

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



**INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS,
TRATAMIENTO TÉRMICO Y DECORACIÓN CON
NANOPARTICULAS DE ORO DE POLVOS DE NiMoO_4 PARA
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

TESIS

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

Ing. HÉCTOR ALFREDO AGUILAR BURGOIN

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2023



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Influencia de las condiciones de síntesis, tratamiento
térmico y decoración con nanopartículas de oro de
polvos de NiMoO₄ para aplicaciones fotocatalíticas

por

Hector Alfredo Aguilar Burgoin

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

Clave RI: FQMAC-309159



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA



**INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS,
TRATAMIENTO TÉRMICO Y DECORACIÓN CON
NANOPARTICULAS DE ORO DE POLVOS DE NiMoO_4 PARA
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

TESIS

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

Ing. HÉCTOR ALFREDO AGUILAR BURGOIN

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Presidente

Dr. Rufino Nava Mendoza

Secretario

Dr. Francisco Javier De Moure Flores

Vocal

Dr. Alfredo Sergio Bermúdez Contreras

Suplente

Dr. José Santos Cruz

Suplente

Santiago de Querétaro, Querétaro, México

Agosto, 2023

Dedicatoria

A mis padres y a mi hermano...

Agradecimientos

A mis padres y a mi hermano, ellos son mi ejemplo y la fuente de la inagotable energía para seguir adelante a pesar de la distancia. A toda mi familia en general por el apoyo moral que han mostrado durante estos dos años.

Para los amigos que estuvieron de manera profesional y personal durante el trayecto de estos dos años: Arturo, Ileri, Apolinar, Alan, Diego, Alexis, Omar, Miguel, Karen, Anilú, Pamela.

A mis maestros, por brindarme su amistad y conocimientos, 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 agradezco y doy reconocimiento al CONAHCYT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

Índice

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Índice.....	iii
Índice de tablas.....	v
Índice de figuras	vi
Índice de imágenes	viii
Resumen.....	ix
Abstract	x
DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DEL ESTUDIANTE	xiv
1 Introducción	1
2 Descripción del problema	3
3 Antecedentes	5
3.1 Fotocatálisis heterogénea	5
3.2 Fotocatalizadores para la producción de combustibles solares	6
3.2.1 Fotocatalizadores para la producción de hidrógeno.....	7
3.2.2 Fotocatalizadores para la reducción de CO ₂ a metanol.....	8
3.2.3 Fotocatalizadores para la degradación de colorantes	11
3.3 Método sol-gel.....	11
3.4 Molibdato de níquel (NiMoO ₄)	11
3.5 Modificación de materiales basados en NiMoO ₄	15
3.5.1 Dopaje de fotocatalizadores	15
3.5.2 Acople de semiconductores.....	16
3.5.3 Depósito de metales nobles.....	17
3.5.4 Modificación de la estructura cristalina y la morfología	18
3.6 Resonancia de plasmón de superficie.....	18
4 Hipótesis.....	20
5 Objetivos	21
5.1 Objetivo general	21

5.2	Objetivos específicos.....	21
6	Metodología	22
6.1	Síntesis sol-gel con agitación magnética.....	22
6.2	Síntesis sol-gel con ultrasonido.....	23
6.3	Síntesis sol-gel con agitación magnética y temperatura regulada.....	23
6.4	Síntesis sol-gel con agitación magnética más ultrasonido	24
6.5	Degradación de azul de metileno (AM)	24
6.5.1	Degradación con lámpara.....	24
6.5.2	Degradación con luz solar.....	26
6.6	Fotorreducción de CO ₂	27
6.6.1	Fotorreducción con lámpara.....	27
6.6.2	Fotorreducción con luz solar.....	28
6.6.3	Cuantificación de metanol.....	30
6.7	Incorporación de nanopartículas de oro	31
6.7.1	Preparación de la solución	31
6.7.2	Activación de las Nanopartículas.....	32
6.7.3	Incorporación de las NPs a los polvos de NiMoO ₄	32
7	Resultados y discusión	34
7.1	Espectroscopía Raman	34
7.2	Difracción de rayos X.....	38
7.3	Reflectancia difusa	41
7.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
7.5	Degradación de azul de metileno	48
7.6	Fotorreducción de CO ₂	50
8	Conclusiones	52
9	Bibliografía	54
10	Anexos	60

Índice de tablas

Tabla 1. Aplicaciones destacadas del NiMoO ₄	14
Tabla 2. Tamaño de cristalito de los polvos obtenidos por síntesis sol-gel y ultrasonido y sinterizados a 700°C.....	41

Índice de figuras

Figura 1 Mecanismos y caminos para procesos de oxidación y reducción en la superficie de una fotocatalisis heterogénea. (Modificado de Tahir & Amin, 2013)	6
Figura 2 Combustibles solares más comunes (Modificado de Colmenares & Xu, 2016)	7
Figura 3. Reacción general de separación del agua por medio de un fotocatalizador sólido (Modificado de Colmenares & Xu, 2016).....	8
Figura 4. Esquema de la fotorreducción del CO ₂	10
Figura 5. Esquema general del proceso Sol-Gel (Bautista Ruiz et al., 2008).....	12
Figura 6. Estructuras cristalinas de molibdato de níquel (NiMoO ₄) (Minakshi et al., 2018)	13
Figura 7. Esquema del mecanismo fotocatalítico del fotocatalizador (Modificado de Ray et al., 2019).....	18
Figura 8. Resonancia plasmónica de superficie (Modificado de Kelly et al., 2003)	19
Figura 9. Espectros Raman para los cuatro métodos de síntesis a 550°C.....	35
Figura 10. Espectros Raman con variaciones de PEG a 700°C	36
Figura 11. Espectros Raman por método sol-gel	38
Figura 12. Espectros Raman por método ultrasonido	38
Figura 13. Difractogramas a 550°C: a) sol-gel, b) ultrasonido, c) sol-gel + ultrasonido.....	39
Figura 14. Difractograma por el método sol-gel a 700°C.....	40
Figura 15. Difractograma por el método ultrasonido a 700°C.....	41
Figura 16. Espectros de reflectancia difusa: a) y b) a 700°C, c) y d) a 550°C	42
Figura 17. Estimación del ancho de banda prohibida: a) y b) a 700°C, c) y d) a 550°C	44
Figura 18. Imágenes SEM por diferentes métodos de síntesis y con nanopartículas de Au: a) sol-gel, b) ultrasonido, c) sol-gel + ultrasonido, d) sol-gel con nanopartículas de Au	45
Figura 19. SEM Au-NiMoO ₄ con electrones secundarios a 20 mil aumentos.....	46
Figura 20. SEM Au-NiMoO ₄ con electrones retrodispersados de alto ángulo a 20 mil aumentos.	46
Figura 21. SEM Au-NiMoO ₄ con electrones secundarios a 50 mil aumentos	47

Figura 22. SEM Au-NiMoO ₄ con electrones retrodispersados de alto ángulo a 50 mil aumentos	47
Figura 23. Fotodegradacion de azul de metileno con lámpara germicida.....	48
Figura 24. Fotodegradacion de azul de metileno con luz solar.....	49
Figura 25. Fotorreducción de CO ₂ a metanol.....	50

Índice de imágenes

Imagen 1. Montaje para las pruebas de fotodegradación de AM con lámpara.	25
Imagen 2. Montaje para las pruebas de fotodegradación de AM con luz solar.	27
Imagen 3. Montaje para las pruebas de fotorreducción de CO ₂ con lámparas.	28
Imagen 4. Montaje de pruebas de fotorreducción de CO ₂ con luz solar.....	29
Imagen 5. Solución de KMnO ₄ + H ₃ PO ₄ y la muestra en baño frío.....	31
Imagen 6. Activación de las nanopartículas de oro.....	32

Resumen

El uso excesivo de la energía proveniente de las fuentes fósiles ha tenido un importante impacto en el planeta. Para una buena transición energética, es necesario optar por nuevas fuentes de energía renovables, que sean baratas, asequibles y confiables. Una de las mejores fuentes para obtener energía renovable es la proveniente del sol. Algunas alternativas para utilizar la energía solar se basan en utilizar materiales semiconductores capaces de imitar la fotosíntesis para producir hidrógeno molecular y/o hidrocarburos de cadena corta como metanol, llevando a cabo la fotorreducción del CO₂ en presencia de agua y por supuesto luz artificial o solar. En esta investigación se estudió el molibdato de níquel (NiMoO₄) en polvo, obtenido mediante sol-gel, ultrasonido y una combinación de ambos, tratados térmicamente a dos temperaturas de sinterizado (550°C y 700°C) y su posterior decorado con nanopartículas de Au. Mediante el análisis de los resultados de espectroscopia Raman y difracción de rayos X se encontró que a 550 °C persiste una mezcla de fases del compuesto mientras que a 700 °C se logró obtener la fase α pura. Adicionalmente mediante reflectancia difusa y el método de Kubelka-Munk se determinó que los polvos tratados a 550 °C (con mezcla de fases) presentaron un ancho de banda prohibida de 3.4 eV, mientras que los sinterizados a 700 °C fue de 3.1 eV. Los resultados de fotodegradación mostraron que los polvos con fase α pura y luz solar sin nanopartículas de Au, tuvieron el mejor desempeño lográndose una reducción del 65 % de la concentración inicial a 110 minutos. En la fotorreducción de CO₂ con luz solar para producir metanol, destacó el fotocatalizador con fase α pura decorado con nanopartículas de Au, obteniendo la mayor producción de metanol en 3 horas.

Palabras claves: Au-NiMoO₄, sol-gel, ultrasonido, fotorreducción, fotodegradación.

Abstract

The excessive use of energy from fossil fuels has had a major impact on the planet. For a successful energy transition, it is necessary to opt for new renewable energy sources that are cheap, affordable, and reliable. One of the best sources of renewable energy is from the sun. Some alternatives for using solar energy are based on using semiconductor materials capable of mimicking photosynthesis to produce molecular hydrogen and/or short-chain hydrocarbons such as methanol, carrying out the photoreduction of CO₂ in the presence of water and, of course, artificial, or solar light. In this research, nickel molybdate (NiMoO₄) powder obtained by sol-gel, ultrasonication and a combination of both, thermally treated at two sintering temperatures (550 °C and 700 °C) and its subsequent decoration with Au nanoparticles was studied. By analyzing the results of Raman spectroscopy and X-ray diffraction it was found that at 550 °C a mixture of phases of the composite persists while at 700 °C the pure α -phase was obtained. Additionally, by diffuse reflectance and the Kubelka-Munk method it was determined that the powders treated at 550 °C (with phase mixture) presented a forbidden bandwidth of 3.4 eV, while those sintered at 700 °C was 3.1 eV. The photodegradation results showed that the powders with pure α -phase and sunlight without Au nanoparticles had the best performance achieving a 65 % reduction of the initial concentration at 110 min. In the photoreduction of CO₂ with sunlight to produce methanol, the photocatalyst with pure α -phase decorated with Au nanoparticles stood out, obtaining the highest methanol production in 3 hours.

Key words: Au-NiMoO₄, sol-gel, ultrasound, photoreduction, photodegradation.

1 Introducción

El consumo mundial de energía va en aumento, al igual que el aumento de la población. Actualmente el 80.2% de la energía que se utiliza mundialmente provienen de fuentes fósiles no renovables y que además tienen reservas finitas, mientras solamente el 11.2% proviene de fuentes renovables, estos datos para el año 2019 (REN21, 2022).

Consumir energía proveniente de fuentes fósiles conlleva la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), los cuales son los causantes del calentamiento global. Para el año 2019 las emisiones emitidas por los sectores de electricidad, transporte, industria y construcción se elevó a 31.9 Gt CO₂. Debido a la pandemia del 2020 las emisiones decayeron un 8.6% y se espera que se tenga otro pico de emisiones en el año 2027, luego las emisiones comenzarán a decaer a un ritmo de 0.7% por año (Bloomberg, 2020).

La energía solar total anual que alcanza la superficie de la tierra y su atmósfera es de 2'895,000 EJ/año, lo cual se traduce a unas 7000 veces la demanda global de 2004. Sin embargo, no toda esta energía puede ser aprovechada. Actualmente este gran recurso se puede transformar en energía eléctrica por medio de tecnología fotovoltaica y en energía térmica, además de esto, se encuentra una alternativa más que son los combustibles solares, como el hidrógeno y el metanol (Estrada Gasca, 2013).

En la década de los 70's con el trabajo pionero de Fujishima y Honda (1972), demostraron que la irradiación sobre un electrodo de TiO₂ era capaz de generar fotocorriente y formar hidrógeno molecular a partir del agua. Más adelante también se pudo realizar la conversión de CO₂ a metanol en presencia de agua, de igual manera utilizando un material fotocatalítico irradiado con luz UV y visible (Inoue et al., 1979).

El molibdato de níquel (NiMoO₄) es un semiconductor que puede ser utilizado como material fotocatalítico, sin embargo, el principal problema al utilizarlo es la rápida recombinación del par electrón-hueco tanto en la superficie como en el volumen, reduciendo su actividad fotocatalítica.

Diversos estudios demuestran que el NiMoO_4 es un material que puede ser utilizado con diversos fines, como la degradación de algunos agentes contaminantes, pero lo que más interesa es su potencial como agente estimulante para la producción de combustibles solares: H_2 y metanol (Umapathy et al., 2017).

Para aumentar la eficiencia fotocatalítica del NiMoO_4 se han empleado diferentes técnicas, las de mayor importancia son la de dopaje con metales y no metales, el depósito de metales nobles y el acople de semiconductores; además del uso de diferentes métodos de síntesis. Estas tres técnicas han arrojado resultados positivos respecto al aumento de la actividad fotocatalítica del NiMoO_4 , aumentando su eficiencia (Ray et al., 2017, 2018, 2019, 2020; Ray & Hur, 2020, 2021a; Umapathy et al., 2017; Yang et al., 2016).

En este trabajo se realizaron cuatro tipos de síntesis, sol-gel, ultrasonido, sol-gel más ultrasonido y sol-gel con temperatura controlada; además de realizó un fotodepósito de nanopartículas de oro (NP Au). De acuerdo con la literatura citada, se establecieron las temperaturas de sinterizado más convenientes. Las combinaciones entre el tipo de síntesis y la temperatura de sinterizado repercutieron directamente en la actividad fotocatalítica del NiMoO_4 para poder ser usado con fines de producción de combustibles solares.

