



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

**INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS,
TEMPERATURA DE SINTERIZADO Y DECORADO CON
NANOPARTÍCULAS DE ORO EN EL DESEMPEÑO
FOTOCATALÍTICO DE POLVOS DE γ -Bi₂MoO₆**

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA:

ING. DIEGO SANTIAGO ROMERO

DIRIGIDA POR:

DRA. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2024

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



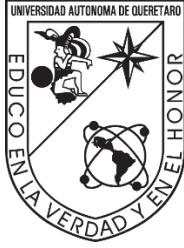
SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



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

Influencia de las condiciones de síntesis, temperatura de sinterizado y decorado con nanopartículas de oro en el desempeño fotocatalítico de polvos de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias de la Energía

PRESENTA:

Ing. Diego Santiago Romero

DIRIGIDA POR:

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

SINODALES

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Presidente

Dr. Rufino Nava Mendoza
Secretario

Dr. Francisco Javier De Moure Flores
Vocal

Dr. José Santos Cruz
Suplente

Dr. Arturo Velasco Hernández
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro., México
Agosto, 2024

Agradecimientos

A mi mamá, por ser mi ejemplo y ser la fuente de la inagotable energía para seguir adelante.

Para los amigos que estuvieron de manera profesional y personal, dentro y fuera del laboratorio durante el trayecto de estos dos años: Paco, Martín, Carlo, Rodrigo, Luis, Héctor, Apolinar, Alan.

A todos los que me ayudaron brindándome su amistad y conocimientos: Dr. Arturo Velasco, Dra. Ileri Segura, Dra. Claudia Pérez, el Dr. Sergio Pérez y especialmente a la Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández, por el todo apoyo tanto moral como profesional que recibí de ella en estos dos años.

Finalmente, se agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el financiamiento y el apoyo recibido durante el posgrado.

Índice general

Agradecimientos.....	ii
Índice general.....	iii
Índice de figuras.....	v
Índice de tablas.....	viii
Resumen	ix
Abstract	x
DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE	xi
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	4
2.1. Luz solar	4
2.2. Fotocatálisis	5
2.3. Mecanismos de fotocatálisis.....	7
2.4. Fotorreducción de CO₂	8
2.5. Semiconductores	10
2.6. Molibdatos de bismuto	12
2.7. Cocatalizadores	16
2.7.1 Nanopartículas de metales nobles	16
2.7.1.1 Resonancia de plasmones superficiales.....	17
2.8. Método sol-gel.....	19
2.9. Ultrasonido.....	21
3. Hipótesis	23
4. Objetivos.....	24
4.1. General.....	24
4.2 Específicos.....	24
5. Metodología.....	25
5.1. Materiales, equipos y reactivos.....	25
5.1.1 Materiales	25
5.1.2. Equipos del laboratorio	25
5.1.3. Reactivos.....	26
5.2. Obtención de polvos γ-Bi₂MoO₆ por el método sol-gel	27

5.3. Obtención de polvos γ-Bi₂MoO₆ por el método sol-gel asistido con ultrasonido	28
5.4. Obtención de polvos γ-Bi₂MoO₆ por medio de un sinterizado controlado	29
5.5. Preparación e incorporación nanopartículas de oro	29
5.6. Caracterización	31
5.6.1. Análisis termogravimétrico	31
5.6.2. Espectroscopia UV-Vis	31
5.6.3. Espectroscopia Raman	31
5.6.5. Difracción de rayos X	31
5.6.6. Microscopia electrónica de barrido	32
5.7. Degradación de colorantes	32
5.7.1. Degradación utilizando lámparas	32
5.7.2. Degradación utilizando luz solar	33
5.8. Fotorreducción de CO₂ a metanol	34
5.8.1. Fotorreducción utilizando lámparas	34
5.8.2. Fotorreducción utilizando luz solar	36
6. Resultados y discusión	37
6.1. Pruebas preliminares	37
6.2. Análisis termogravimétrico (TGA)	39
6.3. Espectroscopia Raman	40
6.4. Difracción de Rayos X	45
6.5. Microscopia electrónica de Barrido	49
6.6. Espectroscopia de absorción – reflexión UV – VIS	54
6.7. Actividad catalítica	60
6.7.1. Degradación de colorantes utilizando lámpara	60
6.7.2. Degradación de colorantes utilizando luz solar	66
6.7.3. Fotorreducción de CO₂	71
7. Conclusiones	74
8. Referencias	76

Índice de figuras

Figura 1. Espectro electromagnético del sol (Fondriest Environmental, 2014).	4
Figura 2. Generación del par e^-/h^+ por absorción de energía igual o mayor al E_g del semiconductor (König, 2013).	7
Figura 3. Esquema de la formación de diferentes productos en la fotorreducción del CO_2 en presencia de agua (Ameta & Ameta, 2017).	9
Figura 4. Estructura de la fase Koechlinita del compuesto $\gamma-Bi_2MoO_6$ (Martínez-de la Cruz et al., 2008).	13
Figura 5. Esquema de un cocatalizador con nanopartículas de metales nobles (Ran et al., 2018).	17
Figura 6. Resonancia de plasmón superficial de nanopartículas (Willets & Van Duyne, 2007).	18
Figura 7. Diferentes pasos del método sol-gel para controlar la morfología final del material (Aboualigaedari & Mohammad, 2021).	19
Figura 8. A) Residuos después de ser secados a 120 °C por 2 horas. B) Polvos de Bi_2MoO_6 después del tratamiento térmico a 500 °C.	28
Figura 9. Arreglo experimental para la obtención de nanopartículas de oro mediante reducción fotocatalítica.	29
Figura 10. Incorporación fotocatalítica de nanopartículas de oro al polvo de $\gamma-Bi_2MoO_6$	30
Figura 11. Montaje experimental para la fotodegradación de AM.	32
Figura 12. Montaje experimental para las pruebas de fotodegradación de tartrazina.	34
Figura 13. Montaje experimental para la prueba de fotorreducción de CO_2	35
Figura 14. Detalle de las soluciones en el baño de hielo.	35
Figura 15. Montaje experimental para fotorreducción de CO_2 con luz solar.	36
Figura 16. Polvos sinterizados a: A) 450 °C y B) 650 °C.	37
Figura 17. Espectros Raman de las pruebas preliminares.	38

Figura 18. Curva TGA del precursor utilizado para preparar el Bi_2MoO_6	39
Figura 19. Espectros Raman en función de la temperatura de sinterizado.	40
Figura 20. Espectros Raman de los polvos obtenidos aplicando ultrasonido a las síntesis sol-gel.	42
Figura 21. Espectros Raman de los polvos sinterizados sin y con sinterizado controlado, A) 450 °C y B) 500 °C.	43
Figura 22. Espectros Raman de los polvos sin y con dos concentraciones de nanopartículas de oro, sinterizados a: A) 450 °C y B) 500°C.	45
Figura 23. Difractogramas de los polvos sinterizados a 450 °C y 500 °C, de forma normal y controlada.	46
Figura 24. Pseudo diagrama de fases $1/2 \text{Bi}_2\text{O}_3$ - MoO_3 de 0 a 35%, recuperado de Aiswarya y colaboradores (Aiswarya et al., 2020).	47
Figura 25. Comparación de los difractogramas entre las muestras intrínsecas y las muestras decoradas con distintas concentraciones de oro con dos temperaturas: A) 450 °C y B) 500°C.....	49
Figura 26. Imágenes SEM a 2000 aumentos de las muestras sinterizadas controladamente a: A) 450 °C y B) 500 °C.	50
Figura 27. Imagen SEM a 2000 aumentos de la muestra sinterizada controladamente 500 °C y decorada con nanopartículas de oro a una concentración de $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	51
Figura 28. Histograma de la distribución de tamaño de partícula.	52
Figura 29. A) Imagen SEM; (B-D) Espectros EDS de los puntos 1, 2 y 3, respectivamente.....	53
Figura 30. Espectros de absorbancia como función de la temperatura de sinterizado.....	55
Figura 31. Estimación del ancho de banda prohibida para las tres temperaturas de sinterizado.....	56
Figura 32. Estimación del ancho de banda prohibida aplicando ultrasonido al método sol-gel.	57

Figura 33. Espectro de absorbancia y estimación del ancho de banda prohibida de los polvos con un sinterizado controlado.	59
Figura 34. Espectros de absorbancia de las muestras con un sinterizado controlado a 450°C y 500°C, decoradas con diferentes concentraciones de nanopartículas de oro.....	60
Figura 35. Espectros de absorción del AM degradado con la muestra sinterizada, de forma controlada, a 500 °C.	61
Figura 36. Fotodegradación de AM con lámpara germicida ($\lambda = 254$ nm) en función de la temperatura de tratamiento térmico.	62
Figura 37. Comparación de la degradación de AM entre las muestras tratadas a 450 °C y 500 °C con un sinterizado normal y controlado.....	63
Figura 38. Fotodegradación de AM con lámpara germicida ($\lambda = 254$ nm) de las muestras puras y decoradas con nanopartículas de oro.	65
Figura 39. Fotodegradación de tartrazina con lámpara ($\lambda = 254$ nm) de las muestras tratadas a 500 °C pura y con 0.15 mmol•L ⁻¹ de nanopartículas de oro.	66
Figura 40. Fotodegradación de azul de metileno empleando luz solar, de todas las muestras.	67
Figura 41. Cinética de las degradaciones de azul de metileno con luz solar.	68
Figura 42. Fotodegradación de tartrazina empleando luz solar, de todas las muestras.	70
Figura 43. Cinética de las degradaciones de tartrazina con luz solar.	71
Figura 44. Comparación de la producción de metanol en función de la muestra empleada, bajo irradiación ultravioleta e irradiación solar.	72

Índice de tablas

Tabla 1. Principales potenciales de reducción a pH = 7 en solución acuosa vs electrodo normal de hidrógeno (ENH) (Tatsuto et al., 2011).	9
Tabla 2. Comparación de diferentes compuestos base bismuto para producción de metanol y otros productos.....	11
Tabla 3. Materiales utilizados en fotocátalisis (Liu et al., 2020).....	14
Tabla 4. Síntesis realizadas en la experimentación.....	27
Tabla 5. Tamaños de cristalito y micro estrés de las muestras con un sinterizado regular y controlado.	48
Tabla 6. Resultados cuantitativos del análisis EDS.....	54

Resumen

En este trabajo de investigación se obtuvieron polvos de molibdato de bismuto (γ - Bi_2MoO_6) por el método sol-gel. Se estudió el efecto de la aplicación de un baño ultrasónico y la influencia de dos temperaturas en un sinterizado controlado: 450 °C y 500 °C. Posteriormente los polvos fueron decorados con nanopartículas de oro con dos concentraciones 0.05 y 0.15 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, por el método de fotodepósito. Mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman, se confirmó la presencia de γ - Bi_2MoO_6 , así como la presencia de $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$, al realizar un sinterizado controlado para ambas temperaturas. Las imágenes de microscopia electrónica de barrido mostraron una gran variedad de tamaño de agregados, con un valor medio de 2.05 μm . De los datos obtenidos por espectroscopia de reflectancia difusa se determinó que el valor de ancho de banda prohibida del material es de ~ 3.0 eV, lo cual permite que el material absorba en la región visible del espectro electromagnético. Con las pruebas de fotodegradación de azul de metileno y tartrazina, se determinó que las muestras con un sinterizado controlado presentaron mayor actividad fotocatalítica, por lo que estas fueron decoradas con nanopartículas de oro. Tanto los experimentos solares de degradación de colorantes como los experimentos de fotorreducción de CO_2 a metanol, demostraron que las muestras con nanopartículas presentaron mayor actividad fotocatalítica, siendo la muestra sinterizada de forma controlada a 500 °C y decorada con 0.05 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nanopartículas de Au, la que alcanzó una degradación de 86.89% para azul de metileno y 21.89% para tartrazina. Asimismo, esta muestra registró los mayores valores de producción de metanol, 4.28×10^{-3} %v/v tras 4 horas de irradiación solar.

Palabras clave: Bi_2MoO_6 , sol-gel, ultrasonido, fotocatalisis, fotorreducción.

Abstract

In this research work, bismuth molybdate powders (γ -Bi₂MoO₆) were obtained by the sol-gel method. The effect of the application of an ultrasonic bath and the influence of two temperatures with a controlled sintering were studied at: 450 °C and 500 °C. Subsequently, the powders were decorated with gold nanoparticles with two concentrations 0.05 and 0.15 mmol•L⁻¹, by the photodeposition method. By X-ray diffraction and Raman spectroscopy characterizations, the presence of γ -Bi₂MoO₆ was confirmed, as well as the presence of Bi₆Mo₂O₁₅ when performing a controlled sintering for both temperatures. Scanning electron microscopy images showed a large variety of aggregate sizes, with a mean value of 2.05 μ m. From the data obtained by diffuse reflectance spectroscopy it was determined that the bandgap value of the material is ~3.0 eV, which allows the material to absorb in the visible region of the electromagnetic spectrum. With the methylene blue and tartrazine photodegradation tests, it was determined that the samples with a controlled sintering presented higher photocatalytic activity, so these were decorated with gold nanoparticles. Both the solar dye degradation experiments and the CO₂ to methanol photoreduction experiments showed that the samples with nanoparticles presented higher photocatalytic activity, being the sample with a controlled sintering at 500 °C with 0.05 mmol•L⁻¹ of Au nanoparticles the one that reached a degradation of 86.89% for methylene blue and 21.89% for tartrazine. Also, this sample recorded the highest methanol production values, 4.28x10⁻³ %v/v after 4 hours of solar irradiation.

Keywords: Bi₂MoO₆, sol-gel, ultrasound, photocatalysis, photoreduction.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE

Declaro que los datos 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.

Atentamente



Diego Santiago Romero

1. Introducción

La gran dependencia que se ha generado alrededor de los combustibles fósiles no solo ha provocado la contaminación del aire y el agua, sino que también ha ocasionado un crecimiento explosivo de las emisiones de CO₂ hacia la atmósfera (Ran et al., 2018). Asimismo, los combustibles fósiles a base de carbono representan actualmente entre el 80 y el 85 % de las fuentes de energía del mundo, y estos seguirán desempeñando ese papel varios años más, lo que generará mayores emisiones de CO₂ (Aresta, 2010).

Esta utilización a gran escala de combustibles fósiles ha inducido un incremento de CO₂ pasando de 278 ppm, niveles registrados antes de las grandes revoluciones industriales (Aresta, 2010), hasta 419 ppm en la atmósfera, siendo este incremento del 50% ocasionado por las acciones del ser humano (National Aeronautics and Space Administration, 2022) y especialmente la utilización de combustibles fósiles, específicamente su combustión, que libera CO₂ y otros compuestos volátiles a la atmósfera (Sahara & Ishitani, 2015).

Debido a la presencia de estas cantidades tan grandes de CO₂ existen muchos trabajos de investigación para su utilización como una fuente económica, no inflamable y no tóxica de hidrocarburos sencillos como lo son el metano y el etano, así como la producción de metanol, etanol, aldehídos y ácidos carboxílicos. (Aresta, 2010; Liu et al., 2009).

Además, es de gran importancia el poder recolectar y almacenar energía solar en forma de combustibles químicos. Por medio de una reacción fotocatalítica es posible aprovechar la energía proveniente del sol y el CO₂ para poder generar combustibles químicos que puedan recolectarse y utilizarse (Ran et al., 2018).

Considerando el punto de vista energético, la fotocatalisis, es más eficiente que otros procesos de reducción porque tiene la posibilidad de utilizar la energía proveniente del sol, una fuente abundante de energía, no fósil, disponible en muchas regiones de la Tierra para la conversión de CO₂ a productos rentables y

útiles como hidrocarburos sencillos, y otros productos químicos. Así mismo, este tipo de reacción química es utilizado para diversos propósitos, por ejemplo, el tratamiento de suelos y cuerpos líquidos contaminados, en la esterilización de bacterias dañinas como los son el E. coli entre otras (Ola et al., 2013; Sánchez et al., 2001).

La fotocatalisis utilizando semiconductores, como lo son el TiO_2 , ZnO , CuInS , Bi_2MoO_6 , etc; se está convirtiendo en una de las áreas para la investigación más activas y está siendo estudiada en diferentes campos y aplicaciones como son: fotoquímica; electroquímica; química inorgánica y orgánica; química ambiental, física e industria (Ameta & Ameta, 2017).

Estos óxidos semiconductores están primordialmente limitados por el bajo rendimiento cuántico que resulta de los portadores de cargas, el par electrón-hueco, la tasa de recombinación y la necesidad de usar radiación ultravioleta por lo que su estudio e investigación es importante para mejorar sus eficiencias para sus futuras aplicaciones (Ghosh, 2018).

Dentro de estas investigaciones se encuentra el estudio de los fotocatalizadores a base de bismuto, ya que han sido catalogados como excelentes materiales fotocatalíticos, debido a su banda prohibida adecuada que puede ser excitada por luz visible (He et al., 2022).

El presente trabajo tiene como enfoque la obtención, modificación y caracterización de polvos de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. La obtención de este compuesto se ha estudiado mayoritariamente por medio del método solvotermal; aquí se propone la ruta sol-gel con y sin asistencia de ultrasonido. Adicionalmente, se determinará la o las temperaturas de tratamiento térmico que generen polvos con propiedades idóneas para los procesos fotocatalíticos. Se estudiará además el efecto que tiene la incorporación de nanopartículas de oro. Todos los polvos serán caracterizados mediante análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman y microscopía electrónica de barrido

(SEM). Asimismo, se llevarán a cabo pruebas fotocatalíticas como degradación de colorantes, así como pruebas de fotorreducción de CO₂ utilizando como fuente de luz lámparas, así como pruebas utilizando luz solar.

2. Antecedentes

2.1. Luz solar

El Sol, de nuestro sistema solar, se encuentra en promedio a una distancia de 1.5×10^{11} m de la Tierra y cuenta con una masa de 1.99×10^{30} kg. En el núcleo de esta estrella debido a la gran presión y temperatura, 1.5×10^7 K, los núcleos de hidrógeno (protones) forman helio por fusión nuclear; al atravesar las distintas capas del sol esta energía es denominada radiación solar, la cual es transmitida en forma de radiación electromagnética, viaja por el espacio y llega a la atmósfera terrestre en forma de un espectro electromagnético con longitudes de onda del orden de 150 nm a 4000 nm (Figura 1) (Adler et al., 2013; Kirk, 2015). La cantidad de energía proveniente del sol que llega a la superficie de la tierra en una hora podría cubrir la demanda energética global de un año, por lo cual la energía solar se considera una gran fuente energética sostenible (König, 2013).

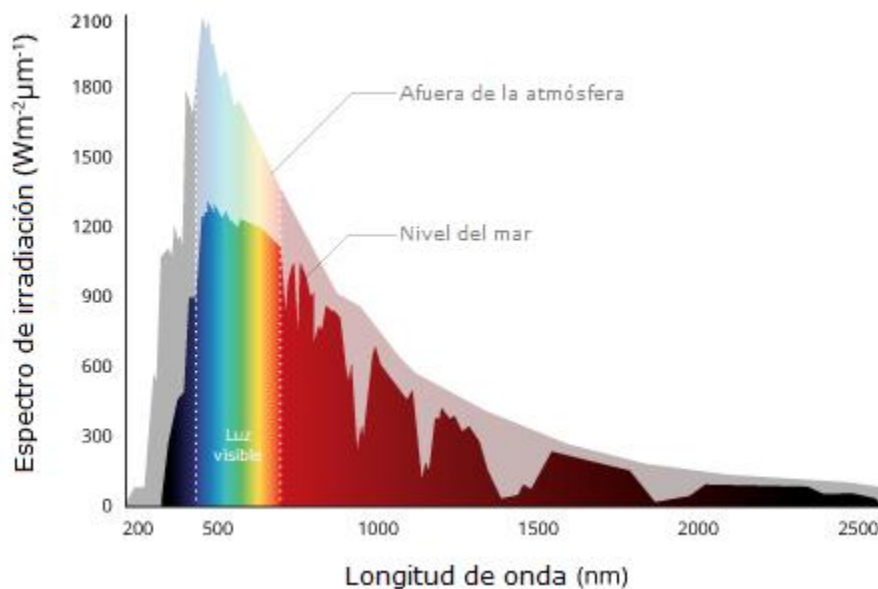


Figura 1. Espectro electromagnético del sol (Fondriest Environmental, 2014).

Los fotones irradiados desde el Sol hacia la Tierra pueden llegar a ser absorbidos o reflejados de vuelta al espacio por interacciones con los componentes atmosféricos como el ozono (O₃), el polvo, las cenizas volcánicas, el hollín, humo, esmog, sales marinas, vapor de agua (H₂O), gotas de agua, cristales de hielo, oxígeno molecular (O₂), dióxido de carbono (CO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂), metano (CH₄), entre otros (Kirk, 2015).

La energía que nos brinda el Sol puede ser aprovechada de manera indirecta o directa. En el primer caso, a través de dispositivos, como celdas solares, conformadas para absorber la luz, en diferentes longitudes de onda, y transformarla en energía eléctrica. El segundo caso, aprovecha la parte del espectro que genera energía calorífica para elevar la temperatura, por ejemplo, de masas de agua mediante calentadores solares. En este segundo caso también entra el uso de energía solar para llevar a cabo fotorreacciones en presencia o no de un catalizador (Pandey et al., 2022).

2.2. Fotocatálisis

La palabra fotocatálisis es una combinación de dos palabras de origen griego: foto proviene de “*phos*” que significa luz y catálisis viene de “*katalyo*” que significa romper o descomponer (Ameta & Ameta, 2017).

En 1790, Joseph Priestley expuso diversos viales que contenían ácido nítrico a la luz del sol y observó un color rojizo, que posteriormente se atribuyó a la formación de dióxido de nitrógeno, además realizó varios experimentos que fueron la base de los principios básicos de la fotosíntesis (König, 2013).

El primer registro del término “fotocatálisis” apareció por primera vez en la literatura en 1911, en la investigación de ZnO del Dr. Alexander Eibner, pero no fue hasta que Baly, y su equipo de trabajo, estudiaron el fenómeno en el que la luz aceleraba una reacción catalítica por primera vez en 1921. Fujishima y Honda publicaron, en 1972, su estudio acerca de la descomposición fotoelectroquímica del agua en hidrógeno molecular (H₂) y oxígeno (O₂) por medio de un electrodo de platino (Pt) y rutilo

monocristalino, dióxido de titanio (TiO_2) bajo luz ultravioleta y aplicando un voltaje. Posteriormente, en 1978, Halmann descubrió por primera vez que el dióxido de carbono (CO_2) podría reducirse fotoelectroquímicamente a metanol (CH_3OH) empleando un electrodo de fósforo de galio (GaP) (García-López & Palmisano, 2021; Li et al., 2020).

La fotocatalisis se puede dividir en 2 tipos: homogénea y heterogénea. Se considera que la fotocatalisis es homogénea cuando los reactivos y el fotocatalizador existen en la misma fase, sólido-sólido, líquido-líquido, gaseoso-gaseoso. Los compuestos de coordinación, tintes, pigmentos naturales, etc. son los ejemplos más comunes de fotocatalizadores homogéneos. De forma contraria, en la fotocatalisis heterogénea, los reactivos y el fotocatalizador existen en diferentes fases (Ameta & Ameta, 2017).

Los catalizadores heterogéneos son materiales en fase sólida, o mezclas de sólidos, que provocan o aceleran una reacción química sin verse afectados por esta. Los principales tipos de catalizadores heterogéneos son metales, óxidos, sales metálicas, sulfuros, zeolitas y perovskitas. Para el caso de los fotocatalizadores heterogéneos se utilizan semiconductores sólidos que actúan catalíticamente bajo la radiación de ciertas longitudes de onda, provenientes de una fuente luminosa (García-López & Palmisano, 2021).

Los fotocatalizadores de base Bi como el óxido de bismuto, el vanadato de bismuto, el subcarbonato de bismuto, el tungstato de bismuto y el molibdato de bismuto son fotocatalizadores muy importantes que se activan con la luz visible (Phuruangrat et al., 2013).

En reacciones catalíticas siempre es deseado que la actividad catalítica perdure estable a lo largo del tiempo, pero pueden existir casos en donde la superficie del catalizador se contamine con especies químicas, productos de una reacción secundaria durante la fotorreducción del CO_2 , provocando que disminuya la eficiencia del catalizador y, por lo tanto, de la reacción en general (Sánchez et al., 2001; Yano et al., 2002).

