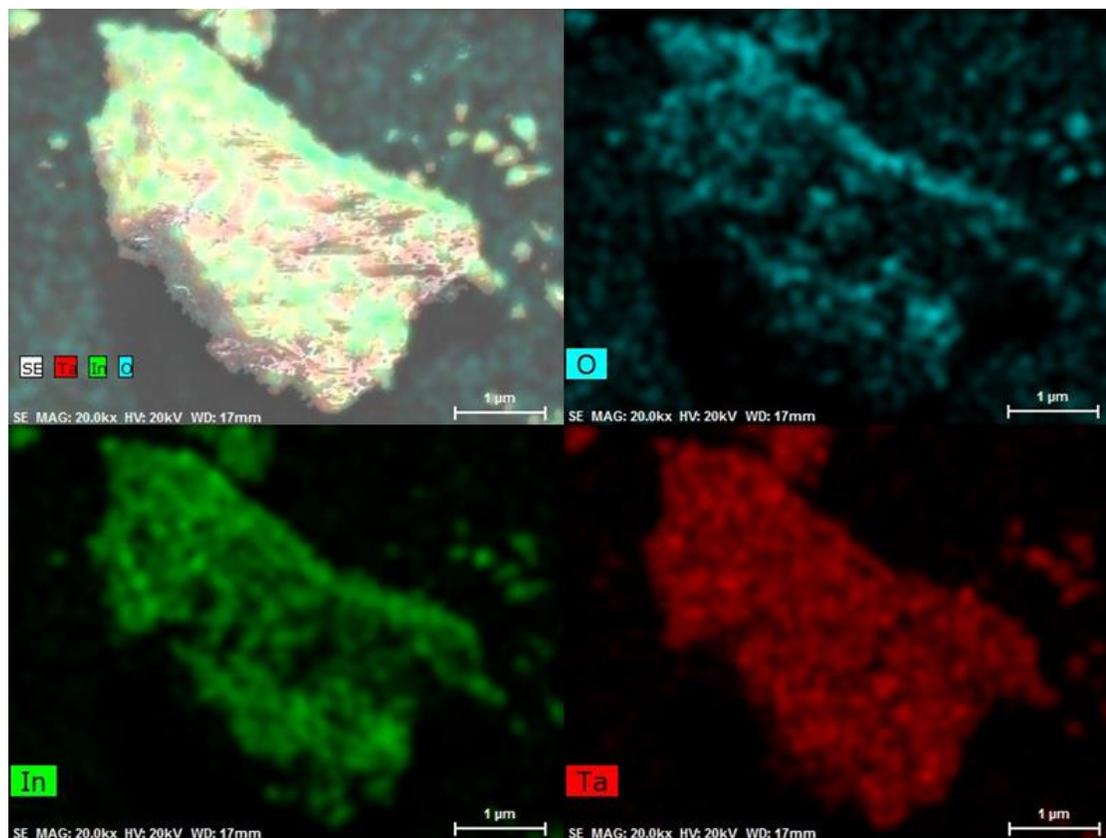


Figura 33. Resultados del análisis de energía dispersiva de rayos X. (Superior, a) Espectro EDS para la muestra  $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ . (Inferior, b) Imágenes de mapeos elementales de la muestra  $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### (vi) Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se evaluó a través de dos experimentos: el fotoblanqueado del colorante azul de metileno (*AM*) en una solución acuosa, y la fotoreducción de  $CO_2$  en solución básica acuosa, ambos bajo irradiación ultravioleta (derivado de los valores de ancho de banda prohibida obtenidos en la sección de caracterización óptica por espectroscopia UV – Vis en modo reflectancia), y con las condiciones experimentales reportadas en la sección de metodología.

Para el primer experimento (fotoblanqueado de un colorante de referencia), la figura 34 muestra las curvas de degradación del azul de metileno (*AM*), con valores reportados como

concentración normalizada, en función del tiempo de fotocatalisis para las diferentes muestras de  $InTaO_4$ , así como una prueba de fotodegradación sin catalizador (fotólisis), y una curva de degradación del  $AM$  con  $TiO_2$  comercial ( $TiO_2$  Sigma Aldrich), que sirvió como catalizador de referencia comparativa para los sistemas de estudio.

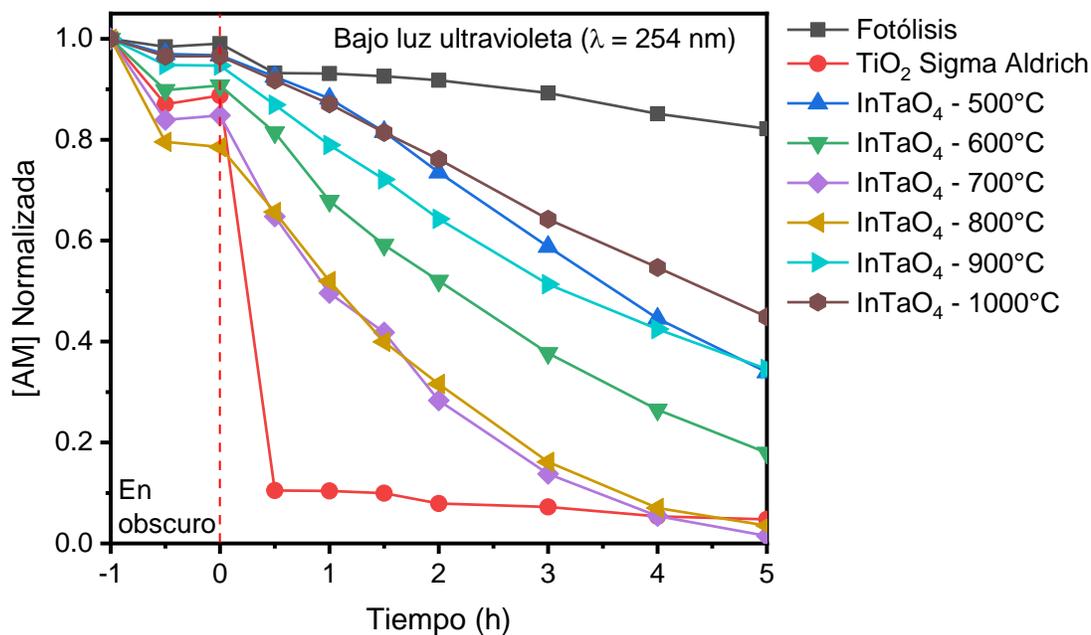


Figura 34. Curvas de degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo irradiación ultravioleta con los polvos de  $InTaO_4$  sinterizados a diferentes temperaturas.

Como se puede ver en el experimento en oscuro (luz apagada para el experimento, conocida como prueba de absorción y catálisis), el mejor rendimiento de adsorción/catálisis se logra con los polvos sinterizados entre 700 y 800 °C; eliminando una pequeña cantidad del  $AM$  presente en la solución (reduciendo hasta un 20% la concentración). Una vez que el sistema es irradiado con luz ultravioleta ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ), la fotocatalisis mejora, en diferentes proporciones, la remoción de  $AM$  en la solución acuosa para todas las muestras utilizadas como catalizador; este resultado es evidente de la comparación con el experimento de fotólisis (sin fotocatalizador). Después de 5 horas de reacción, el  $InTaO_4$  sinterizado entre

700 – 800 °C ha fotoblanqueado la solución por debajo del 10% de la concentración inicial; valores que son alcanzados por el  $TiO_2$  comercial en casi dos horas para el mismo experimento. A modo general de descripción de estas curvas, el desempeño fotocatalítico aumenta con la temperatura de sinterizado desde 500 °C hasta un máximo entre 700 – 800 °C, luego, el desempeño se reduce con el refinamiento de los cristalitos, obteniendo el resultado más bajo de degradación para la muestra sinterizada a 1000 °C.

Los resultados de la degradación fotocatalítica del *AM* bajo radiación ultravioleta se ajustaron a un modelo cinético de primer orden (típico modelo cinético que siguen las degradaciones de colorantes con el uso de fotocatalizadores). La ecuación lineal de este modelo se obtienen graficando el logaritmo natural negativo de la concentración normalizada del *AM*,  $-\ln(C/C_0)$ , en función del tiempo de irradiación,  $t$ . La figura 35(a) muestra el ajuste lineal al modelo cinético de primer orden de los datos de degradación fotocatalítica para los polvos de  $InTaO_4$  sinterizados a diferentes temperaturas. Aquí, la pendiente de la curva lineal corresponde a la constante de rapidez de degradación para el sistema de estudio,  $k$ . Según este criterio, las constantes de rapidez de degradación de *AM* para cada polvo de  $InTaO_4$  usado como fotocatalizador son:  $0.2285 h^{-1}$ ,  $0.3295 h^{-1}$ ,  $0.8349 h^{-1}$ ,  $0.6636 h^{-1}$ ,  $0.2071 h^{-1}$ , y  $0.1598 h^{-1}$ , para las temperaturas de sinterizado del material a 500, 600, 700, 800 900 y 1000 °C respectivamente. Estos datos están presentados en la figura 35(b) para una mejor comparación y evaluación de la temperatura de sinterizado, graficados con las barras de erros asociadas al ajuste del modelo lineal cinético. La curva obtenida de esta figura 35(b) muestra un máximo relacionado al desempeño fotocatalítico de las muestras en función de la temperatura de sinterizado; este máximo confirma la discusión propuesta anteriormente sobre las curvas de degradación de la figura 34.

En este caso, no es posible ajustar las constantes de rapidez, que son dependientes de la temperatura de sinterizado del semiconductor, al modelo de Arrhenius para obtener la energía de activación asociada al proceso de fotocatalisis; en todo caso, este ajuste debe realizarse a experimentos de fotocatalisis evaluados a diferentes temperaturas, y no a las temperaturas de sinterizado.

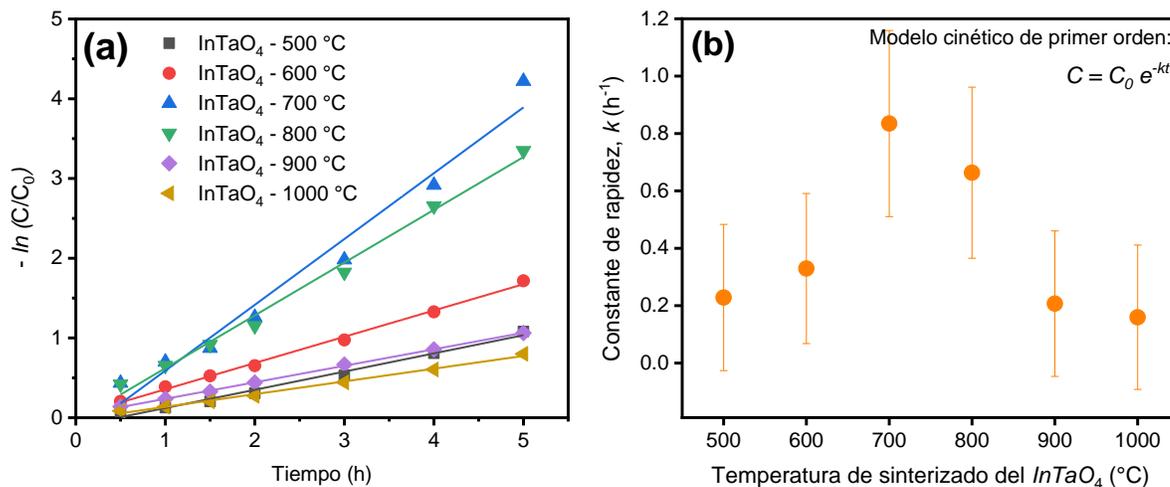


Figura 35. (a) Ajuste lineal de los valores de degradación fotocatalítica a un modelo cinético de primer orden, para las muestras de  $InTaO_4$  sinterizadas a diferentes temperaturas. (b) Constantes de rapidez de degradación de AM en función de la temperatura de sinterizado del  $InTaO_4$ .