Cabe recalcar que obtener un nuevo material que tenga una excelente actividad fotocatalítica, con un ancho de banda prohibida reducido y un menor tiempo de recombinación del par electrón-hueco, además de utilizar síntesis sencillas, puede llegar a ser una excelente vía para la creación de vectores energéticos renovables, utilizando la energía solar, agua y dióxido de carbono. De esta manera se atacan problemas energéticos actuales, además de poder reducir el CO_2 que es el principal causante del efecto invernadero. Tener combustibles amigables con el medio ambiente y de alta densidad energética, abre un nuevo camino para dejar atrás, poco a poco, la dependencia de los combustibles fósiles.

2 Descripción del problema

El uso de energía proveniente de fuentes fósiles, además de ser reservas finitas, tienen unas altas emisiones en GEI, lo cual provoca el calentamiento global y diversos cambios que han estado ocurriendo. El excesivo consumo de estos empezó desde la Revolución Industrial hasta la fecha. Una de las características que tienen los combustibles fósiles es su alta densidad energética y su uso como vector energético, ya que se tiene disponibilidad de estos en cualquier momento y con un contenido energético alto (Salaet-Fernández & Roca-Jusmet, 2010).

Entre los aspectos que las energías renovables modernas tienen en contra son la disponibilidad y su densidad energética, debido a que el factor de planta de una central fotovoltaica o de una central eólica es pequeño a comparación a una central de gas natural, además por su baja densidad energética, las superficies utilizadas en este tipo de tecnologías son muy grandes (Jurado et al., 2018).

Los llamados combustibles solares, como lo son el hidrógeno y el metanol, producidos mediante fotocatalisis son una alternativa prometedora, ya que pueden funcionar perfectamente como vector energético con alta disponibilidad, sin embargo, los materiales semiconductores usados para tal propósito aún no ofrecen alternativas rentables y viables. Uno de los más grandes inconvenientes en el uso de estos fotocatalizadores es la rápida recombinación del par electrón-hueco, ya sea en la superficie o en el volumen, lo cual se traduce en una reducción en la eficiencia de la actividad fotocatalítica (de la Peña & Liras, 2017).

En los últimos años se han desarrollado diversos métodos para modificar los materiales semiconductores para retardar el tiempo de recombinación e incrementar la actividad fotocatalítica. Los métodos que se han probado consisten en modificar el tamaño del cristal, la concentración de los precursores, el tiempo, el pH y otros factores físicos que se involucran en la síntesis de estos materiales. A estos métodos también se le pueden sumar el dopaje con materiales metálicos y no metálicos, además de eso se han realizado fotodepositos de metales

nobles como lo son el oro y la plata (Harikishore et al., 2014; Ray et al., 2017, 2018; Ray & Hur, 2021a; Umapathy et al., 2017).

Con las diferentes síntesis, tratamientos térmicos y fotodepósito de nanopartículas de Au, se logró obtener un NiMoO₄ con excelentes propiedades fotocatalíticas para llevar a cabo tanto procesos de fotodegradación de colorantes en agua, así como fotorreducción de CO₂ y obtener metanol, todo esto con presencia de luz solar.

3 Antecedentes

3.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada, que requiere de un reactivo como catalizador apoyado por la luz UV (natural o artificial) para excitar a un material semiconductor, con lo cual lleva electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Se impulsan las reacciones de óxido-reducción mediante pares electrón-hueco en su superficie (Sebastián & Muñoz, 2011).

La fotocatalisis heterogénea es un mecanismo complejo que se vuelve complicada debido a los distintos caminos que puede tomar la reacción. Tal como se puede observar en la Figura 1 la reacción puede tomar cuatro diferentes caminos:

1. En el camino A se puede observar que hay una recombinación en la superficie.
2. Para el camino B ocurre una recombinación del par electrón-hueco, de igual manera que en A, sin embargo, esta sucede en el volumen.
3. En el camino C el electrón realiza un proceso de reducción, es este caso la especie a reducir es el CO₂.
4. El último camino posible es el D, en el cual se realiza un proceso de reducción.

El proceso neto de la fotocatalisis es la reacción entre el reductor y el oxidante (Tahir & Amin, 2013).

Los procesos de recombinaciones del par electrón-hueco, que se ven en los caminos A y B se realiza en tiempos muy cortos y esta energía se disipa en modo de calor. Incrementar la eficiencia de los fotocatalizadores involucra aumentar el tiempo de recombinación, de esta forma se podrá dar más migración de electrones para realizar reacción (Ghanassi et al., 1998; Ray & Hur, 2021a).

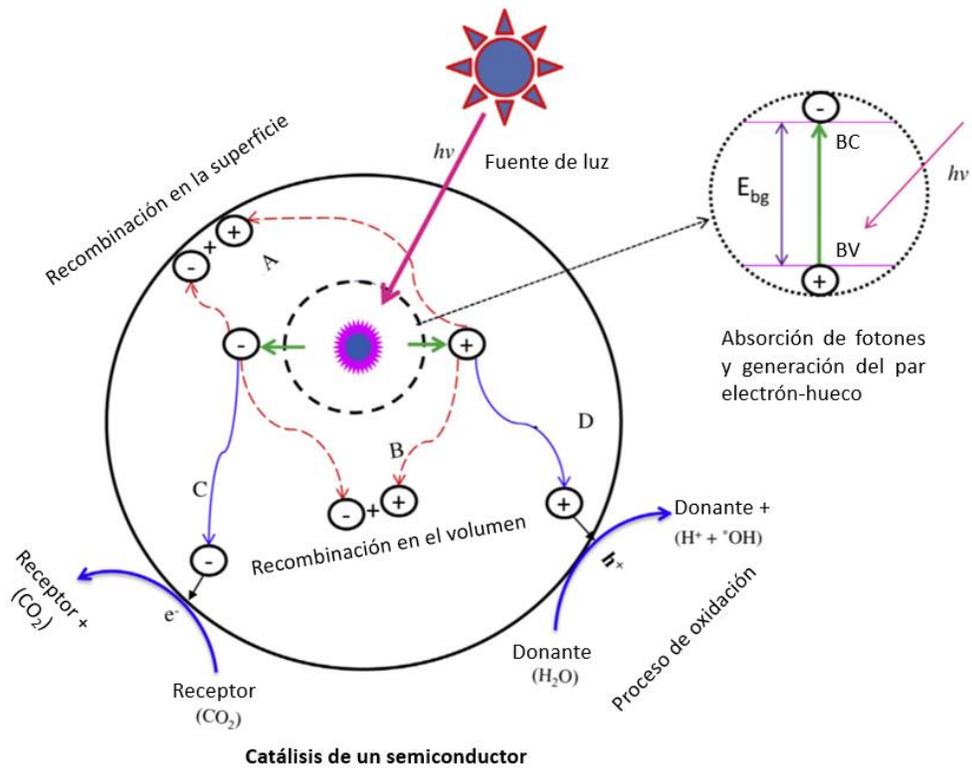


Figura 1. Mecanismos y caminos para procesos de oxidación y reducción en la superficie de una fotocatalisis heterogénea (Modificado de Tahir & Amin, 2013).

3.2 Fotocatalizadores para la producción de combustibles solares

Una fuente casi inagotable de energía es el Sol, y esta ha sido aprovechada por el humano desde hace mucho tiempo. El desarrollo de las tecnologías de aprovechamiento de la energía solar se ha concentrado en su conversión en energía eléctrica por medio del proceso fotovoltaico, además de la energía térmica. Por otro lado, la energía solar puede ser convertida en energía química, y es con este concepto que nacieron los combustibles solares como se muestra en la Figura 2 (Colmenares & Xu, 2016).

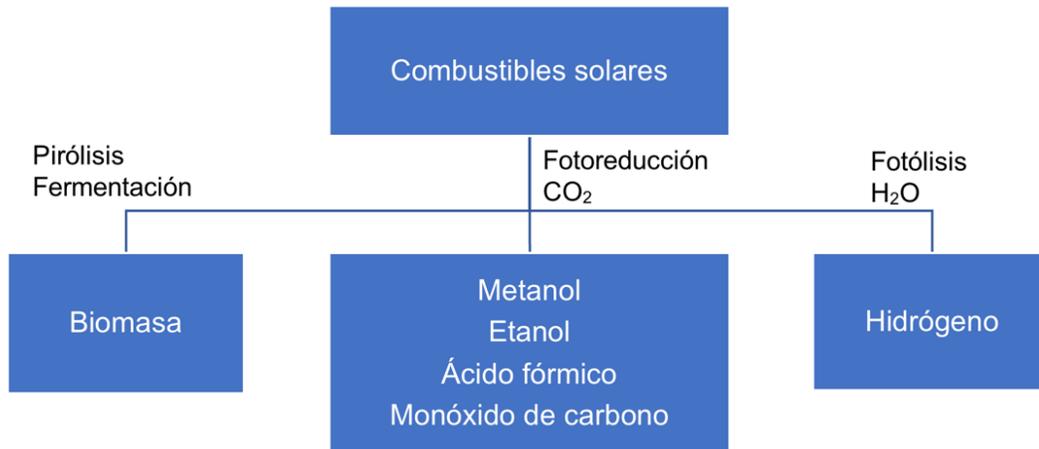


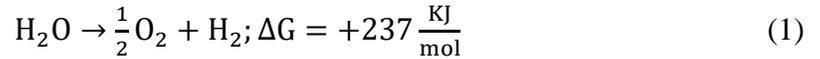
Figura 2. Combustibles solares más comunes (Modificado de Colmenares & Xu, 2016).

En el año de 1972 Fujishima y Honda, llevaron a cabo el primer trabajo pionero acerca de fotocatalisis para la generación de combustibles. Realizaron por primera vez la fotólisis de la molécula de agua ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$) con electrólisis fotoasistida, generando así, cantidades estequiométricas de hidrógeno y oxígeno al irradiar un electrodo de TiO_2 (oxidación del agua; generación de O_2) manteniendo un contraelectrodo de platino en la oscuridad (reducción de agua; generación de hidrógeno). En 1979, se realizó la reducción fotocatalítica del CO_2 , en presencia de polvos semiconductores fotosensibles suspendidos en agua como catalizadores, resultando en una alternativa viable para la obtención de combustibles como metanol (Fujishima & Honda, 1972; Inoue et al., 1979).

3.2.1 Fotocatalizadores para la producción de hidrógeno

El hidrógeno es un combustible con una gran densidad energética por unidad de masa que supera a la densidad de combustibles como el gas natural, siendo así, una alternativa como vector energético, que además es renovable y sin emisiones de gases de efecto invernadero; sin embargo, cuenta con el inconveniente de su difícil almacenamiento (Morante et al., 2020).

La energía de Gibbs (ΔG^0) para la fotólisis del agua es de 237 kJ/mol o 1.23 eV y está dada por la ecuación número 1



Uno de los fotocatalizadores más usado para la producción de hidrógeno es el TiO_2 el cual tiene un ancho de banda prohibido de 3.2 eV. Los electrones que vencen esta barrera y suben a la banda de conducción son los encargados de reducir a los iones H y convertirlos en moléculas de H_2 . El proceso general se muestra en la Figura 3.

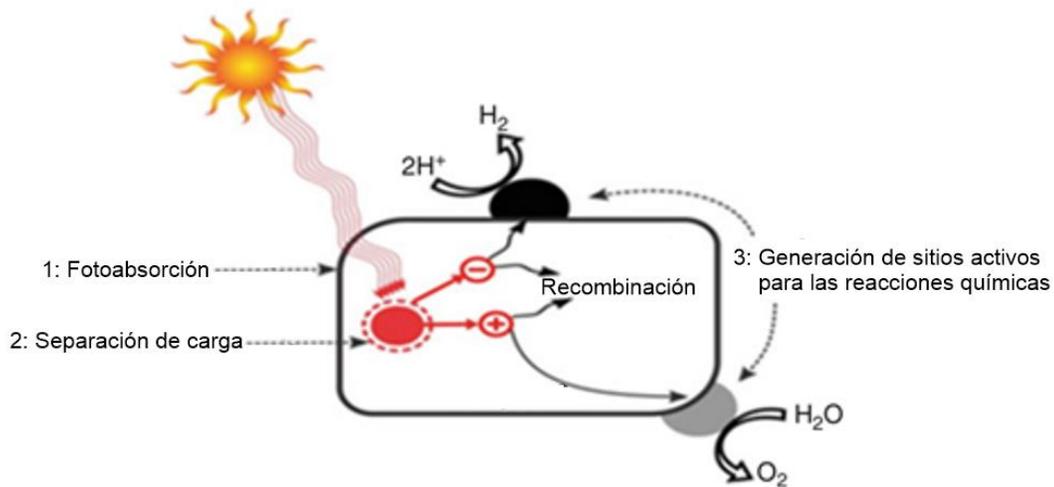
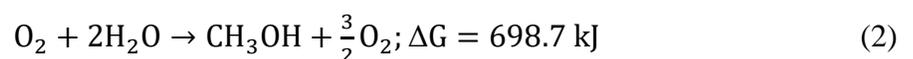


Figura 3. Reacción general de separación del agua por medio de un fotocatalizador sólido (*Modificado de Colmenares & Xu, 2016*).

3.2.2 Fotocatalizadores para la reducción de CO_2 a metanol

En el proceso de conversión global de CO_2 a metanol, se tiene que la energía libre de Gibbs es de 698.7 kJ a 298 K como se puede observar en la ecuación número 2, lo cual indica que el equilibrio es muy desfavorable para los productos: metanol y oxígeno (Wang et al., 2010).



Para que se pueda realizar el proceso de reducción fotocatalítica de CO_2 se requieren una serie de diversos pasos que consiste en (Spadaro et al., 2018):

a) Adsorción del CO_2

Cuando se irradia con luz UV o visible un fotocatalizador inicia el proceso de quimisorción del CO_2 , la cual causa defectos superficiales, asociados, en su mayoría, a la etapa de síntesis del material, de esta manera se afecta la estructura electrónica y geométrica en los fotocatalizadores. Este proceso ocurre por la coordinación carbono-oxígeno, ya sea que actúe como especie aceptora o donadora de electrones. El CO_2 pierde su simetría lineal y la barrera de energía disminuye (Spadaro et al., 2018).

b) Fotogeneración de pares electrón-hueco

La corriente fotoinducida puede reducir las especies adsorbidas, los grupos carbónico y carboxilo (es decir, CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) y, por lo tanto, convertirlos en metanol por la presencia de hidrógeno. No obstante, la energía asociada a la luz incidente debe ser superior a la necesaria para superar la barrera energética representada por la banda prohibida del fotocatalizador (Spadaro et al., 2018).

c) Separación y transporte de portadores de carga

Después de la generación de los portadores de carga los portadores de carga negativos (electrones) pueden reducir las especies quimiadsorbidas en la superficie del semiconductor. La transferencia de carga puede ser disminuida por procesos de recombinación de los portadores de carga. Los portadores de carga tienen un tiempo de vida relativamente bajo (10^{-9} s), mientras que el proceso de quimisorción requiere de 10^{-8} a 10^{-3} s, por lo que los efectos de recombinación de portadores deberían ser mermados para mejorar el proceso de transferencia de carga y, por tanto, la fotorreducción del CO_2 (Spadaro et al., 2018).

d) Reacciones químicas entre las especies superficiales y los portadores de carga

La oxidación del agua permite que la fotorreducción del CO_2 químicamente adsorbido genere portadores de carga para garantizar la neutralidad electrónica del material. En la Figura 4 se muestra el proceso de fotorreducción del CO_2 en hidrocarburos como CO , HCOOH , CH_2O , CH_3OH y CH_4 en presencia de H_2O .