2.3. Mecanismos de fotocatálisis

Comúnmente se acepta que hay tres pasos cruciales durante la fotocatálisis: (1) recolección de luz, los fotones cuya energía sea igual o superior al ancho de banda prohibida (E_g) del catalizador se absorben produciendo el par electrón-hueco ($e^- - h^+$). Al recibir energía, el electrón se excita moviéndose, desde la banda de valencia (BV), hasta la banda de conducción (BC) dejando atrás un hueco (Figura 2), (2) separación del par e^-/h^+ y transporte de cargas a la superficie del semiconductor y (3) reacciones superficiales de oxidación y reducción. Durante el paso (2) y (3) gran parte de los electrones y huecos se recombinan, en la superficie o en el volumen de semiconductor, sin que hayan reaccionado, disipando su energía en forma de luz o calor (Ameta & Ameta, 2017; Chang et al., 2016; Ola & Maroto-Valer, 2015; Ran et al., 2018).

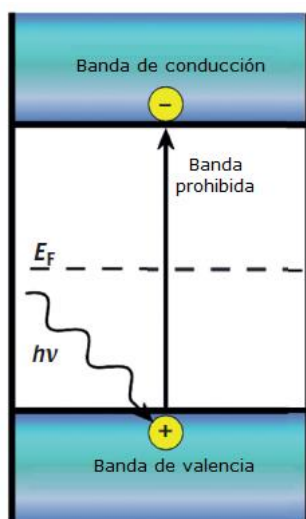


Figura 2. Generación del par e^-/h^+ por absorción de energía igual o mayor al E_g del semiconductor (König, 2013).

El movimiento de un electrón de valencia hacia el hueco es equivalente al movimiento del propio hueco cargado positivamente (Neamen, 2003). Este proceso genera que el material se comporte como una microcelda electroquímica. Por lo tanto, el electrón que cruzo a la BC puede transferirse a un agente aceptor de

electrones, A , para formar la especie reducida A^- . Por otro lado, el hueco puede reaccionar como un agente oxidante y oxidar un compuesto donante de electrones de B a B^+ (König, 2013). Tanto las reacciones de reducción como las de oxidación acontecen en diferentes sitios de la superficie de la misma partícula de fotocatalizador, lo que puede dar lugar a la mezcla de los productos.

En la literatura se tiene registro que la recombinación de cargas, en la superficie y en el volumen, puede desarrollarse a velocidades más rápidas que la transferencia de estas cargas y su utilización en las reacciones redox superficiales. En general, el tiempo de recombinación del par e^-/h^+ depende, principalmente, de las propiedades físicas y químicas del material, y está en un intervalo de nanosegundos (ns) a microsegundos (μ s). La recombinación de pares e^-/h^+ fotogenerados en el cuerpo o en la superficie de un semiconductor es un factor limitante para alcanzar una alta eficiencia fotocatalítica (König, 2013; Li et al., 2020).

2.4. Fotorreducción de CO_2

Al igual que el proceso descrito anteriormente, la fotorreducción de CO_2 , empieza con la absorción de fotones en el semiconductor causando un incremento de energía en los electrones; la excitación de los electrones de la BV hacia la BC da como resultado un hueco, y generando el par e^-/h^+ en el semiconductor (Ameta & Ameta, 2017). Debido a que la reacción implica la transferencia de múltiples electrones acoplados a protones, dependiendo de los diferentes mecanismos y vías de reacción para la reducción de CO_2 se pueden generar diversos productos: CH_4 , CO , CH_3OH , $HCOOH$, C_2H_6 , C_2H_5OH e incluso $H_2C_2O_4$; mientras que los huecos pueden oxidar el agua en O_2 , como se ejemplifica en la Figura 3 (Chang et al., 2016).

Las reacciones de la Tabla 1, muestran los diferentes productos que se pueden obtener de la fotorreducción del CO_2 en presencia de agua y el potencial estándar al cual se llevan a cabo (Tatsuto et al., 2011).

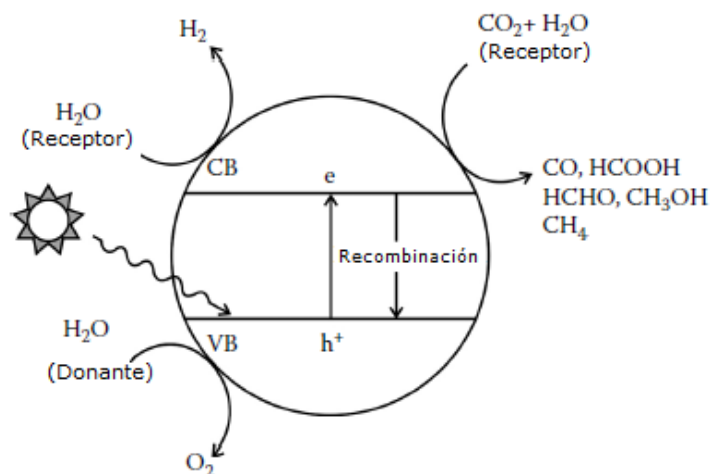


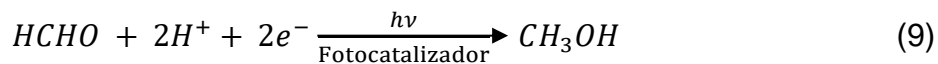
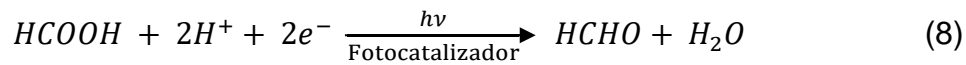
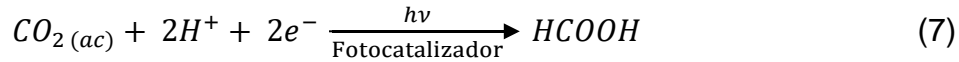
Figura 3. Esquema de la formación de diferentes productos en la fotorreducción del CO₂ en presencia de agua (Ameta & Ameta, 2017).

Tabla 1. Principales potenciales de reducción a pH = 7 en solución acuosa vs electrodo normal de hidrógeno (ENH) (Tatsuto et al., 2011).

Ecuación química	Potencial termodinámico E ⁰ (V vs ENH)	Ecuación
$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^-$	- 1.9	(1)
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCO_2H$	- 0.61	(2)
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	- 0.53	(3)
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	- 0.48	(4)
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	- 0.38	(5)
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + H_2O$	- 0.24	(6)

Para el caso específico de la reducción de CO₂ a metanol se requieren 6 electrones y el mecanismo se describen mediante las reacciones 7 a 9 (Ameta & Ameta, 2017).

Este proceso puede modificarse con el pH, ya que el CO₂ se puede presentar como anión carbonato (CO₃²⁻) a un pH superior a 5, adicionalmente se puede presentar la producción de hidrógeno actuando como una reacción competidora (Ghosh, 2018).



Particularmente, en ausencia de sustancias que actúen como eliminadores de agujeros, como H₂O₂, Na₂SO₃, etc., los productos de la reducción del CO₂ podrían reoxidarse por medio de otros agujeros fotogenerados u oxígeno producido (Chang et al., 2016).

La fotocatálisis de CO₂ generalmente se lleva a cabo en condiciones ambientales, es decir, a temperatura ambiente debido a que la solubilidad disminuye al aumentar la temperatura y la formación de pares e⁻/h⁺ producidos requiere de la incidencia de la luz. La temperatura óptima requerida para la fotocatálisis está entre 293 y 353 K, con una actividad decreciente con temperaturas fuera de este intervalo (Ola & Maroto-Valer, 2015).

En la Tabla 2 se puede observar una comparación entre la forma, método de obtención y producción, centrándose en la obtención de metanol de diferentes materiales base bismuto.

2.5. Semiconductores

La diferencia que existe entre los materiales semiconductores, conductores y aislantes, se encuentra en su E_g. En el caso de los semiconductores, este ancho de banda es suficientemente pequeño, comparado con los materiales aislantes, como para que sea posible excitar (térmicamente, lumínicamente o con corriente eléctrica) electrones de la BV hacia la BC (Neamen, 2003). Los semiconductores de interés

en fotocatalisis están en fase sólida, principalmente óxidos y calcogenuros, en donde los átomos componen una red tridimensional infinita (Candal et al., 2001).

Tabla 2. Comparación de diferentes compuestos base bismuto para producción de metanol y otros productos.

Material	Método de síntesis	Fuente de luz	Producto	Producción	Ref.
γ -Bi ₂ MoO ₆ (Microesferas forma de flor)	Hidrotermal	Visible	CH ₃ OH CH ₃ CH ₂ OH	24.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (4h) 18.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (4h)	Dai et al., 2016
CeO ₂ / γ -Bi ₂ MoO ₆ (Microesferas)	Hidrotermal	Visible	CH ₃ OH CH ₃ CH ₂ OH	17.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 13.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Dai et al., 2018
Ti ₃ C ₂ /Bi ₂ WO ₆	Crecimiento in situ	Lámpara Xe 300 W	CH ₃ OH CH ₄	0.44 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 1.78 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Cao et al., 2018
γ -Bi ₂ MoO ₆ (Vacancias de oxígeno)	Solvotermal	Visible	CO CH ₄	0.27 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 2.01 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Yang et al., 2019
Puntos cuánticos γ -Bi ₂ MoO ₆ /Óxido de grafeno	Hidrotermal	Visible	CH ₃ OH CH ₃ CH ₂ OH	84.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (4h) 57.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (4h)	Dai et al., 2020
γ -Bi ₂ MoO ₆ (Vacancias de oxígeno/nanohojuelas)	Ingeniería de defectos superficiales/solvotermal	Lámpara Xe 300 W	CH ₃ OH CH ₃ CH ₂ OH	106.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 10.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Dai et al., 2021
γ -Bi ₂ MoO ₆ (nanopartículas de Bi)	Solvotermal	Visible	CO CH ₃ OH CH ₃ CH ₂ OH	0.85 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0.59 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 17.93 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Zhao et al., 2021

Hay dos caminos diferentes para la excitación de los electrones desde la BV hacia la BC. En el primer caso, la energía del electrón cambia, pero su momento permanece constante tras la excitación, por lo que el E_g puede ser superado mediante la excitación de fotones incidentes de una fuente de luz. Para el segundo caso, tanto la energía y el momento de un electrón tienen que cambiar durante su excitación, para lograr esto el electrón interactúa con el fotón y una vibración de red

cristalina, un fonón, para cambiar su energía y momento respectivamente (König, 2013).

Los electrones y los huecos poseen cargas negativa y positiva, respectivamente, por lo que son impulsados en direcciones opuestas al estar en presencia de un campo eléctrico. Para los semiconductores en donde los portadores de carga son principalmente electrones son denominados de tipo n, y en los semiconductores los cuales tengan como portadores de carga mayoritariamente huecos serán de tipo p (Candal et al., 2001).

2.6. Molibdatos de bismuto

Existen muchos tipos de molibdatos de bismuto, con diferentes relaciones atómicas Bi/Mo, pero aquellos que han sido investigados a fondo están en el intervalo de composición Bi/Mo = 2/1, 2/3 (Le, 2018).

La fase Scheelita (α) tiene la composición nominal: $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Esta fase posee una estructura monoclinica y se ha informado que esta fase es estable en un amplio rango, entre la temperatura ambiente y su punto de fusión, 650 °C (Le, 2018).

La fase de Erman (β) presenta la siguiente composición: $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Esta es una estructura que se presenta en un intervalo de temperatura relativamente pequeño de 540 a 665 °C, fuera de este intervalo puede existir, pero solo como una fase metaestable. Presenta una estructura cristalina ortorrómbica (Le, 2018).

La fase Koechlinita (γ) posee como composición química: Bi_2MoO_6 . Esta fase presenta 3 polimorfos, la fase de baja temperatura (γ) tipo Aurivillius que es estable hasta aproximadamente 570 °C; la fase de alta temperatura (γ') que forma, a partir de 600 °C, poliedros de bismuto rodeados por tetraedros de molibdeno y dependiendo de la velocidad de transición esta puede llegar a existir a temperatura ambiente; adicionalmente existe un tercer polimorfo (γ'') esta es una fase intermedia entre el polimorfo de baja temperatura y el de alta temperatura (Le, 2018; Murugan et al., 2002).

Las estructuras de las fases α y β pueden considerarse estructuras defectuosas de fluorita, con tetraedros de MoO_4 , mientras que la fase γ es una estructura de tipo Aurivillius, con octaedros de MoO_6 (Figura 4) (Cuéllar et al., 2011; Murugan et al., 2002).

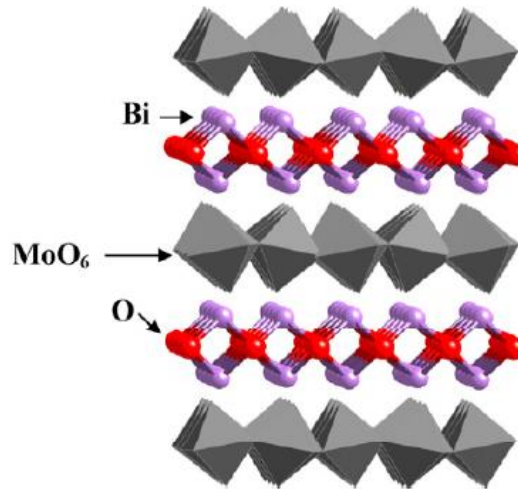


Figura 4. Estructura de la fase Koechlinita del compuesto $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (Martínez-de la Cruz et al., 2008).

Los diferentes polimorfos del $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ presentan diferentes fases cristalinas; el polimorfo de baja temperatura, γ , presenta una fase ortorrómbica; la fase intermedia, γ'' , cristaliza en la fase tetragonal y la fase de alta temperatura, γ' , se presenta en la fase monoclinica (Aiswarya et al., 2019).

La familia Aurivillius de óxidos se pueden representar como intercrecimientos de capas similares a la fluorita $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ con capas de perovskita $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, en donde n es el número de bloques de perovskita (octaedros de oxígeno). Donde los valores de A y B son, $A = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ y Ln^{3+} mientras que para $B = \text{Mo}^+, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$ y W^{6+} fueron originalmente de interés debido a sus propiedades ferroeléctricas, en donde los óxidos complejos Bi_2MoO_6 y Bi_2WO_6 son los miembros más simples de la familia con un valor de $n=1$. Estos últimos

atrajeron la atención de muchas investigaciones continuas debido a su gran absorción de luz visible, potencial de banda adecuado y considerable estabilidad química (Liu et al., 2020; Shi et al., 2000; Vijatovic Petrovic & Bobic, 2018).

El fuerte enlace covalente formado dentro de las capas y la débil interacción de Van Der Waals entre las capas dan lugar a una estructura altamente anisotrópica del γ - Bi_2MoO_6 (Chen et al., 2018). Además, debido a que el Bi_2MoO_6 se compone de capas alternas de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ y $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ se crea una polarización de cargas heterogénea que ayuda a separar efectivamente portadores de carga fotogenerados (Akmal et al., 2022; Chen et al., 2018).

Teniendo perovskitas en capas, pertenecientes a la familia Aurivillius, el molibdato de bismuto (γ - Bi_2MoO_6) con una banda prohibida aproximada de 2.70 eV ha atraído una amplia atención en muchos campos de la fotocatalisis (Zhang et al., 2020). En la Tabla 3 se presentan los valores de E_g y el intervalo de absorción de semiconductores utilizados en fotocatalisis.

Tabla 3. Materiales utilizados en fotocatalisis (Liu et al., 2020).

Muestra	E_g (eV)	Intervalo de absorbancia
TiO_2	3.0 – 3.2	UV
ZnO	3.6 – 3.8	UV
BiVO_4	2.4 – 2.5	UV – Vis
γ - Bi_2MoO_6	2.3 – 2.7	UV – Vis
Bi_2WO_6	2.6 – 2.7	UV – Vis
CdS	2.2 – 2.7	UV – Vis

Una de las principales características de los óxidos mixtos Bi-Mo, utilizados en reacciones de fotorreducción, es su capacidad para utilizar sus oxígenos reticulares

para oxidar hidrocarburos y reoxidarse en presencia de oxígeno gaseoso (Murugan et al., 2002).

Los métodos de síntesis más comúnmente utilizados, para estos óxidos, son la reacción en estado sólido, la coprecipitación a partir de soluciones salinas de los metales involucrados, método hidrotermal, método solvotermal, secado por aspersión y sol-gel (Le, 2018; Martínez-de la Cruz et al., 2008).

Los valores de pH de las soluciones precursoras utilizadas en algunas de las técnicas mencionadas juegan un rol importante para la formación de la estructura Aurivillius del γ - Bi_2MoO_6 . De forma experimental se ha encontrado que a bajos valores de pH se fomenta la formación de las estructuras ortorrómbicas, características del γ - Bi_2MoO_6 , un pH intermedio da lugar a una mezcla de estructuras ortorrómbicas (γ - Bi_2MoO_6) y cúbicas (Bi_4MoO_9), y altos valores de pH provoca la formación de Bi_4MoO_9 cúbico. Por lo que la condición ácida favorece la formación de Bi_2MoO_6 y que un medio alcalino favorece la formación de Bi_4MoO_9 (Phuruangrat et al., 2013).

La BV del γ - Bi_2MoO_6 está conformada por los orbitales híbridos de O 2p y Bi 6s; el orbital Bi 6s con una buena dispersión aumenta la movilidad de los portadores de carga fotogenerados y disminuye el E_g . Mientras que la BC se conforma por la hibridación de los orbitales Mo 4d y Bi 6p (Meng & Zhang, 2016; Stelo et al., 2020).

Este material presenta su BC aproximadamente en -0.32 eV y su BV en 2.35 eV, comparado con el electrodo normal de hidrógeno (NHE) (Yin et al., 2018). Experimentalmente, se han obtenido resultados inferiores cuando se utilizan α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ como fotocatalizadores en comparación con γ - Bi_2MoO_6 (Cuéllar et al., 2011; Martínez-de la Cruz et al., 2008).

Las estructuras diferentes provocan propiedades bastante diferentes, como la energía de unión de electrones, la fotoluminiscencia, las posiciones de los bordes de las bandas, las propiedades ópticas y electroquímicas. La absorción de un gran

espectro de la luz, junto con la migración y separación de carga relativamente más eficientes, son las razones dominantes de la mayor capacidad de reducción de γ - Bi_2MoO_6 (Cheng et al., 2019). Además de su prometedora actividad catalítica este material exhibe notables propiedades ópticas, ferroeléctricas, dieléctricas y superplasticidad, haciéndolo un candidato para su aplicación en oxidación selectiva, condensadores, almacenamiento de iones de litio, sensores de vapor de amoníaco y etanol, entre otros (Stelo et al., 2020).

2.7. Cocatalizadores

Se han desarrollado y estudiado diversas formas para la disminución de la recombinación del par electrón/hueco como lo son disminuir los sitios de defectos en el cuerpo y en la superficie, la reducción del tamaño de las partículas, la fabricación de heterouniones y la carga de cocatalizadores.

Los cocatalizadores pueden suscitar la separación y migración de los pares e^-/h^+ fotoinducidos, pueden disminuir la energía de activación o el sobrepotencial requeridos por las reacciones de reducción de CO_2 y mejorar la selectividad para la generación de O_2 y la reducción del CO_2 en la superficie del catalizador, en general mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores (Ran et al., 2018). Actualmente, la mayor parte de los cocatalizadores empleados en la fotorreducción de CO_2 se dividen en tres categorías: cocatalizadores basados en metales nobles, cocatalizadores libres de metales nobles y cocatalizadores biológicos.

2.7.1 Nanopartículas de metales nobles

Las nanopartículas de metales nobles, adicionalmente a los efectos descritos previamente, también tienen un efecto adicional, la resonancia del plasmón superficial inducida por la oscilación colectiva de los electrones pertenecientes a la BC, logra mejorar aún más la producción de combustible solar bajo la irradiación de luz visible (Figura 5) (Li et al., 2020).

Se ha demostrado que la excitación con luz visible de nanopartículas de oro coloidales en una solución acuosa saturada de CO_2 desencadena reacciones de reducción de CO_2 y adicionalmente tienen la capacidad de adsorber CO_2 ; así mismo tienen la propiedad de ser estables frente a la fotocorrosión (Yu & Jain, 2021).

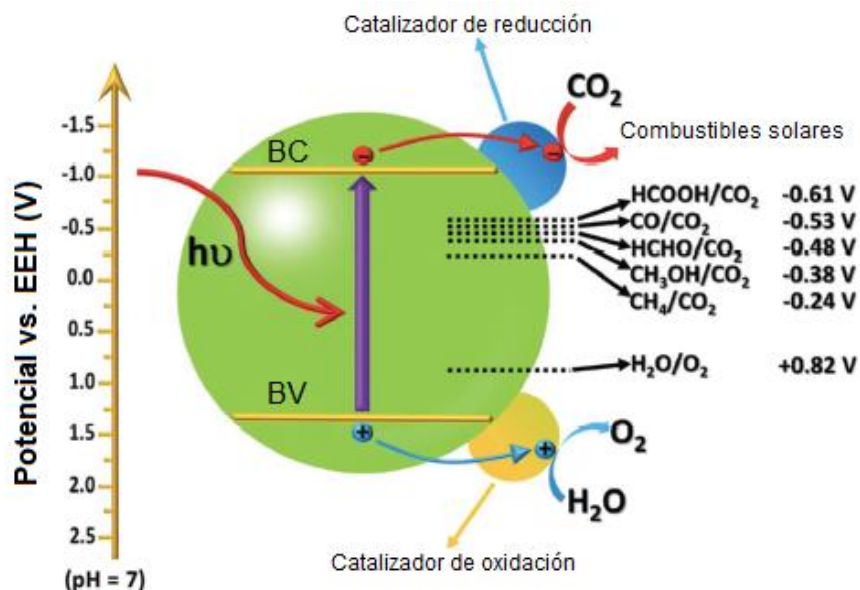


Figura 5. Esquema de un cocatalizador con nanopartículas de metales nobles (Ran et al., 2018).

2.7.1.1 Resonancia de plasmones superficiales

Los materiales plasmónicos son sólidos cristalinos, pero su característica definitoria es su gran número de portadores móviles. El modo distintivo de interacción de los sistemas plasmónicos con la luz se produce mediante la excitación colectiva de los electrones del sistema con una longitud de onda incidente mayor al tamaño de las partículas. La nube de electrones en la banda de conducción oscila coherentemente, con pequeños cambios de energía y momento para cada uno de ellos, siguiendo un campo eléctrico externo, constituyendo colectivamente la

excitación de la partícula plasmónica (Figura 6). La frecuencia de resonancia dependerá del número y la movilidad de los portadores en la partícula conductora, la banda de conducción, así como la geometría de la partícula. Algunos de estos portadores de carga pueden transferirse al medioambiente, ya sea alcanzando adsorbatos moleculares directamente o utilizando catalizadores semiconductores en un paso intermedio de separación de carga (Besteiro et al., 2021; Willets & Van Duyne, 2007).

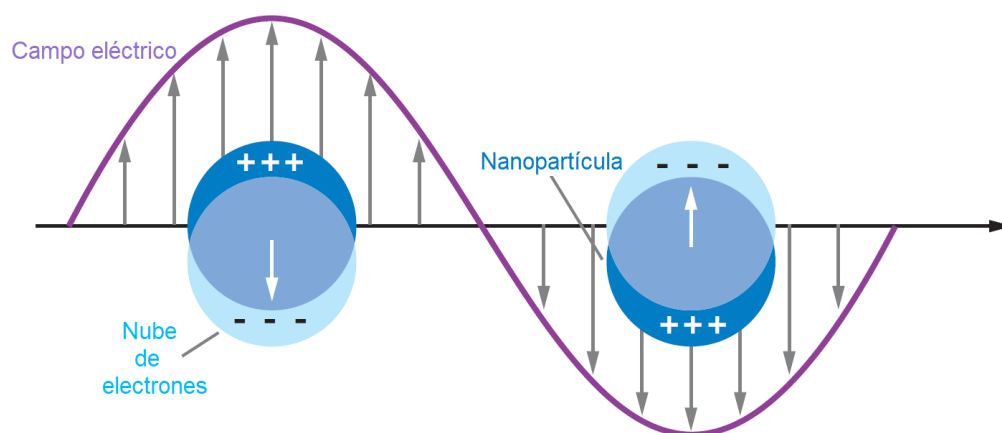


Figura 6. Resonancia de plasmón superficial de nanopartículas (Willets & Van Duyne, 2007).