El segundo experimento de evaluación fotocatalítica para los polvos de  $InTaO_4$  corresponde a la fotoreducción de  $CO_2(g)$ , en un medio acuoso con un  $pH = 11$  y bajo irradiación de luz ultravioleta ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ); evaluado con los parámetros establecidos en el procedimiento correspondiente de la sección de metodología. De acuerdo al tipo de reactor utilizado para esta experimentación, y a las propiedades optoelectrónicas del  $InTaO_4$ , el metano y el metanol son los productos con mayor posibilidad de generarse durante la reacción; en este trabajo se evaluó el metanol obtenido en la solución acuosa. Los resultados obtenidos para la producción de metanol en la prueba de fotoreducción de  $CO_2$  se muestran grafados en la figura 36, utilizando los diferentes polvos de  $InTaO_4$  sinterizados entre temperaturas de 500 °C hasta 1000 °C. Estos experimentos solo se realizaron hasta 7 horas de reacción, tomando alícuotas de las muestras a las 1, 3, 5 y 7 horas. Estas alícuotas se analizaron de acuerdo al procedimiento de cuantificación de metanol por espectroscopia UV – Vis descrito en la sección metodológica.

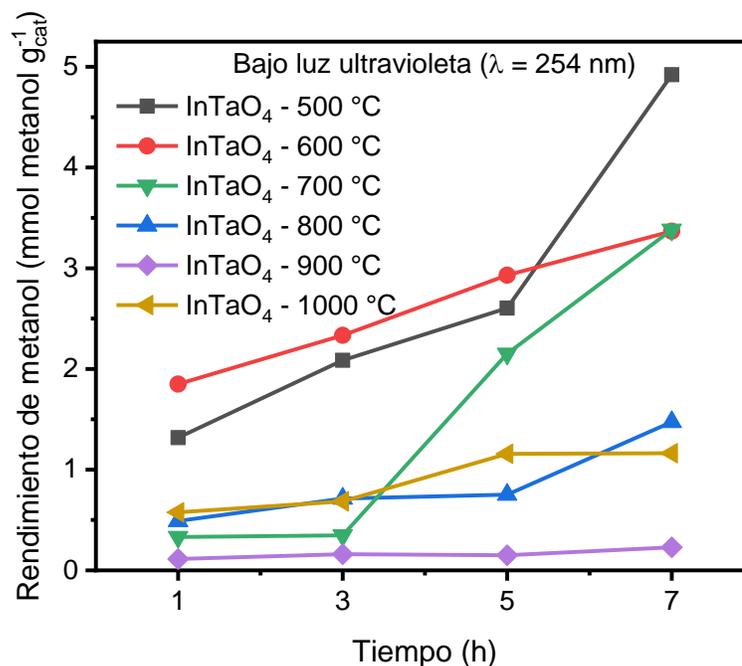


Figura 36. Curvas de producción de metanol, en el experimento de fotoreducción de  $CO_2$ , bajo irradiación ultravioleta con los polvos de  $InTaO_4$  sinterizados a diferentes temperaturas.

Como se puede apreciar para la mayoría de estos resultados, es evidente esperar una mayor concentración de metanol en la solución conforme incrementa el tiempo de reacción; este comportamiento es poco evidente para las muestras sinterizadas a temperaturas altas (entre 800 y 1000 °C - especialmente para la muestra sinterizada a 900 °C, que registra una concentración de metanol casi constante a diferentes tiempos de evaluación). A diferencia de los resultados de la degradación de AM, donde encontramos una temperatura óptima de sinterizado para un mejor rendimiento, en la generación de metanol podemos observar que bajas temperaturas de sinterizado del material ofrecen mejores resultados de producción. Las muestras sinterizadas a 500, 600 y 700 °C ofrecen las mejores tasas de producción de metanol, alcanzando rendimientos a 7 horas de reacción de 4921, 3368 y 3382  $\mu\text{mol } CH_3OH \text{ g}_{cat}^{-1}$  respectivamente.

### 6.2.2. Polvos de $NP's Au/InTaO_4$

Puesto que la caracterización relacionada con el  $InTaO_4$  se ha completado satisfactoriamente en la sección anterior, en esta última parte se busca estudiar la influencia de la incorporación de las nanopartículas de  $Au$  al sistema; por lo anterior, las descripciones presentadas a continuación serán más breves, y estarán enfocadas a conocer el efecto de las nanopartículas metálicas sobre las propiedades características de los sistemas y su efecto en la actividad fotocatalítica. Para este caso, dado que no existen estudios sobre el sistema  $NP's Au/InTaO_4$ , el trabajo está enfocado en conocer la influencia de las nanopartículas metálicas de  $Au$  sobre polvos de  $InTaO_4$ ; por lo anterior, las modificaciones se realizaron únicamente sobre los polvos  $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ C$ .

#### (i) Difracción de rayos X, DRX

Las dos muestras de  $InTaO_4 - 1000\text{ }^\circ C$  modificadas con nanopartículas de  $Au$ ,  $NP's Au 0.05\text{ mM}/InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15\text{ mM}/InTaO_4$ , fueron analizadas mediante difracción de rayos X. La figura 37 muestra los resultados de esta caracterización para ambas muestras. La figura 37(a) presenta los difractogramas completos para ambas muestras, junto con los patrones de las cartas cristalográficas utilizados para la identificación de las fases: JCPDS #25 – 0391 para el  $InTaO_4$  en fase monoclinica (estructura tipo wolframita), y JCPDS #04 – 0784 para el  $Au$  metálico en fase cúbica. En estos difractogramas no se detectaron fases o compuestos adicionales a los esperados para la incorporación. Es posible identificar que a mayores concentraciones de nanopartículas en el material, la intensidad de conteos de las señales de difracción disminuye; este efecto también se percibe en la caracterización por espectroscopia Raman.

La figura 37(b) presenta un detalle sobre la región de  $35^\circ$  a  $42^\circ$  en  $2\theta$ . En esta región es donde se localiza el plano principal de difracción del  $Au$  metálico en fase cúbica, el plano (1 1 1), ubicado en  $37.951^\circ$ . De la figura podemos notar que únicamente la muestra  $NP's Au 0.15\text{ mM}/InTaO_4$  presenta dicha señal, mientras que los otros planos de menor intensidad relativa no son detectados en ambas muestras. Esto no quiere decir que no exista

*Au* en el sistema *NP's Au 0.05 mM/InTaO<sub>4</sub>*, esto simplemente puede ser atribuido a una muy baja concentración del modificante o, a los tamaños tan pequeños de las nanopartículas de *Au* comparados con el material soporte.

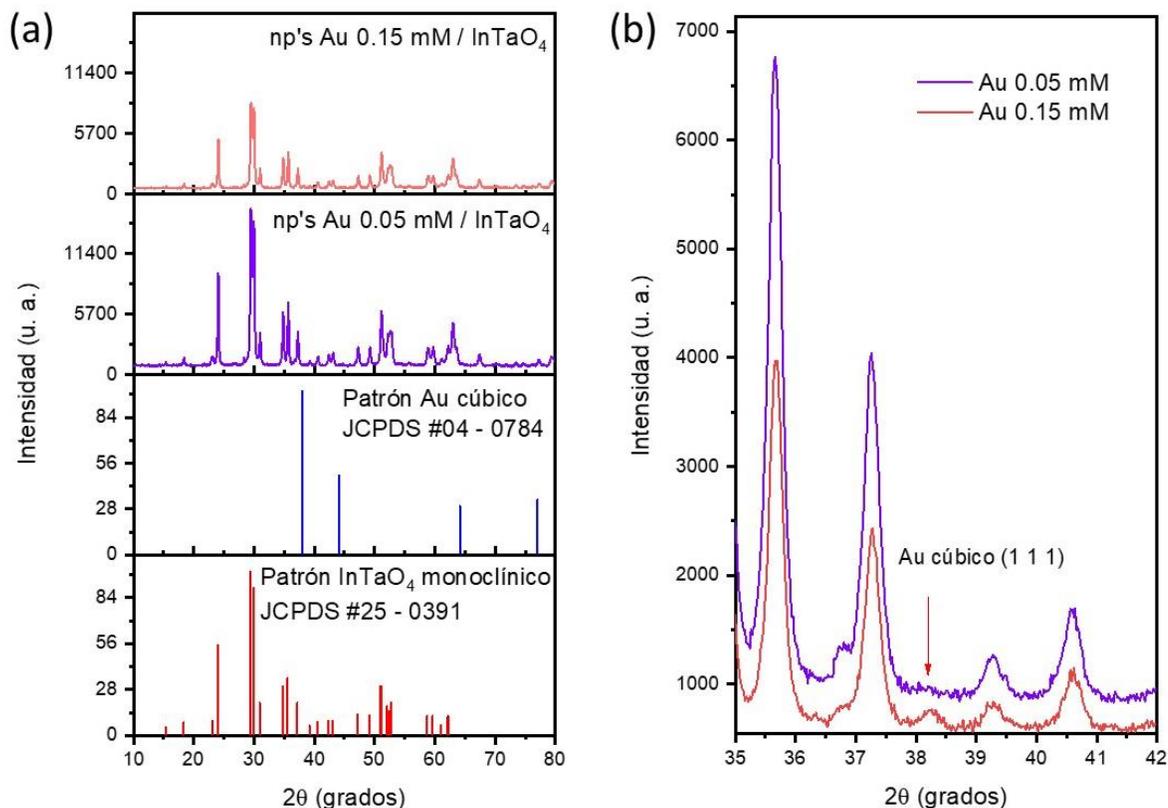


Figura 37. (a) Patrones de difracción de rayos X de los polvos de *NP's Au 0.05 mM/InTaO<sub>4</sub>* y *NP's Au 0.15 mM/InTaO<sub>4</sub>* junto con los patrones de identificación JCPDS. (b) Detalle de la región de 35° a 42° en 2θ.

### (ii) Espectroscopia Raman

El estudio de los sistemas mediante espectroscopia Raman confirma las discusiones realizadas por la caracterización de DRX. No se detectan ni fases ni compuestos adicionales a los esperados, lo que confirma la elevada pureza de los materiales fotocatalíticos. La figura 38 muestra los espectros de dispersión Raman para las muestras de *InTaO<sub>4</sub>*,

*NP's Au 0.05 mM/InTaO<sub>4</sub>* y *NP's Au 0.15 mM/InTaO<sub>4</sub>*. En estos espectros se detectan únicamente las señales asociadas al *InTaO<sub>4</sub>*, descritas anteriormente; no se detectan señales relacionadas al *Au* metálico, o a algún compuesto derivado del modificante. La incorporación de *Au* en los sistemas reduce la cantidad de conteos en la caracterización espectroscópica, tal como se había comentado en DRX. En la figura se incluyen indexados los modos vibraciones del *InTaO<sub>4</sub>*, pero no hay evidencia de modos vibracionales adicionales.