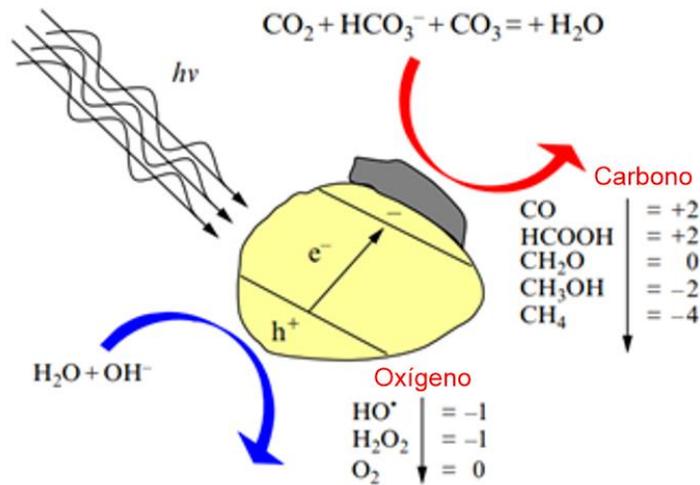
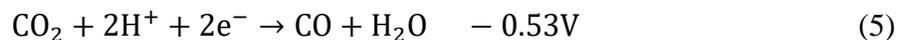
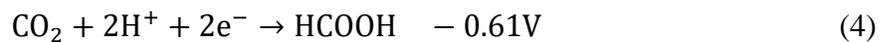
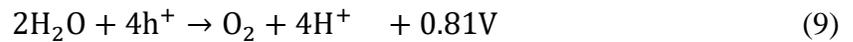
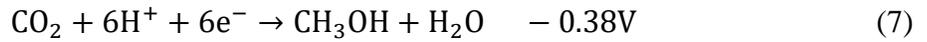


Figura 4. Esquema de la fotorreducción del CO_2 .

De igual manera que en la fotólisis del agua, existe la recombinación del par electrón-hueco en la superficie y en el volumen. Las siguientes ecuaciones (3-10) corresponden a la obtención de CO , HCHO , CH_3OH , CH_4 y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, con referencia del potencial estándar de hidrógeno a un pH neutro (Spadaro et al., 2018).





3.2.3 Fotocatalizadores para la degradación de colorantes

3.3 Método sol-gel

El proceso sol-gel se define como una ruta coloidal utilizada para sintetizar cerámicos con una fase intermedia, la cual incluye un estado sol o gel como se puede ver en la Figura 5. Un sol es una suspensión estable de partículas sólidas en un líquido, estas partículas contrarrestan la fuerza de la gravedad, para conformar los soles comúnmente se utiliza agua o una mezcla con alcohol. El gel es una malla tridimensional porosa interconectada que se puede expandir y cuyo tamaño está limitado por el medio que lo contiene; si las partículas que conforman el gel son de tamaño coloidal se denomina gel coloidal, si está formado por partículas subcoloidales se le denomina polimérico. Cuando el agua es completamente eliminada, este se denomina xerogel. (Bautista Ruiz et al., 2008)

3.4 Molibdato de níquel (NiMoO₄)

A raíz de las investigaciones que se han realizado acerca de materiales fotocatalíticos los últimos 50 años, han surgido materiales de gran interés como el molibdato de níquel (NiMoO₄). Este material ha tenido diversos usos a lo largo de los años y uno de ellos que causa gran interés el de uso como fotocatalizador ya que tiene un interesante potencial para

reacciones de oxidación, además tiene un ancho de banda prohibida que entra en el intervalo de luz visible (Madeira et al., 2004a; Ray & Hur, 2021b).

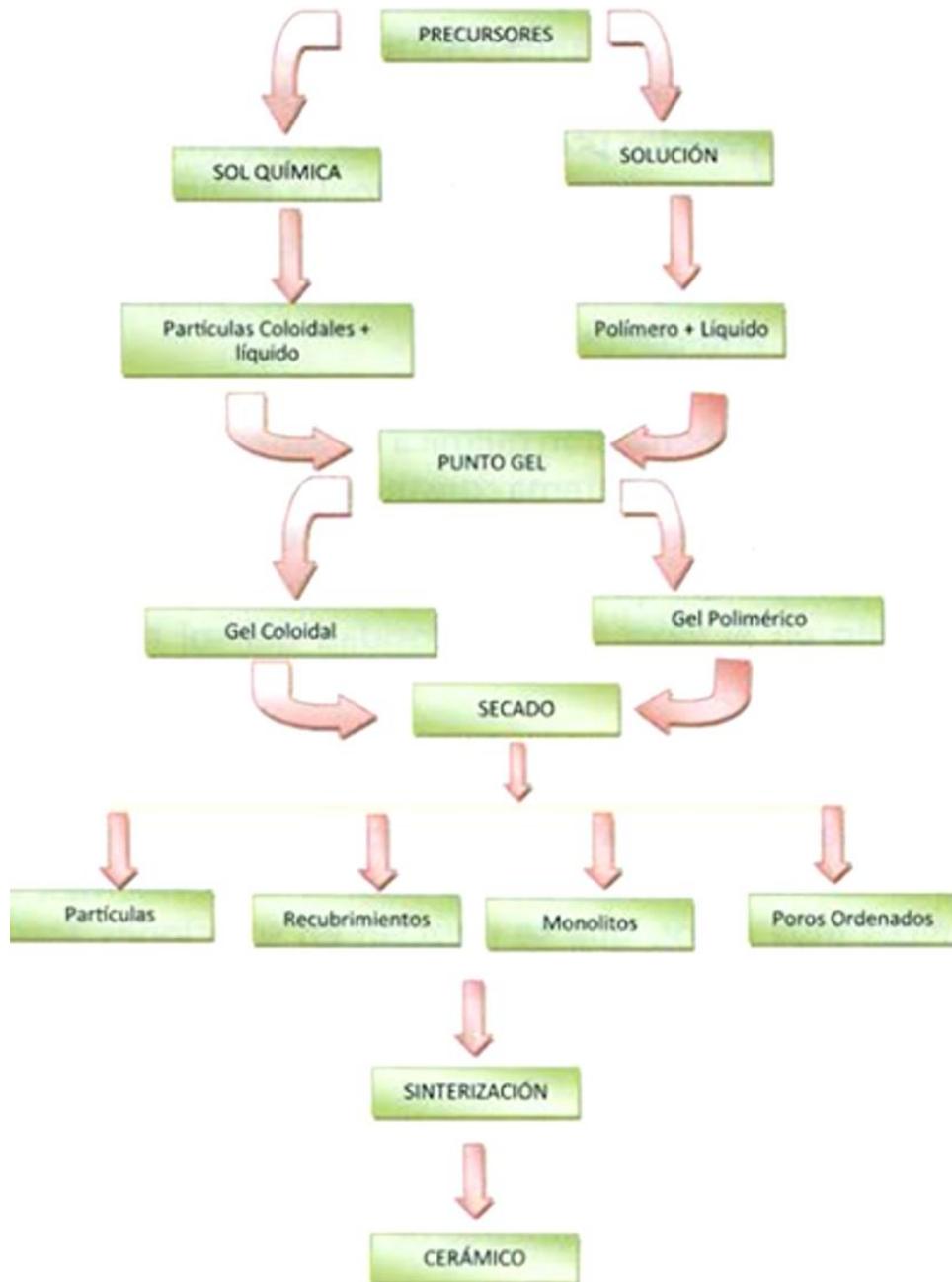


Figura 5. Esquema general del proceso Sol-Gel (Bautista Ruiz et al., 2008).

El NiMoO_4 es un material tipo wolframita con una estructura monocíclica que presenta dos fases estables a presión atmosférica, la fase α de baja temperatura y la fase β de alta temperatura; sin embargo, también se pueden presentar mezclas de estas dos fases a temperatura ambiente y presión atmosférica según la temperatura de sinterizado a la cual haya sido sometido el material (da Silva et al., 2020, 2021). La simetría cristalina consiste en el grupo espacial $C2/m$ de modo que las estructuras cristalinas de las dos fases son bastante similares. La principal diferencia entre $\alpha\text{-NiMoO}_4$ y $\beta\text{-NiMoO}_4$, es el número de coordinación del ion Mo^{6+} y el ángulo en las celdas unitarias, como se muestra en la Figura 6.

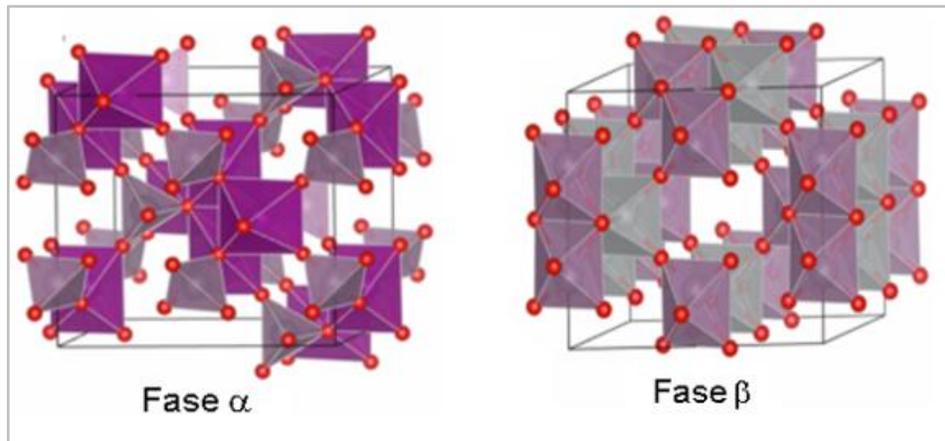


Figura 6. Estructuras cristalinas de molibdato de níquel (NiMoO_4) (Minakshi et al., 2018).

Se ha observado que mediante condiciones controladas la transición desde la fase α a la β se produce entre los 500 y 670°C . Estequiométricamente el NiMoO_4 , tiende a mostrar semiconductores tipo n en condiciones ricas en Mo y tipo p en condiciones ricas de Ni. A lo largo de los últimos años, diversas investigaciones se han realizado utilizando el NiMoO_4 como fotocatalizador, en la Tabla 1 se muestran algunas aplicaciones destacadas.

Tabla 1. Aplicaciones destacadas del NiMoO₄.

Material	Método de síntesis	Aplicación fotocatalítica	Referencia
NiMoO₄.nH₂O Nanotubos	Hidrotermal	Degradación de fucsina LV con buen desempeño FC	Ding et al., 2008
α-NiMoO₄ Nano esferas	Método de Pechini	Degradación azul de metileno LV Eficiencia: 80% con 2h	Yang et al., 2016
NiMoO₄ Nano esferas	Coprecipitación asistida por irradiación sónica	Degradación de naranja de metilo UV. Eficiencia: 60.7% con 90 min	Kianpour et al., 2016
NiMoO₄/g- C₃N₄ Capa irregular	Calcinación mixta	Degradación de Rodamina B LV Eficiencia: buena Producción de hidrógeno 0.14 μmol en 12 h	Hu et al., 2017
NiMoO₄/TiO₂ Nanopartículas	Sol-gel	Degradación 4-CP UV Eficiencia: 89.42% con 275 min	Umopathy et al., 2017
Cu-α-NiMoO₄ Microfibras	Hidrotermal de microondas	Degradación Azul de metileno LS Eficiencia: 62 % en 3h	Ray et al., 2017
Ag-α-NiMoO₄ Nano varillas	Hidrotermal de microondas	Degradación Azul de metileno LV/ Eficiencia: 80 % en 3h	Ray et al., 2019
CoS/NiMoO₄ Nano varillas	Hidrotermal	Producción de hidrogeno 338 μmol in 12 h	Li et al., 2020
NiMoO₄/g- C₃N₄ Nanopartículas	Calcinación mixta	Producción de CH ₄ , CO; O ₂ , HCOOH 567/414/1637/625 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	Thanh Truc et al., 2020
MoS₂/α- NiMoO₄ Nano agujas	Hidrotermal de microondas	Inactivación eficiente de Staphylococcus aureus/LV Eficiencia: 100% con 150 min	Ray et al., 2020

3.5 Modificación de materiales basados en NiMoO₄

Los materiales basados en NiMoO₄ pueden favorecer la actividad fotocatalítica, gracias a su propiedades electrónicas y ópticas, además de tener un ancho de banda prohibido no muy grande, que se activa en la luz visible, la más abundante. Sin embargo, como en la mayoría de los fotocatalizadores que realizan fotocatálisis heterogénea, tiene una recombinación rápida de los portadores de carga fotogenerados. Para contrarrestar los problemas que hay debido a esto, se proponen diversas estrategias entre ellas están:

- Dopaje con elementos metálicos
- Dopaje con elementos no metálicos
- Acople de semiconductores
- Fotodepósito de metales nobles
- Control de la morfología

Todo esto con el fin de ralentizar el tiempo de recombinación del par electrón-hueco y aumentar la eficiencia fotocatalítica (Ray & Hur, 2021c).

La reducción de CO₂ a combustibles solares, usando como fotocatalizador el NiMoO₄, se ve limitada por la rápida recombinación de los pares electrón-hueco en el material. Truc y colaboradores (Truc et al., 2020) propusieron usar bajo la irradiación de luz visible, una heterounión con el fotocatalizador g-C₃N₄, el cual tiene un ancho de banda moderada, correspondiente a 1.20 eV. La caracterización del material también indicó que la posición las bandas de NiMoO₄ coincidía con las de g-C₃N₄. Por lo tanto, los electrones fotoexcitados en la banda de conducción de NiMoO₄ podrían recombinarse fácilmente con los huecos en la banda de valencia de g-C₃N₄, disminuyendo de manera significativa el efecto de recombinación.

3.5.1 Dopaje de fotocatalizadores

La introducción de metales y no metales a un semiconductor, para así modificar su actividad fotocatalítica (generalmente aumentándola), se conoce como dopaje. Esta modificación al

semiconductor también genera una reducción de energía de ancho de banda prohibida, una extensión de la absorción en el intervalo de la luz visible y vacancias de oxígeno (Harikishore et al., 2014).