Un mecanismo para utilizar estos electrones en el proceso fotocatalítico, es que abandonen la partícula; para el caso de la interfase metal-semiconductor, se debe de superar la barrera Schottky, la cual resulta de la flexión de las bandas del semiconductor cuando entra en contacto con el metal, que impide que los portadores excitados de baja energía abandonen el metal y limita el retroceso de portadores de carga inyectados desde el metal. Se puede superar esta barrera gracias a la energía del plasmón que puede desencadenar transiciones electrónicas que cruzan la interfaz de estos materiales. Esta transferencia de carga conecta un estado donante, o receptor, en la partícula plasmónica con un estado aceptor, o donante, en su entorno, ya sea en una molécula adsorbida o en un semiconductor adyacente (Besteiro et al., 2021).

2.8. Método sol-gel

El término sol se refiere a una suspensión de partículas coloidales, pueden ser amorfas o cristalinas, cuyos tamaños oscilan entre 1 nm y 1 μm ; mientras que un gel es la forma coagulada de los soles, en el cual las partículas sólidas coloidales se hallan encapsuladas por el líquido. En este tipo de procesos de preparación sol-gel se suelen utilizar alcóxidos metálicos $\text{M}(\text{OR})_n$ como precursores (en donde R es un grupo alquilo, O es un átomo de oxígeno y M un ion metálico), los cuales al hidrolizarse y condensarse dan lugar a geles de óxidos/hidróxidos poliméricos. Un posterior proceso de secado, para eliminar el disolvente, da lugar al sólido final. Dependiendo de la rapidez y las condiciones del proceso de secado, el sólido final puede presentar diversas características (Figura 7) (De Oliveira et al., 2010; García-López & Palmisano, 2021).

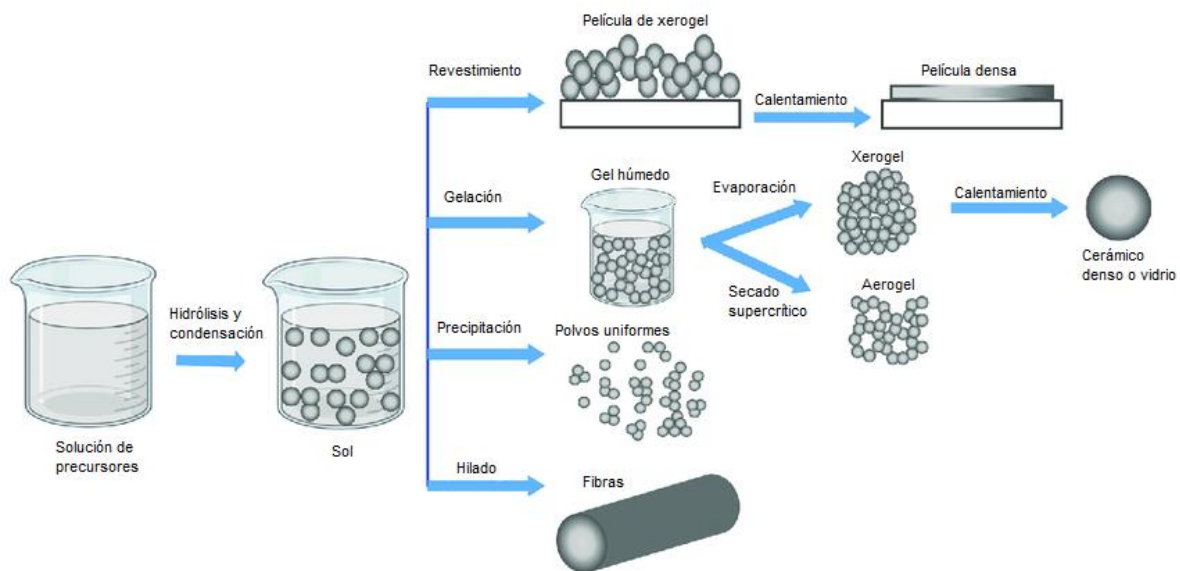
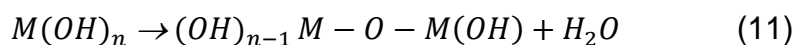
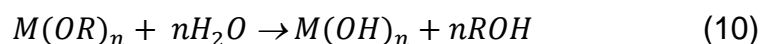


Figura 7. Diferentes pasos del método sol-gel para controlar la morfología final del material (Aboualigaedari & Mohammad, 2021).

Las siguientes reacciones son las más importantes durante la técnica de sol-gel siendo la hidrólisis (10) y la policondensación (11).



El procedimiento sol-gel es simple y no requiere de muchos equipos costosos. Las nanopartículas obtenidas por este método tienen gran estabilidad y grandes áreas superficiales específicas. Este método también permite controlar efectivamente el tamaño, la morfología y otras propiedades de las partículas. Adicionalmente, existe la posibilidad de diseñar las estructuras y las propiedades del material mediante la selección adecuada de precursores de sol-gel y otros elementos constituyentes (Zaleska-Medynska, 2018).

Los polvos cerámicos producidos por el método sol-gel tienen diversas aplicaciones como lo son: catalizadores, pigmentos, aplicaciones abrasivas y rellenos en dispositivos y mecanismos electromagnéticos. Gracias a este método se producen polvos con un tamaño y forma controlados y con una mayor homogeneidad estructural gracias al procedimiento de baja temperatura. Sin embargo, las desventajas de producir polvos con sol-gel podrían ser el procesamiento lento, el costo total depende del costo de los precursores, y tratamientos posteriores, y la baja cantidad de producto en cada lote de proceso (Dehghanghadikolaei et al., 2018).

Está reportado que los molibdatos de bismuto se pueden sintetizar por esta técnica utilizando un método, basado en citratos, a partir de soluciones acuosas de Bi^{3+} , Mo^{6+} y ácido cítrico en cantidades equivalentes (Le, 2018).

La técnica permite regular el tamaño, la morfología y la fase de las partículas de γ - Bi_2MoO_6 , el proceso de calcinación influye fuertemente en la transformación de fase y el área superficial obtenible; El tamaño de las partículas crece a medida que se

incrementa la temperatura de calcinación, acompañado por la contracción del área superficial (Yu et al., 2019).

2.9. Ultrasonido

El sonido es una onda mecánica que genera perturbaciones en un medio al transferir su energía de un punto a otro. A medida que la onda viaja a través de un medio, la energía se propaga por medio de colisiones de partículas adyacentes que oscilan. Dependiendo de la dirección de las oscilaciones, relacionada con la dirección en que la energía viaja a través del medio, las ondas sonoras pueden ser longitudinales o transversales. La frecuencia de las ondas de sonido es medida en hercios (Hz) que son el número de oscilaciones por segundo (Powles et al., 2018).

El infrasonido es el grupo de las frecuencias por debajo del rango auditivo de los seres humanos (0–20 Hz), el sonido se refiere al rango audible de los humanos (20 Hz–20 kHz) y el ultrasonido cubre un amplio rango de ondas, empezando desde 20 kHz, incluyendo longitudes de onda que están en el rango de centímetros (cm) hasta nanómetros (μm), por lo que su longitud de onda puede llegar a compararse con las distancias intermoleculares, alrededor de 10^{12} Hz (Gallego-Juárez, 2017).

En las síntesis de materiales con escala nanométrica se requiere de un control preciso de las reacciones químicas, cada reacción requiere de un tipo de energía diferente y una manera de suministrar energía es a través de ultrasonido, sonicación; este no tiene ninguna interacción directa con las especies químicas, a nivel molecular, pero si lo tiene la cavitación acústica la cual es el fenómeno en donde da lugar a la formación, crecimiento y la implosión de las burbujas en líquidos, impulsadas por ultrasonido de alta intensidad. Estas burbujas generan regiones de alta y baja presión, zonas donde se forman y luego explotan respectivamente. En las zonas donde las burbujas explotan se pueden alcanzar temperaturas de alrededor de 5000 K y presiones de 1800 atm; esta energía se dispersa en el líquido y es aprovechada por la reacción química (Azizian-kalandaragh et al., 2009; Bang & Suslick, 2010).

La influencia de adicionar energía, en forma de ultrasonido, en las reacciones químicas puede implicar alguno o todos los siguientes efectos: producción de calor, agitación o transferencia de masa, promoción de un contacto más íntimo entre materiales, dispersión de capas contaminadas de productos químicos y producción radicales libres (Adewuyi, 2001).

Al generarse temperaturas muy altas dentro de las burbujas, durante su colapso las moléculas de gas y solvente, que estaban dentro de estas, sufren reacciones químicas "endotérmicas" que conducen a la generación de una variedad de radicales químicos altamente reactivos, OH^\bullet , H^\bullet , Cl^\bullet , O^\bullet , etc.(Mason & Cintas, 2007).

3. Hipótesis

Los polvos de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ obtenidos por sol-gel y sol-gel asistido con ultrasonido, así como las posteriores temperaturas de sinterizado y decorado con nanopartículas de oro, tendrán un efecto en la activación del material en presencia de radiación solar, por lo que se presentará una mayor actividad fotocatalítica y producción de metanol en función de la fotorreducción del CO_2 en fase acuosa en comparación con el material puro.

4. Objetivos

4.1. General

Obtener polvos de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ mediante sol-gel y sol-gel asistido con ultrasonido, con diferentes temperaturas de sinterizado y decorado con nanopartículas de oro para su utilización en fotodegradación de colorantes y en la fotorreducción de CO_2 a metanol utilizando luz artificial y solar.

4.2 Específicos

- Obtener polvos de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ por el método sol-gel y sol-gel asistido por ultrasonido.
- Evaluar la influencia de las condiciones de síntesis y de las temperaturas de sinterizado sobre las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las muestras mediante análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, espectroscopias UV-Vis, Raman y microscopia electrónica de barrido.
- Modificar los polvos de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ con nanopartículas de oro por fotodepósito, para mejorar las propiedades fotocatalíticas y caracterizar mediante espectroscopia UV-Vis, Raman, difracción de rayos x y microscopia electrónica de barrido.
- Evaluar el desempeño fotocatalítico de los diferentes polvos mediante la fotodegradación de colorantes y la fotorreducción de CO_2 a metanol.

5. Metodología

La metodología se dividió en cuatro etapas. La primera fue desarrollar la síntesis de la solución precursora de γ -Bi₂MoO₆ mediante la técnica sol-gel asistida con ultrasonido, utilizando como base síntesis reportadas en literatura, posteriormente se elaboraron los polvos variando las temperaturas de sinterizado e implementando un tratamiento con masa controlada. Una vez establecida la ruta más idónea para la obtención de los polvos, se hizo la modificación de estos, decorándolos con nanopartículas de oro. Finalmente, las muestras obtenidas fueron caracterizadas y ensayadas en la obtención de metanol a partir de la fotorreducción de CO₂ con luz solar.

5.1. Materiales, equipos y reactivos

5.1.1 Materiales

- Cápsulas de cuarzo
- Celdas de plástico y cuarzo para espectrofotómetro
- Cristalería de laboratorio en general
- Espátulas
- Material de laboratorio en general
- Matraces Erlenmeyer
- Matraces volumétricos
- Micropipetas

5.1.2. Equipos del laboratorio

- Baño ultrasónico ELMA modelo TI-H-5
- Centrífuga Nahita Angle Rotor Centrifuge modelo 2660
- Difractómetro de Rayos-X PANalytical Empyrean con fuente de Cu K α de 1.5406 Å.
- Equipo de espectroscopia Raman Thermo Scientific modelo DXR2.

- Equipo detector para espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, Oxford Modelo INCA X-Sight, ensamblado al microscopio electrónico de barrido.
- Espectrofotómetro UV-VIS Thermo Scientific modelo Genesys 10S.
- Horno eléctrico Cress modelo C133/F4HLC
- Lámpara germicida de luz ultravioleta Philips G15T8 ($\lambda = 254 \text{ nm}$)
- Microscopio electrónico de barrido Nova NanoSEM 200 Marca FEI.
- Mufla Felisa modelo FE-341
- Plato caliente con agitación
- Termobalanza TGA Q500 de TA Instruments.

5.1.3. Reactivos

- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)
- Ácido cloroáurico (HAuCl_4)
- Ácido cromotrópico ($(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$)
- Ácido fosfórico (H_3PO_4)
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4)
- Agua desionizada
- Azul de metileno (AM)
- Bisulfito de sodio (NaHSO_3)
- Hidróxido de amonio (NH_4OH)
- Metanol (CH_3OH)
- Molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Permanganato de potasio (KMnO_4)
- Polietilenglicol 200
- Tartrazina

5.2. Obtención de polvos γ -Bi₂MoO₆ por el método sol-gel

Se utilizó como base la síntesis reportada por Umapathy, y colaboradores (Umapathy et al., 2015), realizando modificaciones con base al trabajo de Zhang, y colaboradores (Zhang et al., 2019).

Se partió de Bi(NO₃)₃•5H₂O (J.T. Baker 98%) en agua desionizada. Para disolverlo se agregó HNO₃ (J.T. Baker, 66.5%), se mantuvo en agitación constante, a temperatura ambiente, hasta alcanzar la solubilización de la sal. A continuación, se adicionó (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O (MEYER, 81-83%), dejando la solución en agitación hasta volverse incolora, en este punto se añadió C₆H₈O₇ (MEYER, 99.5%). Finalmente se adicionó Polietilenglicol 200 (Merck) y la solución se dejó en agitación por 30 minutos. En la Tabla 4 se muestran las cantidades en moles de las diferentes síntesis que se probaron.

Tabla 4. Síntesis realizadas en la experimentación.

Reactivo	Síntesis						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Agua	277.7	277.7	277.7	277.7	138.8	138.8	277.7
Nitrato de bismuto	2	2	2	2	2	2	1
Ácido nítrico	-	-	1.4	0.7	0.7	1.4	2.75
Molibdato de amonio	1	1	1	1	1	1	0.05
Ácido cítrico	1.3	1.3	0.8	0.8	0.8	0.8	1.5
Polietilenglicol 200	0.35	0.35	0.35	0.7	0.35	0.7	0.7
Temperatura	50 °C	50 °C	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C

Las soluciones resultantes de las diferentes síntesis se colocaron en una estufa durante 30 horas a 70°C para secarlas. Posteriormente se elevó la temperatura a 120°C por otra hora. Al concluir el secado el residuo adquirió un tono de azul intenso (Figura 8-A). Se sometió a una molienda manual utilizando un mortero de ágata para obtener un residuo fino. Utilizando como base el análisis termogravimétrico, se sometió a tratamiento térmico a 450 °C, 500 °C y 550°C obteniéndose un polvo de

color amarillo (Figura 8-B). Adicionalmente, se requirió de una molienda manual posterior al tratamiento térmico.

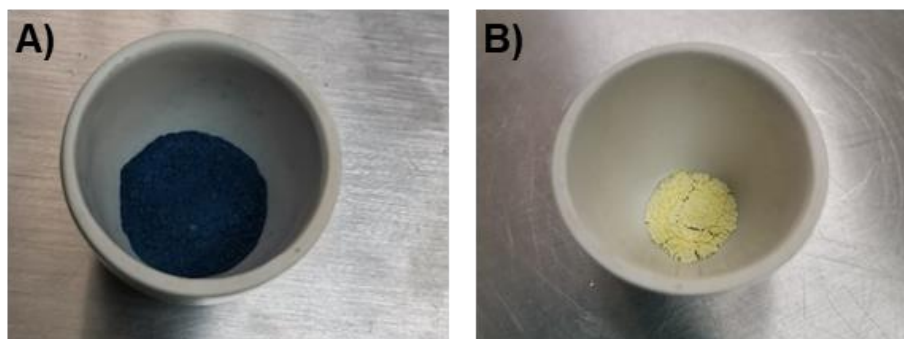


Figura 8. A) Residuos después de ser secados a 120 °C por 2 horas. B) Polvos de Bi_2MoO_6 después del tratamiento térmico a 500 °C.

5.3. Obtención de polvos $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ por el método sol-gel asistido con ultrasonido

Se realizaron 2 variaciones aplicando ultrasonido. La primera fue realizar la solución, como se describió en el punto 5.2 y después someterla a baño ultrasónico por espacio de 1 hora, con una frecuencia de 45 KHz, al 100 % de potencia. Después se continuó con el proceso de secado, molienda y tratamiento térmico ya descritos.

La segunda variación fue realizar la solución completamente dentro del baño ultrasónico, con una frecuencia de 45 KHz y 100 % de potencia del equipo, reemplazando la agitación magnética utilizada en el punto 5.2 y posteriormente secarla, molerla y tratarla como las muestras descritas anteriormente.

Cabe señalar que, para esta parte de la experimentación, sólo se trabajó con la síntesis S7. En la parte de resultados se comenta el porqué de esta elección.

5.4. Obtención de polvos γ -Bi₂MoO₆ por medio de un sinterizado controlado

Se sigue la metodología descrita en el punto 5.2, pero al momento de llevar a tratamiento térmico el residuo, tras su secado, solamente se colocan en el crisol 0.5 g del residuo azul para su tratamiento.

5.5. Preparación e incorporación nanopartículas de oro

Partiendo de una solución madre con concentración de $1.402 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido cloroáurico (HAuCl₄) en agua desionizada, se prepararon disoluciones de 100 mL a concentraciones de 0.05 y $0.15 \text{ m mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Posteriormente, se tomaron 40 mL de las disoluciones y se colocaron en una caja de Petri junto con 2 películas de TiO₂, preparadas por el método de inmersión-remoción (Medina Ramírez, 2021). Se situó una lámpara germicida a 15 cm de la caja de Petri y se mantuvo encendida por 1 hora (Figura 9).

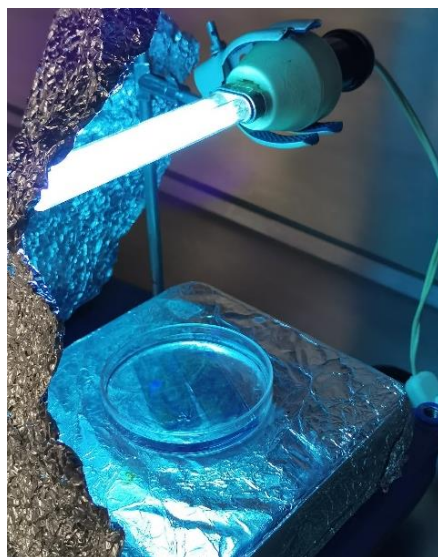


Figura 9. Arreglo experimental para la obtención de nanopartículas de oro mediante reducción fotocatalítica.

Este procedimiento se realizó con el propósito de que ocurriera una reducción química, inducida por radiación ultravioleta, en la cual los iones de oro III se reducen a oro metálico como se describe en la ecuación (12) (Wenderich & Mul, 2016).



Para realizar la incorporación de las nanopartículas de oro en la muestra deseada se tomó la solución con nanopartículas y se colocó en un vaso de precipitados, junto con 1 g de polvo. Se mantuvo la solución en agitación, introduciendo la lámpara germicida y se mantuvo de esta forma por una hora (Figura 10). Finalmente, se dejó reposar sin la lámpara hasta que el polvo se sedimentó. Fue decantado y se realizó un secado en estufa a 50 °C (Fernando et al., 2016; Kimling et al., 2006; Luo, 2009).



Figura 10. Incorporación fotocatalítica de nanopartículas de oro al polvo de γ -Bi₂MoO₆.

5.6. Caracterización

5.6.1. Análisis termogravimétrico

Mediante el análisis termogravimétrico (ATG), o análisis gravimétrico térmico, se midió la pérdida de masa de una muestra sin tratamiento térmico previo con un aumento controlado de la temperatura. Este análisis se realizó para obtener un perfil de descomposición del material y así tener una mejor idea de la temperatura o intervalo de temperaturas donde es más conveniente tratar al material. Este estudio se realizó en un equipo Q500 TGA, en un intervalo de temperatura de 25 °C a 950 °C utilizando una rampa de 10 °C/min, empleando aire seco como gas de arrastre.

5.6.2. Espectroscopia UV-Vis

Mediante espectroscopia de reflectancia difusa y el modelo de Kubelka – Munk, se estimó el valor del E_g de las diferentes muestras de polvos. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000, con el accesorio para reflectancia difusa en un intervalo de 200 a 800 nm.

5.6.3. Espectroscopia Raman

Esta técnica se utilizó para determinar los modos vibracionales del γ - Bi_2MoO_6 y verificar la presencia de diferentes fases o compuestos. Este estudio se realizó en un microscopio Raman Thermo Scientific modelo DXR 2, con un láser de 532 nm.

5.6.5. Difracción de rayos X

Se pudo verificar la cristalinidad de los polvos, la fase o fases presentes; así como el cálculo del tamaño de cristalito y el estrés de la red. Se utilizó un difractómetro con una configuración para muestras en polvos PANalytical Empyrean con fuente de $\text{Cu K}\alpha$ de 1.5406 Å.

5.6.6. Microscopia electrónica de barrido

La morfología y rugosidad del material juegan un papel importante en la catálisis, por lo que es relevante tener una idea de estos parámetros. Lo anterior se determinó a través de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEI modelo Nova NanoSEM 200 Marca. El análisis elemental semicuantitativo se realizó con un sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos X Oxford modelo INCA X-Sight.

5.7. Degradación de colorantes

5.7.1. Degradación utilizando lámparas

En un vaso de precipitado se colocaron 0.2 g del $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ y se adicionaron 400 mL de solución de AM $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Posteriormente, se montó una lámpara germicida, dentro de una cápsula de cuarzo para protección, como se muestra en la Figura 11. Se dejó en agitación con la lámpara apagada durante 30 minutos, se tomó una alícuota de 1.5 mL para considerarla como concentración inicial.

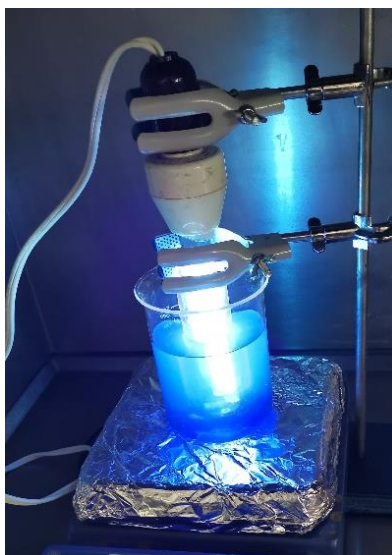
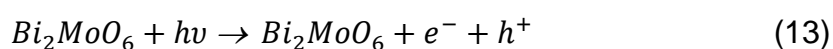


Figura 11. Montaje experimental para la fotodegradación de AM.

Posteriormente, se encendió la lámpara y se tomaron alícuotas cada 60 minutos durante 180 minutos. Al concluir el tiempo, las alícuotas se centrifugaron por 10 minutos a 4500 rpm, utilizando la centrifuga Nahita de cabezal angular modelo 2660. Al finalizar se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific modelo Genesys 10S para medir la absorbancia del AM remanente, entre 400 a 800 nm, utilizando agua destilada como blanco.

El mecanismo de la degradación de AM se puede describir brevemente en las reacciones (13), (14) y (15) (Vasiljevic et al., 2020).



La misma prueba se realizó empleando el colorante tartrazina, con una concentración de $7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, realizando la medición de absorción en un intervalo de 300 a 550 nm.

5.7.2. Degradación utilizando luz solar

En una celda de cuarzo se adicionaron 50 mL del colorante a degradar, AM o tartrazina. Posteriormente, se añadieron 0.025 g de la muestra a estudiar, se dejó en agitación por 30 minutos en oscuro. Después de este tiempo, la celda se expone a luz solar. Se utilizaron múltiples celdas para realizar varios experimentos en simultáneo, posicionadas de tal forma que la sombra de una celda no interfiera con otra, como se puede ver en la Figura 12. La prueba duró 3 horas, tomando alícuotas cada 30 minutos, para observar la absorbancia conforme pasaba el tiempo, empleando los intervalos de absorbancia descritos en la sección 5.7.1.



Figura 12. Montaje experimental para las pruebas de fotodegradación de tartrazina.

5.8. Fotorreducción de CO₂ a metanol

5.8.1. Fotorreducción utilizando lámparas

En un reactor de cuarzo de 15 cm de longitud, se colocaron 60 mL de agua desionizada, 0.2 g de la muestra de catalizador y 0.5 mL de NH₄OH en agitación constante; se burbujó CO₂ a una presión de 20 psi constante y se dejó por 30 minutos a oscuras. Posteriormente, se encienden las 3 lámparas germicidas, como se muestra en la Figura 13. Tomando alícuotas de 3 mL transcurridas 3, 4 y 5 horas.

Para la determinación del metanol producido se hizo uso del método descrito por la norma mexicana NOM-142-SSA1-1995; que se basa en la oxidación de metanol a formaldehído haciéndolo reaccionar para obtener un compuesto colorido que puede analizarse en un espectrofotómetro UV-VIS (Diario Oficial de la Federación. Secretaria de Salud SSA, 1997).