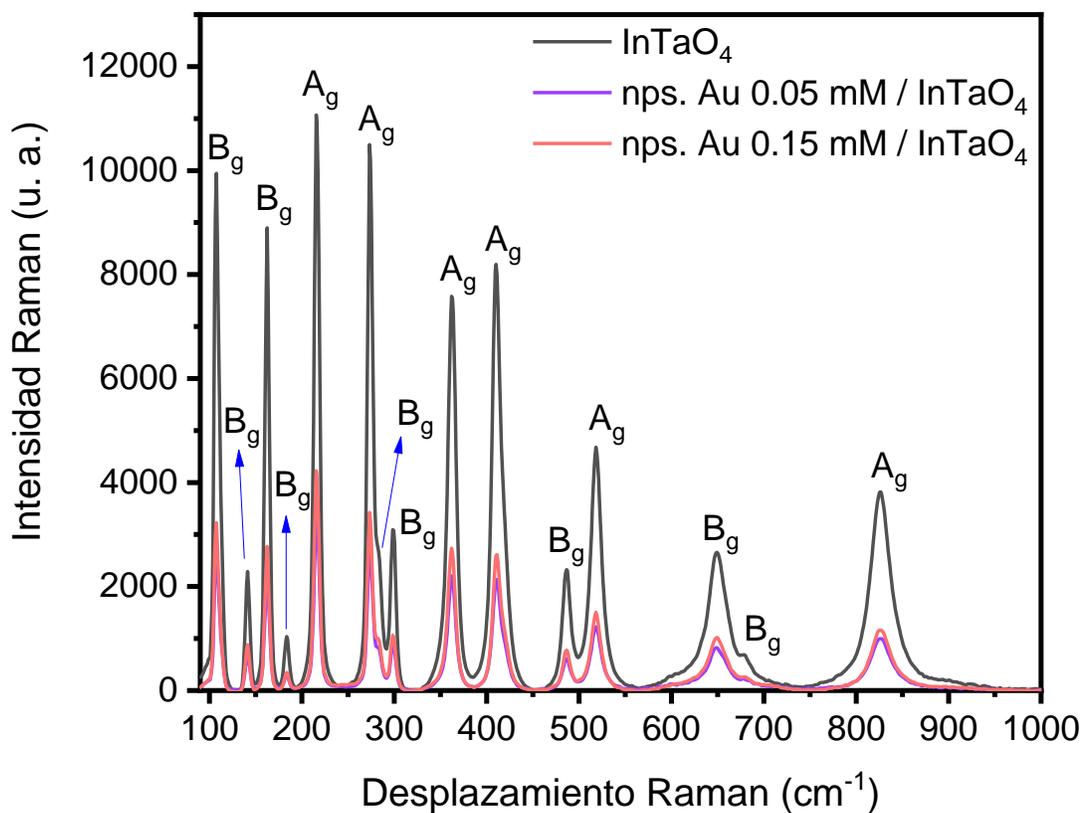


Figura 38. Espectros de dispersión Raman para los sistemas *InTaO<sub>4</sub>*,  
*NP's Au 0.05 mM/InTaO<sub>4</sub>* y *NP's Au 0.15 mM/InTaO<sub>4</sub>*.

(iii) Espectroscopia UV – Vis

En la figura 39 se muestran los espectros de reflectancia difusa y de absorbancia para las muestras de  $InTaO_4$ ,  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$ . De los espectros de DRS podemos observar que la reflectancia en toda la región UV – Vis disminuye considerablemente al aumentar la concentración de nanopartículas de Au en el semiconductor. Los valores promedio de reflectancia difusa en la región visible corresponden a 80%, 50%, y 40% para los polvos de  $InTaO_4$ ,  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$  respectivamente. Un efecto importante sobre estos espectros es que el borde de absorción se ve ligeramente modificado – inclinado hacia valores de mayores longitudes de onda, es decir, hacia menores energías; esto favorece la excitación del material semiconductor y amplía sus aplicaciones hacia regiones más importantes del espectro de emisión solar.

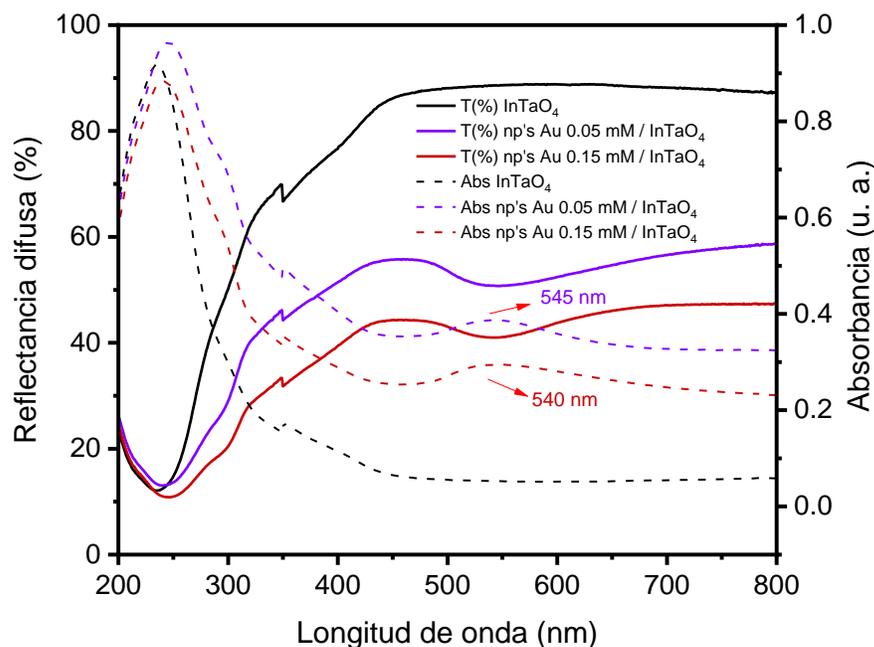


Figura 39. Espectros UV – Vis de reflectancia difusa (%) y absorbancia para los sistemas de  $InTaO_4$ ,  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$ .

En los espectros de absorbancia podemos observar las bandas asociadas a la resonancia plasmónica superficial de las nanopartículas de *Au* presentes en el sistema. Esta caracterización confirma por lo tanto la incorporación exitosa del metal sobre el semiconductor. La muestra *NP's Au 0.05 mM/InTaO<sub>4</sub>* presenta su plasmón de superficie centrado en 545 nm, este es un valor más elevado al que se obtuvo experimentalmente al medir el espectro de absorción de la solución resultante en la síntesis de las nanopartículas. La muestra *NP's Au 0.15 mM/InTaO<sub>4</sub>* presenta su plasmón de superficie centrado en 540 nm, un valor un poco más elevado del encontrado experimentalmente. Estas desviaciones en la banda de absorción de los plasmones superficiales tendrán efectos sobre los tamaños de las nanopartículas ya depositadas en el semiconductor. Dado que los corrimientos son hacia valores de mayores longitudes de onda, se espera que las nanopartículas de *Au* tengan tamaños más grandes a los reportados en las soluciones.

Siguiendo el método de la función Kubelka – Munk para la estimación de los anchos de banda prohibida, tal como se realizó más arriba, se encontraron los valores de 3.50 eV, 3.38 eV y 3.15 eV para los sistemas *InTaO<sub>4</sub>*, *NP's Au 0.05 mM/InTaO<sub>4</sub>* y *NP's Au 0.15 mM/InTaO<sub>4</sub>* respectivamente. Estos resultados implican que, además del efecto de resonancia plasmónica superficial, la incorporación de nanopartículas de *Au* sobre el *InTaO<sub>4</sub>* reduce el ancho de banda prohibido del material.

*(iv) Microscopia electrónica de barrido – Espectroscopia de Energía  
dispersiva de rayos X, SEM - EDS*

Las dos muestras de *InTaO<sub>4</sub>* modificadas con nanopartículas de *Au* fueron analizadas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). La figura 40 muestra las micrográficas asociadas a la muestra *NP's Au 0.05 mM/InTaO<sub>4</sub>*. En principio, la figura 40(a) y 40(b) corresponden a la misma región de adquisición y magnificación de 200.0k X, la diferencia es que fueron obtenidas a partir de las señales de electrones secundarios (detector SE(U)), y las señales de electrones retrodispersados (detector HA(T)) respectivamente. De forma similar, las figuras 40(c) y 40(d) son correspondientes, la diferencia es que estas fueron adquiridas con una magnificación de 500.0k X. Mediante los contrastes de estas estas dos

figuras, podemos observar como las nanopartículas se encuentran decorando superficialmente a los agregados de  $InTaO_4$ . Las nanopartículas de  $Au$  no son del todos esféricas morfológicamente, la mayoría tienen un carácter semi-ovalado, que podría derivarse de la coalescencia de las mismas. Estas nanopartículas tienen tamaños próximos a  $31.5 \pm 7.8$  nm. Las partículas de los agregados de  $InTaO_4$  tienen morfologías poliédricas con tamaños cercanos a  $63 \pm 17$  nm.

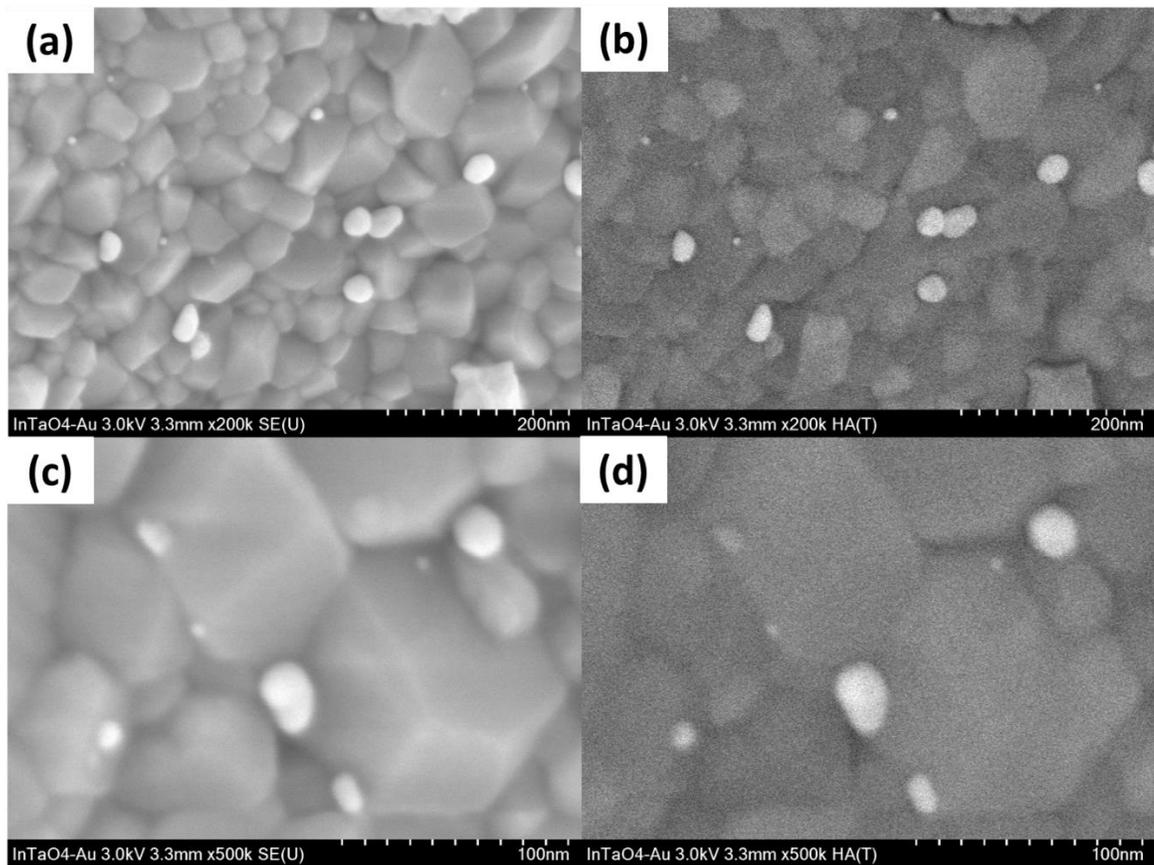


Figura 40. Micrografías electrónicas de barrido para la muestra  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$  para (a) 200K y SE, (b) 200K y HA, (c) 500K y SE, y (d) 500K y HA.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la segunda muestra,  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$ , se encuentran presentados en la figura 41; todas las micrografías presentadas fueron obtenidas con una magnificación de 20,000X. La morfología que presentan los agregados de  $InTaO_4$  son los mismos descritos anteriormente, sin embargo, la diferencia más significativa se presenta en la morfología que toman las nanopartículas de Au obtenidas de esta solución. Para esta solución,  $NP's Au 0.15 mM$ , las nanopartículas tienen una morfología polimorfa, más parecida a una bipirámide pentagonal de acuerdo con la figura 41(a). El tamaño de estas nanopartículas tiene valores próximos a  $96 \pm 10$  nm, y en general son partículas de tamaños más homogéneos comparados con las obtenidas a menor concentración (tal como lo indican los valores de desviación estándar).