La introducción de un dopante actúa introduciendo un nuevo nivel de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, para generar una trampa para los portadores de carga impidiendo su recombinación. La actividad fotocatalítica dependerá de la concentración de las especies dopantes (Ray & Hur, 2021b).

En el trabajo de Ray y colaboradores (Ray et al., 2018), se dopó α -NiMoO₄ con especies de Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, para la inactivación en luz visible de Escherichia coli, mostrando una rápida destrucción de la bacteria para un tiempo de 30 min. Esto se atribuye al aumento de la absorción de luz visible o la disminución de la banda prohibida, la formación de un nuevo nivel de energía aportado por las especies dopantes y una eficiencia en la recombinación. El ancho de banda prohibida (E_g) de menor energía (2.64 eV), fue el de Fe²⁺/Fe³⁺- α -NiMoO₄, mostrando la eficiencia más alta, en tanto los valores de E_g para el α -NiMoO₄ y Zn²⁺- α -NiMoO₄ fueron de 2.95 eV y 2.94 eV, respectivamente (Ray et al., 2018).

3.5.2 Acople de semiconductores

La fabricación de heteroestructuras por el acoplamiento de dos o más semiconductores, permite extender la capacidad de la longitud de onda de la fotorespuesta, además de retrasar el tiempo de recombinación del par electrón-hueco. Todas estas nuevas propiedades dependen de la composición química de los materiales, la alineación de las bandas, el tipo de semiconductor y la ubicación de las bandas de valencia y conducción (Yang et al., 2016).

Umapathy y colaboradores (2017), estudiaron nanopartículas de NiMoO₄-TiO₂ para la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol (4-CP) bajo la irradiación de la luz visible, encontrando que la eficiencia fotocatalítica para la heterounión, fue mayor que la de los catalizadores puros. El NiMoO₄ y el NiMoO₄-TiO₂, mostraron eficiencias de 89.42% y 97.68%, respectivamente.

Ray y colaboradores (2019) usaron síntesis hidrotermal por microondas y fotorreducción/deposición, para sintetizar nanopartículas de plata (Ag NP) decoradas con nano varillas de α -NiMoO₄. La excelente actividad fotocatalítica está asociada con la alta generación de radicales OH• y la eficiente separación de los pares electrón-hueco, a través, de la interfaz α -NiMoO₄ y Ag/AgBr, los electrones fotogenerados migran desde la banda de conducción de AgBr a α -NiMoO₄ y los huecos migran desde la banda de valencia de α -NiMoO₄ a AgBr. Las NP de Ag decoradas con α -NiMoO₄ revelaron un aumento de ocho veces en la degradación fotocatalítica de tetraciclina (TC) en comparación con el α -NiMoO₄ bajo irradiación de luz visible.

3.5.3 Depósito de metales nobles

Fotocatalizadores plasmónicos de metales nobles, han demostrado ventaja en la mejora de la eficiencia fotocatalítica bajo irradiación de luz visible, aumentando la posibilidad de utilizar la luz solar para aplicaciones ambientales y energéticas como el tratamiento de aguas residuales, la fotólisis del agua y la reducción del CO₂, donde las nanoestructuras actúan como absorbentes de luz y como sitios catalíticos activos. Se ha estudiado el fotodepósito de algunos metales nobles como el platino a fotocatalizadores como el TiO₂, y en los resultados se ha visto que hay un aumento en la absorción de luz visible, así como una disminución en el ancho de banda prohibida, lo cual propone una mejor eficiencia como agente fotocatalizador (Malo et al., 2018).

El mecanismo del plasmón Ag- α NiMoO₄ se muestra en Figura 7; los electrones fotogenerados del fotocatalizador α -NiMoO₄, migraron a través de la barrera de Schottky, debido al mayor potencial de banda de conducción que el nivel de Fermi de los nano puntos (NP) de Ag. Con los NP de Ag decorando al α -NiMoO₄ se logró un aumento de ocho veces en la degradación fotocatalítica de tetraciclina (TC) en comparación con el α -NiMoO₄ bajo irradiación de luz visible (Ray et al., 2019).

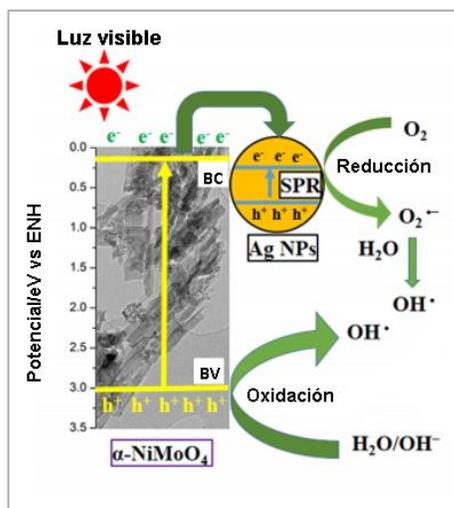


Figura 7. Esquema del mecanismo fotocatalítico del fotocatalizador (Modificado de Ray et al., 2019).

3.5.4 Modificación de la estructura cristalina y la morfología

El rendimiento fotocatalítico de un semiconductor depende de su estructura cristalina, morfología y tamaño de partícula. Cuando se tiene una mayor área superficial se obtiene un mayor número de sitios de reacción, repercutiendo en sus propiedades electrónicas (ancho de banda prohibida y estados de energía). El tamaño y la morfología se pueden controlar variando el pH, controlando el tiempo de reacción, variando las concentraciones y tipo de tensioactivos, variando la concentración de precursores y los métodos de síntesis (Ray et al., 2019).

3.6 Resonancia de plasmón de superficie

Cuando una partícula esférica de tamaño nanométrica es irradiada con luz, el campo eléctrico provoca que la nube de electrones oscile coherentemente, esto se puede observar en la Figura 8. La longitud de onda con la cual ocurre el efecto de resonancia de plasmón de superficie depende de varios factores, entre ellos la naturaleza del metal, la morfología y las constantes

dieléctricas, además el efecto de resonancia de plasmón de superficie no se limita a los metales nobles, también puede encontrarse es semiconductores con una alta densidad de portadores de carga (J. Li et al., 2022).

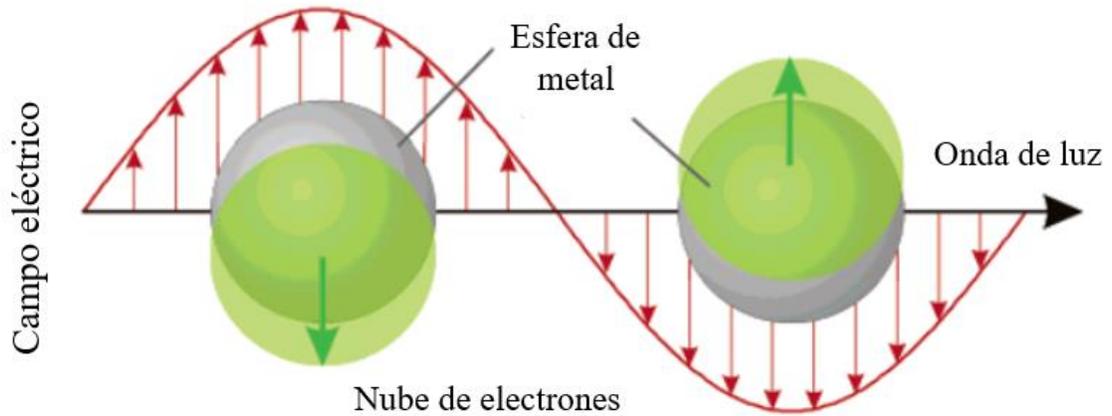


Figura 8. Resonancia plasmónica de superficie (Modificado de Kelly et al., 2003).

En los últimos años, donde las investigaciones sobre fotocatalisis se han incrementado, se ha buscado nuevas estrategias para incrementar la eficiencia fotocatalítica de los materiales utilizados. Una de ellas es el dopaje con metales nobles como la plata y el oro, ya que se ha visto que la incorporación de nanopartículas de metales nobles retrasa la recombinación del par electrón-hueco y de esta manera se incrementan las propiedades fotocatalíticas de los materiales (J. Li et al., 2022).

4 Hipótesis

Mediante las diferentes condiciones de síntesis y los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, se inducirá la fase α en polvos de NiMoO_4 y con el posterior decorado con nanopartículas de Au se incrementará la eficiencia fotocatalítica para llevar a cabo reacciones de fotodegradación y fotorreducción de CO_2 en presencia de luz artificial y solar.

5 Objetivos

5.1 Objetivo general

Determinar la influencia del método de síntesis, así como de los tratamientos térmicos en la estructura cristalina y actividad fotocatalítica de polvos de NiMoO₄ intrínseco y decorado con nanopartículas de oro para aplicar el material como fotocatalizador con luz artificial y solar.

5.2 Objetivos específicos

- Desarrollar la síntesis para obtener polvos de NiMoO₄ intrínsecos por sol-gel, ultrasonido y sol-gel asistido con ultrasonido y estudiar la influencia de la temperatura de tratamiento térmico para inducir la fase cristalina α .
- Determinar la factibilidad de fotodepositar nanopartículas de oro en los polvos de NiMoO₄, a una concentración y tiempos fijos.
- Determinar las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas mediante espectroscopías UV-Vis y Raman, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Establecer la influencia de la estructura cristalina y la presencia de las nanopartículas de oro en las propiedades fotocatalíticas del material en presencia de luz artificial y solar, mediante experimentos de fotodegradación de colorantes en solución acuosa y fotorreducción de CO₂ para producir metanol.

6 Metodología

6.1 Síntesis sol-gel con agitación magnética

Para obtener el NiMoO_4 se realizó una modificación a la síntesis de Umapathy y colaboradores (2017). Los reactivos de los que parte el autor son:

- Nitrato de níquel
- Molibdato de amonio
- Ácido cítrico
- Etilcelulosa

La modificación consistió en sustituir la etilcelulosa por polietilenglicol (PEG) y utilizar el menor volumen de agua posible, en donde las sales de los metales y el ácido cítrico se pudieran solubilizar. Las relaciones molares que se trabajaron son las siguientes:

Nitrato de níquel	1 mol
Molibdato de amonio	0.14 moles
Ácido cítrico	0.52 moles
Polietilenglicol	2.181 μ moles

Considerando como base de cálculo 2 g de nitrato de níquel y de acuerdo con los cálculos y las relaciones molares se tiene:

- Nitrato de níquel: 2 g
- Molibdato de amonio: 1.2173 g
- Ácido cítrico: 0.6877 g
- Agua desionizada (medio de disolución): 10 mL
- PEG: 500 μ L

Para realizar la síntesis se requirió de un plato de agitación, un agitador magnético y un vaso de precipitados. La primera sal en adicionarse fue el nitrato de níquel, una vez disuelta, se

añadió el molibdato de amonio. Una vez disuelto el molibdato se incorporó el ácido cítrico. Ya que las tres sales están completamente solubilizadas, se adicionó de manera lenta y constante el volumen de PEG, posterior a esto se dejó en agitación por una hora. Todo este proceso se realizó a temperatura ambiente.

La solución resultante se dejó secar en una estufa por 24 horas a 70°C; pasado el tiempo la temperatura de la estufa se subió a 120°C por otras 24 horas. Al finalizar el secado, el residuo se sometió a una molienda mecánica en mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Posteriormente se sometió a tratamientos de sinterizado a 550°C y 700°C por un tiempo de 24 horas.

6.2 Síntesis sol-gel con ultrasonido

Se mezclaron todos los reactivos en el mismo orden que se indica en el punto 6.1, pero en lugar de usar agitación, se favoreció la disolución utilizando un baño sónico con las siguientes condiciones:

- 45 kHz
- 100% de potencia
- 1 hora
- Temperatura ambiente

Posterior al proceso de sonicado se realizó el secado, molienda y sinterizado como se describió en el punto 6.1.

6.3 Síntesis sol-gel con agitación magnética y temperatura regulada

Los reactivos utilizados y la manera de adicionarlos se realizó siguiendo el mismo procedimiento que en el punto 6.1. La principal diferencia de esta síntesis radica en que al momento de adicionar los reactivos, se utiliza una temperatura de 50°C. Una vez incorporados todos los reactivos se elevó a 90°C por una hora.

Posterior a la disolución de las sales el proceso de secado, molienda y sinterizado se realizó como se indica en el punto 6.1.

6.4 Síntesis sol-gel con agitación magnética más ultrasonido

Se realizó el mismo procedimiento descrito en el punto 6.1. Una vez obtenida la solución se sometió a ultrasonido con las siguientes condiciones:

- 45 kHz
- 100% de potencia
- 30 minutos
- Temperatura ambiente

Posterior al tratamiento con ultrasonido se realizó el secado, molienda y sinterizado como se describe en el punto 6.1.

6.5 Degradación de azul de metileno (AM)

6.5.1 Degradación con lámpara

Para realizar las pruebas fotodegradación de contaminantes con luz artificial se requirieron los siguientes materiales para el montaje:

- Agitador magnético
- Dos pinzas
- Lámpara germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$) o lámpara de fluorescente (luz blanca)
- Plato de agitación
- Protector de cuarzo para la lámpara
- Soporte universal
- Vaso de precipitado de 600 mL

Los reactivos utilizados fueron:

- 400 mL de solución 2×10^{-5} mol L⁻¹ de AM
- 0.2 g de los diferentes polvos fotocatalizadores

El montaje del experimento se realizó como se puede observar en la Imagen 1. El AM se dejó en agitación magnética junto con el polvo catalizador durante 30 minutos sin luz. Pasado este tiempo se tomó una alícuota de 2.5 mL y se encendió la lámpara. Se tomaron alícuotas cada 30 minutos hasta llegar a los 240 minutos.



Imagen 1. Montaje para las pruebas de fotodegradación de AM con lámpara.

Las alícuotas se llevaron a centrifugar por 10 minutos a 4500 rpm para poder retirar el catalizador, posteriormente se separó el líquido en una celda y se midió la absorbancia contra blanco de agua en un espectrofotómetro UV-Vis en el intervalo de 400 a 800 nm.

Por último, los datos obtenidos se trataron por medio de programas especializados para determinar la concentración de AM remanente como función del tiempo de reacción, empleando una curva de calibración con estándares externos.

6.5.2 Degradación con luz solar

Para las pruebas de fotodegradación con luz solar se utilizó un montaje similar, pero con algunas variaciones, los materiales utilizados fueron los siguientes:

- Agitador magnético
- Celda de cuarzo
- Pinza
- Plato de agitación
- Soporte universal

En la Imagen 2 se puede apreciar la manera en que se realizó el montaje. Para llevar a cabo la degradación se usaron las siguientes cantidades de solución de AM y catalizador:

- 50 mL de solución 2×10^{-5} mol L⁻¹ de AM
- 0.025 g de catalizador

Este sistema se deja en agitación por 30 minutos sin luz, para lo cual se utiliza papel aluminio. Trascurrido este tiempo se retira el aluminio, se toma una alícuota de 1.5 mL y se expone a la radiación solar. Se tomaron alícuotas cada 30 minutos hasta llegar a 240 minutos.