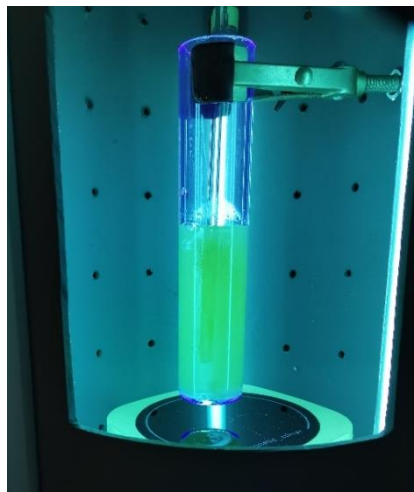


Figura 13. Montaje experimental para la prueba de fotorreducción de CO_2 .

Se preparó una solución con 3 g de KMnO_4 más 15 mL de H_3PO_4 , aforada a 100 mL. Aparte se preparó una solución acuosa de ácido cromotrópico, con 0.5 g aforado a 10 mL. En un baño de hielo se colocó un matraz volumétrico de 50 mL, se adicionaron 2 mL de la solución de KMnO_4 junto con 1 mL de la muestra a analizar y se mantuvo así por 30 minutos (Figura 14).



Figura 14. Detalle de las soluciones en el baño de hielo.

Después de reposar, se utilizó NaHSO_3 para decolorar la tonalidad violeta de la solución de KMnO_4 , tras esto se adicionó 1 mL de la solución de ácido cromotrópico y 15 mL de H_2SO_4 . Los matraces se colocaron dentro de un baño de agua caliente (60-75 °C) por 15 minutos. Transcurrido este tiempo se dejaron enfriar y se aforaron con agua. Las soluciones resultantes se midieron en un espectrofotómetro UV-Vis en el intervalo de 500 a 600 nm, con blanco de agua. Utilizando el valor de absorbancia a 575 nm se realizó la cuantificación del metanol previa calibración estándares externos de metanol preparados siguiendo el mismo procedimiento que para las muestras.

5.8.2. Fotorreducción utilizando luz solar

Se utilizó la misma metodología descrita en el punto 5.8.1, pero en este caso la fuente de luz fue energía solar (Figura 15). De la misma manera, la cuantificación de metanol se realizó por el método descrito en la norma mexicana NOM-142-SSA1-1995.



Figura 15. Montaje experimental para fotorreducción de CO_2 con luz solar.

6. Resultados y discusión

6.1. Pruebas preliminares

Se llevaron a cabo pruebas preliminares para establecer el orden de adición de los reactivos, así como verificar si las cantidades de estos es adecuada. Gracias a estas pruebas exploratorias se pudo determinar que la relación Bi/Mo de 2:1 (síntesis S6, que se muestra en la Tabla 4) no era adecuada para los propósitos de esta investigación porque, como se muestra en la Figura 16 A, después de realizar un sinterizado a 450 °C por 2 horas se obtuvo un compuesto grisáceo, diferente al color amarillo característico del molibdato de bismuto descrito en literatura. Por lo anterior se le efectuó un análisis mediante espectroscopia Raman, debido a la disponibilidad y rapidez de la técnica, pudiéndose identificar el producto obtenido como una mezcla de óxidos, entre los cuales se pudieron identificar los modos vibracionales característicos de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, MoO_3 y $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Figura 17) (Depablos-Rivera et al., 2021; Kiran Kumar Reddy et al., 2019; Salazar-Pérez et al., 2005; Saraiva et al., 2020).

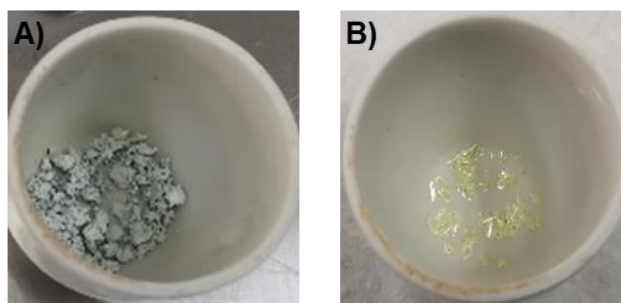


Figura 16. Polvos sinterizados a: A) 450 °C y B) 650 °C.

Posteriormente y siguiendo con la metodología desarrollada por Umaphaty y su equipo de trabajo, se realizó un tratamiento térmico a 650 °C por 2 horas. Tras enfriarse el resultado fue un compuesto vítreo con tonalidad amarilla Figura 16 B. El cambio de morfología tan drástico puede deberse a la fusión del $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$,

aproximadamente en 650 °C, sin embargo, en los espectros Raman (Figura 17) se observaron los modos vibracionales de MoO_3 y $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, persistiendo tras aumentar la temperatura de tratamiento (Martínez-de la Cruz & Obregón Alfaro, 2009).

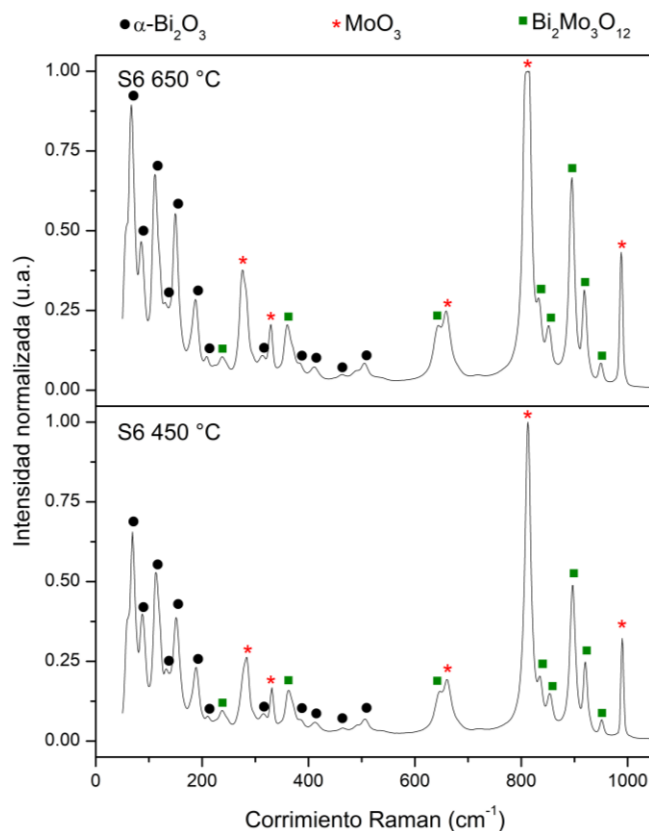


Figura 17. Espectros Raman de las pruebas preliminares.

De acuerdo con estas pruebas preliminares se procedió a modificar la síntesis para la obtención de $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_6$. La síntesis que resultó idónea fue la denominada S7; por lo que los resultados que a continuación se presentaran son los correspondientes a esta.

6.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para tener una idea de la mejor temperatura de tratamiento térmico y así lograr obtener el compuesto deseado, se realizó un análisis termogravimétrico en 25.4 µg, del residuo sólido resultante de la síntesis S7 el cual se presenta en la Figura 18.

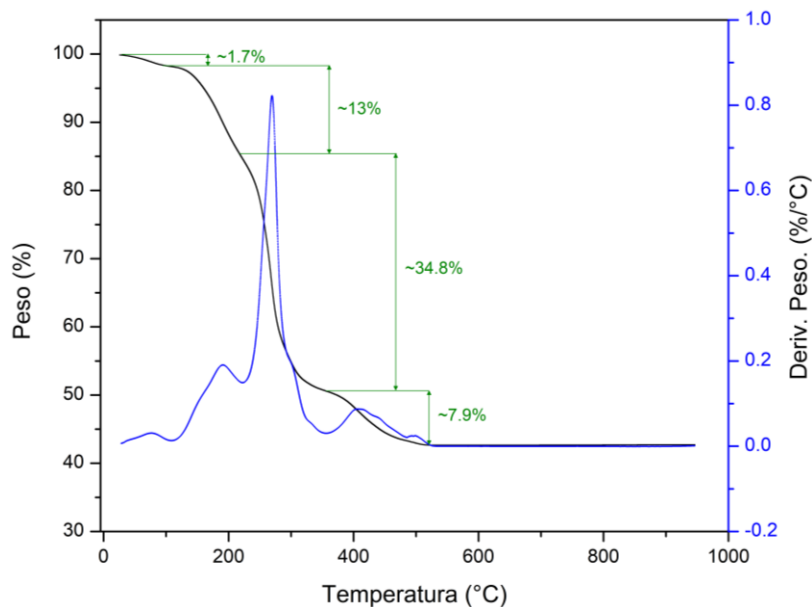


Figura 18. Curva TGA del precursor utilizado para preparar el Bi_2MoO_6 .

En este gráfico se puede apreciar el cambio de la masa de la muestra al aumentar la temperatura; se pueden apreciar 4 pérdidas de masa importantes. La primera pérdida de masa (~1.7%) se produce entre la temperatura ambiente y los 100 °C, la cual se debe a la evaporación del agua adsorbida por el material. La segunda pérdida de masa (~13%) se puede atribuir a la pérdida de amonio y agua ocluida; entre 100 °C y 215 °C. La tercera, y mayor pérdida de masa, (~34.8%) se atribuye a la eliminación de nitratos y otras sales formadas, en el intervalo de 215 °C hasta 360 °C. La última pérdida de masa (~7.9%) se le puede asociar con la eliminación de los residuos orgánicos, provenientes de los precursores utilizados en la síntesis, está pérdida se encuentra entre las temperaturas: 360 °C y 520 °C; a partir de esta temperatura, hasta 950 °C, el peso se mantuvo constante sin ninguna pérdida, o

ganancia, de peso (Martínez-de la Cruz & Obregón Alfaro, 2010; Nguyen et al., 2019).

Utilizando este análisis se pudo reducir el intervalo de temperaturas de tratamiento térmico para obtener γ - Bi_2MoO_6 . Las temperaturas elegidas fueron 450 °C, 500 °C y 550 °C para la determinación de las mejores condiciones de síntesis.

6.3. Espectroscopia Raman

En la Figura 19 se pueden observar los espectros Raman obtenidos utilizando diferentes temperaturas de sinterizado, que se establecieron en función al análisis termogravimétrico.

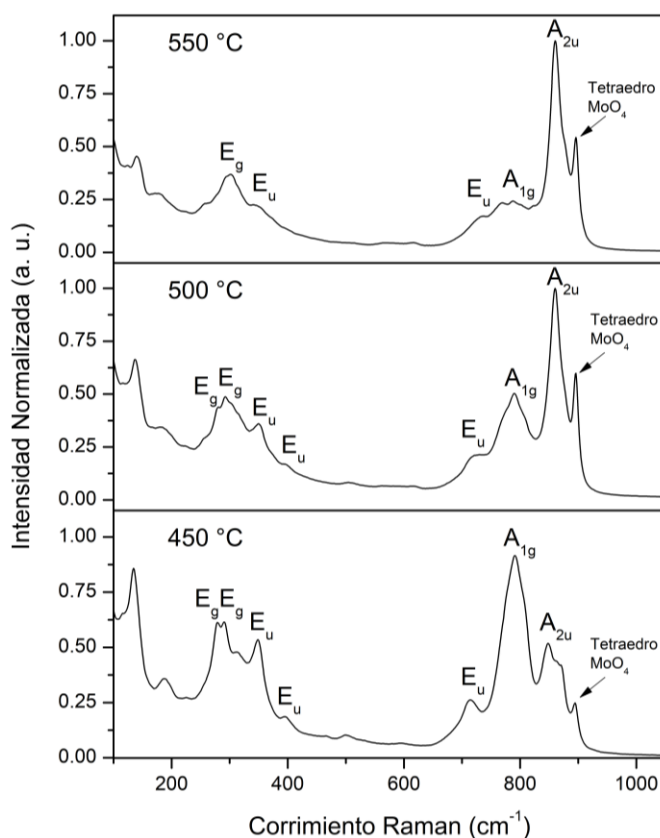


Figura 19. Espectros Raman en función de la temperatura de sinterizado.

En todas las muestras se pueden apreciar modos vibraciones característicos del molibdato de bismuto. Los modos vibracionales puntuales de γ - Bi_2MoO_6 , se pueden encontrar en 139 cm^{-1} , 200 cm^{-1} , 278 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , 350 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 714 cm^{-1} , 791 cm^{-1} y 860 cm^{-1} , respectivamente. Las bandas en el intervalo $180\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ se originan debido a los modos de flexión de los octaedros de MoO_6 acoplados con los modos de estiramiento y flexión de los poliedros bismuto-oxígeno. La banda en 136 cm^{-1} se asigna a los modos de red de los átomos de Bi^{3+} principalmente en la dirección perpendicular a las capas. Los modos encontrados en 278 y 290 cm^{-1} se originan por modos de flexión E_g . Asimismo, los modos en 350 y 395 cm^{-1} corresponden a los modos de flexión de simetría E_u (Zhang et al., 2010).

Al incrementar la temperatura se puede notar como algunos modos vibracionales disminuyen su intensidad e incluso pueden llegar a desaparecer. Se presentó una señal correspondiente a tetraedros de MoO_4 en 896 cm^{-1} la cual fue incrementando su intensidad al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Esto indica se relaciona con el aumento de óxido de molibdeno en fase tetraédrica, siendo congruente, ya que al incrementarse la temperatura los octaedros del molibdato de bismuto se rompen y recombinan para formar los tetraedros (Hardcastle & Wachs, 1991; Phuruangrat et al., 2013).

Otra posible explicación al cambio de la intensidad de los modos vibracionales al aumentar la temperatura, en especial el modo A_{1g} , puede ser la formación del molibdato de bismuto con fórmula $\text{Bi}_6\text{Mo}_3\text{O}_{15}$. En el espectro Raman de este compuesto se observa una banda más intensa en 880 cm^{-1} . Sin embargo, en las muestras caracterizadas en esta investigación, la banda más intensa se ubica en 860 cm^{-1} , indicando una distorsión de los tetraedros de MoO_4 que contiene su estructura, atribuida a cambios en el enlace Mo-O (Hardcastle & Wachs, 1991).

En Figura 20 se puede observar el efecto que tuvo el aplicar ultrasonido a la solución. Se comparan los espectros Raman de las muestras sinterizadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, obtenidas por el método sol-gel (SG), sol-gel con un posterior baño ultrasónico (SG + UG) y sol-gel realizado en su totalidad dentro del baño ultrasónico (US). El efecto

más notorio es la disminución en la intensidad del modo vibracional A_{1g} que aparece en 791 cm^{-1} , así como la desaparición del modo vibracional E_g en 395 cm^{-1} . Esto pudo ser debido al efecto de cavitación, ocasionado por el tratamiento dentro del baño ultrasónico y las microcorrientes derivadas de las condiciones ultrasónicas que pueden llegar a interrumpir de alguna manera el crecimiento de los cristales de molibdato de bismuto, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, para dar lugar al crecimiento de $\text{Bi}_6\text{Mo}_3\text{O}_{15}$. Del mismo modo, otras variaciones de los modos vibracionales pueden ser resultado de distorsiones del octaedro de MoO_6 , como lo son la variación de la longitud de enlace y el ángulo formado entre átomos, debido a cambios en la interacción O-Mo-O (Fathyunes et al., 2018; Feitosa de Carvalho et al., 2021; Hardcastle & Wachs, 1991).

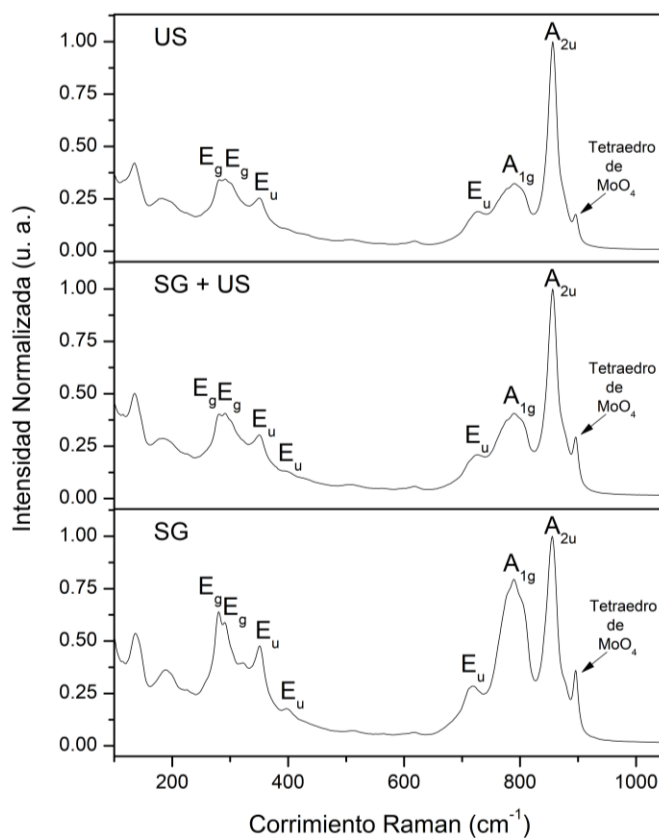


Figura 20. Espectros Raman de los polvos obtenidos aplicando ultrasonido a las síntesis sol-gel.

En la Figura 21 se muestran los espectros Raman de las muestras sinterizadas sin y con sinterizado controlado, a dos temperaturas. En el caso de las muestras tratadas a 450 °C, Figura 21-A, es posible visualizar una disminución de la intensidad de los modos vibracionales E_g , E_u y A_{1g} , siendo el más notorio este último, ubicado en 790 cm^{-1} . También se puede observar la desaparición de la banda asociada a los tetraedros de MoO_4 y un incremento en el modo localizado en 858 cm^{-1} , esto posiblemente debido a la aparición del compuesto $\text{Bi}_6\text{Mo}_3\text{O}_{15}$, y su influencia sobre los modos vibracionales de Bi_2MoO_6 .

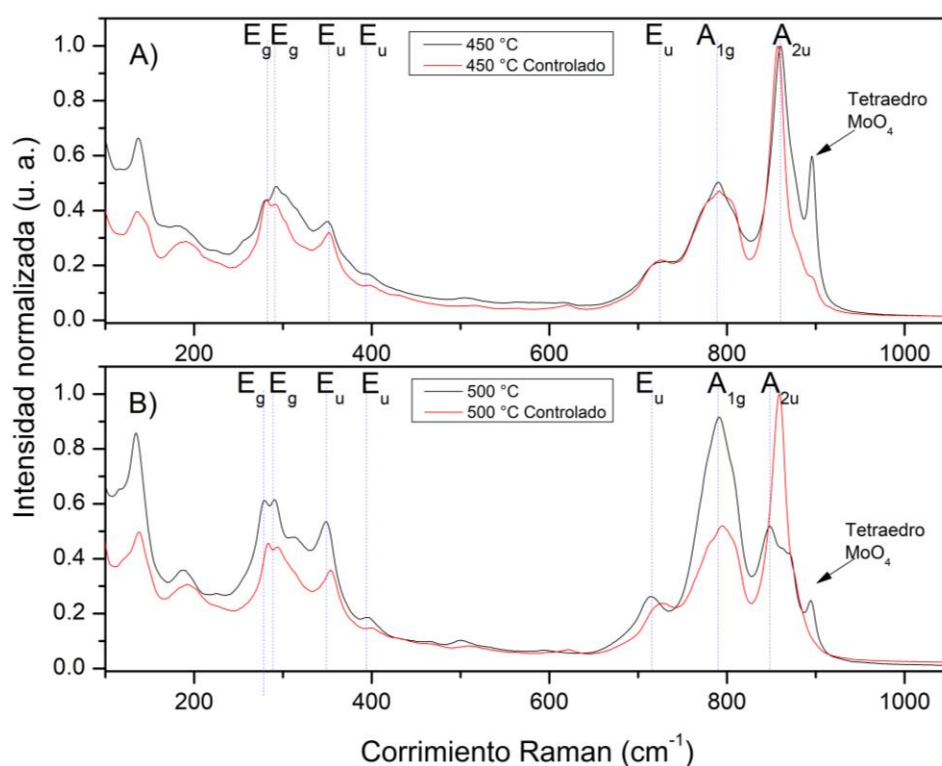


Figura 21. Espectros Raman de los polvos sinterizados sin y con sinterizado controlado, A) 450 °C y B) 500 °C.

La muestra tratada de forma controlada a 500 °C presentó cambios ligeros en su espectro Raman, Figura 21-B. Lo más destacable es la gran reducción de la intensidad del modo asociado a los tetraedros de MoO_4 , casi desapareciendo por

completo; también se observa la aparición de los modos E_g del $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, localizados en 281 cm^{-1} y 291 cm^{-1} .

El calentamiento en el seno del material se ve afectado por la densidad aparente y la capacidad calorífica por unidad de masa. Adicionalmente, la penetración del calor es un parámetro importante para tener en cuenta, ya que determina la uniformidad del calentamiento y del suministro de energía para cualquier fenómeno relacionado con la sinterización y crecimiento de granos. Al disminuir la cantidad de material en el crisol se puede tener una distribución uniforme del calor en este. Asimismo, al presentar menor compactación es posible una mejor liberación de los gases producidos por el aumento de temperatura, como se describe en el análisis termogravimétrico (Bordia & Camacho-Montes, 2012).

La Figura 22 muestra los espectros Raman de los polvos con tratamiento térmico controlado ($450\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$) y posterior depósito de nanopartículas de oro. Se comparan los polvos sin nanopartículas y con concentraciones de 0.05 y $0.15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

La principal diferencia observable en las muestras, prístina y decoradas con nanopartículas, tratadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 22-A) fue un ligero corrimiento a la izquierda de los principales modos vibracionales detectados, esto puede llegar a un cambio en los estiramientos entre Mo-O, así como al incremento de la dispersión Raman de la superficie, del material, ocasionado por las nanopartículas de oro. Las muestras que fueron tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 22-B); presentaron este comportamiento, pero a una escala mucho menor (Bi et al., 2015; Jia et al., 2017).

Finalmente, se puede observar un ligero aumento de intensidad del modo vibracional ubicado en 793 cm^{-1} , en todas las muestras decoradas en ambas temperaturas, igualmente atribuido a la dispersión ocasionada por las nanopartículas de oro.

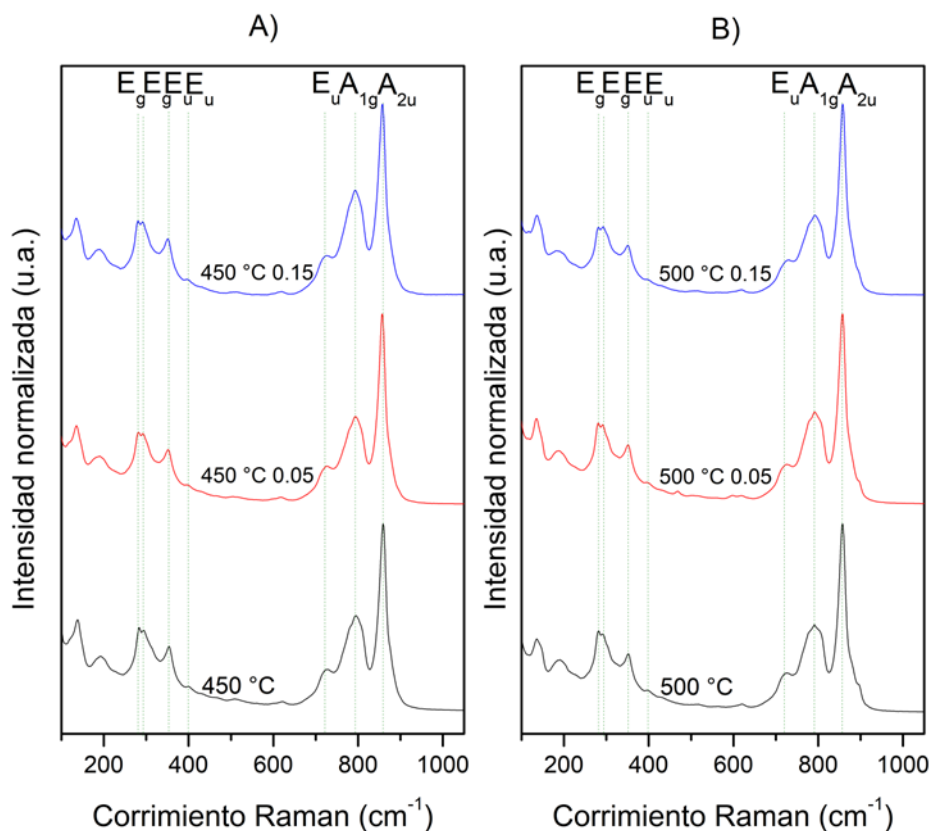


Figura 22. Espectros Raman de los polvos sin y con dos concentraciones de nanopartículas de oro, sinterizados a: A) 450 °C y B) 500°C.