Vemos entonces que las nanopartículas no son del todo esféricas, y las desviaciones del tamaño estimado por el modelo de Haiss en la sección 6.1.1., pueden deberse a efectos de la morfología final adquirida. En general, las nanopartículas obtenidas tienen tamaños mayores a los predichos teóricamente para modelos esféricos. Como puede verse, el tamaño de las nanopartículas de Au aumenta a medida que aumenta la concentración de la sal precursora en la mezcla de reacción. Así mismo, la morfología de las nanopartículas de Au también es dependiente de la concentración de dicha sal. Se puede decir finalmente que: a concentraciones bajas de la sal precursora, se favorecen los procesos de nucleación de las nanopartículas de Au en el sistema; teniendo una mayor cantidad de nanopartículas depositadas sobre el material. A concentraciones altas de la sal precursora, se favorecen los procesos de crecimiento de las nanopartículas de Au en el sistema; teniendo una menor cantidad de nanopartículas depositadas sobre el material, pero de mayor tamaño.

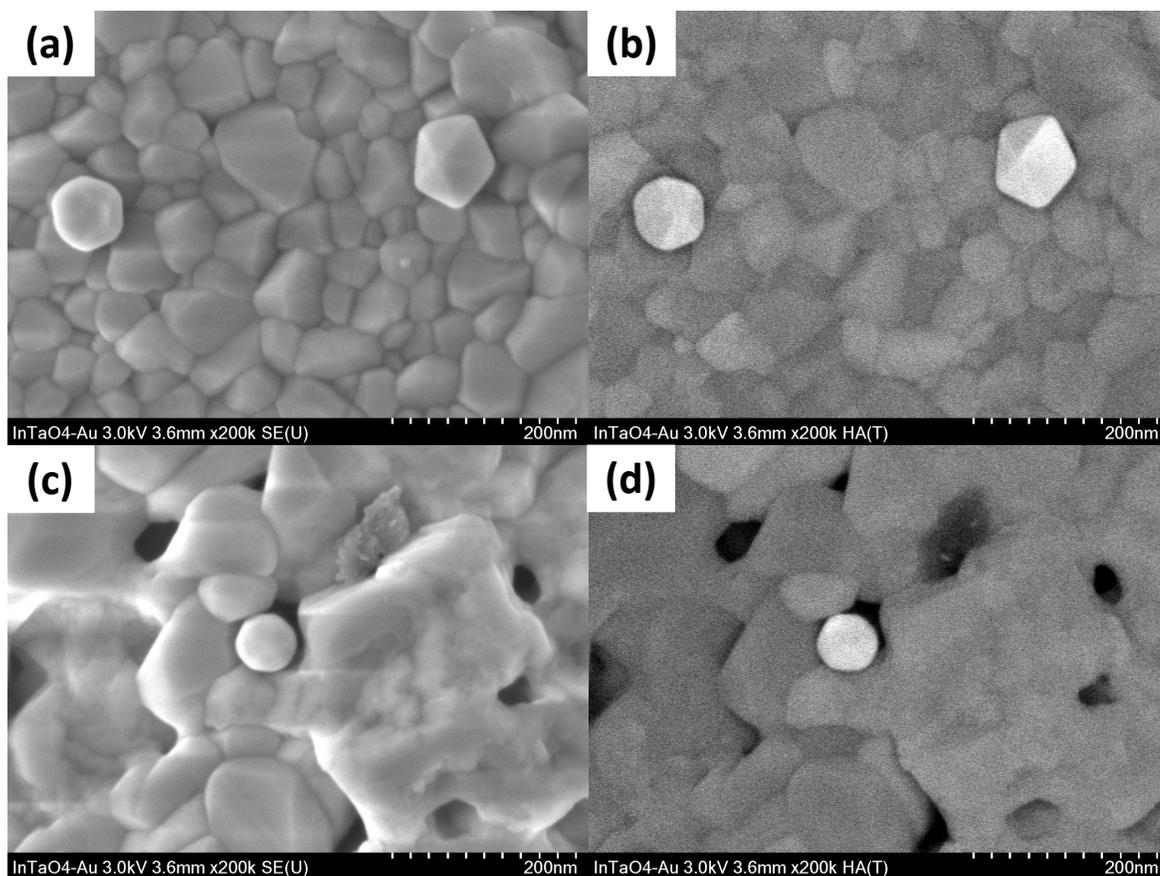


Figura 41. Micrografías electrónicas de barrido para la muestra  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$  obtenidas a 200K bajo (a) y (c) SE, (b) y (d) HA.

Adicionalmente, se realizó un análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) para las muestras de  $NP's Au/InTaO_4$ , realizado sobre las micrografías electrónicas de barrido previamente obtenidas. Los resultados para ambas muestras se encuentran graficados en la figura 42. El oro elemental puede observarse en los espectros EDS a 2.3 KeV, lo que corrobora la reducción de los iones de oro. En los espectros pueden observarse señales adicionales a las esperadas; como las del Al y Zn, que son asociadas al porta muestras utilizado en el equipo, y las de O y C, que son atribuidas a contaminantes posiblemente presentes en la muestra.

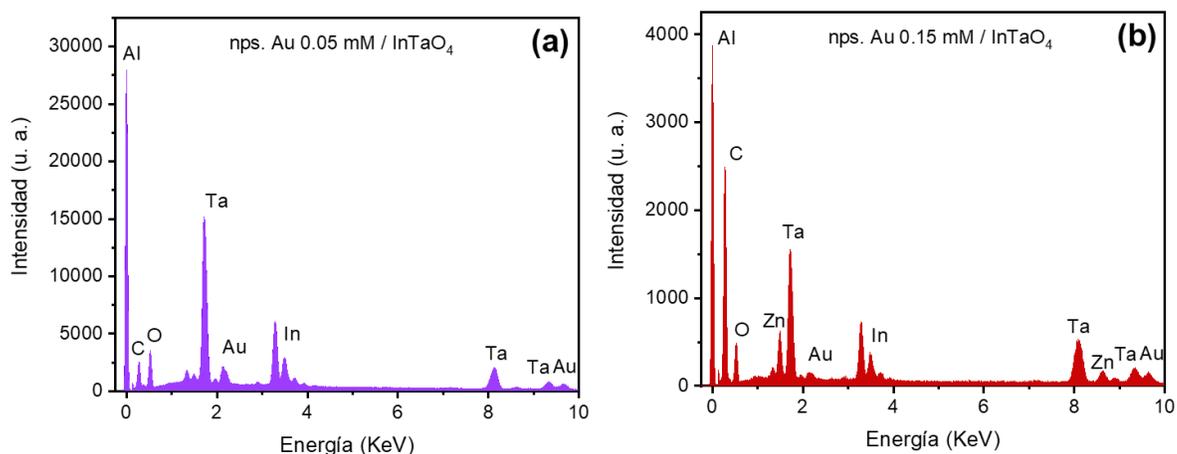


Figura 42. Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) de las muestras (a)  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$ , y (b)  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$ .

#### (v) Evaluación fotocatalítica

Bajo las mismas condiciones del experimento de fotoblanqueo de azul de metileno (AM), también se realizaron evaluaciones para los polvos de  $InTaO_4$  modificados con las nanopartículas de  $Au$ . Cabe mencionar que se mantuvo la misma fuente de radiación electromagnética para este experimento, para conocer las diferencias con el semiconductor puro, y evaluar si existe realmente una mejora en sus propiedades ópticas dado que los valores de ancho de banda prohibida se vieron ligeramente reducidos.

En la figura 43 se muestran las curvas de degradación de AM para los sistemas  $InTaO_4$ ,  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$  respectivamente; se adjunta además la prueba de fotólisis (experimento sin la adición de catalizador) para una comparación más objetiva. Inicialmente, podemos observar que estos sistemas la prueba en oscuro, o prueba de adsorción / catálisis, tiene poca influencia; comparada con los sistemas obtenidos a menores temperaturas.

En la prueba bajo luz ultravioleta podemos notar que la modificación con nanopartículas de  $Au$  sobre el  $InTaO_4$  no favorece la tasa de degradación del colorante AM. El sistema ligeramente modificado con  $Au$  metálico,  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$ , presenta una tendencia similar a la del material sin modificar; el sistema con mayor carga de nanopartículas tiene un rendimiento incluso menor. Cabe mencionar finalmente que, una evaluación con una fuente de energía en la región visible podría confirmar tal vez un mejor rendimiento de los sistemas modificados con nanopartículas de  $Au$ , dado que se favorecería el fenómeno de resonancia plasmónica superficial del metal, pero se perdería eficiencia al no contar con la suficiente energía fotónica para no excitar al material semiconductor.

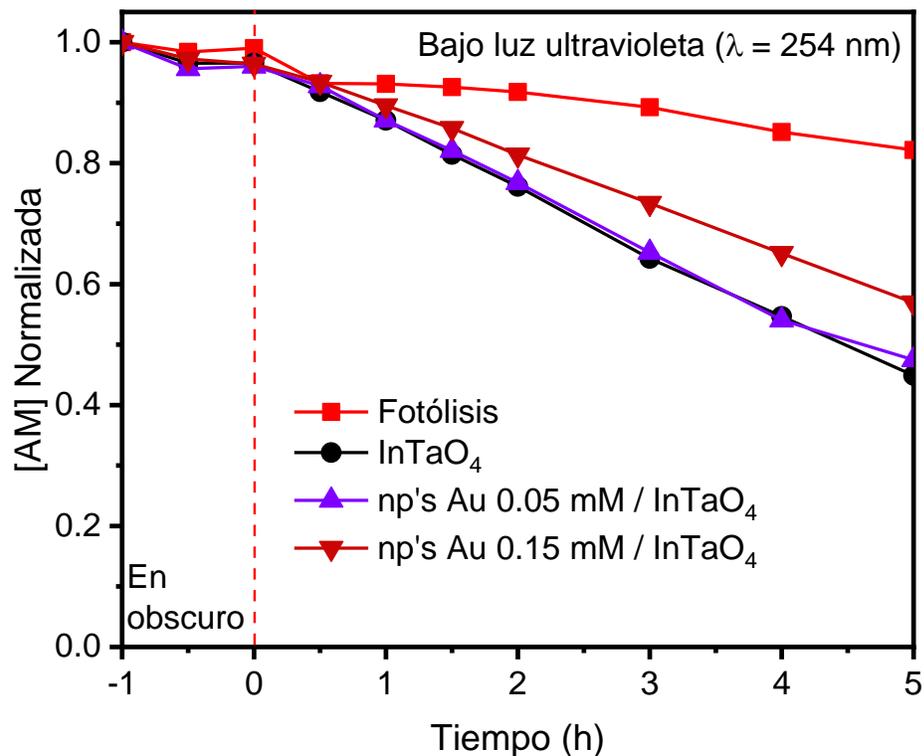


Figura 43. Curvas de degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo irradiación ultravioleta con los polvos de  $InTaO_4$ ,  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$ .

El experimento de fotoreducción de  $CO_2$  con los sistemas  $NP's Au / InTaO_4$ , y evaluación de la generación de metanol, se realizó bajo las mismas condiciones que para los polvos de  $InTaO_4$  sinterizados a diferentes temperaturas; es decir, bajo una radiación electromagnética de 254 nm. La figura 44 muestra los resultados de producción de metanol en  $\mu mol CH_3OH g_{cat}^{-1}$  bajo 1, 3, 5 y 7 horas de reacción para los sistemas  $InTaO_4$ ,  $NP's Au 0.05 mM / InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM / InTaO_4$  respectivamente.