Las alícuotas se llevaron a centrifugar por 10 minutos a 4500 rpm para que el catalizador se sedimente, posteriormente se decanta el líquido en una celda y se mide la absorbancia contra blanco de agua en un espectrofotómetro UV-Vis en el intervalo de 400 a 800 nm.

Por último, los datos obtenidos se trataron por medio de programas especializados para determinar la concentración remanente de AM como función del tiempo de reacción, utilizando una curva de calibración con estándares externos.



Imagen 2. Montaje para las pruebas de fotodegradación de AM con luz solar.

6.6 Fotorreducción de CO₂

6.6.1 Fotorreducción con lámpara

La fotorreducción de CO₂ a metanol se realizó en presencia de luz artificial y solar, en el primer caso se requirieron los siguientes materiales:

- Agitador magnético
- Celda de cuarzo
- Conexiones para tanque de CO₂
- Fotorreactor
- Plato de agitación
- Tubo de vidrio

El montaje que se utilizó se puede observar en la Imagen 3. Para realizar las pruebas se requirieron los siguientes reactivos:

- 0.2 g de catalizador

- 0.5 mL de hidróxido de amonio (NH_3OH)
- 60 mL de agua desionizada
- CO_2 gas

En el volumen de agua establecido se adicionan 0.5 mL de NH_3OH , se adiciona el catalizador y se empieza a burbujear el CO_2 proveniente de un tanque a una presión constante de 20 psia, se deja interaccionando por 30 minutos sin presencia de luz con agitación magnética. Pasado este tiempo se toma una alícuota de 3 mL y se encienden las lámparas. Se tomaron alícuotas después de una y tres horas. Las tres alícuotas se llevan a una centrífuga por 10 minutos a 5000 rpm, se prosigue con la cuantificación de metanol de la manera que se describe en la sección 6.6.3.



Imagen 3. Montaje para las pruebas de fotorreducción de CO_2 con lámparas.

6.6.2 Fotorreducción con luz solar

El montaje para realizar las pruebas de fotorreducción de CO_2 con luz solar se muestra en la Imagen 4. Los materiales utilizados para este montaje fueron los siguientes:

- Agitador magnético
- Celda de cuarzo
- Conexiones para CO₂
- Pinza
- Plato de agitación
- Soporte universal
- Tubo de vidrio



Imagen 4. Montaje de pruebas de fotorreducción de CO₂ con luz solar.

De igual manera que en las pruebas con el reactor con luz artificial de requirieron los siguientes reactivos:

- 0.2 g de catalizador
- 0.5 mL de NH₃OH
- 60 mL de agua desionizada
- CO₂ gas

En el volumen de agua se adiciona el NH_3OH , el catalizador y se empieza a burbujear el CO_2 a 20 psia con agitación magnética por espacio de 30 minutos sin luz; para lo cual se cubrió el sistema con papel aluminio. Después de este tiempo se retira el aluminio, se toma una alícuota de 3 mL y se deja a la exposición de la radiación solar. Se tomaron alícuotas después de una y tres horas de reacción, éstas se llevan a una centrífuga por 10 minutos a 5000 rpm. Al terminar el proceso de centrifugado se prosigue con la cuantificación de metanol de la manera que se describe en la sección 6.6.3.

6.6.3 Cuantificación de metanol

Para cuantificar la cantidad de metanol producido la metodología se basa en la NOM-142-55A1-1995, se parte de los siguientes reactivos:

- Ácido cromotrópico
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4)
- Agua desionizada
- Bisulfito de sodio
- Solución de permanganato de potasio (KMnO_4) con ácido fosfórico (H_3PO_4)

En un matraz de 50 mL se adicionan 2 mL de la solución de $\text{KMnO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ y 1 mL de la alícuota previamente centrifugada, se deja 30 minutos en un baño de hielo como se puede observar en la Imagen 5. Pasados los 30 minutos se decolora con bisulfito de sodio, al tener la solución completamente transparente se añade 1 mL de ácido cromotrópico y 15 mL de H_2SO_4 y se deja 15 minutos en baño maría a 60 °C. Pasado este tiempo se afora una vez que se alcanza la temperatura ambiente.

Se verte un poco de la solución en una celda y se mide la absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis contra blanco de agua en un intervalo de 400 a 650 nm. Por último, se tratan los datos para obtener la cantidad de metanol producido y se compara con una curva de calibración realizada con estándares externos.



Imagen 5. Solución de $\text{KMnO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ y la muestra en baño frío.

6.7 Incorporación de nanopartículas de oro

6.7.1 Preparación de la solución

Se preparó una solución madre partiendo del reactivo ácido cloroáurico en polvo. Se calculó la concentración de la siguiente manera:

$$[\text{Au}^{3+}] = \frac{(44.6 \text{ mg HAuCl}_4) \left(\frac{1 \text{ mmol}}{393.83 \text{ mg}} \right)}{0.1 \text{ L}} = 1.1325 \text{ mmolL}^{-1}$$

De acuerdo con la solución madre que tiene una concentración de $1.1325 \text{ mmolL}^{-1}$ se prepararon 100 mL de una dilución a una concentración de 0.05 mmolL^{-1} como sigue:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 \frac{(0.05 \text{ mmolL}^{-1}) * (100 \text{ mL})}{(1.1325 \text{ mmolL}^{-1})} = 4.4150 \text{ mL}$$

6.7.2 Activación de las Nanopartículas

Para la activación de las NP Au se parte de la solución de HAuCl_4 a la concentración de 0.05mM. En una caja Petri se añaden 40mL de la solución, se incorporan dos películas delgadas de TiO_2 y se instala a 15cm de altura una lámpara germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$) ultravioleta de 9 Watts y se enciende por una hora como se puede ver en la Imagen 6. Este procedimiento se repite 2 ocasiones para obtener 80 mL de solución con las NP Au.

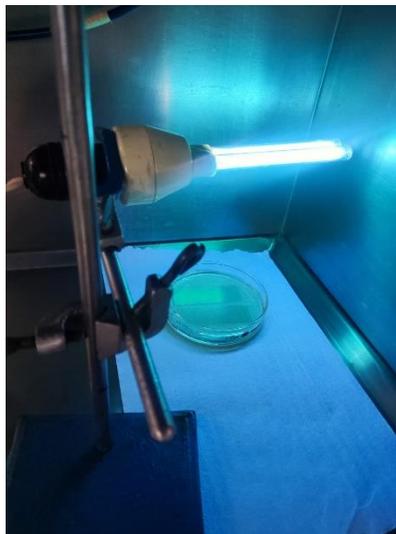


Imagen 6. Activación de las NP Au.

6.7.3 Incorporación de las NPs a los polvos de NiMoO_4

Para incorporar las NP Au al polvo de NiMoO_4 se realiza el mismo montaje que la degradación de contaminantes. A 1 g de polvo se le adicionó la solución de nanopartículas activadas en presencia de luz UV (254 nm) por una hora. Posteriormente se deja que el polvo

se sedimenta, se realiza la separación del líquido por medio de decantación y al final se realiza un secado a temperatura de 50°C para obtener el polvo decorado con NP Au.

7 Resultados y discusión

7.1 Espectroscopía Raman

En la

Figura 9 se tienen cuatro espectros Raman, los cuales corresponden a los cuatro métodos de síntesis. a) Corresponde al método sol-gel con control de temperatura; b) es el método sol-gel a temperatura ambiente; c) corresponde al método por ultrasonido y d) es el método sol-gel más ultrasonido. Los polvos obtenidos de estas cuatro síntesis fueron sinterizados a una temperatura de 550°C.

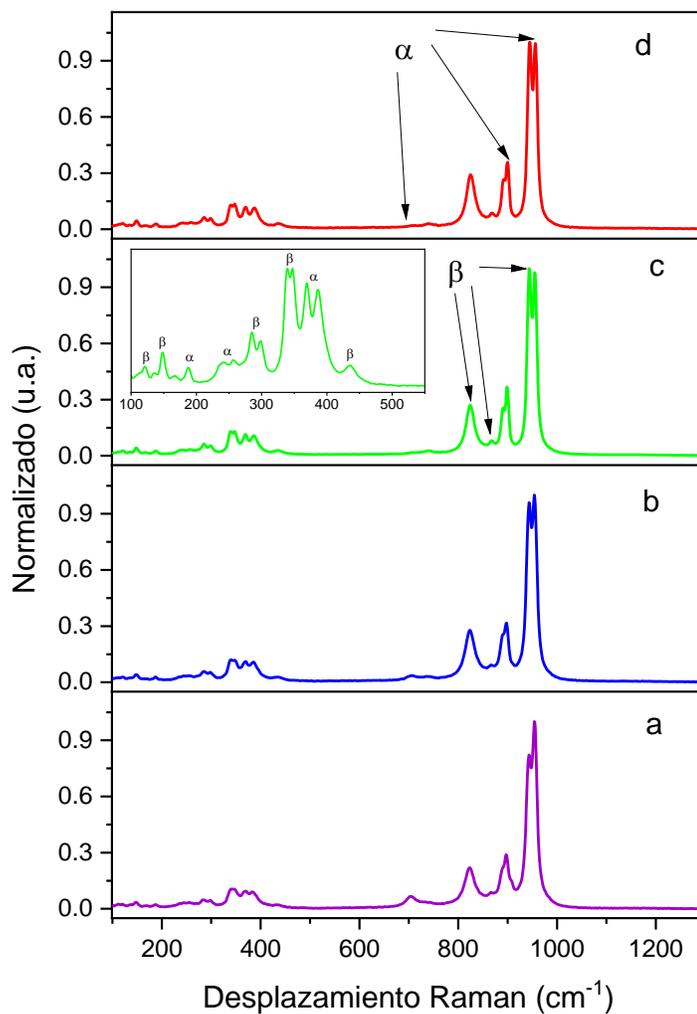


Figura 9. Espectros Raman para los cuatro métodos de síntesis a 550°C.

De acuerdo con Silva y colaboradores (2021), los modos vibracionales asociados a la fase α son los que se pueden encontrar en 109, 136, 171, 188, 222, 244, 254, 321, 362, 381, 411, 435, 482, 700, 906 y 955 cm^{-1} de la manera que se puede observar en el inciso c de la Figura 10. Para la fase β los modos vibracionales asociados son en 120, 147, 284, 298, 339, 347, 822, 866, 898 y 943 cm^{-1} . En la Figura 9 se observa que hay presencia de modos vibracionales asociados a las fases α y β .

La síntesis en la cual se basó este trabajo utiliza etilcelulosa, esta fue sustituida por PEG. Para revisar el efecto de la cantidad de PEG en la solución se realizaron las síntesis más sencillas con diferentes cantidades de PEG como se puede observar en la Figura 10.

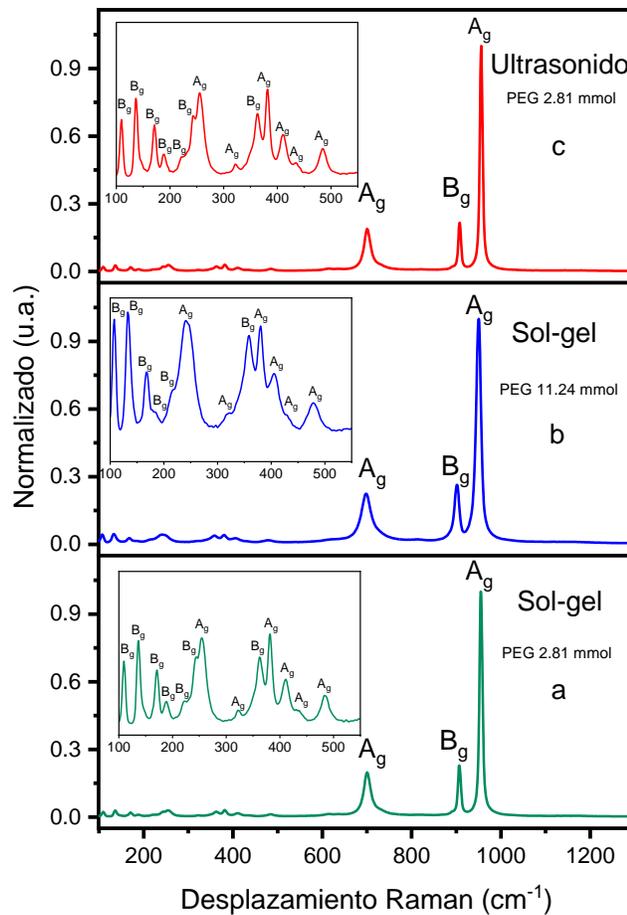


Figura 10. Espectros Raman de polvos sinterizados a 700°C con variaciones de PEG en las síntesis.

Todos los modos que se observan en los tres espectros corresponden a la fase α . Los espectros a) y c) corresponden a las síntesis sol-gel y ultrasonido con la misma cantidad de PEG. Entre estos dos espectros no hay diferencia en intensidades de los modos vibracionales, aunque el ancho de las señales es ligeramente más angosto en el espectro c). Por otro lado, en el espectro b) se usó el doble de PEG que se utilizó en las otras síntesis. Este espectro muestra variación en los modos vibracionales que se ubican alrededor de 240-250 cm^{-1} . Hay cambios en las intensidades y algunas señales se traslapan creando una sola, en el trabajo de da Silta y colaboradores (da Silva et al., 2021) se pueden observar las dos señales en ese intervalo cuando se obtiene la fase α pura. De esta manera se puede observar que al incrementar la cantidad de PEG la cristalinidad del compuesto disminuye, por lo cual se siguió utilizando la cantidad menor de PEG.

En la Figura 11 se observan los espectros Raman de los polvos obtenidos por la síntesis sol-gel con temperatura de sinterizado en 550 y 700°C. A 550°C se pueden observar los modos vibracionales correspondientes a las fases α y β , por lo tanto, se obtiene una mezcla de fases a esta temperatura. En el espectro de 700°C se pueden observar los modos vibracionales correspondientes a la fase α del compuesto, que es la fase de interés en este trabajo.