6.4. Difracción de Rayos X

A los polvos que fueron tratados a 450 °C y 500 °C, con un sinterizado normal y un sinterizado controlado (S.C.), se les efectuaron estudios de difracción de rayos X con el fin de determinar la cristalinidad, determinar el tamaño de cristalito y observar las fases cristalinas presentes, Figura 23. Todas las difracciones relevantes fueron identificadas basándose en los datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) disponibles, utilizando la carta #00-021-0102, que corresponde a γ -Bi₂MoO₆ que cristaliza en el sistema cristalino ortorrómbico, así mismo se

identificaron algunas señales pertenecientes $\text{Bi}_6\text{Mo}_3\text{O}_{15}$, empleando la carta #00-034-1250.

Estas muestras sintetizadas, con y sin sinterizado controlado, exhibieron patrones de difracción similares con planos característicos del $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ en: 10.8° , 19.5° , 23.4° , 28.3° , 32.5° , 32.6° , 33.1° , 34.4° , 34.5° , 35.9° , 46.3° , 46.7° , 47.12° , 47.18° , 48.1° , 52.8° , 53° , 54.4° , 55.4° , 55.6° , 56.2° , 56.4° y 58.5° , los cuales corresponden a los planos: (020), (120), (111), (131), (200), (002), (060), (220), (022), (151), (152), (202), (260), (062), (222), (311), (113), (172), (331), (133), (191), (082) y (262) respectivamente.

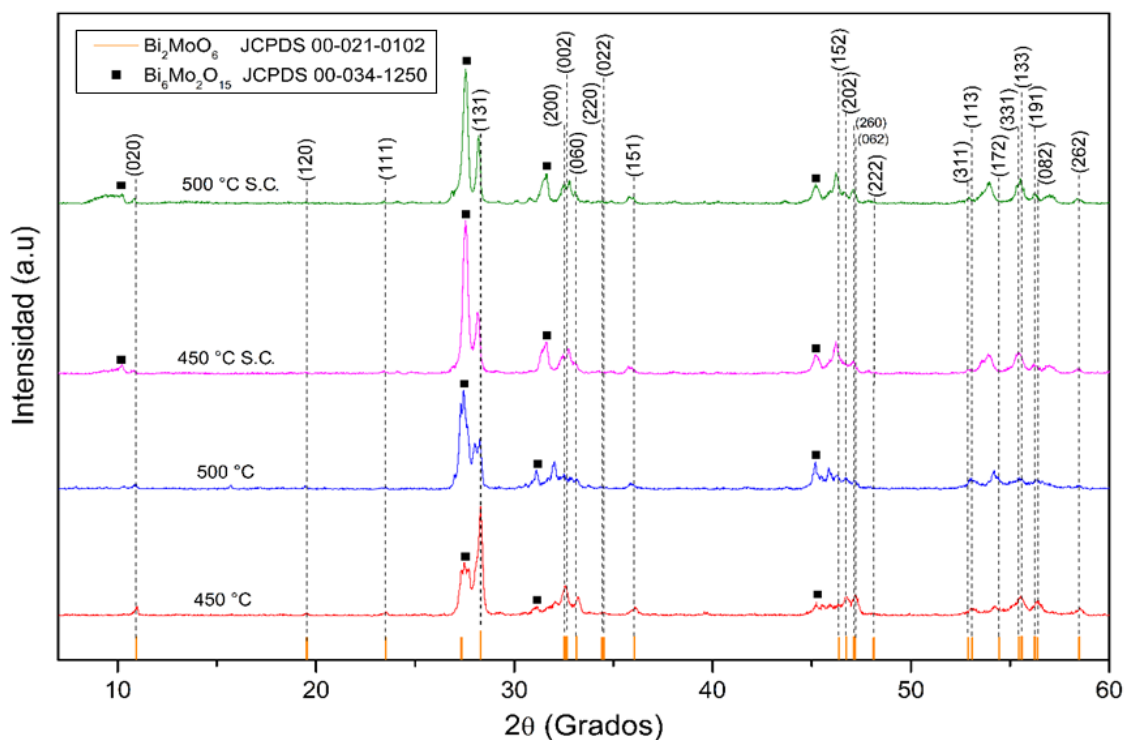


Figura 23. Difractogramas de los polvos sinterizados a 450°C y 500°C , de forma normal y controlada.

Paralelamente, se identificaron algunas difracciones correspondientes a $\text{Bi}_6\text{Mo}_3\text{O}_{15}$ en: 10.2° , 27.5° , 31.6° y 45.1° que corresponden a los planos: (001), (611), (022) y (-1021) respectivamente (Vila et al., 2004). Siendo estas señales más intensas en las muestras en donde se realizó un sinterizado controlado.

La mezcla de estas 2 fases es posible debido a la relación Bi/Mo tan parecida, 2:1 para $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ y 3:1 para $\text{Bi}_6\text{Mo}_3\text{O}_{15}$, esto se puede observar en un pseudo diagrama de fases $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, Figura 24, en donde estas fases pueden coexistir de forma estable en el intervalo entre 25% y 33.3% de moles de MoO_3 , a 773 K (Figura 24) (Aiswarya et al., 2020).

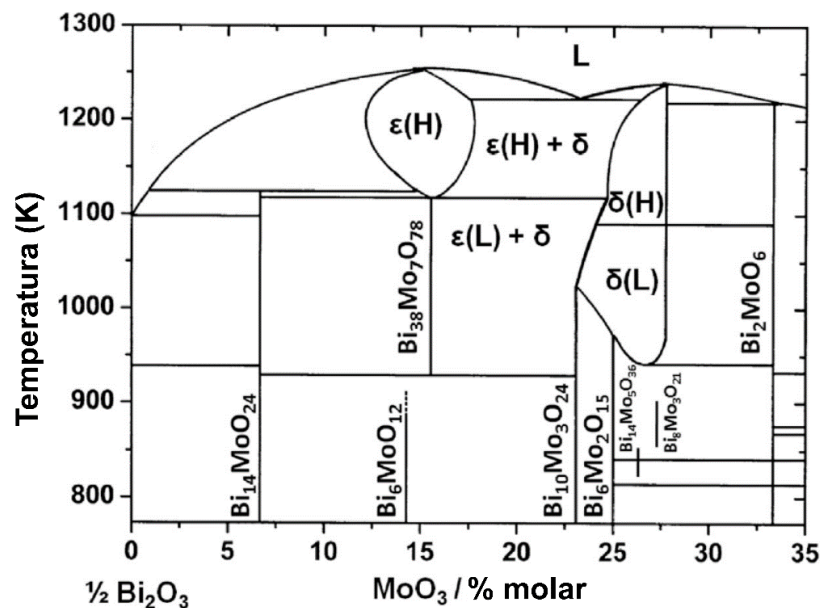


Figura 24. Pseudo diagrama de fases $\frac{1}{2}\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ de 0 a 35%, recuperado de Aiswarya y colaboradores (Aiswarya et al., 2020).

El tamaño de cristalito y micro estrés, mostrado en la Tabla 5, fue determinado mediante el método de Williamson-Hall, el cual utiliza la anchura total a media altura, FWHM por sus siglas en inglés, de los picos de difracción; por lo que es una

metodología fácil y adecuada para la determinación de diferentes propiedades, como el micro estrés y el tamaño de cristalito (Nath et al., 2020).

Es posible observar una disminución del tamaño de cristalito para ambas muestras al realizar un sinterizado controlado, en el caso de las muestras tratadas a 450 °C la reducción fue de ~7.1% y para las muestras obtenidas a 500 °C la reducción fue de ~25%.

Tabla 5. Tamaños de cristalito y micro estrés de las muestras con un sinterizado regular y controlado.

	450 °C	500 °C	450 °C controlado	500 °C controlado
Tamaño de cristalito (nm)	82.04	98.33	76.18	73.75
Micro estrés ($\times 10^{-3}$)	1.44	1.09	1.51	1.04

En la Figura 25 se presentan los difractogramas de las muestras que fueron seleccionadas para ser decoradas con nanopartículas de oro a 450 °C (A) y 500 °C (B).

Es posible observar que las muestras decoradas con nanopartículas no presentan cambios en las difracciones características de los materiales encontrados en los difractogramas anteriores (ver Figura 23).

Las nanopartículas de oro presentan sus difracciones características en las posiciones 38.3° y 44.3°, correspondientes a los planos (111) y (200), con base en la carta JCPDS No.4-0784 (Pandey et al., 2013). La razón para no observar ninguna de estas difracciones, en las distintas muestras con diferentes concentraciones de oro, se puede deber tanto a las concentraciones empleadas; así como a la gran dispersión de las nanopartículas de oro en las muestras (Li et al., 2022; Vedhanayagam et al., 2019).

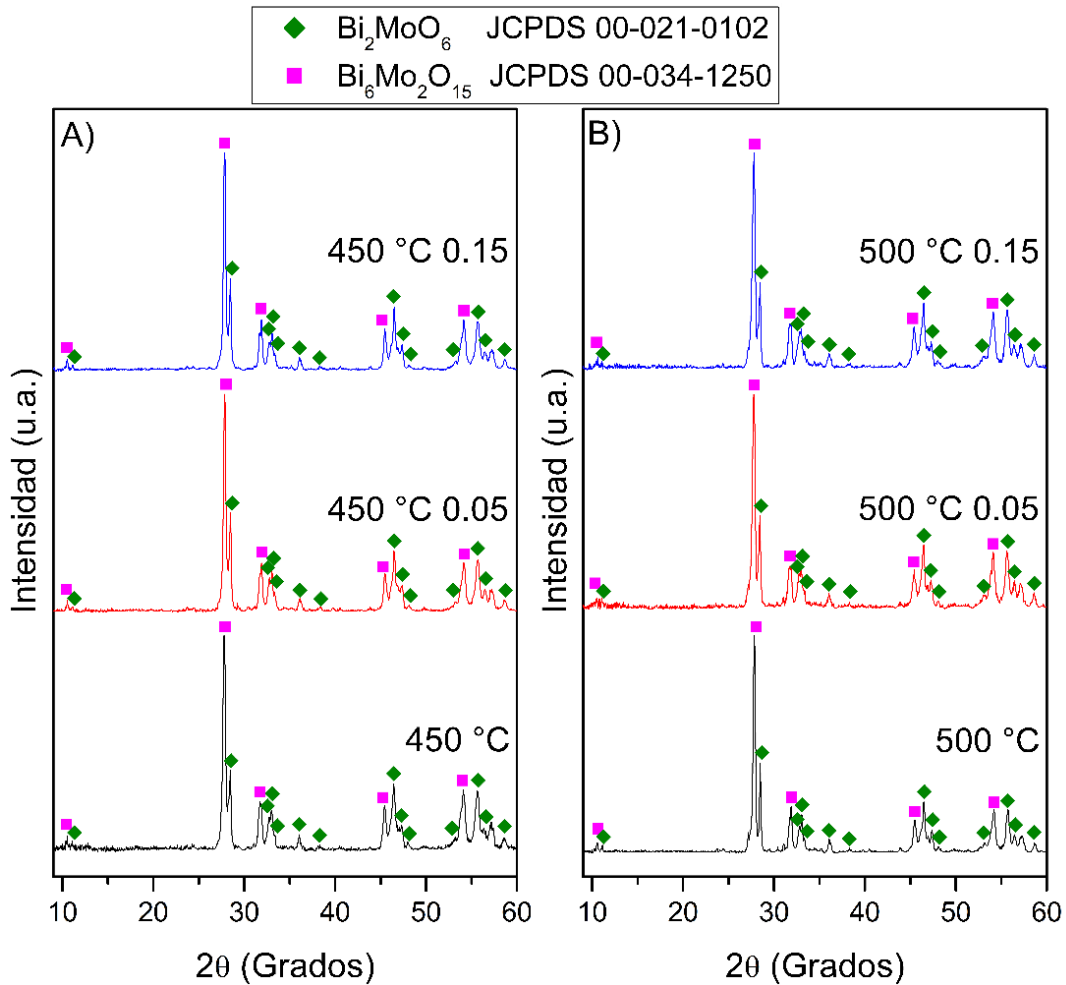


Figura 25. Comparación de los difractogramas entre las muestras intrínsecas y las muestras decoradas con distintas concentraciones de oro con dos temperaturas: A) 450 °C y B) 500°C.

6.5. Microscopia electrónica de Barrido

En la Figura 26 se presentan las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM; por sus siglas en inglés) a 2000 aumentos, con el modo de imagen de composición de electrones retrodispersados, de las muestras que tuvieron un sinterizado controlado con temperatura de: A) 450 °C y B) 500 °C.

Es posible apreciar partículas de diversos tamaños, debido a la formación de aglomerados durante el tratamiento térmico, posterior al método sol-gel. Se aprecia una diferencia en la superficie del material, las partículas de la muestra tratada a 500 °C aparente tener una mayor porosidad que las partículas tratadas a 450 °C, lo cual es bueno para la actividad fotocatalítica. Debido a una mayor disponibilidad de la superficie, lo que conduce a un incremento de los centros de reacción de la fotocatalisis, y da lugar a una mayor área superficial donde se pueda dar la adsorción de especies químicas para reducirlas u oxidarlas (Grossin & Noudem, 2004; Wang & Caruso, 2011).

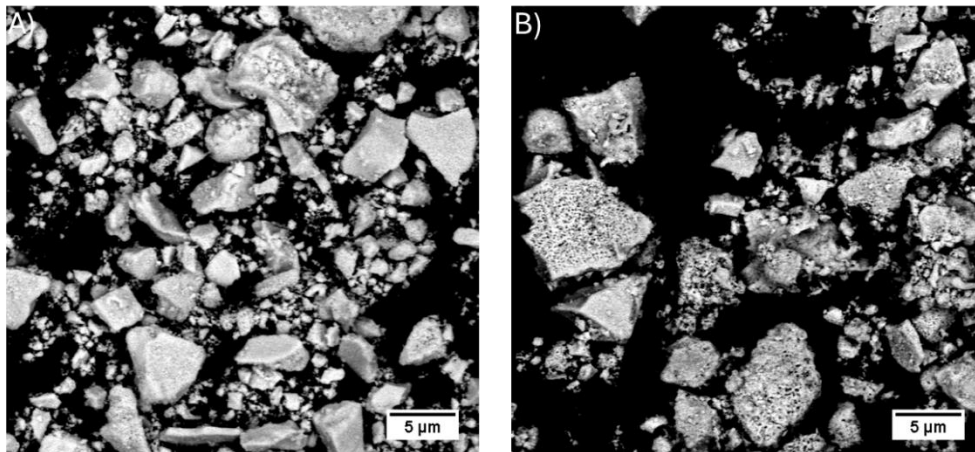


Figura 26. Imágenes SEM a 2000 aumentos de las muestras sinterizadas controladamente a: A) 450 °C y B) 500 °C.

Otro factor que afecta el tamaño de partícula es la molienda del polvo; la cual al realizarse de forma manual, con un mortero, da como resultado un grado de dispersión de partículas, mayor tamaño y presencia de aglomeración de partículas debido a la cantidad de fuerza aplicable y a la variabilidad de diversos factores humanos al moler las muestras (Liu et al., 2018).

En la Figura 27 se presenta la imagen de microscopía electrónica de barrido, a 2000 aumentos, de la muestra que tuvo el mejor desempeño fotocatalítico en la fotodegradación de AM y en la fotorreducción de CO₂. Se observa una variedad de tamaños de las partículas y porosidad en las partículas de más grandes.

Se presenta un histograma de la distribución del tamaño de partículas, realizado mediante la función “Measure” del programa ImageJ y tratando los datos en Origin 8.5 (Figura 28). El valor de la media calculado fue de 2.05 μm , con una desviación estándar de 1.26 μm . La desviación estándar es una medida de la dispersión de los datos en relación con la media. En este caso, indica que los datos se encuentran con mayor dispersión respecto al valor de la media. Esta diversidad en los tamaños de partícula encontrados es observable en la Figura 27.

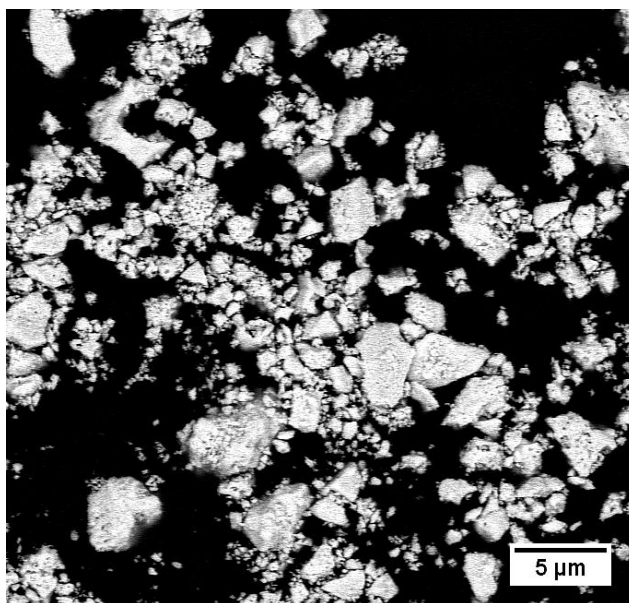


Figura 27. Imagen SEM a 2000 aumentos de la muestra sinterizada controladamente 500 °C y decorada con nanopartículas de oro a una concentración de 0.05 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Los espectros de espectroscopia de energía dispersiva (EDS; por sus siglas en inglés) se realizaron para determinar la composición química en 3 puntos aleatorios de la muestra obtenida con un sinterizado controlado a 500 °C decorada con una concentración de 0.05 mmol•L⁻¹ de nanopartículas de oro, Figura 29.

El análisis elemental solo mostró señales pertenecientes a Bismuto, Molibdeno y Oxígeno, la falta de señales de oro se atribuye a la gran dispersión de las nanopartículas, como se describió en la sección anterior.

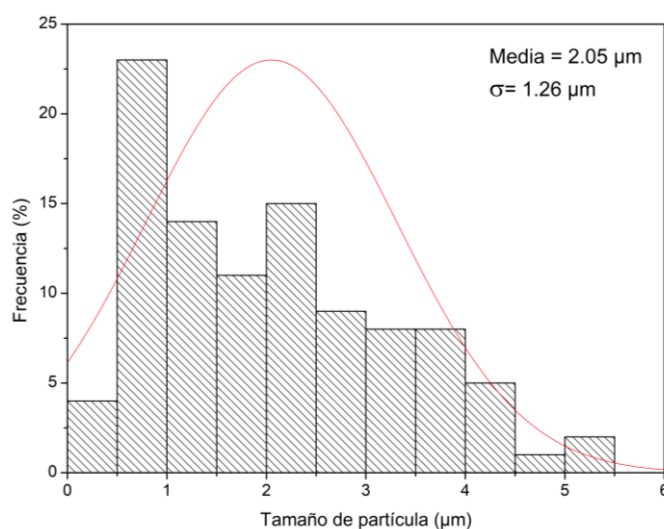


Figura 28. Histograma de la distribución de tamaño de partícula.

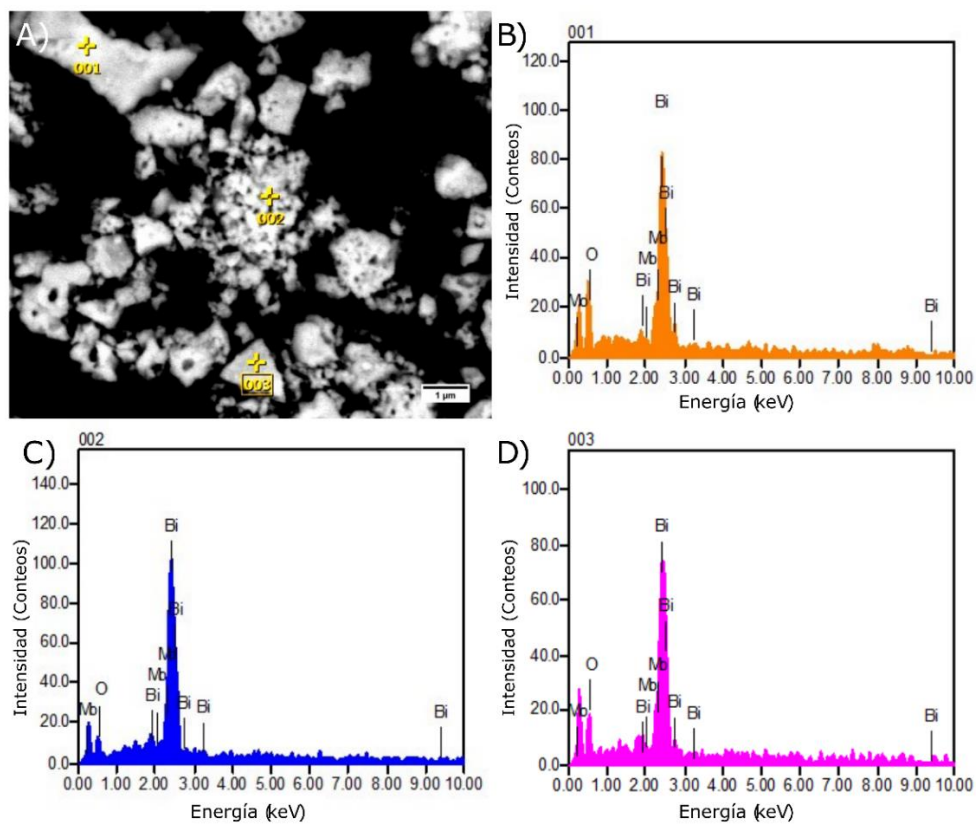


Figura 29. A) Imagen SEM; (B-D) Espectros EDS de los puntos 1, 2 y 3, respectivamente.

La Tabla 6, muestra los porcentajes en peso y porcentajes atómicos, de los elementos determinados, en los distintos puntos evaluados. El punto 1 presenta una relación atómica Bi/Mo aproximada de 2.4/1, relativamente cerca de la relación del compuesto principal de este trabajo de 2/1. Sin embargo, para los puntos 2 y 3 se obtuvieron relaciones Bi/Mo de 3.2/1 y 3.1/1, respectivamente, lo cual se puede observar en las intensidades de las señales pertenecientes a Bi y O, lo que es congruente con el compuesto $\text{Bi}_6\text{Mo}_3\text{O}_{15}$, detectado en difracción de rayos X.

Tabla 6. Resultados cuantitativos del análisis EDS.

Elemento	Punto 1		Punto 2		Punto 3	
	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico
Bi	77.99	37.93	83.73	50.95	80.25	38.59
Mo	14.69	15.56	12.12	16.06	11.97	12.54
O	7.32	46.51	4.15	32.99	7.78	48.87

6.6. Espectroscopia de absorción – reflexión UV – VIS

Para poder determinar el ancho de banda prohibida del material sintetizado se realizaron mediciones de reflectancia difusa por medio de un espectrofotómetro UV-Vis. Se presentan en la Figura 30 los espectros de absorbancia obtenidos variando la temperatura de sinterizado, 450 °C, 500 °C y 550 °C.

Las 3 muestras presentan un espectro similar, con un borde de absorción pronunciado, difiriendo ligeramente para cada una de las muestras; siendo de 496 nm para la muestra sinterizada a 450 °C, 494 nm para la muestra sinterizada a 500 °C y 482 nm para la muestra sinterizada a 500 °C. Todas las muestras presentan gran absorción en la región ultravioleta y una débil absorción en la región visible del espectro electromagnético.

La banda de absorción que se presenta entre 230 y 270 nm es atribuible a la transferencia de cargas entre O^{2-} y Mo^{6+} de los tetraedros aislados de MoO_4 del γ - Bi_2MoO_6 (Tian et al., 2005; Umapathy et al., 2015).

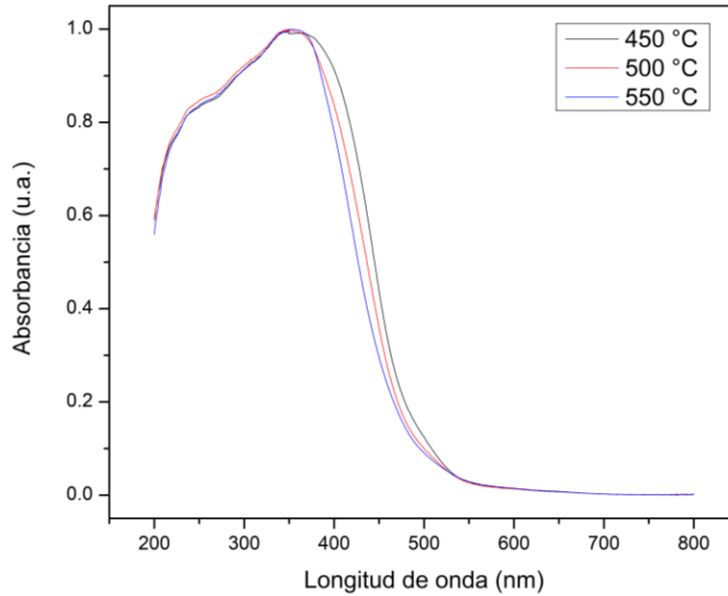


Figura 30. Espectros de absorbancia como función de la temperatura de sinterizado.