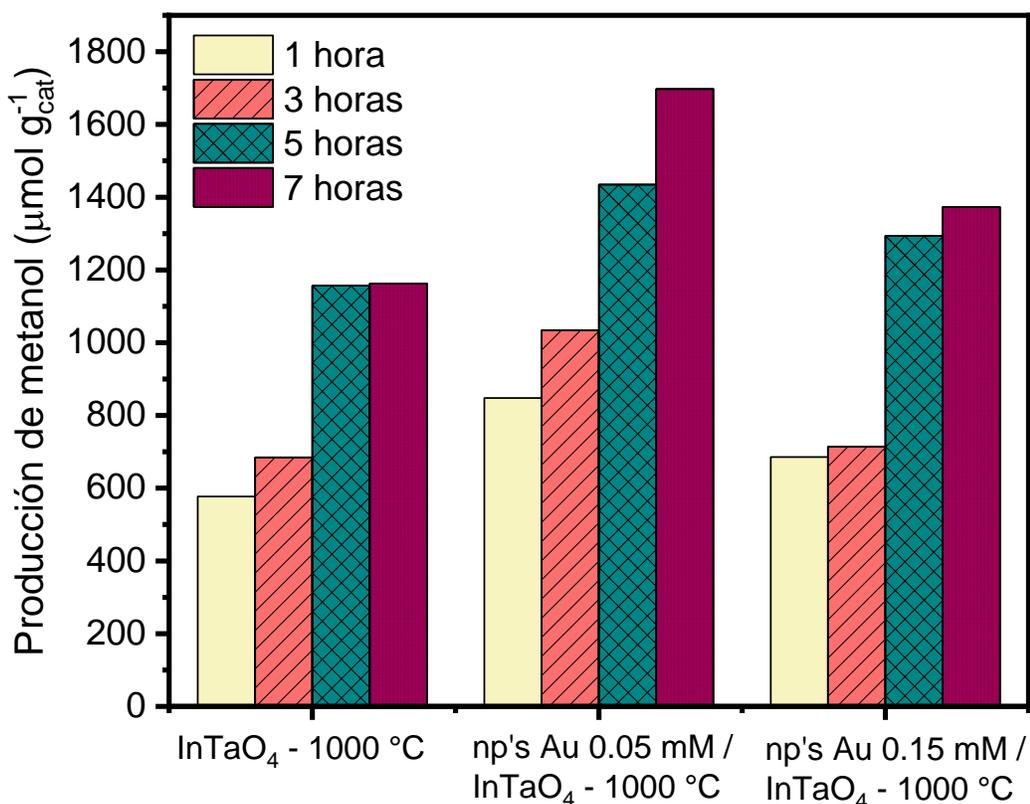


Figura 44. Producciones de metanol en la prueba de reducción fotocatalítica de  $CO_2$  bajo radiación ultravioleta (254 nm), con los sistemas  $InTaO_4$ ,  $NP's Au 0.05 mM / InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM / InTaO_4$ .

De los resultados de producción de metanol podemos observar que existe una mejora con la adición de nanopartículas de  $Au$  al material semiconductor en ambos casos, a pesar de utilizar

radiación ultravioleta. Sin embargo, a pesar de incrementar la producción de metanol con sistemas los modificados, estos resultados siguen siendo de menor cantidad comparados con los polvos sinterizados a bajas temperaturas del apartado anterior. Podemos observar que el sistema  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$  tiene el mejor rendimiento, comparado con el sistema de mayor concentración de  $Au$  y el polvo puro.

Esta mejora en el rendimiento, al igual que lo discutido en los sistemas de películas de  $CdS/NP's Au/TiO_2$ , lo atribuimos al pequeño tamaño de las nanopartículas de  $Au$  presentes en el sistema, las cuales presentan valores próximos a  $32 \pm 7.8$  nm de acuerdo con la caracterización de microscopía electrónica. De estas observaciones podemos decir entonces que: la actividad fotocatalítica en sistemas semiconductores modificados con nanopartículas de  $Au$  provenientes de una síntesis de fotoreducción de la especie  $HAuCl_4$  sobre películas de  $TiO_2$ , presentan mejores rendimientos cuando las nanopartículas obtenidas son de tamaños pequeños derivadas de soluciones precursoras de baja concentración.

Bajo 7 horas de reacción de fotoreducción de  $CO_2$ , se han producido 1163, 1697, 1373  $\mu mol CH_3OH g_{cat}^{-1}$  para los sistemas  $InTaO_4$ ,  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$  respectivamente. Estos valores nos sirven como referencia para comparar lo alcanzado en investigaciones previas. En la literatura existen pocas publicaciones relacionadas a experimentos de reducción fotocatalítica de  $CO_2$  con sistemas basados en  $InTaO_4$ , sin embargo, aquellos reportes existentes nos ayudan a ubicar nuestro compuesto en este ámbito, aunque las condiciones experimentales varían considerablemente de acuerdo a los autores.

De acuerdo a lo investigado, el primer reporte experimental sobre fotoreducción de  $CO_2$  utilizando sistemas basados en  $InTaO_4$  fue publicado en el 2007 por Pan et al. [47]. Ellos estudiaron sistemas basados en  $NiO/InTaO_4$  obtenidos por reacción en estado sólido. Los experimentos los realizaron en un reactor de flujo continuo, usando una lámpara halógena de 500 W. Los mejores resultados indican una producción cercana a  $1.394 \mu mol g_{cat}^{-1} h^{-1}$  para el sistema 1% wt.  $NiO/InTaO_4$ . En el 2008, Chen et al. [48] estudiaron sistemas basados  $NiO/InTaO_4$  depositados en fibras ópticas obtenidos por dos rutas sol – gel. Los

experimentos de fotoreducción de  $CO_2$  se realizaron con una solución acuosa alcalina en un reactor cerrado tipo batch, usando una lámpara fluorescente con emisiones de longitudes de onda de 452, 543, y 611 nm. Las mejores producciones se alcanzan para sistemas 1% wt.  $NiO/InTaO_4$ , con valores cercanos a  $27 \mu mol g_{cat}^{-1} h^{-1}$ . En el 2010, Wang et al. [55] obtuvieron fibras ópticas de  $NiO/InTaO_4$ , evaluando la producción de metanol en el experimento de fotoreducción catalítica de  $CO_2$  en un reactor con una lámpara fluorescente, con emisiones de longitudes de onda de 452, 543, y 611 nm. A temperatura ambiente, alcanzaron rendimientos de  $11.1 \mu mol g_{cat}^{-1} h^{-1}$ . Para el 2011, Tsai et al. [57] estudiaron sistemas basados en la estructura  $Ni@NiO/InTaO_4:N$  obteniendo el semiconductor mediante una reacción en estado sólido. Los experimentos para fotoreducción de  $CO_2$  se realizaron en un reactor de flujo continuo, usando una lámpara de Xenón (100 W) acoplada con filtros para únicamente permitir la radiación visible. Sus producciones de metanol llegaron a casi  $325 \mu mol g_{cat}^{-1}$  en dos horas de reacción, lo que demuestra un extraordinario rendimiento comparado con otros similares. En el 2017, Sinhal et al. [64] estudiaron polvos de  $InTaO_4$  y  $Ni/InTaO_4$  obtenidos por una síntesis Sol – Gel similar a la presentada; durante la reducción fotocatalítica de  $CO_2$ , se formaron  $107 \mu mol g_{cat}^{-1}$  y  $200 \mu mol g_{cat}^{-1}$  de metanol sobre  $InTaO_4$  y  $Ni/InTaO_4$  respectivamente, después de 72 h de irradiación continua visible. En el 2019, Pan et al. [66] estudiaron sistemas basados en  $Co_3O_4/InTaO_4$  sobre la reducción fotocatalítica de  $CO_2$  en medios acuosos alcalinos usando una lámpara halógena (luz visible) de 500 W durante 20 h. Sus sistemas alcanzaron rendimientos poco mayores a  $1.2 \mu mol CH_3OH g_{cat}^{-1}$  para las condiciones mencionadas.

La gran diferencia en los resultados basados en estas pruebas pueden deberse principalmente a las condiciones experimentales, especialmente: el tipo de reactor empleado, la fuente de iluminación y sus condiciones de irradiación, la relación de catalizador – solución, las condiciones de la solución ( $pH$ , agentes de sacrificio, etc.), el flujo utilizado de  $CO_2$ , el tipo de catalizador utilizado (donde influye tanto su tipo de síntesis, cristalinidad, modificación, etc.), la temperatura de reacción, etc. Todo este conjunto de parámetros hacen que las pruebas de actividad fotocatalítica en la reducción de  $CO_2$  sean de un amplio carácter poco comparativo.

## 7. CONCLUSIONES

### 7.1. Conclusiones para los sistemas basados en películas delgadas de $CdS/NP's Au/TiO_2$

- Se sintetizaron películas delgadas de  $TiO_2$  sobre sustratos de vidrio mediante una síntesis Sol – Gel, a través de la técnica de inmersión – remoción y con un tratamiento térmico final a 450 °C. Los análisis de difracción de rayos X y espectroscopia Raman revelan que tales películas corresponden la fase tetragonal del  $TiO_2$ , de grupo puntual  $D_{4h}$  y grupo espacial  $I4_1/amd$ , conocida como anatasa. Sobre las películas de  $TiO_2$  se han obtenido exitosamente nanopartículas metálicas de  $Au$  mediante una técnica de reducción fotocatalítica a partir de soluciones de  $Au^{3+}$ . Las soluciones resultantes de las nanopartículas de  $Au$  presentaron bandas de absorción visible debidas al fenómeno de resonancia plasmónica superficial en las longitudes de onda de 532, 535, y 545 nm, para soluciones precursoras de concentración molar de  $Au$  de 0.05, 0.15 y 0.25 mM. Las películas de  $TiO_2$  quedaron superficialmente modificadas con las nanopartículas de  $Au$ , y finalmente se incorporó  $CdS$  mediante una síntesis de baño químico en medio básico; por lo que se obtuvo el sistema de heteroestructura en película  $CdS/NP's Au/TiO_2$ . Sobre estos sistemas se estudió el efecto de la concentración de nanopartículas  $Au$  y el tiempo de depósito de  $CdS$  en el baño químico.
- Los resultados de difracción de rayos X de los sistemas de películas de  $CdS/NP's Au/TiO_2$  demuestran que, además de la fase tetragonal del  $TiO_2$ : se ha obtenido exitosamente el  $CdS$  en fase cúbica, correspondiente al espacial  $F43m$  y al grupo puntual  $43m$ , y nanopartículas de  $Au$  en estado metálico, correspondiente al grupo espacial  $Fm3m$  y al grupo puntual  $m3m$ . Mediante espectroscopia Raman se confirmaron la fase anatasa del  $TiO_2$  y la fase cúbica de  $CdS$  sobre las películas obtenidas identificando todos los modos vibracionales característicos de estos compuestos. Bajo excitación de 455 nm para la dispersión Raman, se observa que a

mayor concentración de *CdS* en las películas, los espectros presentan una tendencia a ser más fluorescentes; este efecto de fluorescencia se ve mitigado con la adición de nanopartículas de *Au* en los compuestos, a la vez que disminuye la intensidad de la dispersión. Bajo estas dos caracterizaciones, no se encontraron otras fases de los compuestos principales, ni tampoco la presencia de compuestos contaminantes.