En la Figura 12 se tienen los espectros de polvos obtenidos por síntesis ultrasónica, sinterizados a 550°C y 700°C, respectivamente. Nuevamente se observa que la temperatura de sinterizado tiene gran impacto en la formación de fase α pura. En ambas Figuras 11 y 12, se puede observar que los espectros presentan los mismos modos vibracionales correspondientes a una mezcla de fases a 550°C y a la fase α pura en 700°C. (da Silva et al., 2020; Popovych et al., 2021)

El cambio de las señales entre fases se debe al cambio que existe en la estructura cristalina del material, donde hay un cambio de una estructura tetraédrica (fase β) a una estructura

octaédrica (fase α) donde el modo vibracional en 700 cm^{-1} se asocia con estructuras octaédricas (Saleem, 1987).

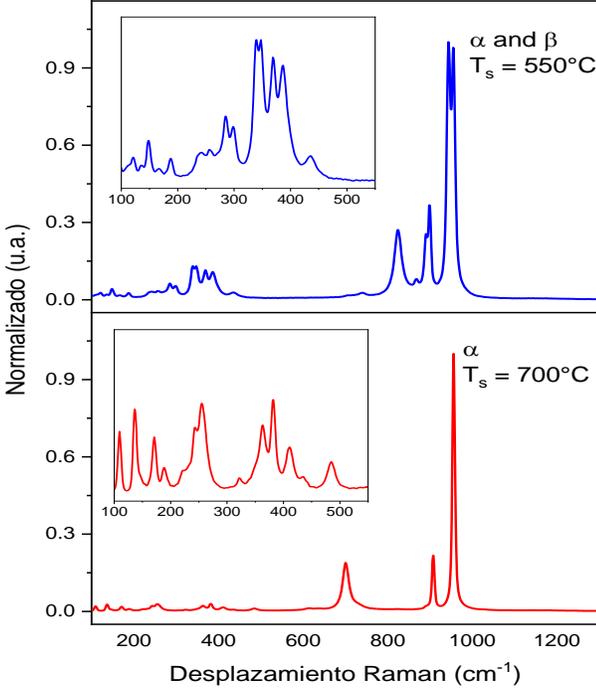


Figura 11. Espectros Raman de polvos obtenidos por método sol-gel.

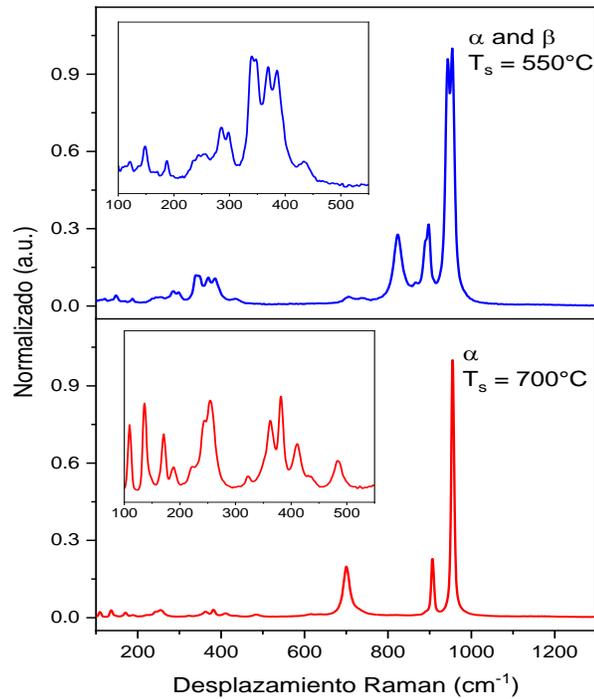


Figura 12. Espectros Raman de polvos obtenidos por método ultrasónico.

7.2 Difracción de rayos X

Los polvos sinterizados a 550°C y a 700°C fueron sometidos a difracción de rayos X con el fin de verificar la cristalinidad, determinar el tamaño de cristalito y observar las fases cristalinas presentes. En la Figura 13 se tienen los difractogramas de los polvos obtenidos por a) síntesis sol-gel, b) síntesis por ultrasonido y c) sol-gel más ultrasonido, todos sinterizados a 550°C . La identificación de las fases se hizo con las cartas cristalográficas #086-0361 para α - NiMoO_4 y #012-0348 para β - NiMoO_4 . Se puede observar que se tiene una mezcla de fases, como se había determinado por espectroscopia Raman.

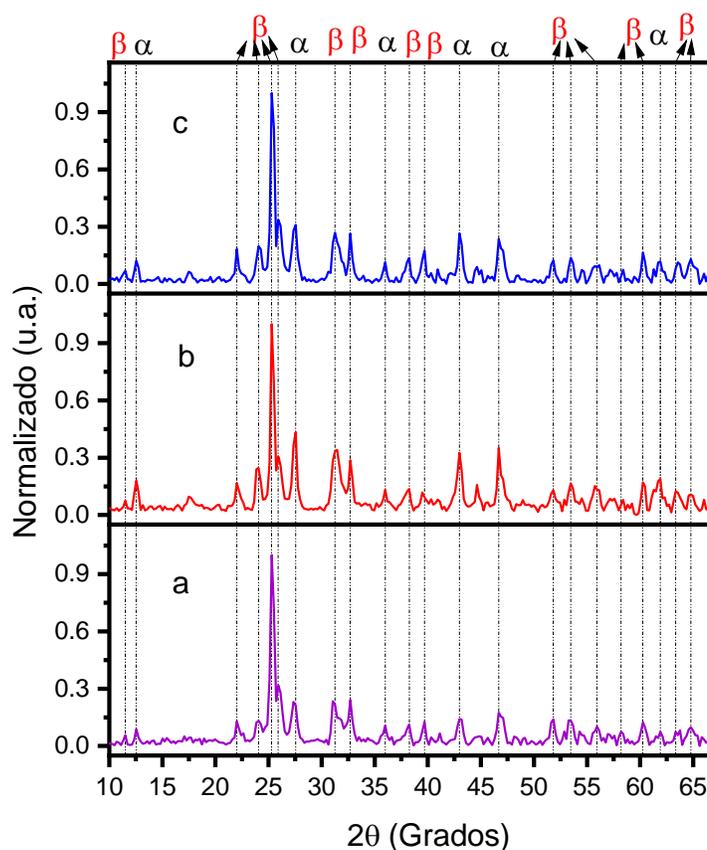


Figura 13. Difractogramas de los polvos obtenidos por: a) sol-gel, b) ultrasonido, c) sol-gel + ultrasonido y sinterizados a 550°C.

Las muestras que se sintetizaron a 700°C se pueden observar en las Figura 14 y 15, para síntesis sol-gel y síntesis por ultrasonido, respectivamente. Se pueden observar los planos de difracción correspondientes a la fase α según la carta cristalográfica #086-0361. Se identificaron los planos cristalinos con sus respectivos índices de Miller. En ambos difractogramas se observan las mismas difracciones, sin embargo, hay algunas diferencias respecto a la intensidad; hay orientación preferencial hacia el plano (-330) en la Figura 14, mientras que en la Figura 15 se da hacia el plano (220). La señal ruido en el primer difractograma es mayor que en el segundo. En el trabajo realizado por da Silva y colaboradores (da Silva et al., 2020) se puede observar la diferencia de los difractogramas

correspondientes a su temperatura de sinterizado, de la misma manera que se hace la comparativa.

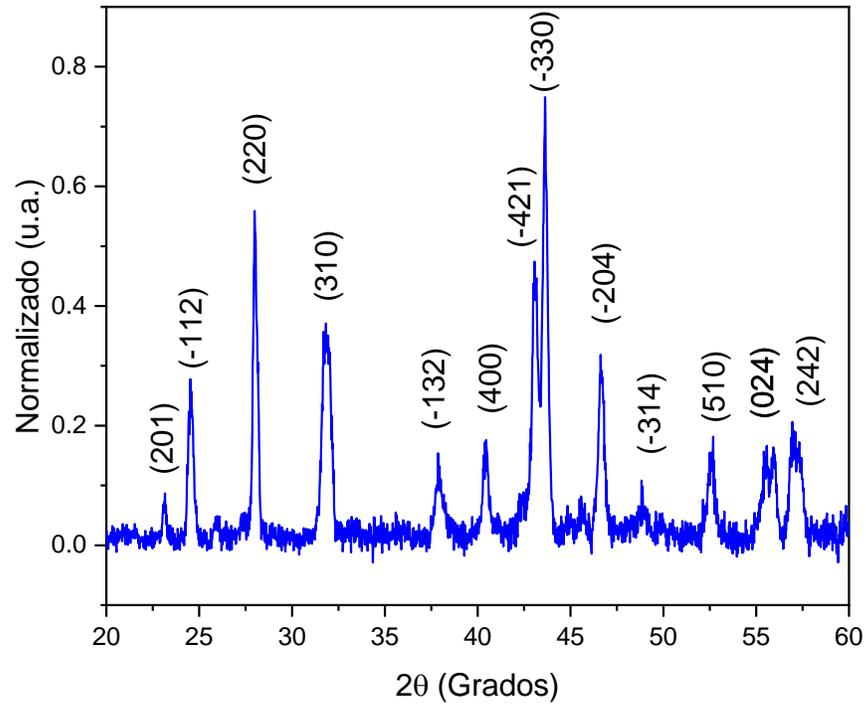


Figura 14. Difractograma del polvo obtenido por el método sol-gel y sinterizado a 700°C.

Para determinar el tamaño de cristalino se empleó el método de Williamson-Hall, utilizando los difractogramas correspondientes a la fase pura α . En la Tabla 2 se puede observar que el tamaño de cristalino es similar en los dos métodos de síntesis.

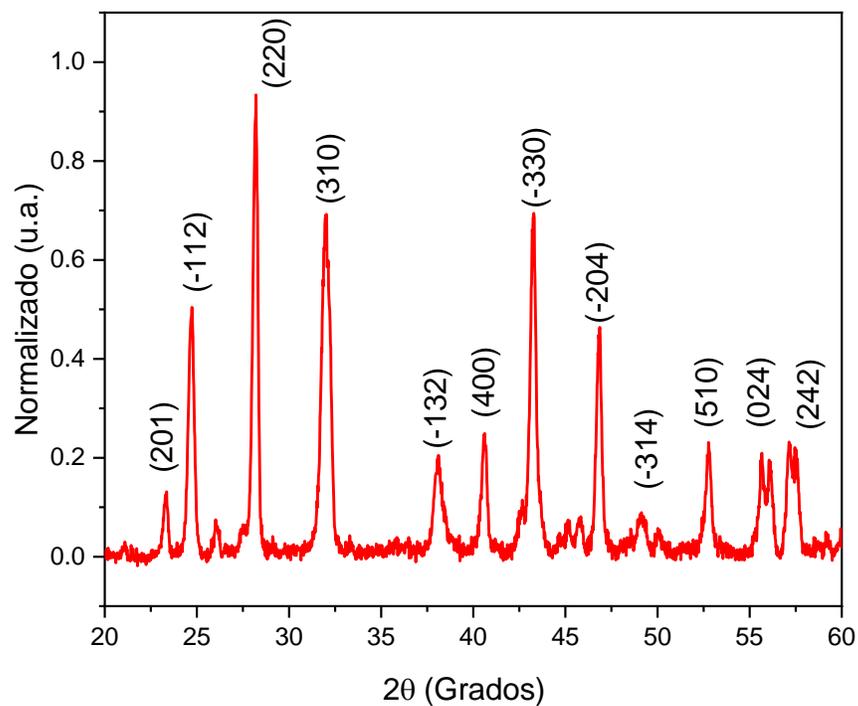


Figura 15. Difractograma del polvo obtenido por el método ultrasonido y sinterizado a 700°C.

Tabla 2. Tamaño de cristalito de los polvos obtenidos por síntesis sol-gel y ultrasonido y sinterizados a 700°C.

Síntesis	Tamaño de cristalito (nm)
Sol - Gel	25
Sol – Gel (réplica)	24
Ultrasonido	25

7.3 Reflectancia difusa

Para estimar el ancho de banda prohibida se realizaron mediciones de reflectancia difusa mediante espectroscopía UV-Vis. En la Figura 16 están las mediciones realizadas a cuatro

polvos obtenidos por sol-gel y ultrasonido, las muestras a y b se sinterizaron a 550°C mientras que las muestras c y d a 700°C. En las muestras sinterizadas a 550°C se puede observar que la reflectancia va en aumento a partir de 360 nm pero tiene un decaimiento alrededor de 420 nm y vuelve a incrementar hasta un máximo alrededor de 600 nm donde vuelve a decaer. En las muestras a 700°C se tiene un comportamiento análogo, sin embargo, las regiones de decaimiento son más suaves.

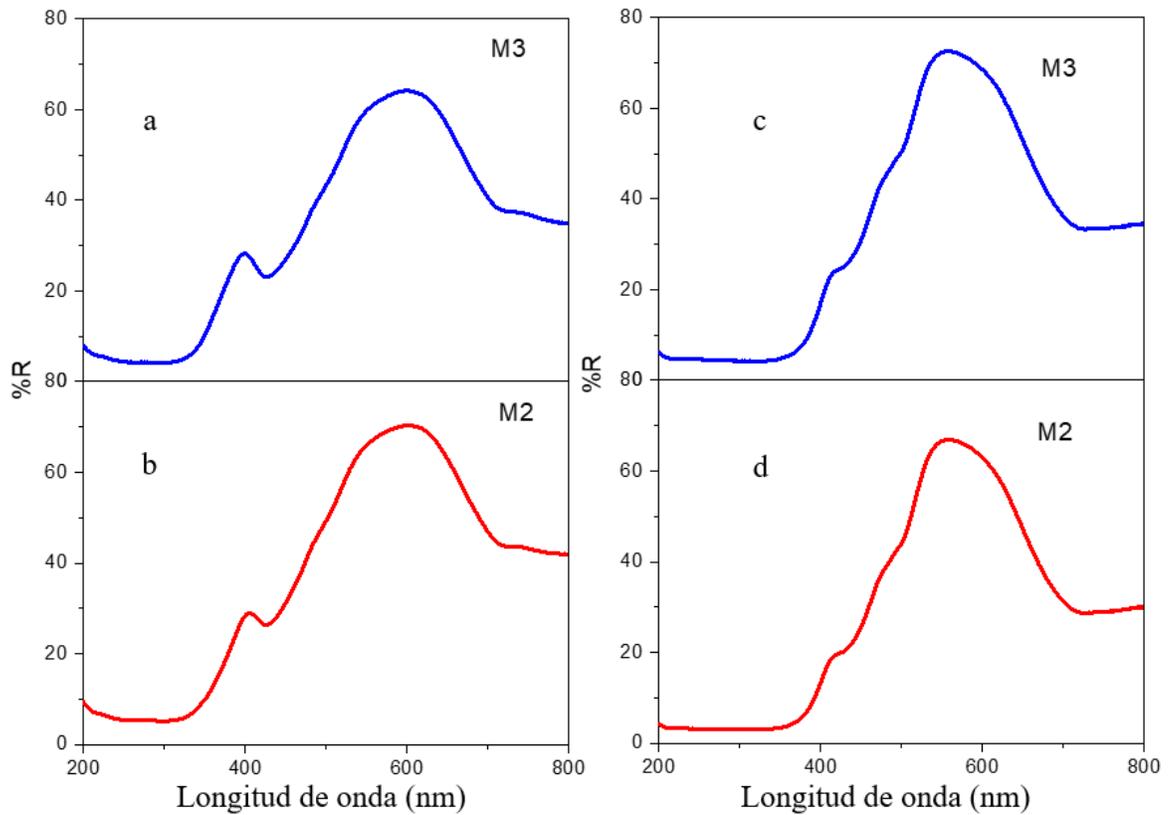


Figura 16. Espectros de reflectancia difusa de los polvos obtenidos por sol-gel y por ultrasonido sinterizados a: a) y b) a 550°C, c) y d) a 700°C.