La forma pronunciada del borde que se presenta en los espectros indica que la absorción de la luz en el intervalo visible se debe a la transición del ancho de banda prohibida. Adicionalmente, la posición del borde de absorción es congruente con el color amarillento que presentan las muestras (Li et al., 2008; Umapathy et al., 2015).

Posteriormente, se utilizaron los espectros de reflectancia para la estimación del ancho de banda prohibida, Figura 31, empleando el método de Kubelka-Munk y haciendo uso de la gráfica $F(R)h\nu$ vs. $h\nu$; en donde $F(R)$ se refiere a la función de Kubelka-Munk de reflectancia, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de los fotones (Gnanasekaran et al., 2015; Makuła et al., 2018). La función de Kubelka-Munk de reflectancia está descrita por la ecuación 16.

$$F(R) = \frac{\left(1 - \frac{\%R}{100}\right)^2}{2 \frac{\%R}{100}} \quad (16)$$

Los anchos de banda determinados por este método fueron aproximadamente: 2.8 eV para la muestra sinterizada a 450 °C, 2.9 eV para la muestra obtenida a 500 °C y 3.01 eV para la muestra tratada a 550 °C. Siendo la muestra a la que se le dio el tratamiento térmico a 450 °C la que presentó el ancho de banda prohibida menor, así mismo se puede apreciar un aumento en este valor a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento térmico.

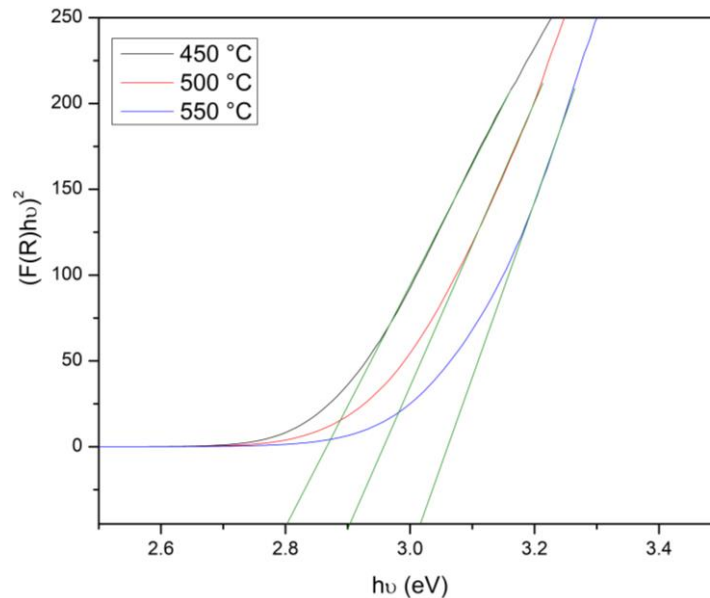


Figura 31. Estimación del ancho de banda prohibida para las tres temperaturas de sinterizado.

Como se observó con anterioridad al incrementar la temperatura del tratamiento térmico, se puede confirmar la presencia de tetraedros de MoO_4 siendo estos los que pueden afectar, de mayor manera, el ancho de banda prohibida. Cuanto menor sea el número de coordinación de los iones de oxígeno con respecto a un ion de Molibdeno, más amplia será el ancho de banda prohibida, esto debido a la interacción de los orbitales de oxígeno y molibdeno. A menor número de coordinación, más fuerte será la interacción entre los iones de oxígeno y un ion de molibdeno, esto provoca que el intervalo de energía entre una banda de conducción

formada por el orbital 4d del Molibdeno y una banda de valencia formada por el orbital 2p del oxígeno sea amplia. Esto da como resultado que el ancho de banda prohibida de los materiales que contienen tetraedros de MoO_4 sean más anchas que las que consisten en octaedros de MoO_6 . Las bandas de conducción de los materiales que consisten en tetraedros de MoO_4 serían más estrechas que las que consisten en octaedros de MoO_6 porque el desdoblamiento de orbitales d-d es menor en los tetraedros de MoO_4 que el de los octaedros de MoO_6 (Shimodaira et al., 2006).

De igual manera, se realizó el cálculo de ancho de banda prohibida para las muestras sinterizadas con el método sol-gel asistido por ultrasonido, Figura 32, siguiendo la misma metodología aplicada en las muestras anteriores.

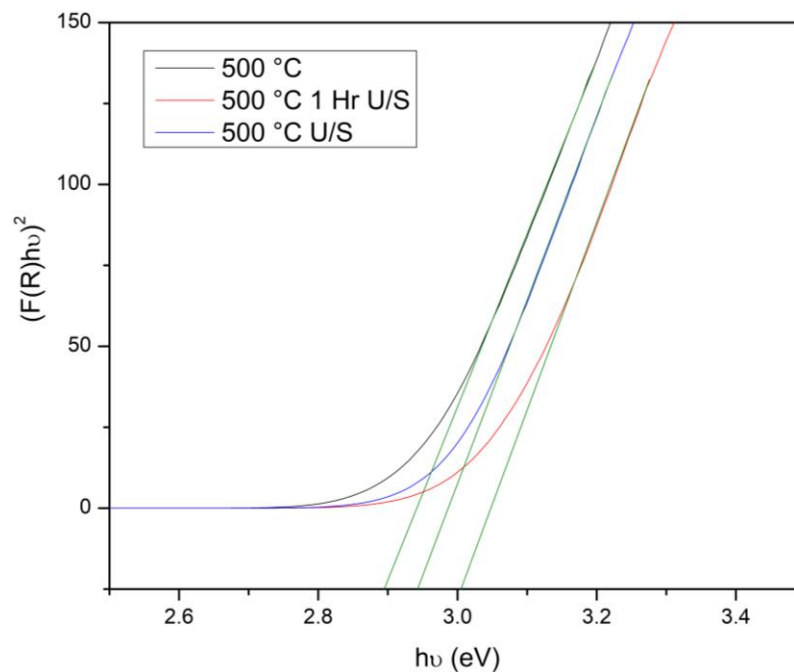


Figura 32. Estimación del ancho de banda prohibida aplicando ultrasonido al método sol-gel.

Los anchos de banda determinados por este método fueron aproximadamente: 2.89 eV para la muestra sintetizada con el método sol-gel sin modificaciones, 2.94 eV para la muestra que estuvo una hora dentro del baño ultrasónico, durante el proceso sol-gel, y 3.0 eV para la muestra que sintetizada enteramente dentro del baño ultrasónico. Se puede observar que al incorporar un tratamiento de ultrasonido a la solución precursora del método sol-gel hay un aumento en el ancho de banda prohibida, ya que se propicia la formación de $\text{Bi}_6\text{Mo}_3\text{O}_{15}$, como se mostró en los espectros Raman donde se puede apreciar la disminución de los modos vibracionales característicos del $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. Debido a lo anterior se decidió no continuar con los experimentos incluyendo ultrasonido y se procedió a los experimentos con un sinterizado controlado.

En la Figura 33, se presentan los espectros de absorbancia de las muestras que se sinterizaron de forma controlada. El cambio en el ancho de banda prohibida puede deberse a la presencia de $\text{Bi}_6\text{Mo}_3\text{O}_{15}$, como se observa en los estudios de difracción de rayos X. Al momento de medir se observa la influencia de su ancho de banda prohibida, de ~ 3.27 eV, obteniendo valores aproximados de 3 eV para las muestras tratadas de forma controlada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Xu et al., 2017).

Sin embargo, aun teniendo esos anchos de banda prohibida calculados, se puede observar que cada muestra posee un solo borde de absorción, en la región visible del espectro electromagnético, ubicado en 475 nm para ambas muestras tratadas de forma controlada, este comportamiento se le podría atribuir al $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, ya que este material suele tener un borde de absorción superior a los 400 nm (Guo et al., 2018).

A las muestras decoradas con nanopartículas de oro también se les realizaron estudios de reflectancia difusa para observar la absorción de luz por parte de las nanopartículas de oro, así como cambios en el ancho de banda prohibida, los espectros de absorbancia se presentan en la Figura 34.

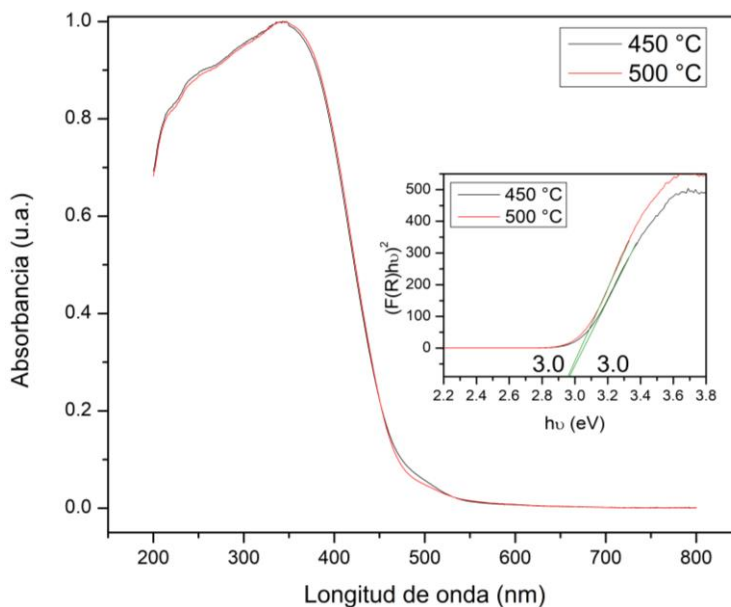


Figura 33. Espectro de absorbancia y estimación del ancho de banda prohibida de los polvos con un sinterizado controlado.

Se puede observar una banda de absorción en 520 nm, debido a la absorción del efecto de resonancia plasmónica superficial del oro. La intensidad de esta banda de absorción se incrementó junto con el aumento de la concentración del HAuCl_4 , que a su vez aumenta la cantidad de oro disponible para poder formar más nanopartículas de oro sobre el material (Guo et al., 2019).

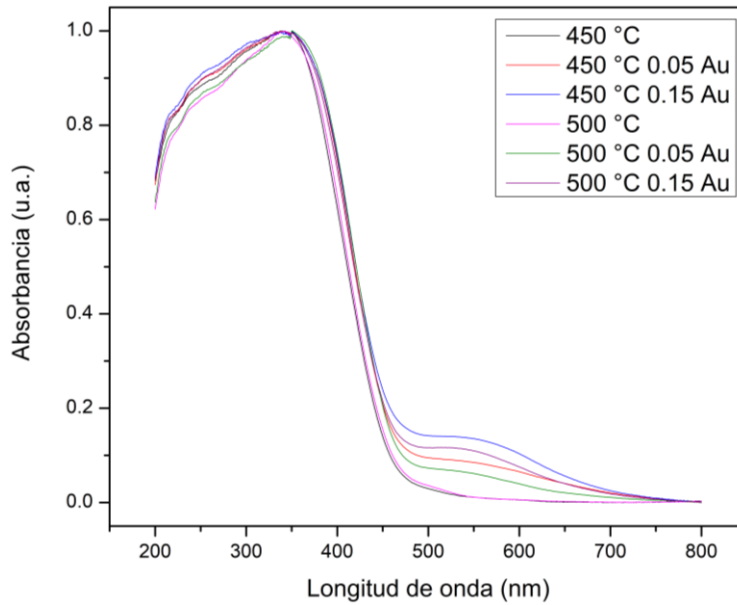


Figura 34. Espectros de absorbancia de las muestras con un sinterizado controlado a 450°C y 500°C, decoradas con diferentes concentraciones de nanopartículas de oro.

El nuevo valor de ancho de banda prohibido para todas las muestras con nanopartículas de oro fue de ~ 2.9 eV, representando una ligera disminución comparado con el valor de las muestras prístinas que poseen un ancho de banda prohibida de ~ 3.0 eV.

Las nanopartículas de oro desempeñan un papel crucial al cambiar la absorción óptica del material, esto conlleva un cambio en el ancho de banda de prohibido, disminuyendo. Este cambio puede aumentar al tener grandes concentraciones de nanopartículas de oro (Guo et al., 2019; Mukherjee et al., 2017).

6.7. Actividad catalítica

6.7.1. Degradación de colorantes utilizando lámpara

En la Figura 35 se observan los espectros de absorbancia de AM a diferentes tiempos de degradación, empleando la muestra sinterizada de forma controlada a

500 °C, es notable el decremento de la absorbancia de las bandas. Según la ley de Lambert-Beer, la concentración de sustancias absorbentes de luz, en un determinado intervalo de concentración, es proporcional a la absorbancia. En este caso, la disminución de intensidad indica una disminución de la concentración del colorante (Yan et al., 2023).

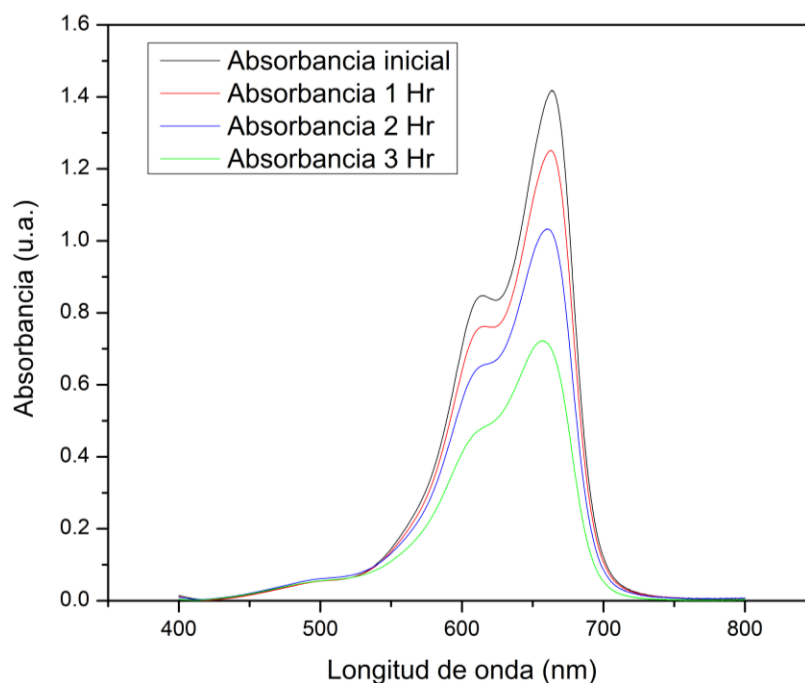


Figura 35. Espectros de absorción del AM degradado con la muestra sinterizada, de forma controlada, a 500 °C.

Posteriormente, las absorbancias obtenidas de las distintas muestras fueron convertidas a concentración con la ayuda de una curva de calibración. La capacidad para degradar el AM según la temperatura de tratamiento se muestra en la Figura 36. La muestra obtenida con un tratamiento térmico de 500 °C fue la que presentó una mejor actividad fotocatalítica, degradando aproximadamente un 39%, mientras que las otras muestras tratadas a 450 °C Y 550 °C obtuvieron valores de 35% y 34%, respectivamente. Esto indica que el material obtenido tiene la capacidad de eliminar colorantes, en medio acuoso, y que esta degradación se ve influenciada

por la temperatura de sinterizado que ocasiona cambios estructurales en el material. Una razón de que la muestra tratada a 500 °C tenga degradación se puede atribuir a la presencia de $\text{Bi}_6\text{Mo}_3\text{O}_{15}$, como se observa en los espectros Raman y rayos X.

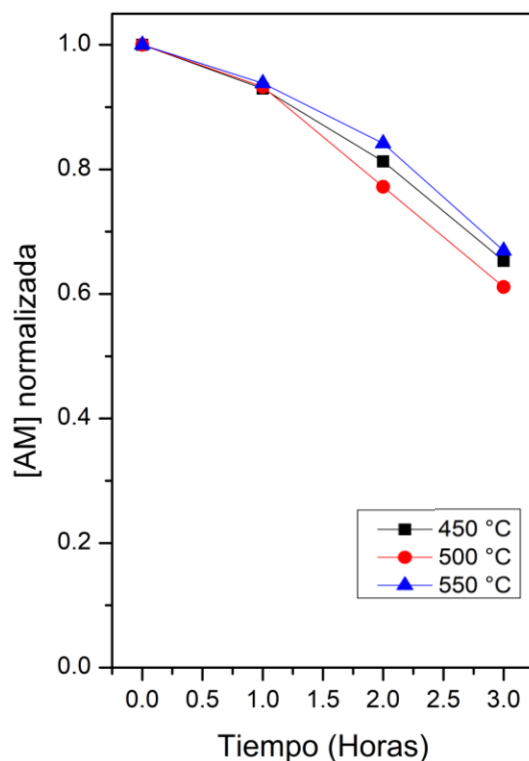


Figura 36. Fotodegradación de AM con lámpara germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$) en función de la temperatura de tratamiento térmico.

La Figura 37 muestra las fotodegradaciones de las muestras tratadas a 450 °C y 500 °C, con un sinterizado regular y controlado, empleando una lámpara germicida ($\lambda=254 \text{ nm}$). Debido a que estas 2 temperaturas obtuvieron las mejores degradaciones en la prueba anteriormente mostrada; eligiendo la temperatura de 450 °C sobre la de 550 °C por requerir menor inversión de energía para obtener un material con degradación de 35%.

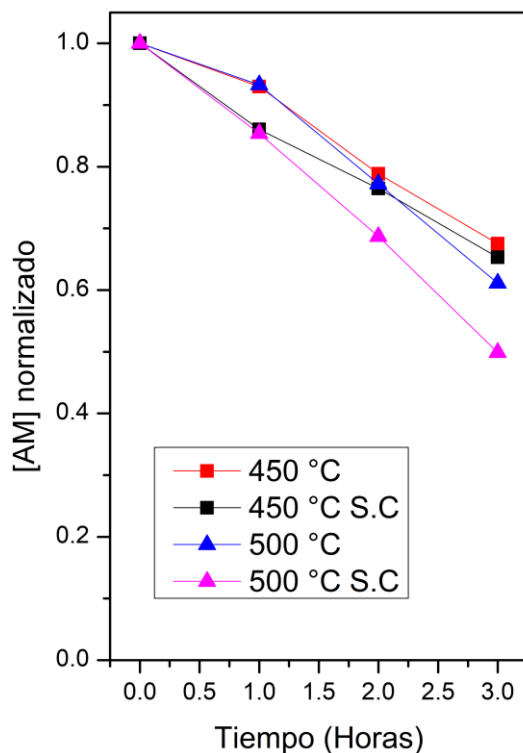


Figura 37. Comparación de la degradación de AM entre las muestras tratadas a 450 °C y 500 °C con un sinterizado normal y controlado.

A través de esta prueba se pudo determinar que las muestras con sinterizado controlado tienen una mejor capacidad de degradación de colorante, alcanzando valores de degradación de 35% y 51% para las muestras sinterizadas de forma controlada 450 °C y 500 °C, respectivamente.

El hecho de que las muestras que tuvieron un sinterizado controlado tengan mejores respuestas fotocatalíticas se puede deber a un menor tamaño de cristalito, mayor porosidad y a la presencia de $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$, este último debido a que las proporciones atómicas O/Bi y O/Mo son superiores a las de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ y da lugar a tener más átomos de oxígeno expuestos en la capa superior del fotocatalizador. Esto le

confiere una alta probabilidad de migración de electrones fotogenerados a la superficie y, por lo tanto, dar lugar a una mayor eficiencia de separación del par $e^- - h^+$. Debido a esto se puede explicar el porqué de la mayor actividad fotocatalítica del $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ que la del $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (Ding et al., 2019).

Así mismo, la diferencia de degradación se puede atribuir a la diferencia del tamaño de cristalito, siendo la muestra que más degradó el colorante, 500 °C sinterizado de forma controlada, es la misma que tiene el tamaño de cristalito más pequeño, debido a que a menor sea el tamaño de cristalito se tiende a mayores áreas superficiales (Phuruangrat et al., 2013).

Gracias a esta mejor respuesta fotocatalítica para degradar el colorante, se decidió usar únicamente el proceso de sinterizado controlado para el resto de las pruebas fotocatalíticas, para obtener los mejores resultados posibles.

En la siguiente gráfica, Figura 38, se observan las degradaciones de AM con lámpara germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$) en las muestras sinterizadas de forma controlada, puras y decoradas con nanopartículas de oro, $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Es apreciable que todas las muestras, prístinas y con nanopartículas, degradaron más el colorante que la fotólisis, con la lámpara germicida. La muestra que alcanzó la mayor degradación fue la muestra sinterizada de forma controlada a 500 °C, con un valor de degradación de 45%, siguiéndole en capacidad de degradación la muestra obtenida a 500 °C con $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nanopartículas de oro. La incorporación de nanopartículas de oro no favoreció la degradación, en este caso, debido a que la fuente de luz ($\lambda = 254 \text{ nm}$) no tenía la longitud de onda necesaria para activar el efecto plasmónico superficial, además la absorción de luz de las muestras con nanopartículas de oro se vería desplazada a una longitud de onda más larga (Ke et al., 2012).

Posteriormente, se utilizaron las 2 muestras que degradaron el AM más eficientemente, las muestras sinterizadas a 500 °C, prístinas y con una

concentración de $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nanopartículas de oro para hacer un experimento de degradación de tartrazina, un colorante muy empleado en varios sectores, Figura 39.

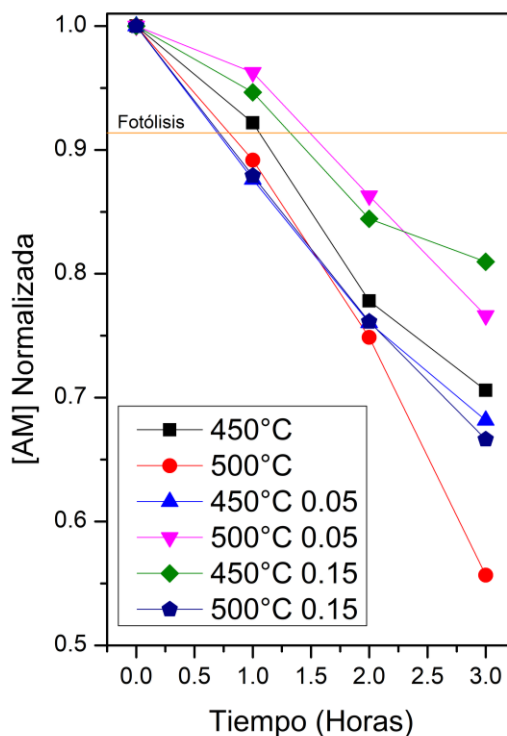


Figura 38. Fotodegradación de AM con lámpara germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$) de las muestras puras y decoradas con nanopartículas de oro.

La tartrazina al ser un tinte sintético es un compuesto aromático complejo bastante difícil de degradar, debido a que es una sustancia orgánica altamente estructurada y que presenta por lo menos un grupo azo ($R_1-N=N-R_2$), ampliamente utilizado en las industrias textil y alimentaria (Oancea & Meltzer, 2014). Debido a esto, la capacidad de degradación, de las muestras, es menor a la vista en las pruebas realizadas con AM, solo alcanzando valores de 83% y 89% para las muestras, prístina y decorada con nanopartículas de oro empleadas, respectivamente.

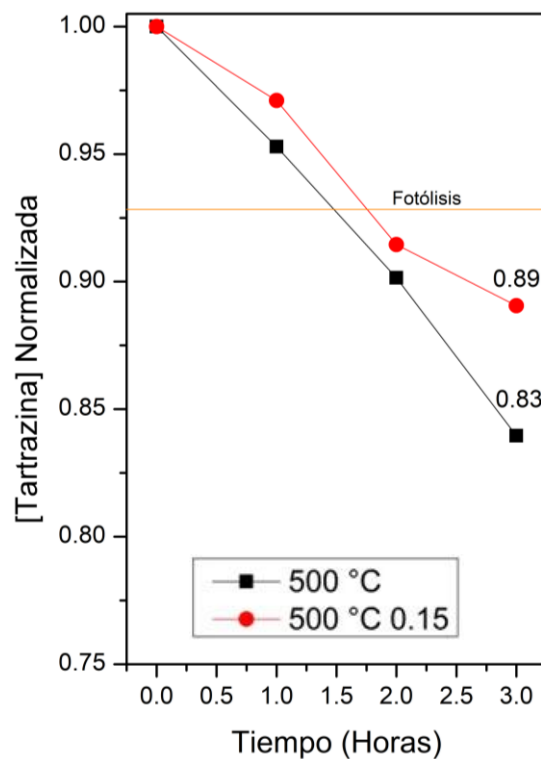


Figura 39. Fotodegradación de tartrazina con lámpara ($\lambda = 254 \text{ nm}$) de las muestras tratadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pura y con $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nanopartículas de oro.