- Mediante espectroscopia UV – Vis, en modo transmitancia y absorbancia, se han observado diferentes señales asociadas a los bordes de absorción de los materiales semiconductores, así como las bandas debidas al fenómeno de resonancia plasmónica superficial asociadas a las nanopartículas de *Au*. La estimación de ancho de banda prohibida del *TiO<sub>2</sub>* mediante el modelo de bandas parabólicas de Tauc, ha demostrado que la incorporación de nanopartículas de *Au* en los sistemas disminuye la energía necesaria para la excitación del material semiconductor, con valores de 3.5, 3.37, 3.28 y 3.26 eV para las películas de *TiO<sub>2</sub>* puro, y las modificadas con las soluciones precursoras de concentración 0.05, 0.15, y 0.25 mM respectivamente. En contraste, la incorporación de *CdS* ha demostrado solo una pequeña modificación del ancho de banda prohibida del *TiO<sub>2</sub>*, con valores de 3.5, 3.5, 3.44, y 3.41 eV para las películas de *TiO<sub>2</sub>* puro, y las modificadas a 20, 40, y 60 min de baño químico de *CdS* respectivamente.
- El análisis mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X confirma la formación de *TiO<sub>2</sub>*, *CdS*, y sobre todo, de las nanopartículas metálicas de *Au* en los sistemas de películas. En los dos sistemas analizados, se ha identificado las señales asociadas al *Au 4f*, y no se han observado corrimientos de energía asociados a especies iónicas del *Au<sup>3+</sup>*; esto confirma la confiabilidad de la síntesis de nanopartículas en estado metálico para el *Au*, y su efectiva incorporación.
- Mediante microscopia electrónica de barrido se ha evaluado el efecto de la incorporación de *CdS* sobre el *TiO<sub>2</sub>*, contemplando un cambio importante en la morfología superficial de las películas. Se ha observado la formación de agregados irregulares, mesoporosos, homogéneos, y compactos para el *TiO<sub>2</sub>*; hasta la formación

de agregados esféricos homogéneos, en una película mayormente porosa, y poco compacta para la mayor concentración de  $CdS$  en la modificación.

- Las pruebas de degradación fotocatalítica de  $CO_2$  bajo radiación visible ha demostrado que la incorporación de nanopartículas metálicas de  $Au$  incrementan la producción de metanol en solución acuosa básica. La tendencia de los datos sugieren mejores rendimientos con los sistemas modificados con las nanopartículas de menor tamaño, obtenidas a partir de la solución precursora de concentración 0.05 mM. Esta mejora se atribuye al efecto de la resonancia plasmónica superficial de los nanopartículas metálicas sobre el medio dieléctrico de acción. Se han alcanzado producciones de hasta  $60 \mu mol CH_3OH cm_{cat}^{-2}$  en 7 horas de reacción, utilizando el sistema  $CdS 60 min/NP's Au 0.05 mM/TiO_2$ . Sin embargo, la incorporación de  $CdS$  no muestra mejoras significativas en los rendimientos de producción de metanol; pero es posible identificar que a elevadas concentraciones del mismo, los sistemas alcanzan sus valores máximos de actividad fotocatalítica.

## 7.2. Conclusiones para los sistemas basados en polvos de $NP's Au / InTaO_4$

- Se ha obtenido exitosamente el compuesto  $InTaO_4$  mediante una síntesis Sol – Gel asistida por sonoquímica por primera vez para este compuesto. El baño ultrasónico cataliza la formación del gel en 1 hora, o menos, lo que hace más efectiva la obtención de polvos de este material ternario. Se probaron diferentes temperaturas de sinterizado para las muestras, desde 400 hasta 1000 °C.
- El análisis termogravimétrico revela que la pérdida de masa se estabiliza a partir 500 °C. El análisis realizado mediante DRX corrobora la información obtenido por ATG, y revela una buena formación del compuesto a 1000 °C. Se estiman tamaños de cristal entre 25 y 55 nm, con un crecimiento directamente proporcional a la temperatura de sinterizado. Mediante espectroscopia Raman se logró identificar 15 de los 18 modos vibracionales del compuesto. La mayoría de los modos vibracionales presenta un ligero corrimiento hacia frecuencias mayores respecto a las teóricas. Mediante las

técnicas de caracterización estructural, DRX y espectroscopia Raman, no se detectaron impurezas u otras fases presentes en la muestra.

- Mediante espectroscopia de reflectancia difusa se observa que las muestras son muy reflectivas en la región visible, y que el borde de absorción cae dentro de la región ultravioleta; presentando como abruptas caídas para las muestras más cristalinas. A través de esta técnica se estimó el ancho de banda prohibida indirecta fundamental para las diferentes muestras; conforme se refina la estructura cristalina, el ancho se aproxima a 3.5 eV. Las micrografías electrónicas de barrido revelan una formación de agregados amorfos. Conforme incrementa la temperatura de sinterizado, se observa una distribución más homogénea de poros y agregados en las partículas. El análisis y mapeo elemental revelan una buena distribución elemental en la muestra, con una buena relación atómica In:Ta de 11:9.
- La prueba de degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno bajo luz ultravioleta, revela que los mejores rendimientos se obtienen para polvos sinterizados a bajas temperaturas; encontrando un máximo de rendimiento de remoción para los sistemas obtenidos a temperaturas de tratamiento térmico entre 700 y 800 °C. Las curvas de degradación fotocatalítica fueron ajustadas exitosamente a un modelo cinético de primer orden, en donde las constantes de rapidez obtenidas fueron de  $0.2285 h^{-1}$ ,  $0.3295 h^{-1}$ ,  $0.8349 h^{-1}$ ,  $0.6636 h^{-1}$ ,  $0.2071 h^{-1}$ , y  $0.1598 h^{-1}$ , para las temperaturas de sinterizado del material a 500, 600, 700, 800 900 y 1000 °C respectivamente.
- Los experimentos de reducción fotocatalítica de  $CO_2$  en medio acuoso alcalino, indican que las mejores producciones de metanol se obtienen para sistemas obtenidos a bajas temperaturas de sinterizado del material. Las muestras sinterizadas a 500, 600 y 700 °C ofrecen las mejores tasas de producción de metanol, alcanzando rendimientos a 7 horas de reacción de 4921, 3368 y 3382  $\mu mol CH_3OH g_{cat}^{-1}$  respectivamente. Estas eficiencias fotocatalíticas, en ambos experimentos, se atribuyen a en gran medida a los bajos valores de ancho de banda prohibida, como lo indican sus propiedades ópticas, y a la morfología más desordenada de sistemas

sinterizados a bajas temperaturas; los cuales poseen más sitios activos debidos debido a su distribución poco homogénea de poros y partículas.

- La modificación de los polvos de  $InTaO_4$  – 1000 °C con las soluciones de nanopartículas de  $Au$ , obtenidas de los sistemas anteriores, se realizó mediante un procedimiento de impregnación fotocatalítica (incorporación fotocatalítica); obtenido los sistemas  $NP's Au/InTaO_4$ .
- Los análisis de DRX y espectroscopia Raman confirman exitosamente la formación del compuesto esperado. Mediante estas técnicas no se detectaron fases adicionales, o compuestos contaminantes. Una característica importante de la mayoría de las respuestas espectrales, es que las intensidades disminuyen con la incorporación de las nanopartículas metálicas; este comportamiento se observa para resultados de DRX y espectroscopia Raman en ambos compuestos estudiados.
- Los resultados de espectroscopia de absorbancia y reflectancia difusa ponen en evidencia la existencia de las nanopartículas de  $Au$  en los sistemas, logrando identificar las bandas asociadas al plasmón de superficie en 545 y 540 nm para las muestras  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$  respectivamente. Mediante el modelo de Kulbelka – Munk se estimó que el ancho de banda prohibida de los sistemas tienen valores estimados de 3.50 eV, 3.38 eV y 3.15 eV para los polvos de  $InTaO_4$ ,  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$  respectivamente.
- Las imágenes de microscopia electrónica de barrido ponen en evidencia la incorporación de las nanopartículas de  $Au$  en el material semiconductor. Se ha encontrado que los tamaños promedio para las nanopartículas esféricas obtenidas de la solución precursora de concentración 0.05 mM alcanzan valores próximos a  $31.5 \pm 7.8$  nm. Mientras que las muestras modificadas con la solución precursora de concentración 0.15 mM alcanzan valores cercanos a  $96 \pm 10$  nm, registrando la formación de nanopartículas poliédricas similares a bipirámides pentagonales.
- Las pruebas de actividad fotocatalítica de los sistemas  $NP's Au/InTaO_4$  tienen diferentes conclusiones; dichas pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones

utilizadas para los sistemas de polvos puros: La degradación del colorante azul de metileno no se ve favorecida con la incorporación de las nanopartículas metálicas; a pesar de registrar una ligera disminución en el ancho de banda prohibida del material semiconductor. Incluso, a mayores concentraciones de la carga metálica se observa un efecto negativo en la remoción del compuesto orgánico.

- Por otro lado, la prueba de fotoreducción de  $CO_2$  demuestra que la incorporación de nanopartículas de  $Au$  en el  $InTaO_4$  incrementa ligeramente la actividad fotocatalítica del mismo; en donde el mejor resultado se registra para la muestra  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$ , y se estiman valores de producción de 1163, 1697, 1373  $\mu mol CH_3OH g_{cat}^{-1}$  bajo 7 horas de reacción, para los sistemas  $InTaO_4$ ,  $NP's Au 0.05 mM/InTaO_4$  y  $NP's Au 0.15 mM/InTaO_4$  respectivamente. Al igual que el sistema de estudio anterior, tal mejora en el rendimiento de producción de metanol se atribuye al pequeño tamaño de las nanopartículas de  $Au$  presentes en el semiconductor.

## 8. REFERENCIAS

- [1] L. Spadaro, F. Arena, A. Palella, Which Future Route in the Methanol Synthesis ? Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> , the New Challenge in the Solar Energy Exploitation, Elsevier B.V., 2018.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00016-9>.

- [2] S. Kar, J. Kothandaraman, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 23 (2018) 212–218.

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.10.023>.

- [3] J.E. Szulejko, P. Kumar, A. Deep, K. Kim, Global warming projections to 2100 using simple CO<sub>2</sub> greenhouse gas modeling and comments on CO<sub>2</sub> climate sensitivity factor, *Atmos. Pollut. Res.* (2016) 1–5.

<https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.08.002>.

- [4] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders [3], *Nature.* 277 (1979) 637–638.

<https://doi.org/10.1038/277637a0>.

- [5] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, 53 (1999) 115–129.

- [6] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.

- [7] E. Karamian, S. Sharifnia, On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>, *Biochem. Pharmacol.* 16 (2016) 194–203.

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.07.004>.

- [8] M. Tahir, N. Saidina, Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 25 (2013) 560–579.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.027>.
- [9] M. Tahir, N.S. Amin, Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels, *Energy Convers. Manag.* 76 (2013) 194–214.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.046>.
- [10] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, *Electrochimica Acta* Photoenergy conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: New materials and recent applications, *Electrochim. Acta.* 84 (2012) 103–111.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.035>.
- [11] W. Fan, Q. Zhang, Y. Wang, Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H<sub>2</sub> production and CO<sub>2</sub> conversion, (2013) 2632–2649.  
<https://doi.org/10.1039/c2cp43524a>.
- [12] X. Zhang, Y.L. Chen, R.S. Liu, D.P. Tsai, Plasmonic photocatalysis, *Reports Prog. Phys.* 76 (2013).  
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401>.
- [13] A. Moores, F. Goettmann, The plasmon band in noble metal nanoparticles: An introduction to theory and applications, *New J. Chem.* 30 (2006) 1121–1132.  
<https://doi.org/10.1039/b604038c>.
- [14] L.M. Liz-Marzán, Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles, *Langmuir.* 22 (2006) 32–41.  
<https://doi.org/10.1021/la0513353>.
- [15] R. Sundararaman, P. Narang, A.S. Jermyn, W.A. Goddard, H.A. Atwater, Theoretical predictions for hot-carrier generation from surface plasmon decay, *Nat. Commun.* 5

(2014) 1–8.