En trabajos de Yang y colaboradores con este mismo material, encontraron que presenta una absorción en tres regiones, lo cual podría indicar la presencia de centros de color en la red cristalina. Entre 600-800 nm atribuyeron a transiciones d-d de los iones Ni^{2+} en un ambiente octaédrico. La absorción entre 200-400 nm puede ser debida de una transferencia de carga

desde los orbitales no enlazantes 2p del oxígeno hacia los orbitales 5d de anti enlace de molibdeno (Yang et al., 2016).

Con el método Kubelka-Munk se determinó el ancho de banda prohibida de los materiales utilizando los espectros de reflectancia difusa. En la Figura 17 los incisos a y b corresponden a las muestras sinterizadas a 550°C en las cuales, basados en los espectros Raman y las difracciones de rayos X, se tiene una mezcla de fases α y β , el ancho de banda prohibida en estas muestras está en 3.44 y 3.5 eV, lo cual se ubica en el intervalo correspondiente al espectro ultravioleta. Mientras que en los incisos c y d la temperatura de sintetizado fue de 700°C y basados en los resultados de espectroscopía Raman y Difracción de rayos X, se encuentra la fase α pura, teniendo así un ancho de banda prohibida de 3.1 eV, lo cual entra en el límite superior del intervalo del espectro de luz visible (da Silva et al., 2021).

La diferencia en el valor del ancho de banda prohibida puede atribuirse a la mezcla de fases que se presenta cuando el compuesto se lleva a una temperatura de sinterizado de 550°C donde la presencia de la fase β esté aumentando este valor, da Silva y colaboradores (da Silva et al., 2020) observaron una disminución del ancho de banda prohibida al incrementar la temperatura de sinterizado.

7.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el fin de poder observar la morfología de las partículas de los polvos, se realizó la técnica de microscopía electrónica de barrido, se utilizaron electrones secundarios y electrones retrodispersados de alto ángulo. En la Figura 18 se puede observar cuatro imágenes que corresponden a diferentes polvos por su método de síntesis, además la imagen d) tiene presencia de NP Au, los polvos fueron sinterizados a 700 °C.

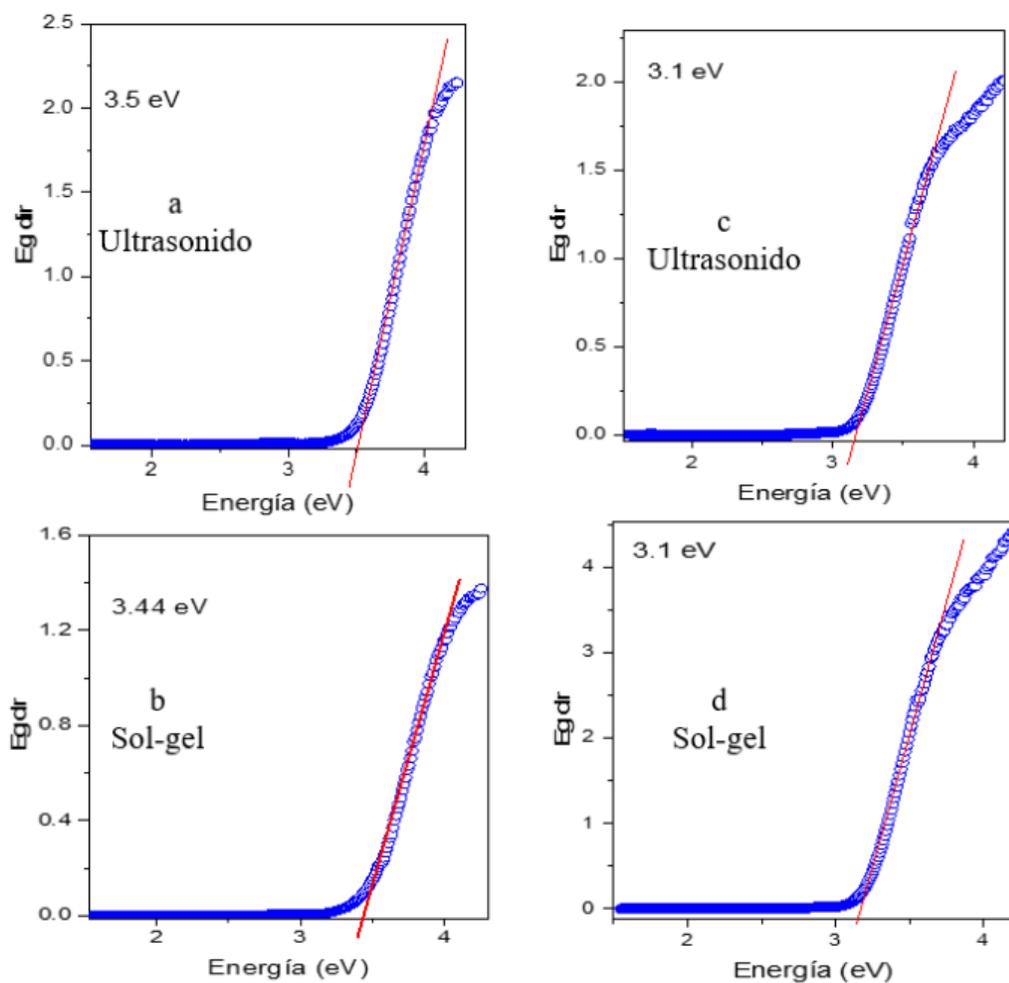


Figura 17. Estimación del ancho de banda prohibida: a) y b) a 700°C, c) y d) a 550°C.

En las imágenes se puede ver que las cuatro muestras tienen una morfología y tamaño de partícula muy similares, además se puede observar que la partícula tiene una forma irregular donde se presentan ciertas zonas de caras. La morfología de los compuestos tienen similitud a lo reportado por Umaphy y colaboradores (Umaphy et al., 2017) y da Silva y colaboradores (da Silva et al., 2020).

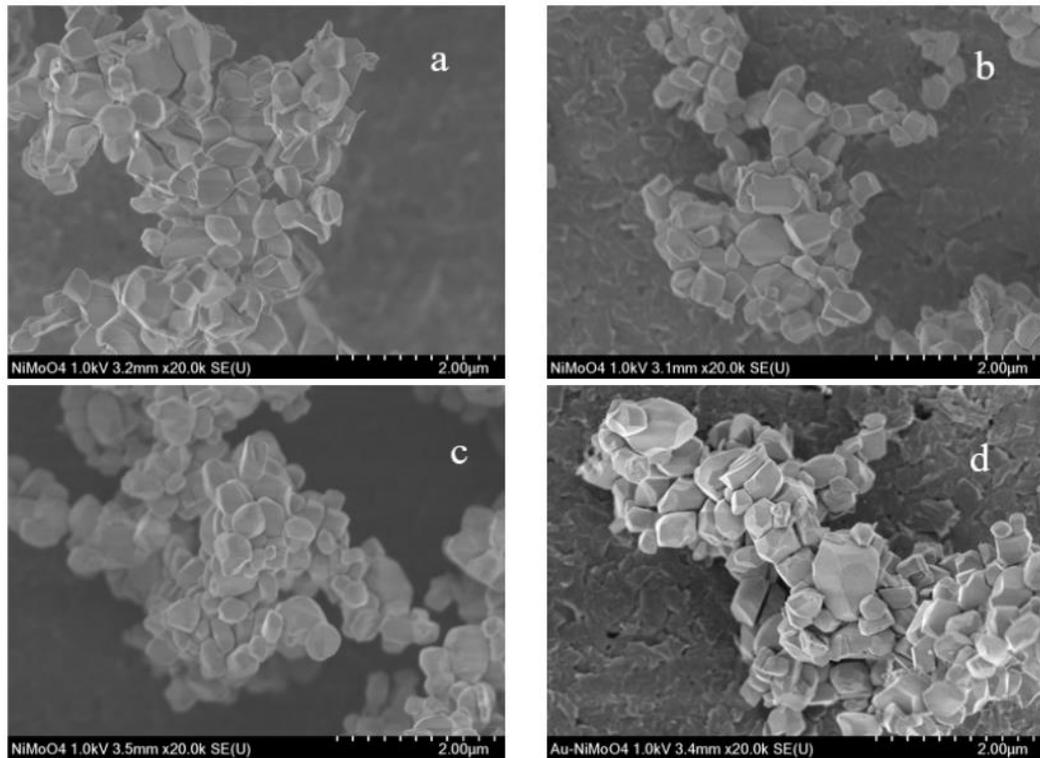


Figura 18. Imágenes SEM a 20000 aumentos de los polvos obtenidos con: a) sol-gel, b) ultrasonido, c) sol-gel + ultrasonido, d) sol-gel con NP Au. Todos sinterizados a 700 °C.

En la Figura 19 se puede observar la imagen del polvo obtenido por sol-gel sinterizado a 700 °C y decorado con NP Au tomada con electrones secundarios. En algunas zonas se pueden observar partículas pequeñas, las cuales se definen mejor en la imagen tomada por medio de electrones retrodispersados; en donde se puede observar la diferencia de contraste entre éstas y las más grandes (Figura 20). Dichas partículas pequeñas únicamente se encuentran en las muestras que tienen NP Au, por lo tanto, el fotodepósito se realizó correctamente.



Figura 19. Imagen SEM a 20000 aumentos de los polvos obtenidos por sol-gel sinterizados a 700 °C con NP Au.

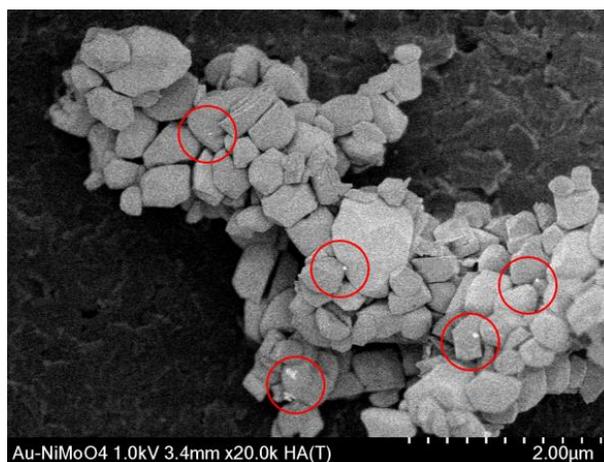


Figura 20. Imagen SEM a 20000 aumentos de los polvos obtenidos por sol-gel y sinterizados a 700 °C, con NP Au.

Al tener imágenes con un mayor aumento (50000 aumentos), las partículas se pueden observar mejor. En la Figura 21 se pueden ver las caras que presentan las partículas con más detalle. Es más notoria la diferencia de tamaño entre partículas que son de NiMoO₄ y las que

son NP Au. De igual manera, al tener una imagen con más contraste, la diferencia entre el compuesto y el oro es más evidente como se ve en la Figura 22.

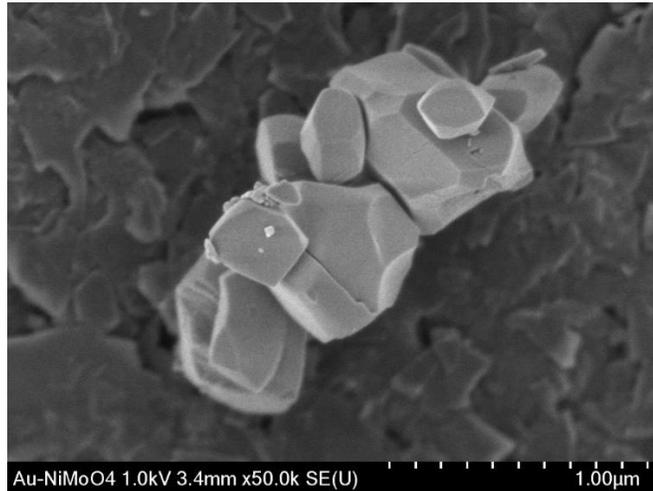


Figura 21. Imagen SEM a 50000 aumentos de polvos obtenidos por sol-gel y sinterizados a 700 °C con NP Au.

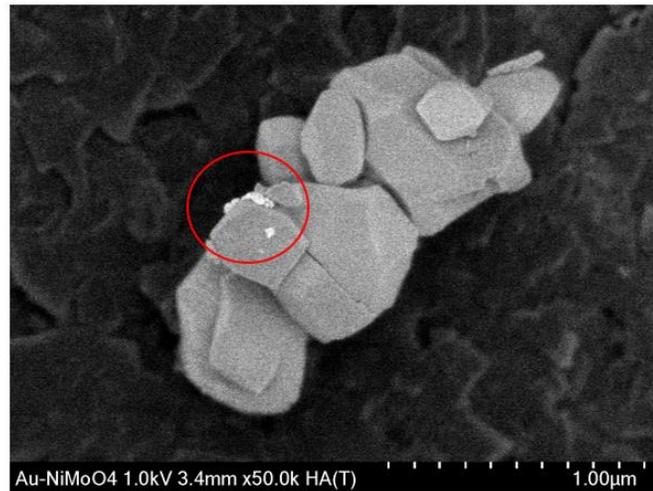


Figura 22. Imagen SEM a 50000 aumentos de polvos obtenidos por sol-gel y sinterizados a 700 °C con NP Au.

7.5 Degradación de azul de metileno

Las pruebas de fotodegradación se realizaron con los polvos obtenidos por sol-gel, ultrasonido, sol-gel más ultrasonido y sol-gel con NP Au, todos sinterizados a una temperatura de 700°C, se usaron como fuentes de irradiación, lámpara germicida ($\lambda = 254$ nm) y luz solar.

En la Figura 23 están los resultados de degradación con lámpara germicida ($\lambda = 254$ nm), los primeros 30 minutos de las pruebas se mantuvo en oscuridad para ver la adsorción del compuesto, el tiempo total de degradación fue de 210 minutos. El polvo obtenido por el método de ultrasonido fue el que tuvo la mayor remoción del colorante, degradando un 35% de la concentración inicial. Además, se puede ver que la presencia de NP Au no incrementó la actividad fotocatalítica lográndose una degradación de alrededor de 25%.