6.7.2. Degradación de colorantes utilizando luz solar

Todas las muestras puras y decoradas con nanopartículas de oro fueron puestas a prueba para la degradación de AM y tartrazina. En la Figura 40 se puede observar la degradación del AM cuando se utiliza el sol como fuente de luz para la fotocatalisis.

Es apreciable el cambio, respecto a las pruebas realizadas empleando una lámpara germicida como fuente de luz, ya que se puede aprovechar las componentes

ultravioleta y visible, provenientes del espectro electromagnético generado por el sol.

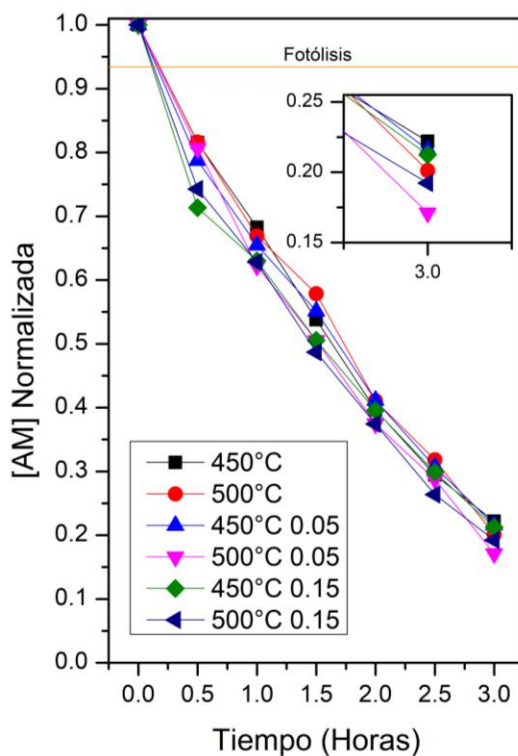


Figura 40. Fotodegradación de azul de metileno empleando luz solar, de todas las muestras.

El porcentaje de degradación de AM alcanzado con las distintas muestras fue de 77.80 %, 79.88 %, 78.40 %, 82.89 %, 78.75 % y 80.76 % para las muestras 450 °C, 500 °C, 450 °C 0.05, 500 °C 0.05, 450 °C 0.15 y 500 °C 0.15, respectivamente.

Los valores de degradación obtenidos por las muestras decoradas con nanopartículas de oro fueron mejores que los obtenidos por las muestras prístinas, esto debido a que presentaron un intervalo de absorción de luz más amplio. Lo que indica que las nanopartículas de oro, en la superficie del material, mejoran la captación de luz visible: Adicionalmente, pueden mejorar considerablemente la

eficiencia de separación de los pares ($e^- - h^+$) fotogenerados debido a la formación de barreras Schottky, entre la superficie del semiconductor y el metal noble, las cuales impiden que los e^- que pasaron del semiconductor a las nanopartículas regresen, previniendo la recombinación (Guo et al., 2019).

Posteriormente, se realizó el cálculo de la cinética de degradación, ajustando los valores a un modelo de primer orden, Ec. (17).

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (17)$$

En donde C_0 y C son las concentraciones, a un tiempo 0 y a un determinado tiempo, y k es la constante de velocidad de primer orden. La determinación de las constantes de velocidad se presenta en la Figura 41.

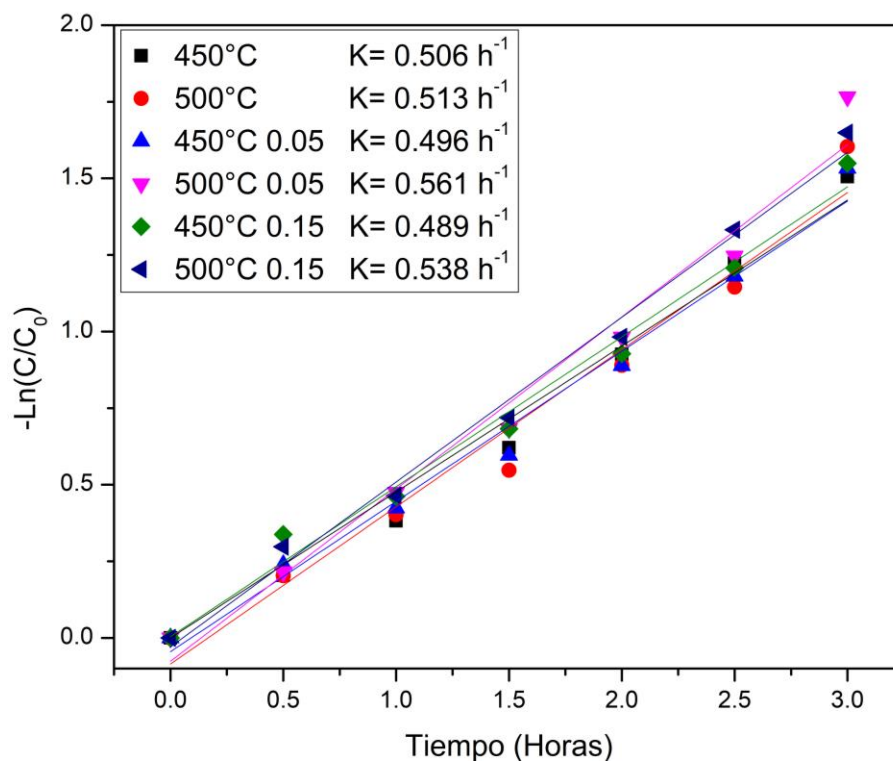


Figura 41. Cinética de las degradaciones de azul de metileno con luz solar.

Los valores obtenidos fueron: 0.506 h^{-1} , 0.513 h^{-1} , 0.496 h^{-1} , 0.561 h^{-1} , 0.489 h^{-1} , 0.538 h^{-1} , que pertenecen respectivamente a las muestras $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.05 , $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.05 , $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.15 y $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.15 .

Es observable que la muestra que tiene la mayor constante de velocidad le pertenece a la muestra $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.05 , siendo 9.5% mayor en comparación a la muestra sin nanopartículas de oro. Esto concuerda con que a una mayor tasa de degradación se obtiene una mayor constante de velocidad, efecto atribuible a la presencia de las nanopartículas de oro en la superficie del material que mejoran la actividad catalítica en comparación con el material prístino (Guo et al., 2019; Sun et al., 2019).

Asimismo, se realizaron pruebas de degradación de colorante con tartrazina. Este colorante presentó una degradación fotocatalítica mayor a la degradación ocasionada por la fotólisis, generada por la luz solar. Estas degradaciones se presentan en la Figura 42 y el cálculo de constantes de velocidad se presenta en la Figura 43.

El porcentaje de degradación de tartrazina alcanzado con las distintas muestras fue de 16.00% , 16.67% , 16.50% , 21.89% , 21.02% , 18.77% para las muestras $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.05 , $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.05 , $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.15 y $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.15 , respectivamente.

Una vez más se observa que la muestra $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.05 , presentó la mayor degradación de tartrazina, con un 21.89% . Ya que se mejora la creación y separación de $(e^{-} - h^{+})$, por el efecto plasmónico superficial, la unión Schottky, la transferencia rápida de cargas en el metal y el atrapamiento de portadores de carga (Nahar et al., 2017).

Las constantes de velocidad se determinaron con un modelo de cinética de primer orden, los valores calculados son 0.057 h^{-1} , 0.059 h^{-1} , 0.058 h^{-1} , 0.079 h^{-1} , 0.077 h^{-1} , 0.067 h^{-1} , que pertenecen respectivamente a las muestras $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.05 , $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.05 , $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.15 y $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.15 .

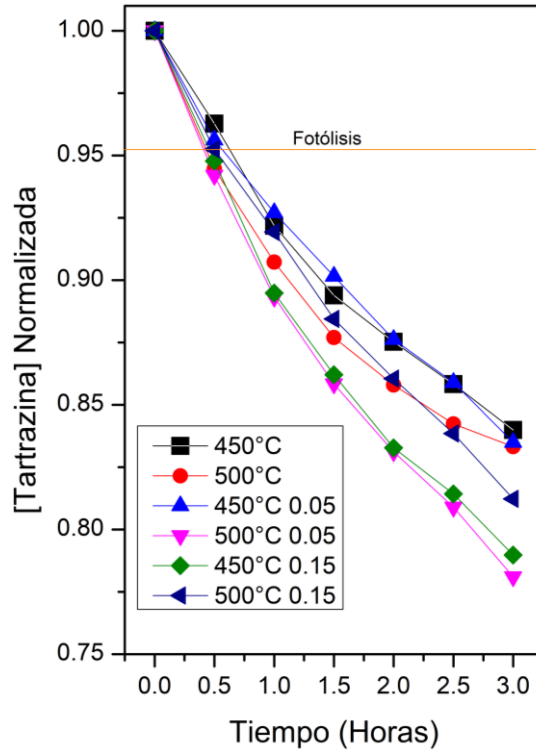


Figura 42. Fotodegradación de tartrazina empleando luz solar, de todas las muestras.

La muestra con mayor velocidad de degradación es 500 °C 0.05, siendo de 0.077 h⁻¹, representando un incremento de ~30 % comparado con la muestra 500 °C pura.

Se puede observar un comportamiento parecido a la degradación de AM, siendo que las muestras decoradas con nanopartículas de oro tienen un efecto sinérgico con el fotocatalizador, aumentando la constante de velocidad.

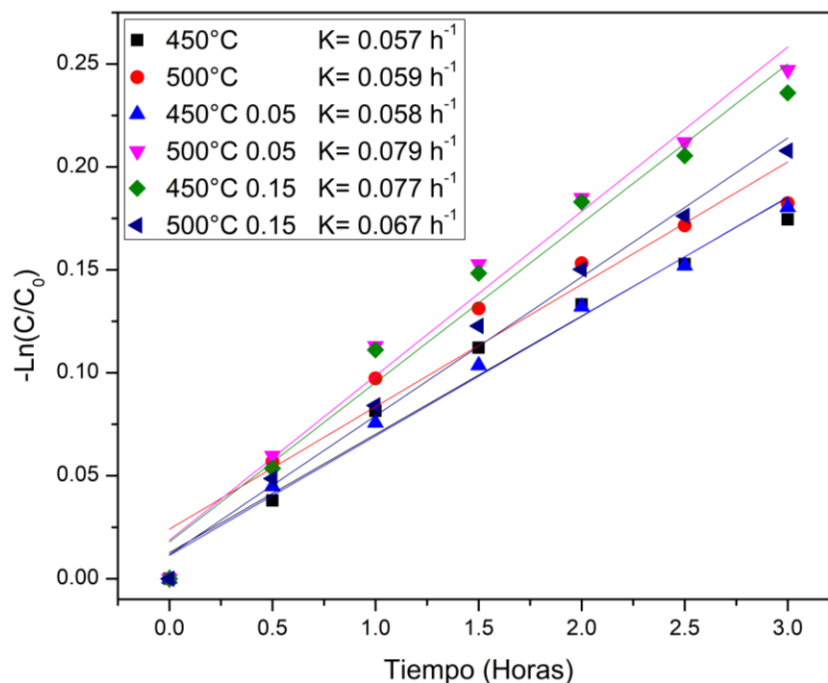


Figura 43. Cinética de las degradaciones de tartrazina con luz solar.

6.7.3. Fotorreducción de CO₂

En la Figura 44 se pueden apreciar los valores obtenidos de metanol. A la izquierda se muestran los valores obtenidos al utilizar la muestra prístina, sinterizada a 500 °C, mientras que el resto representa las muestras sinterizadas a 450 °C y 500 °C, prístinas y decoradas con las diferentes concentraciones de nanopartículas de oro, utilizadas bajo radiación solar.

En la fotorreducción de CO₂ en agua, tanto la fotorreducción de CO₂ como la fotooxidación de H₂O ocurren simultáneamente bajo irradiación de luz solar utilizando un fotocatalizador con ancho de banda adecuado. Asimismo, diversas condiciones de reacción afectan intensamente la distribución de los productos generados de esta reacción, como la geometría del reactor, el tipo de catalizador, los reactivos de sacrificio e incluso el tipo de iluminación (Nahar et al., 2017).

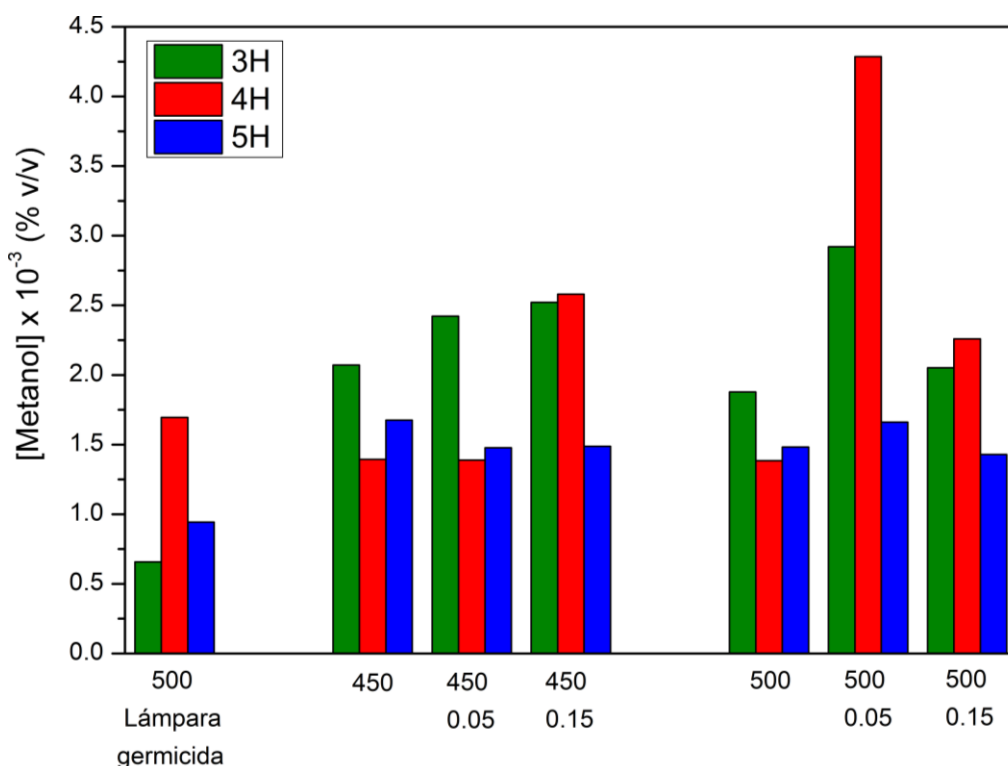


Figura 44. Comparación de la producción de metanol en función de la muestra empleada, bajo irradiación ultravioleta e irradiación solar.

La nanopartícula de oro fotodepositadas sobre la superficie de molibdato de bismuto presentaron el efecto plasmónico superficial, lo que les permitía absorber parte del espectro visible. Gracias a esta mayor absorción de luz significa una mayor cantidad de energía disponible para las reacciones fotocatalíticas. Asimismo, la interfaz superficial del semiconductor, con nanopartículas de oro depositadas, favorece la separación del par $e^- - h^+$ y limita la tendencia a la recombinación de los pares fotogenerados debido a la formación de barreras Schottky. Adicionalmente, las nanopartículas de oro pudieron generar electrones los cuales se pueden transferir, rápidamente, al semiconductor para ser empleados en las reacciones de oxidación y reducción, dando lugar a un aumento en la actividad fotocatalítica, que a su vez se vería reflejado en un aumento en la producción de metanol (Yadav et al., 2023).

Igualmente, es notable que en todas las muestras se puede apreciar un comportamiento oscilatorio de las concentraciones determinadas de metanol; ya sea un aumento conforme avanza el tiempo de reacción de 3 a 4 horas, seguido de un descenso en la concentración al llegar a las 5 horas, o el caso contrario que ocurra un decremento en la concentración al pasar de 3 a 4 horas y un posterior aumento en la concentración de metanol, al alcanzar las 5 horas de reacción.

En la fotorreducción de CO₂ a metanol, u otro hidrocarburo, la actividad fotocatalítica puede disminuir después de un tiempo determinado debido a una reacción de regresión, originada por los huecos, y que sea más rápida que la reducción del CO₂. Adicionalmente, algunos fotocatalizadores pueden poseer un poder oxidante tan grande, que da lugar a la generación de radicales hidroxilos, a partir del agua, los cuales tienen la posibilidad de oxidar las especies intermedias, formadas durante la reducción de CO₂, lo cual se afectara apreciablemente el rendimiento final de la reacción (Gong et al., 2021).

Finalmente, se puede apreciar claramente que la muestra, que tuvo un sinterizado controlado a 500 °C y que fue decorada con nanopartículas de oro, a partir de una solución 0.05 mmol•L⁻¹ de HAuCl₄. Los fuertes campos eléctricos creados por el efecto plasmónico superficial, de las nanopartículas de oro, excitan de forma local los pares (e⁻ - h⁺) en el fotocatalizador a una velocidad varias veces mayor a la de la luz incidente habitual, generando una mejora en la reacción (Nahar et al., 2017).

Esta muestra produjo grandes cantidades de metanol, en comparación con las demás muestras, así como obtener el valor máximo de concentración detectado para todas las muestras, de 4.28x10⁻³ %v/v, siendo esta concentración casi el doble al de las demás muestras.

7. Conclusiones

Se obtuvieron polvos de γ - Bi_2MoO_6 por el método sol-gel, con una síntesis nueva y con la menor inversión energética posible. Mediante espectroscopia Raman y reflectancia difusa se determinó que la aplicación de un baño ultrasónico en las soluciones tiene, como efecto, la formación de un compuesto no deseado. Dando como resultado un material con mayor ancho de banda prohibida, por lo que requeriría mayor energía para iniciar la fotocatalisis.

A partir de la síntesis sol-gel sin involucrar ultrasonido y empleando un sinterizado controlado, se obtuvieron polvos con propiedades idóneas para ser empleados como fotocatalizadores. Los difractogramas de rayos X reflejan una diferencia en la calidad cristalina, se puede observar que en las muestras con un sinterizado controlado se presenta una mayor intensidad de las difracciones, así como menor amplitud de estas. Adicionalmente, se calculó un tamaño de cristalito más pequeño y menor micro estrés en la red cristalina. Para el caso de los espectros Raman se presenta una mejor definición de las bandas asociadas a los modos vibracionales característicos del γ - Bi_2MoO_6 . Adicionalmente, gracias a las pruebas fotocatalíticas se observó un mejor rendimiento con las muestras sinterizadas de forma controlada; esto debido a la presencia de $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$, confirmada mediante difracción de rayos X.

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido mostraron una gran dispersión de tamaños de partícula, el valor de la media calculado fue de $2.05 \mu\text{m}$, producto del método sol-gel y la molienda manual realizada. Se pudieron observar indicios de porosidad en las muestras tratadas de forma controlada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que indica una mayor área superficial y, por lo tanto, una mejor actividad fotocatalítica.

La incorporación de nanopartículas de oro en la superficie del material, mediante el método de fotodepósito, se llevó a cabo con éxito. La presencia de las nanopartículas se pudo corroborar mediante reflectancia difusa, al presentar una banda de absorción debido al efecto plasmónico. Igualmente, se determinó que el

ancho de banda prohibida de las muestras decoradas fue de ~ 2.9 eV, un valor ligeramente inferior al de las muestras puras de ~ 3.0 eV, indicando una mejor absorción de la luz debido a las nanopartículas en la superficie del material.

Las pruebas de degradación fotocatalítica de colorantes, tanto en pruebas de laboratorio como solares, demostraron el efecto del sinterizado controlado, así como la temperatura de este. Los mejores resultados fueron obtenidos con las muestras que tuvieron el sinterizado controlado a 500°C , obteniendo un tamaño de cristalito más pequeño y menor estrés de la red cristalina. La presencia de $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ pudo tener un efecto favorable debido a la forma que este puede distribuir las cargas fotogeneradas. Las muestras decoradas con nanopartículas de oro presentaron mejores degradaciones en las pruebas solares, al aprovechar un poco más el espectro electromagnético y a las propiedades plasmónicas de las nanopartículas. Siendo la muestra sinterizada controladamente a 500°C y decorada con nanopartículas de oro, con una concentración de $0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, la que alcanzó la mejor degradación de colorantes, 86.89% y 21.89% , para azul de metileno y tartrazina respectivamente.

La fotorreducción de CO_2 a metanol fue realizada con éxito tanto con los polvos puros como con los polvos decorados con nanopartículas de oro, estos últimos obtuvieron las mayores concentraciones de metanol. La muestra sinterizada de forma controlada a 500°C y decorada con una concentración de $0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nanopartículas de oro fue la que obtuvo la concentración máxima cuantificada de metanol, con $4.28 \times 10^{-3}\%$ v/v, representando casi el doble que otras muestras utilizadas.

Se concluye finalmente que la ruta de síntesis idónea para la obtención de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, con las mejores propiedades fotocatalíticas, es excluyendo el baño ultrasónico y realizando un sinterizado controlado a 500°C . En este trabajo la mejor concentración para decorar los polvos con oro fue de $0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, de acuerdo con los resultados de todos los experimentos fotocatalíticos.