<https://doi.org/10.1038/ncomms6788>.

[16] A. Agrawal, R.W. Johns, D.J. Milliron, Control of Localized Surface Plasmon Resonances in Metal Oxide Nanocrystals, *Annu. Rev. Mater. Res.* 47 (2017) 1–31.

<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070616-124259>.

[17] B. Wang, W. Chen, Y. Song, G. Li, W. Wei, J. Fang, Y. Sun, Recent progress in the photocatalytic reduction of aqueous carbon dioxide, *Catal. Today.* 311 (2018) 23–39.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.006>.

[18] A. Guillén-Santiago, S.A. Mayén, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, A. Maldonado, M.D.L.L. Olvera, Photocatalytic degradation of methylene blue using undoped and Ag-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by a sol-gel process: Effect of the ageing time of the starting solution and the film thickness, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 174 (2010) 84–87.

<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.009>.

[19] F.A. Jumeri, H.N. Lim, Z. Zainal, N.M. Huang, A. Pandikumar, Titanium dioxide-reduced graphene oxide thin film for photoelectrochemical water splitting, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15159–15165.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.130>.

[20] C. Li, X. Yuan, K. Fujimoto, Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide, *Appl. Catal. A Gen.* 469 (2014) 306–311.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.010>.

[21] K. Li, X. An, K. Hyeon, M. Khraisheh, J. Tang, A critical review of CO<sub>2</sub> photoconversion : Catalysts and reactors, *Catal. Today.* 224 (2014) 3–12.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.006>.

[22] X. Chen, Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications, *Chinese J. Catal.* 30 (2009) 839–851.

[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(08\)60126-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60126-6).

- [23] W. Wondmagegn, I. Mejia, A. Salas-villasenor, H.J. Stiegler, M.A. Quevedo-lopez, Microelectronic Engineering CdS Thin Film Transistor for Inverter and Operational Amplifier Circuit Applications, *MEE*. 157 (2016) 64–70.

<https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.02.042>.

- [24] M.Y. Al-haik, Y. Haik, M.R. Hajj, Characterization of CdS and AgPt nano fillers used in organic capacitors, *Synth. Met.* 223 (2017) 26–33.

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.11.037>.

- [25] M.A. Kamran, G. Nabi, A. Majid, M.W. Iqbal, T. Alharbi, Y. Zhang, B. Zou, crossmark, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. 86 (2017) 81–87.

<https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.009>.

- [26] E.N. Jayaweera, G.R.A. Kumara, C. Kumarage, S.K. Ranasinghe, R.M.G. Rajapakse, H.M.N. Bandara, O.A. Ileperuma, B.S. Dassanayake, SC, "Journal Photochem. Photobiol. A Chem. (2018).

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.05.029>.

- [27] A.A. Ziabari, F.E. Ghodsi, *Solar Energy Materials & Solar Cells Growth*, characterization and studying of sol – gel derived CdS nanocrystalline thin films incorporated in polyethyleneglycol : Effects of post-heat treatment, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 105 (2012) 249–262.

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.05.014>.

- [28] M. Shahid, A. Aziz, S. Abdul, *Materials Science in Semiconductor Processing* Spectroscopic studies of sol – gel grown CdS nanocrystalline thin films for optoelectronic devices, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1894–1898.

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.07.010>.

- [29] N. Li, H. Huang, R. Bibi, Q. Shen, R. Ngulube, J. Zhou, M. Liu, Noble-metal-free MOF derived hollow CdS/TiO<sub>2</sub> decorated with NiS cocatalyst for efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 378–386.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.105>.

- [30] J. Fang, L. Xu, Z. Zhang, Y. Yuan, S. Cao, Z. Wang, L. Yin, Y. Liao, C. Xue, Au@TiO<sub>2</sub>-CdS ternary nanostructures for efficient visible-light-driven hydrogen generation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 8088–8092.

<https://doi.org/10.1021/am4021654>.

- [31] H. Zhao, M. Wu, J. Liu, Z. Deng, Y. Li, B.L. Su, Synergistic promotion of solar-driven H<sub>2</sub> generation by three-dimensionally ordered macroporous structured TiO<sub>2</sub>-Au-CdS ternary photocatalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 184 (2016) 182–190.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.018>.

- [32] H. Zhao, Z. Hu, J. Liu, Y. Li, M. Wu, G. Van Tendeloo, B.L. Su, Blue-edge slow photons promoting visible-light hydrogen production on gradient ternary 3DOM TiO<sub>2</sub>-Au-CdS photonic crystals, *Nano Energy*. 47 (2018) 266–274.

<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.052>.

- [33] S. Matsushima, K. Obata, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi, First-principles energy band calculation for undoped and N-doped InTaO<sub>4</sub> with layered wolframite-type structure, *J. Phys. Chem. Solids*. 64 (2003) 2417–2421.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00283-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00283-X).

- [34] C. Keller, Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ ABO<sub>4</sub>, *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* 318 (1962) 89–106.

<https://doi.org/10.1002/zaac.19623180108>.

- [35] L.H. Brixner, H.Y. Chen, On the structural and luminescent properties of the InTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub> system, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 607–612.

[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90140-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90140-3).

- [36] O. Harneit, H. Müller-Buschbaum, InTaO<sub>4</sub> und GaTaO<sub>4</sub> mit geordneter und ungeordneter Metallverteilung, *J. Alloys Compd.* 194 (1993) 101–103.

[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90652-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90652-4).

- [37] Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, Structural properties of  $\text{InNbO}_4$  and  $\text{InTaO}_4$ : correlation with photocatalytic and photophysical properties, *Chem. Phys. Lett.* 332 (2000) 271–277.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01265-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01265-3).
- [38] Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, Photophysical and photocatalytic properties of  $\text{InMO}_4$  ( $\text{M} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ ) under visible light irradiation, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1185–1193.  
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00607-9](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00607-9).
- [39] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst, *Nature*. 414 (2001) 625 – 627.  
<https://doi.org/10.1038/414625a>.
- [40] M. Oshikiri, M. Boero, J. Ye, Z. Zou, G. Kido, Electronic structures of promising photocatalysts  $\text{InMO}_4$  ( $\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) and  $\text{BiVO}_4$  for water decomposition in the visible wavelength region, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 7313–7318.  
<https://doi.org/10.1063/1.1507101>.
- [41] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Photocatalytic hydrogen and oxygen formation under visible light irradiation with M-doped  $\text{InTaO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  and  $\text{Cu}$ ) photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148 (2002) 65–69.  
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00068-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00068-0).
- [42] Z. Zou, J. Ye, R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, Effect of 3d transition-metal (M) doping in  $\text{In}_{1-x}\text{M}_x\text{TaO}_4$  photocatalysts on water splitting under visible light irradiation, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 145 (2003) 165–168.  
[https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(03\)80186-6](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(03)80186-6).
- [43] H. Chang, K. Kong, Y.S. Choi, E. In, Y. Choi, J. Baeg, S. Moon, Electronic structures of  $\text{InTaO}_4$ , a promising photocatalyst, 398 (2004) 449–452.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.09.113>.
- [44] H. Irie, K. Hashimoto, Visible light-sensitive  $\text{InTaO}_4$ -based photocatalysts for organic decomposition, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 3137–3142.

<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00581.x>.

[45] 2006 Chang et al. - First principles studies of doped InTaO<sub>4</sub> for photocatalytic applications.pdf, (n.d.).

[46] N. Mcsporrán, V. Rico, A. Borrás, A.R. González-elipe, G. Sauthier, E. György, Synthesis of undoped and Ni doped InTaO<sub>4</sub> photoactive thin films by metal organic chemical vapor deposition, 201 (2007) 9365–9368.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.049>.

[47] P. Pan, Y. Chen, Photocatalytic reduction of carbon dioxide on NiO / InTaO<sub>4</sub> under visible light irradiation, 8 (2007) 1546–1549.

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.01.006>.

[48] H.C. Chen, H.C. Chou, J.C.S. Wu, H.Y. Lin, Sol-gel prepared InTaO<sub>4</sub> and its photocatalytic characteristics, J. Mater. Res. 23 (2008) 1364–1370.

<https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0172>.

[49] M. Douiheche, R. Haberkorn, H.P. Beck, On the photocatalytic performance of indium tantalate and its modifications, Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci. 63 (2008) 1160–1168.

<https://doi.org/10.1515/znb-2008-1004>.

[50] H. Kawakami, K. Maki, Initial growth stage of InTaO<sub>4</sub> films deposited on MgO(0 0 1) substrates together with assisting O<sub>2</sub>-ion-beam by Ar-ion-beam sputtering of Ta target partly covered with In sheets, Vacuum. 82 (2007) 95–99.

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.04.038>.

[51] T. Yoshida, H. Toyoyama, I. Umezu, A. Sugimura, InTaO<sub>4</sub>-based nanostructures synthesized by reactive pulsed laser ablation, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 93 (2008) 961–966.

<https://doi.org/10.1007/s00339-008-4760-3>.

[52] Y. Chiou, U. Kumar, J.C.S. Wu, Applied Catalysis A : General Photocatalytic splitting

of water on NiO / InTaO<sub>4</sub> catalysts prepared by an innovative sol – gel method, 357 (2009) 73–78.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.01.016>.

[53] T. Yoshida, H. Toyoyama, I. Umezu, A. Sugimura, Synthesis of Ni-doped InTaO<sub>4</sub> nanocrystallites by reactive pulsed laser ablation for application to visible-light-operating photocatalysts, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9634–9637.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.124>.

[54] A. Abrutis, L. Parafianovic, V. Kazlauskienė, V. Kubilius, G. Sauthier, A. Figueras, Atmospheric pressure chemical vapour deposition and characterisation of crystalline InTaO<sub>4</sub>, InNbO<sub>4</sub> and InVO<sub>4</sub> coatings, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 3864–3870.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.05.002>.

[55] Z. Wang, H. Chou, J.C.S. Wu, D. Ping, G. Mul, Applied Catalysis A : General CO<sub>2</sub> photoreduction using NiO / InTaO<sub>4</sub> in optical-fiber reactor for renewable energy, "Applied Catal. A, Gen. 380 (2010) 172–177.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.059>.

[56] X. Li, J. Chen, H. Li, J. Li, Y. Xu, Y. Liu, J. Zhou, Photoreduction of CO<sub>2</sub> to methanol over Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdS photocatalyst under visible light irradiation, *J. Nat. Gas Chem.* 20 (2011) 413–417.

[https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60212-5](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60212-5).

[57] C. Tsai, H.M. Chen, R. Liu, K. Asakura, T. Chan, Ni @ NiO Core À Shell Structure-Modified Nitrogen-Doped InTaO<sub>4</sub> for Solar-Driven Highly Efficient CO<sub>2</sub> Reduction to Methanol, (2011) 10180–10186.

[58] A.C. Malingowski, P.W. Stephens, A. Huq, Q. Huang, S. Khalid, P.G. Khalifah, Substitutional Mechanism of Ni into the Wide-Band-Gap Semiconductor InTaO<sub>4</sub> and Its Implications for Water Splitting Activity in the Wolframite Structure Type, (2012).

[59] R. Ullah, H. Sun, S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, Wet-chemical synthesis of InTaO<sub>4</sub> for photocatalytic decomposition of organic contaminants in air and water with UV-

vis light, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 1563–1569.

<https://doi.org/10.1021/ie200544z>.

[60] G. Zeng, J. Yu, H. Zhu, H. Liu, Q. Xing, RSC Advances Controllable synthesis of InTaO<sub>4</sub> catalysts of different morphologies using a versatile sol precursor for photocatalytic evolution of H<sub>2</sub>, *RSC Adv.* 5 (2015) 37603–37609.