8. Referencias

- Aboualigaedari, N., & Mohammad, R. (2021). A review on the synthesis of the TiO₂-based photocatalyst for the environmental purification. *Journal of Composites and Compounds*, 3, 25–42. <https://doi.org/10.52547/jcc.3.1.4>
- Adewuyi, Y. G. (2001). Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4681–4715. <https://doi.org/10.1021/ie010096l>
- Adler, F., Berardi, M., García Pedrosa, M., Monticelli, F., & Morquecho, M. (2013). *Instalaciones Industriales - Energía solar fotovoltaica*. Universidad Nacional de Mar del Plata. <https://www3.fi.mdp.edu.ar/dtoelectrica/files/instalaciones-industriales/material/autogeneracion/renovables/solar/energia solar 2013.pdf>
- Aiswarya, P. M., Ghosh, S., Ganesan, R., & Gnanasekaran, T. (2020). Phase diagram studies on ternary Bi–Mo–O system. *Journal of Solid State Chemistry*, 292(August), 121657. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121657>
- Aiswarya, P. M., Shyam Kumar, S., Ganesan, R., & Gnanasekaran, T. (2019). Determination of thermodynamic properties of Bi₂Mo₃O₁₂ (s), Bi₂MoO₆ (s) and Bi₆Mo₂O₁₅ (s). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 139, 105886. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105886>
- Akmal, Z., Taj, A., Madni, A., Sarfraz, R. A., Iqbal, M. Z., Afzal, M., Mahmood, A., Mahmood, K., Bajwa, S. Z., & Khan, W. S. (2022). Fabrication of bismuth molybdenum oxide nanoparticles as a dual interface for photocatalysis and biosensing. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 12(9), 2563–2577. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02564-w>
- Ameta, R., & Ameta, S. C. (2017). *Photocatalysis: Principles and Applications*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315372396>
- Aresta, M. (Ed.). (2010). *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. <https://doi.org/10.1002/9783527629916>

- Azizian-kalandaragh, Y., Khodayari, A., & Behboudnia, M. (2009). Ultrasound-assisted synthesis of ZnO semiconductor nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 12(4–5), 142–145. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2009.09.006>
- Bang, J. H., & Suslick, K. S. (2010). Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced Materials*, 22(10), 1039–1059. <https://doi.org/10.1002/adma.200904093>
- Besteiro, L. V., Kong, X. T., Wang, Z. M., & Govorov, A. O. (2021). Theory of Plasmonic Excitations. In *Plasmonic Catalysis: From Fundamentals to Applications* (pp. 1–35). <https://doi.org/10.1002/9783527826971.ch1>
- Bi, J., Fang, W., Li, L., Li, X., Liu, M., Liang, S., Zhang, Z., He, Y., Lin, H., Wu, L., Liu, S., & Wong, P. K. (2015). Ternary reduced-graphene-oxide/Bi₂MoO₆/Au nanocomposites with enhanced photocatalytic activity under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.083>
- Bordia, R. K., & Camacho-Montes, H. (2012). Sintering: Fundamentals and Practice. In *Ceramics and Composites Processing Methods* (pp. 1–42). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118176665.ch1>
- Candal, R. J., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica. In M. A. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. (pp. 79–101).
- Cao, S., Shen, B., Tong, T., Fu, J., & Yu, J. (2018). 2D/2D Heterojunction of Ultrathin MXene/Bi₂WO₆ Nanosheets for Improved Photocatalytic CO₂ Reduction. *Advanced Functional Materials*, 28(21), 1–11. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800136>
- Chang, X., Wang, T., & Gong, J. (2016). CO₂ photo-reduction: Insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy and Environmental Science*, 9(7), 2177–2196. <https://doi.org/10.1039/c6ee00383d>

- Chen, Y., Yang, W., Gao, S., Zhu, L., Sun, C., & Li, Q. (2018). Internal Polarization Modulation in Bi_2MoO_6 for Photocatalytic Performance Enhancement under Visible-Light Illumination. *ChemSusChem*, 11(9), 1521–1532. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800180>
- Cheng, L., Liu, L., Wang, D., Yang, F., & Ye, J. (2019). Synthesis of bismuth molybdate photocatalysts for CO_2 photo-reduction. *Journal of CO_2 Utilization*, 29(December 2018), 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.013>
- Cuéllar, E. L., Martínez-De La Cruz, A., Rodríguez, K. H. L., & Méndez, U. O. (2011). Preparation of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ thin films by thermal evaporation deposition and characterization for photocatalytic applications. *Catalysis Today*, 166(1), 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.005>
- Dai, W., Yu, J., Xu, H., Hu, X., Luo, X., Yang, L., & Tu, X. (2016). Synthesis of hierarchical flower-like Bi_2MoO_6 microspheres as efficient photocatalyst for photoreduction of CO_2 into solar fuels under visible light. *CrystEngComm*, 18(19), 3472–3480. <https://doi.org/10.1039/c6ce00248j>
- Dai, W., Hu, X., Wang, T., Xiong, W., Luo, X., & Zou, J. (2018). Hierarchical $\text{CeO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterostructured nanocomposites for photoreduction of CO_2 into hydrocarbons under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 434, 481–491. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.207>
- Dai, W., Dai, W., Xiong, W., Xiong, W., Yu, J., Yu, J., Zhang, S., Zhang, S., Li, B., Li, B., Yang, L., Yang, L., Wang, T., Wang, T., Luo, X., Luo, X., Zou, J., Zou, J., Luo, S., & Luo, S. (2020). Bi_2MoO_6 Quantum Dots in Situ Grown on Reduced Graphene Oxide Layers: A Novel Electron-Rich Interface for Efficient CO_2 Reduction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(23), 25861–25874. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c04730>
- Dai, W., Long, J., Yang, L., Zhang, S., Xu, Y., Luo, X., Zou, J., & Luo, S. (2021). Oxygen migration triggering molybdenum exposure in oxygen vacancy-rich ultra-thin Bi_2MoO_6 nanoflakes: Dual binding sites governing selective CO_2 reduction into liquid hydrocarbons. *Journal of Energy Chemistry*, 61, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.01.009>

- De Oliveira, P. W., Becker-Willinger, C., & Jilavi, M. H. (2010). Sol-gel derived nanocomposites for optical applications. *Advanced Engineering Materials*, 12(5), 349–361. <https://doi.org/10.1002/adem.201000116>
- Dehghanghadikolaei, A., Ansary, J., & Ghoreishi, R. (2018). Sol-gel process applications: A mini-review. *Proceedings of the Nature Research Society*, 2(June). <https://doi.org/10.11605/j.pnrs.201802008>
- Depablos-Rivera, O., Martínez, A., & Rodil, S. E. (2021). Interpretation of the Raman spectra of bismuth oxide thin films presenting different crystallographic phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 853, 157245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157245>
- Diario Oficial de la Federación. Secretaria de Salud SSA. (1997). *NORMA Oficial Mexicana NOM-142-SSA1-1995, Bienes y servicios. Bebidas alcohólicas. Especificaciones sanitarias. Etiquetado sanitario y comercial*. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4886936&fecha=09/07/1997#gsc.tab=0
- Ding, L., Zhang, T., Zhou, Y., Liu, Q., Zhang, L., & Li, P. (2019). Recycled photocatalyst and available photodetector based on ternary Bi₆Mo₂O₁₅ sub-microcrystals. *Results in Physics*, 13(February), 102117. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.053>
- Fathyunes, L., Khalil-Allafi, J., Sheykholeslami, S. O. R., & Moosavifar, M. (2018). Biocompatibility assessment of graphene oxide-hydroxyapatite coating applied on TiO₂ nanotubes by ultrasound-assisted pulse electrodeposition. *Materials Science and Engineering C*, 87(2017), 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.02.012>
- Feitosa de Carvalho, T. A., Nobre, F. X., de Lima Barros, A., Ghosh, A., de Almeida Lima e Silva, A., Oliveira dos Santos Fontenelle, R., Rita de Moraes Chaves Santos, M., & Elias de Matos, J. M. (2021). Investigation of optical, structural, and antifungal properties of lindgrenite obtained by conventional coprecipitation and ultrasound-assisted coprecipitation methods. *Journal of Solid State Chemistry*, 295(November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.121957>

- Fernando, J. F. S., Shortell, M. P., Noble, C. J., Harmer, J. R., Jaatinen, E. A., & Waclawik, E. R. (2016). Controlling Au Photodeposition on Large ZnO Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(22), 14271–14283. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03128>
- Fondriest Environmental. (2014). *Solar Radiation and Photosynthetically Active Radiation*. Fundamentals of Environmental Measurements. <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/weather/solar-radiation/>
- Gallego-Juárez, J. A. (2017). Basic Principles of Ultrasound. In *Ultrasound in Food Processing* (pp. 1–26). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118964156.ch1>
- García-López, E. I., & Palmisano, L. (2021). Materials Science in Photocatalysis. In *Materials Science in Photocatalysis*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821859-4.09990-6>
- Ghosh, S. (2018). Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications. In *Visible Light-Active Photocatalysis* (Vol. 3, Issue April). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9783527808175>
- Gnanasekaran, L., Hemamalini, R., & Ravichandran, K. (2015). Synthesis and characterization of TiO₂ quantum dots for photocatalytic application. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 589–594. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.05.002>
- Gong, E., Ali, S., Hiragond, C. B., Kim, H. S., Powar, N. S., Kim, D., Kim, H., & In, S. II. (2021). Solar fuels: research and development strategies to accelerate photocatalytic CO₂ conversion into hydrocarbon fuels. *Energy and Environmental Science*, 15(3), 880–937. <https://doi.org/10.1039/d1ee02714j>
- Grossin, D., & Noudem, J. G. (2004). Synthesis of fine La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ powder by different ways. *Solid State Sciences*, 6(9), 939–944. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.06.003>

- Guo, J., Shi, L., Zhao, J., Wang, Y., Tang, K., Zhang, W., Xie, C., & Yuan, X. (2018). Enhanced visible-light photocatalytic activity of Bi₂MoO₆ nanoplates with heterogeneous Bi₂MoO_{6-x}@Bi₂MoO₆ core-shell structure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224(June 2017), 692–704. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.030>
- Guo, L., Zhao, Q., Shen, H., Han, X., Zhang, K., Wang, D., Fu, F., & Xu, B. (2019). Ultrafine Au nanoparticles anchored on Bi₂MoO₆ with abundant surface oxygen vacancies for efficient oxygen molecule activation. *Catalysis Science and Technology*, 9(12), 3193–3202. <https://doi.org/10.1039/c9cy00579j>
- Hardcastle, F. D., & Wachs, I. E. (1991). Molecular structure of molybdenum oxide in bismuth molybdates by Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 95(26), 10763–10772. <https://doi.org/10.1021/j100179a045>
- He, W., Wei, Y., Xiong, J., Tang, Z., Song, W., Liu, J., & Zhao, Z. (2022). Insight into reaction pathways of CO₂ photoreduction into CH₄ over hollow microsphere Bi₂MoO₆-supported Au catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 433(P2), 133540. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133540>
- Jia, J., Du, X., Liu, E., Wan, J., Pan, C., Ma, Y., Hu, X., & Fan, J. (2017). Highly efficient and stable Au/Bi₂MoO₆/Bi₂WO₆ heterostructure with enhanced photocatalytic activity for NO gas removal under visible light irradiation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(14). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa60e3>
- Ke, X., Sarina, S., Zhao, J., Zhang, X., Chang, J., & Zhu, H. (2012). Tuning the reduction power of supported gold nanoparticle photocatalysts for selective reductions by manipulating the wavelength of visible light irradiation. *Chemical Communications*, 48(29), 3509–3511. <https://doi.org/10.1039/c2cc17977f>
- Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H., & Plech, A. (2006). Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32), 15700–15707. <https://doi.org/10.1021/jp061667w>

- Kiran Kumar Reddy, R., Kailasa, S., Geetha Rani, B., Jayarambabu, N., Yasuhiko, H., Venkata Ramana, G., & Venkateswara Rao, K. (2019). Hydrothermal approached 1-D molybdenum oxide nanostructures for high-performance supercapacitor application. *SN Applied Sciences*, 1(11), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1295-5>
- Kirk, A. P. (2015). From Nuclear Fusion to Sunlight. *Solar Photovoltaic Cells*, 9–24. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802329-7.00002-x>
- König, B. (2013). Chemical Photocatalysis. In *Chemical Photocatalysis* (52nd ed.). <https://doi.org/10.1002/anie.201307399>
- Le, M. T. (2018). Bismuth Molybdate-Based Catalysts for Selective Oxidation of Hydrocarbons. *Bismuth - Advanced Applications and Defects Characterization*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75105>
- Li, H., Liu, C., Li, K., & Wang, H. (2008). Preparation, characterization and photocatalytic properties of nanoplate Bi₂MoO₆ catalysts. *Journal of Materials Science*, 43(22), 7026–7034. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3034-y>
- Li, Q., Wu, C., Wang, K., Wang, X., Chen, X., Dai, W., & Fu, X. (2022). Comparison of the catalytic performance of Au/TiO₂ prepared by in situ photodeposition and deposition precipitation methods for CO oxidation at room temperature under visible light irradiation. *Catalysis Science and Technology*, 12(1), 237–249. <https://doi.org/10.1039/d1cy01829a>
- Li, X., Yu, J., & Jiang, C. (2020). Principle and surface science of photocatalysis. In *Interface Science and Technology* (Vol. 31). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102890-2.00001-4>
- Liu, G. Q., Hao, Q. B., Zheng, H. L., Zhang, S. N., Xu, X. Y., Jiao, G. F., Cui, L. J., Wang, P. F., & Li, C. S. (2018). Effect of grinding method on the precursor powder of Bi₂223 and properties of strip. *Journal of Physics: Conference Series*, 1054(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1054/1/012042>

- Liu, X., Gu, S., Zhao, Y., Zhou, G., & Li, W. (2020). BiVO₄, Bi₂WO₆ and Bi₂MoO₆ photocatalysis: A brief review. *Journal of Materials Science and Technology*, 56, 45–68. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.023>
- Liu, Y., Huang, B., Dai, Y., Zhang, X., Qin, X., Jiang, M., & Whangbo, M. H. (2009). Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO₄ photocatalyst. *Catalysis Communications*, 11(3), 210–213. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.10.010>
- Luo, Y. (2009). ZnO microrods photodeposited with Au@Ag nanoparticles: Synthesis, characterization and application in SERS. *Colloid Journal*, 71(2), 223–232. <https://doi.org/10.1134/S1061933X09020112>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
- Martínez-de la Cruz, A., Marcos Villarreal, S. M. G., Torres-Martínez, L. M., López Cuéllar, E., & Ortiz Méndez, U. (2008). Photoassisted degradation of rhodamine B by nanoparticles of α -Bi₂Mo₃O₁₂ prepared by an amorphous complex precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 112(2), 679–685. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.06.035>
- Martínez-de la Cruz, A., & Obregón Alfaro, S. (2009). Synthesis and characterization of nanoparticles of α -Bi₂Mo₃O₁₂ prepared by co-precipitation method: Langmuir adsorption parameters and photocatalytic properties with rhodamine B. *Solid State Sciences*, 11(4), 829–835. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.01.007>
- Martínez-de la Cruz, A., & Obregón Alfaro, S. (2010). Synthesis and characterization of γ -Bi₂MoO₆ prepared by co-precipitation: Photoassisted degradation of organic dyes under vis-irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 320(1–2), 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.01.008>

- Mason, T. J., & Cintas, P. (2007). Sonochemistry. *Handbook of Green Chemistry and Technology*, 372–396. <https://doi.org/10.1002/9780470988305.ch16>
- Medina Ramírez, R. E. (2021). *Preparación y caracterización de dióxido de titanio dopado con cromo para aplicaciones fotocatalíticas* [Universidad del Tolima]. <https://repository.ut.edu.co/entities/publication/c689ba13-b568-47c0-8bdd-c3d293905be3>
- Meng, X., & Zhang, Z. (2016). Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 533–549. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.030>
- Mukherjee, S., Chakraborty, S., Samanta, A., Ghosh, J., & Mukhopadhyay, A. K. (2017). Band gap tuning in gold nanoparticle decorated TiO₂ films: effect of Au nanoparticle concentration. *Materials Research Express*, 4(6), 65016. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa73fb>
- Murugan, R., Gangadharan, R., Kalaiselvi, J., Sukumar, S., Palanivel, B., & Mohan, S. (2002). Investigation of structural changes in the phase transformations of γ -Bi₂MoO₆. In *Journal of Physics Condensed Matter* (Vol. 14, Issue 15, pp. 4001–4010). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/15/314>
- Nahar, S., Zain, M. F. M., Kadhum, A. A. H., Hasan, H. A., & Hasan, M. R. (2017). Advances in photocatalytic CO₂ reduction with water: A review. In *Materials* (Vol. 10, Issue 629). <https://doi.org/10.3390/ma10060629>
- Nath, D., Singh, F., & Das, R. (2020). X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, 239(April 2019), 122021. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021>
- National Aeronautics and Space Administration. (2022). *Carbon Dioxide*. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>
- Neamen, D. A. (2003). *Semiconductor physics and devices: basic principles*. McGraw-hill.

- Nguyen, V. H., Bui, Q. T. P., Vo, D. V. N., Lim, K. T., Bach, L. G., Do, S. T., Van Nguyen, T., Doan, V. D., Nguyen, T. D., & Nguyen, T. D. (2019). Effective photocatalytic activity of sulfate-modified BiVO₄ for the decomposition of methylene blue under LED visible light. *Materials*, 12(7). <https://doi.org/10.3390/ma12172681>
- Oancea, P., & Meltzer, V. (2014). Kinetics of tartrazine photodegradation by UV/H₂O₂ in aqueous solution. *Chemical Papers*, 68(1), 105–111. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0426-5>
- Ola, O., Maroto-Valer, M. M., & Mackintosh, S. (2013). Turning CO₂ into valuable chemicals. *Energy Procedia*, 37, 6704–6709. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.603>
- Ola, O., & Maroto-Valer, M. M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>
- Pandey, A. K., R., R. K., & Samykano, M. (2022). Chapter 1 - Solar energy: direct and indirect methods to harvest usable energy. In A. K. Pandey, S. Shahabuddin, & M. S. Ahmad (Eds.), *Dye-Sensitized Solar Cells* (pp. 1–24). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818206-2.00007-4>
- Pandey, S., Goswami, G. K., & Nanda, K. K. (2013). Green synthesis of polysaccharide/gold nanoparticle nanocomposite: An efficient ammonia sensor. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 229–234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.009>
- Phuruangrat, A., Jitrou, P., Dumrongrojthanath, P., Ekthammathat, N., Kuntalue, B., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2013). Hydrothermal synthesis and characterization of Bi₂MoO₆ nanoplates and their photocatalytic activities. *Journal of Nanomaterials*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/789705>

- Powles, A. E., Martin, D. J., Wells, I. T., & Goodwin, C. R. (2018). Physics of ultrasound. *Anaesthesia and Intensive Care Medicine*, 19(4), 202–205. <https://doi.org/10.1016/j.mpaic.2018.01.005>
- Ran, J., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2018). Cocatalysts in Semiconductor-based Photocatalytic CO₂ Reduction: Achievements, Challenges, and Opportunities. *Advanced Materials*, 30(7), 1–31. <https://doi.org/10.1002/adma.201704649>
- Sahara, G., & Ishitani, O. (2015). Efficient photocatalysts for CO₂ reduction. *Inorganic Chemistry*, 54(11), 5096–5104. <https://doi.org/10.1021/ic502675a>
- Salazar-Pérez, A. J., Camacho-López, M. A., Morales-Luckie, R. A., Sánchez-Mendieta, V., Ureña-Núñez, F., & Arenas-Alatorre, J. (2005). Structural evolution of Bi₂O₃ prepared by thermal oxidation of bismuth nanoparticles. *Superficies y Vacío*, 18(3), 4–8. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-35212005000300004&lng=es&nrm=iso
- Sánchez, B., Cardona, A. I., Peral, J., & Litter, M. (2001). Purificación de gases por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*, 2, 24.
- Saraiva, G. D., da Silva Filho, J. G., Saraiva-Souza, A., de Castro, A. J. R., Teixeira, A. M. R., Luz-Lima, C., Oliveira, F. G. S., Neto, V. O. S., Freire, P. T. C., & de Sousa, F. F. (2020). Temperature dependence Raman spectroscopy and DFT calculations of Bi₂(MoO₄)₃. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 224, 117340. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117340>
- Shi, Y., Feng, S., & Cao, C. (2000). Hydrothermal synthesis and characterization of Bi₂MoO₆ and Bi₂WO₆. *Materials Letters*, 44, 215–218. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00030-6)
- Shimodaira, Y., Kato, H., Kobayashi, H., & Kudo, A. (2006). Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(36), 17790–17797. <https://doi.org/10.1021/jp0622482>

- Stelo, F., Kublik, N., Ullah, S., & Wender, H. (2020). Recent advances in Bi₂MoO₆ based Z-scheme heterojunctions for photocatalytic degradation of pollutants. *Journal of Alloys and Compounds*, 829, 154591. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154591>
- Sun, M., Guo, P., Wang, M., & Ren, F. (2019). The effect of calcination temperature on the photocatalytic performance of Bi₂MoO₆ for the degradation of phenol under visible light. *Optik*, 199(August). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163319>
- Tatsuto, Y., Yusuke, T., Keita, S., & Osamu, I. (2011). Photocatalytic reduction of CO₂: from molecules to semiconductors. In *Topics in Current Chemistry* (Vol. 303, pp. 151–184). https://doi.org/10.1007/128_2011_139
- Tian, H., Wachs, I. E., & Briand, L. E. (2005). Comparison of UV and visible Raman spectroscopy of bulk metal molybdate and metal vanadate catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(49), 23491–23499. <https://doi.org/10.1021/jp053879j>
- Umapathy, V., Manikandan, A., Arul Antony, S., Ramu, P., & Neeraja, P. (2015). Structure, morphology and opto-magnetic properties of Bi₂MoO₆ nano-photocatalyst synthesized by sol-gel method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 25(10), 3271–3278. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63948-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63948-6)
- Vasiljevic, Z. Z., Dojcinovic, M. P., Vujancevic, J. D., Jankovic-Castvan, I., Ognjanovic, M., Tadic, N. B., Stojadinovic, S., Brankovic, G. O., & Nikolic, M. V. (2020). Photocatalytic degradation of methylene blue under natural sunlight using iron titanate nanoparticles prepared by a modified sol-gel method: Methylene blue degradation with Fe₂TiO₅. *Royal Society Open Science*, 7(9). <https://doi.org/10.1098/rsos.200708>
- Vedhanayagam, M., Nair, B. U., & Sreeram, K. J. (2019). Effect of functionalized gold nanoparticle on collagen stabilization for tissue engineering application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123(November), 1211–1220. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.179>

- Vijatovic Petrovic, M. M., & Bobic, J. D. (2018). Perovskite and aurivillius: Types of ferroelectric metal oxides. In *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00002-5>
- Vila, E., Rojo, J. M., Iglesias, J. E., & Castro, A. (2004). Polymorphism and Electrical Properties in the New Oxide Bi₆Mo₂O₁₅. *Chemistry of Materials*, *16*(9), 1732–1739. <https://doi.org/10.1021/cm035336x>
- Wang, X., & Caruso, R. A. (2011). Enhancing photocatalytic activity of titania materials by using porous structures and the addition of gold nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(1), 20–28. <https://doi.org/10.1039/c0jm02620d>
- Wenderich, K., & Mul, G. (2016). Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chemical Reviews*, *116*(23), 14587–14619. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00327>
- Willems, K. A., & Van Duyne, R. P. (2007). Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, *58*, 267–297. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>
- Xu, J., Qin, C., Huang, Y., Wang, Y., Qin, L., & Seo, H. J. (2017). Narrow band gap and visible light-driven photocatalysis of V-doped Bi₆Mo₂O₁₅ nanoparticles. *Applied Surface Science*, *396*, 1403–1410. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.174>
- Yadav, M., Basheer, H. S., Agfalvi, A., Ábrahámné, K. B., Kiss, J., Halasi, G., Sápi, A., Kukovecz, A., & Kónya, Z. (2023). Noble metals-deposited TiO₂ photocatalysts for photoreduction of CO₂: Exploration of surface chemistry and a reflection on the importance of wavelength dependence. *Applied Catalysis A: General*, *668*(October), 119434. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119434>
- Yan, L., Tang, J., Qiao, Q., Cai, H., Dong, Y., Jin, J., Xu, Y., & Gao, H. (2023). Construction and Enhanced Efficiency of Bi₂MoO₆/ZnO Compo-Sites for Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Nanomaterials*, *13*(1). <https://doi.org/10.3390/nano13010214>

- Yang, X., Wang, S., Yang, N., Zhou, W., Wang, P., Jiang, K., Li, S., Song, H., Ding, X., Chen, H., & Ye, J. (2019). Oxygen vacancies induced special CO₂ adsorption modes on Bi₂MoO₆ for highly selective conversion to CH₄. *Applied Catalysis B: Environmental*, 259(June), 118088. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118088>
- Yano, H., Shirai, F., Nakayama, M., & Ogura, K. (2002). Efficient electrochemical conversion of CO₂ to CO, C₂H₄ and CH₄ at a three-phase interface on a Cu net electrode in acidic solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 519(1–2), 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00729-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00729-X)
- Yin, J., Xing, Z., Kuang, J., Li, Z., Li, M., Jiang, J., Tan, S., Zhu, Q., & Zhou, W. (2018). Bi plasmon-enhanced mesoporous Bi₂MoO₆/Ti³⁺ self-doped TiO₂ microsphere heterojunctions as efficient visible-light-driven photocatalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, 750, 659–668. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.083>
- Yu, H., Jiang, L., Wang, H., Huang, B., Yuan, X., Huang, J., Zhang, J., & Zeng, G. (2019). Modulation of Bi₂MoO₆-Based Materials for Photocatalytic Water Splitting and Environmental Application: a Critical Review. *Small*, 15(23), 1–30. <https://doi.org/10.1002/sml.201901008>
- Yu, S., & Jain, P. K. (2021). Plasmonic Catalysis, Photoredox Chemistry, and Photosynthesis. In *Plasmonic Catalysis: From Fundamentals to Applications* (pp. 137–164). <https://doi.org/10.1002/9783527826971.ch5>
- Zaleska-Medynska, A. (2018). *Metal oxide-based photocatalysis: fundamentals and prospects for application*. Elsevier.
- Zhang, L., Xu, T., Zhao, X., & Zhu, Y. (2010). Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(3–4), 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.022>
- Zhang, P., Wang, D., Zhu, Q., Sun, N., Fu, F., & Xu, B. (2019). Plate-to-Layer Bi₂MoO₆/MXene-Heterostructured Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nano-Micro Letters*, 11(1). <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0312-y>

- Zhang, X., Ren, G., Zhang, C., Li, R., Zhao, Q., & Fan, C. (2020). Photocatalytic Reduction of CO₂ to CO over 3D Bi₂MoO₆ Microspheres: Simple Synthesis, High Efficiency and Selectivity, Reaction Mechanism. *Catalysis Letters*, *150*(9), 2510–2516. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03182-3>
- Zhao, D., Xuan, Y., Zhang, K., & Liu, X. (2021). Highly Selective Production of Ethanol Over Hierarchical Bi@Bi₂MoO₆ Composite via Bicarbonate-Assisted Photocatalytic CO₂ Reduction. *ChemSusChem*, *14*(16), 3293–3302. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101075>