<https://doi.org/10.1039/C5RA03638K>.

[61] D. Errandonea, C. Popescu, A.B. Garg, P. Botella, D. García, J. Pellicer, J. Rodríguez, P. Rodrigues, A. Muñoz, V. Cuenca, J.A. Sans, Pressure-induced phase transition and band-gap collapse in the wide-band-gap semiconductor, *Phys. Rev. B.* 035204 (2016) 1–12.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.035204>.

[62] A.B. Garg, D. Errandonea, C. Popescu, D. Martinez-garc, J. Pellicer-porres, P. Rodr, A. Mun, P. Botella, V.P. Cuenca-gotor, J.A. Sans, Pressure-Driven Isostructural Phase Transition in InNbO<sub>4</sub> : In Situ Experimental and Theoretical Investigations, (2017).

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00437>.

[63] F. Rechberger, E. Tervoort, M. Niederberger, Nonaqueous sol-gel synthesis of InTaO<sub>4</sub> nanoparticles and their assembly into macroscopic aerogels, (2017) 1–8.

<https://doi.org/10.1111/jace.15018>.

[64] N. Singhal, R. Goyal, U. Kumar, Visible light assisted photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over InTaO<sub>4</sub>: Selective methanol formation, *Energy and Fuels.* 31 (2017) 12434–12438.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02123>.

[65] C. Li, J.J.-H. Hsieh, P.H. Hsueh, Photocatalytic study for indium tantalum oxide thin film in visible light, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 37 (2019) 021515.

<https://doi.org/10.1116/1.5085767>.

[66] P.-W. Pan, Y.-W. Chen, A.S. Brichkov, V. V. Kozik, Effects of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Cocatalyst on

InTaO<sub>4</sub> for Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH under Visible Light Irradiation, *Mod. Res. Catal.* 08 (2019) 39–49.

<https://doi.org/10.4236/mrc.2019.84004>.

[67] P. Botella, F. Enrichi, A. Vomiero, J.E. Muñoz-Santiuste, A.B. Garg, A. Arvind, F.J. Manjón, A. Segura, D. Errandonea, Investigation on the Luminescence Properties of InMO<sub>4</sub> (M = V<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>) Crystals Doped with Tb<sup>3+</sup> or Yb<sup>3+</sup> Rare Earth Ions, *ACS Omega*. 5 (2020) 2148–2158.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02862>.

[68] J. Cruz-Puerto, C. Ramirez-Carrillo, J. Puga-Lechuga, P. de la Mora, G. Tavizon, Crystal structure and optical absorption properties of Er and Yb doped InTaO<sub>4</sub> and InTaO<sub>4-y</sub>N<sub>y</sub> as photocatalysts under visible light, *Chem. Phys. Lett.* 739 (2020) 136998.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136998>.

[69] K. Tong, L. Chen, L. Yang, X. Du, Y. Yang, Energy transport of photocatalytic carbon dioxide reduction in optical fiber honeycomb reactor coupled with trough concentrated solar power, *Catalysts*. 11 (2021).

<https://doi.org/10.3390/catal11070829>.

[70] L.L. Alves, J.S. Souza, A.F. Lima, M. V. Lalic, Electronic, optical, and photocatalytic properties of the wolframite InNbO<sub>4</sub> and InTaO<sub>4</sub> compounds, *Opt. Mater. (Amst)*. 123 (2022) 1–8.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111781>.

[71] S. Veziroglu, A.L. Obermann, M. Ullrich, M. Hussain, M. Kamp, L. Kienle, T. Leißner, H.G. Rubahn, O. Polonskyi, T. Strunskus, J. Fiutowski, M. Es-Souni, J. Adam, F. Faupel, O.C. Aktas, Photodeposition of Au Nanoclusters for Enhanced Photocatalytic Dye Degradation over TiO<sub>2</sub> Thin Film, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 14983–14992.

<https://doi.org/10.1021/acscami.9b18817>.

[72] K. Rodríguez-Rosales, J.G. Quiñones-Galván, A. Guillén-Cervantes, E. Campos-González, J. Santos-Cruz, S.A. Mayén-Hernández, J.S. Arias-Cerón, M.L. De La Olvera, O. Zelaya-Angel, L.A. Hernández-Hernández, G. Contreras-Puente, F. De Moure-Flores, Nanocrystalline-CdS thin films grown on flexible PET-substrates by chemical bath deposition, *Mater. Res. Express.* 4 (2017).

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7858>.

[73] K.E. Nieto-Zepeda, A. Guillén-Cervantes, K. Rodríguez-Rosales, J. Santos-Cruz, D. Santos-Cruz, M. de la, O. Zelaya-Ángel, J. Santoyo-Salazar, L.A. Hernández-Hernández, G. Contreras-Puente, F. de Moure-Flores, Effect of the sulfur and fluorine concentration on physical properties of CdS films grown by chemical bath deposition, *Results Phys.* 7 (2017) 1971–1975.

<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.06.008>.

[74] W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4215–4221.

<https://doi.org/10.1021/ac0702084>.

[75] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>, *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321–324.

<https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>.

[76] J. Lee, Raman scattering and photoluminescence analysis of B-doped CdS thin films, *Thin Solid Films.* 451–452 (2004) 170–174.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.103>.

[77] O. Zelaya-Angel, F. de L. Castillo-Alvarado, J. Anedaño-López, A. Escamilla-Esquivel, G. Contreras-Puente, R. Lozada-Morales, G. Torres-Delgado, Raman studies in cds thin films in the evolution from cubic to hexagonal phase, *Solid State Commun.* 104 (1997) 161–166.

[78] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of

Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi*. 15 (1966) 627–637.

<https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.

- [79] A. Soussi, A. Ait Hssi, M. Boujnah, L. Boulkadat, K. Abouabassi, A. Asbayou, A. Elfanaoui, R. Markazi, A. Ihlal, K. Bouabid, Electronic and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films: Combined Experimental and Theoretical Study, *J. Electron. Mater.* 50 (2021) 4497–4510.

<https://doi.org/10.1007/s11664-021-08976-8>.

- [80] S. Mukherjee, S. Chakraborty, A. Samanta, J. Ghosh, A.K. Mukhopadhyay, Band gap tuning in gold nanoparticle decorated TiO<sub>2</sub> films: Effect of Au nanoparticle concentration, *Mater. Res. Express*. 4 (2017).

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa73fb>.

- [81] S. Mukherjee, P.S. Das, M. Choudhuri, A. Datta, J. Ghosh, B. Saha, K. Koshmak, S. Nannarone, A.K. Mukhopadhyay, Tuning the band gap in titanium dioxide thin films by surfactant-mediated confinement and patterning of gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 21311–21323.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04964>.

- [82] A. Gültekin, Effect of Au Nanoparticles Doping on The Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films, *Materials Science*. 20 (2014) 10–14.

<https://doi.org/10.5755/j01.ms.20.1.3709>.

- [83] S.H. Mohamed, E.R. Shaaban, Microstructural, optical and photocatalytic properties of CdS doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Phys. B Condens. Matter*. 406 (2011) 4327–4331.

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.08.084>.

- [84] S. Arrii, F. Morfin, A.J. Renouprez, J.L. Rousset, Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1199–1205.

<https://doi.org/10.1021/ja036352y>.

[85] N. Maticiuc, A. Katerski, M. Danilson, M. Krunks, J. Hiie, XPS study of OH impurity in solution processed CdS thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 160 (2017) 211–216.

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.040>.

[86] A. Chavan, A. Chandola, S. Sridaran, P. Dutta, Surface passivation and capping of GaSb photodiode by chemical bath deposition of CdS, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 1–5.

<https://doi.org/10.1063/1.2335383>.

[87] L. V. Garcia, M.I. Mendivil, G. Garcia Guillen, J.A. Aguilar Martinez, B. Krishnan, D. Avellaneda, G.A. Castillo, T.K. Das Roy, S. Shaji, CdS thin films prepared by laser assisted chemical bath deposition, *Appl. Surf. Sci.* 336 (2015) 329–334.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.122>.

[88] R. Lacombe-Perales, D. Errandonea, D. Martinez-Garcia, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, J.C. Chervin, A. Polian, Phase transitions in wolframite-type CdWO<sub>4</sub> at high pressure studied by Raman spectroscopy and density-functional theory, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 1–10.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.094105>.

[89] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, O. Gomis, A. Friedrich, F.J. Manjón, Room-temperature vibrational properties of multiferroic MnWO<sub>4</sub> under quasi-hydrostatic compression up to 39 GPa, *J. Appl. Phys.* 115 (2014).

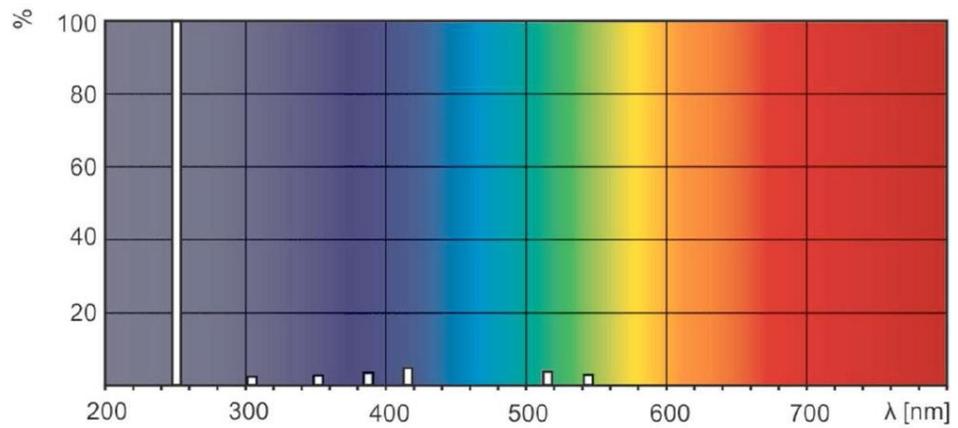
<https://doi.org/10.1063/1.4863236>.

## 9. APÉNDICE

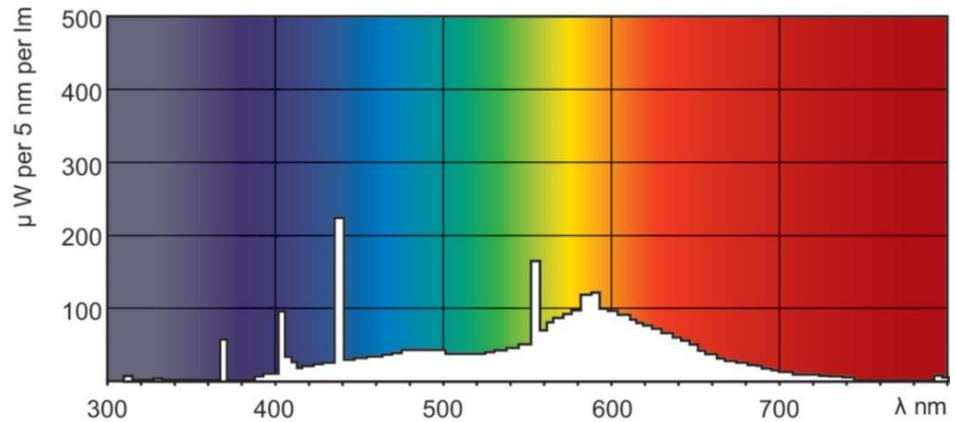
### 9.1. Espectros de emisión de las lámparas empleadas en este trabajo.

A continuación, se muestran los espectros de emisión de las lámparas utilizadas en este trabajo.

(i) *Philips G8T5 (luz ultravioleta)*



(ii) *Philips F13T5 (luz fluorescente, visible)*



(iii) Philips PL – S (luz ultravioleta)

Esta lámpara tiene el mismo espectro que ls Philips G8T5, las diferencias son en los detalles de diseño y fabricación.