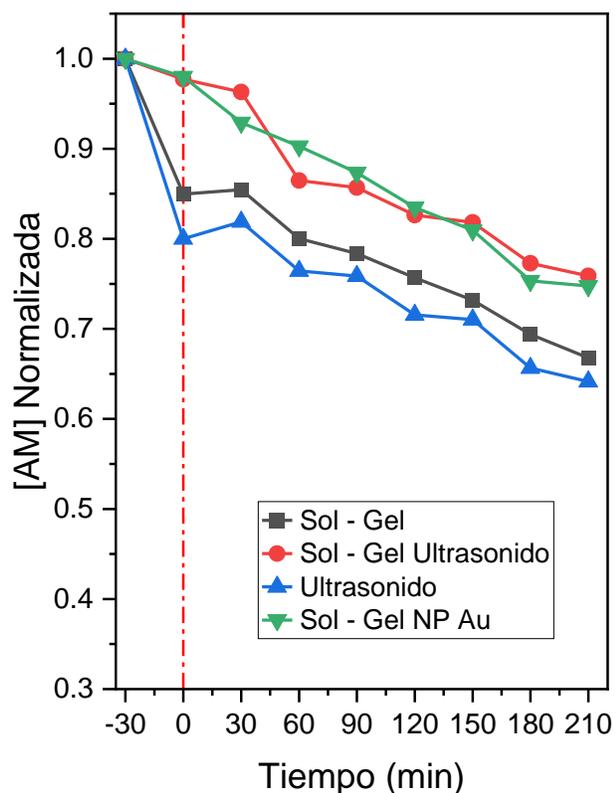


Figura 23. Fotodegradación de AM con lámpara germicida ($\lambda = 254$ nm).

Los mismos polvos se utilizaron para llevar a cabo pruebas de fotodegradación, pero esta vez con luz solar (ver Figura 24). En comparativa a la degradación con lámpara germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$), todas las síntesis tuvieron una mayor actividad fotocatalítica, demostrando que la luz solar, al tener una contribución del intervalo ultravioleta y visible del espectro electromagnético, incrementa la actividad de polvo para degradar el AM. La síntesis con mayor actividad fue aquella que se realizó por medio de sol-gel más ultrasonido, además se ve que, de igual manera, la presencia de las NP Au no incrementó la actividad fotocatalítica.

De esta manera se observa que la presencia de luz solar incrementa la actividad fotocatalítica de todos los compuestos independientemente de la síntesis que se utilizó y que la presencia de las NP Au no incrementó la actividad fotocatalítica.

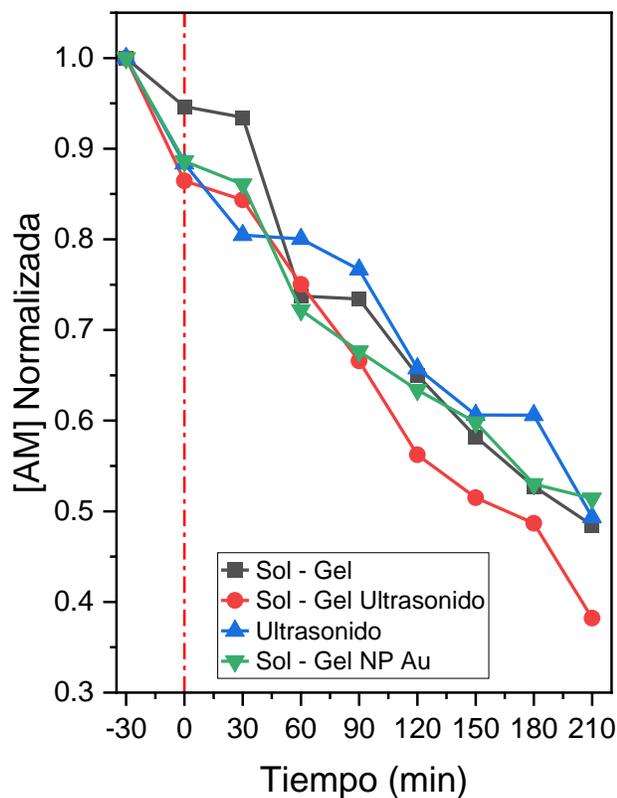


Figura 24. Fotodegradación de AM con luz solar.

7.6 Fotorreducción de CO₂

Al no haber diferencias significativas en la actividad fotocatalítica con las variaciones de método de síntesis, las pruebas de fotorreducción de CO₂ a metanol se realizaron con la síntesis sol-gel y sol-gel decorado con NP Au, todos los polvos sinterizados a 700 °C. Se realizaron pruebas con lámpara germicida ($\lambda = 254$ nm), fluorescente (luz blanca) y luz solar.

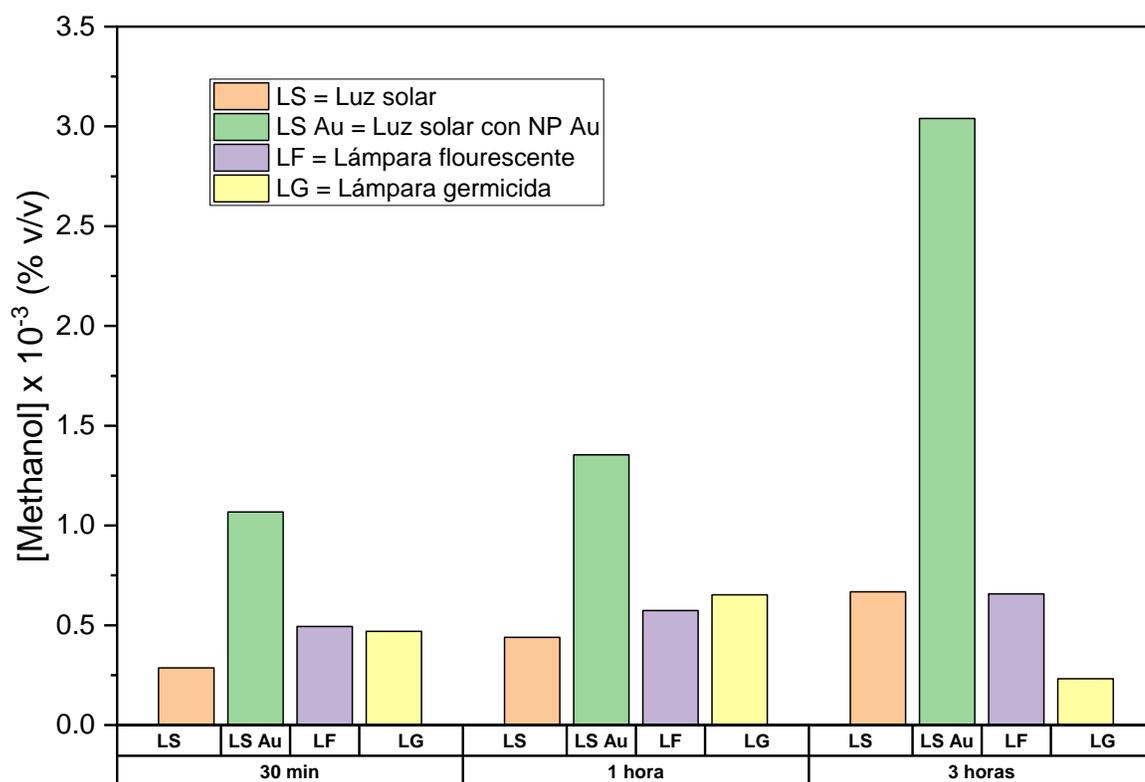


Figura 25. Producción de metanol a partir de la fotorreducción de CO₂, utilizando los polvos obtenidos por sol-gel sinterizados a 700 °C, con y sin decorado de NP Au.

En la Figura 25 se puede ver la concentración de metanol de las alícuotas tomadas a 30 minutos, 1 hora y 3 horas. En las pruebas realizadas con lámparas y con luz solar utilizando el polvo obtenido por sol-gel se observa una actividad similar, mientras que el polvo decorado

con NP Au tiene una actividad mucho mayor, llegando a cuatriplicar la concentración de metanol a las tres horas.

En el proceso de fotorreducción de CO₂ a metanol, la incorporación de NP Au al compuesto tuvo un impacto importante al incrementar la producción de metanol de una manera significativa respecto a los polvos sin decoradas.

8 Conclusiones

Al obtener el compuesto NiMoO_4 por cuatro métodos diferentes, sinterizado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$ y su posterior decorado con nanopartículas de oro, de acuerdo con los resultados arrojados por las diferentes técnicas de caracterización además de las pruebas de fotocatalíticas se concluye lo siguiente.

- Al realizar la síntesis de NiMoO_4 por cuatro rutas distintas, el material obtenido presentó algunos cambios que no influyeron significativamente en su desempeño como fotocatalizador, por lo que, es preferible utilizar la síntesis más sencilla y la que menor inversión de energía requiere, en este caso el método sol-gel a temperatura ambiente cumple las condiciones para ser elegido.
- Los resultados de espectroscopía Raman y difracción de rayos X muestran que al utilizar $550\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura de sinterizado se obtiene una mezcla de fases α y β , mientras que a la temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene la fase α pura.
- La incorporación de nanopartículas de oro se realizó con éxito mediante la metodología utilizada.
- Realizando la estimación del tamaño de cristalito utilizando el método de Williamson-Hall se puede ver que, independientemente del método de síntesis, se obtiene un tamaño de cristalito de alrededor de los 25 nm.
- Con los resultados de reflectancia difusa y utilizando el método de Kubelka-Munk se observan diferencias en el ancho de banda prohibida que dependen de si el compuesto tiene una mezcla de fases o si es fase α pura. Para el caso de la mezcla de fases se obtuvo un valor mayor de E_g entre 3.44 eV y 3.5 eV, mientras que para la fase α pura el valor fue de 3.1 eV, lo cual es el límite superior del intervalo de la luz visible.
- Con las imágenes de microscopía electrónica de barrido se puede observar que el tamaño de partícula es similar con los diferentes métodos de síntesis y además permite ver las nanopartículas de oro que están sobre las partículas del compuesto, por lo que si hubo una incorporación de éstas.

- En las pruebas de fotodegradación de azul de metileno, utilizando lámpara germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$) los resultados más favorables fueron observados con los polvos obtenidos por ultrasonido llegando a degradaciones del 35% en 210 minutos, mientras que con luz solar con los polvos obtenido por medio de sol-gel más ultrasonido se llegan a degradaciones máximas del 65% en el mismo tiempo de 210 minutos, sin embargo los resultados carecen de diferencias significativas para ser sobresalientes respecto a los polvos obtenidos por las otras síntesis.
- En general todos los materiales tuvieron un mejor desempeño fotocatalítico con luz solar que con las diferentes lámparas.
- Para la degradación de azul de metileno la actividad fotocatalítica no se vio influenciada por la incorporación de las nanopartículas de oro, obteniendo resultados similares a los compuestos sin el decorado.
- En la fotorreducción de CO_2 para producir metanol, el mejor resultado se obtuvo con el polvo con la síntesis sol-gel a 700°C con nanopartículas de oro, por lo tanto, la actividad fotocatalítica si se vio influenciada por la incorporación de las nanopartículas de oro, obteniéndose una producción cuatro veces mayor que sin las nanopartículas.

9 Bibliografía

- Bautista Ruiz, J. H., Ortiz Otálora, C. A., Parada Albarracín, B. C., & Vera López, E. (2008). *El proceso sol-gel: Generalidades* (pp. 25–37). <https://repositorio.uptc.edu.co/bitstream/001/4440/1/3315.pdf>
- Bloomberg. (2020). *New Energy Outlook 2020*. <https://about.bnef.com/new-energy-outlook-2020/>
- Colmenares, J. C., & Xu, Y.-J. (Eds.). (2015). *Heterogeneous photocatalysis. Green Chemistry and Sustainable Technology*. (1st ed.). Springer Berlin, Heidelberg. <http://www.springer.com/series/11661>
- da Silva, M. V., de Oliveira, D. F. M., Oliveira, H. S., & Siqueira, K. P. F. (2020). Influence of temperature on the structural and color properties of nickel molybdates. *Materials Research Bulletin*, 122. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110665>
- da Silva, M. V., Fajardo, H. V., Rodrigues, T. S., e Silva, F. A., Bergamaschi, V. S., Dias, A., & Siqueira, K. P. F. (2021). Synthesis of NiMoO₄ ceramics by proteic sol-gel method and investigation of their catalytic properties in hydrogen production. *Materials Chemistry and Physics*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124301>
- de la Peña, V. A., & Liras, M. (2017). Polímeros Conjugados Porosos como fotocatalizadores para la generación de combustibles solares. *Revista de Plásticos Modernos*, 114(728).
- Ding, Y., Wan, Y., Min, Y. L., Zhang, W., & Yu, S. H. (2008). General synthesis and phase control of metal molybdate hydrates MMoO₄·nH₂O (M = Co, Ni, Mn, n = 0, 3/4, 1) nano/microcrystals by a hydrothermal approach: Magnetic, photocatalytic, and electrochemical properties. *Inorganic Chemistry*, 47(17), 7813–7823. <https://doi.org/10.1021/ic8007975>
- Estrada Gasca, C. A. (2013). Transición energética, energías renovables y energía solar de potencia. In *Revista Mexicana de Física* (Vol. 59, Issue 2). <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57030971010>

- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Ghanassi, M., Schanne-Klein, M. C., Hache, F., Ekimov, A. I., Ricard, D., & Flytzanis, C. (1998). Time-resolved measurements of carrier recombination in experimental semiconductor-doped glasses: Confirmation of the role of Auger recombination. *Applied Physics Letters*, 62(1), 78. <https://doi.org/10.1063/1.108833>
- Harikishore, M., Sandhyarani, M., Venkateswarlu, K., Nellaippan, T. A., & Rameshbabu, N. (2014). Effect of Ag Doping on Antibacterial and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂. *Procedia Materials Science*, 6, 557–566. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.071>
- Hu, W., Yu, J., Jiang, X., Liu, X., Jin, R., Lu, Y., Zhao, L., Wu, Y., & He, Y. (2017). Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ via modification of NiMoO₄ nanorods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 514, 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.058>
- Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., & Honda, K. (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698), 637–638.
- Jurado, A., Vinson, E., Cerne, B., Gill, P., & Nicchi, F. (2018). Factor de capacidad de turbinas eólicas en Argentina. *Editores.Com.Ar*. https://www.editores.com.ar/sites/default/files/ie332_revista_aea_gea_turbinas.pdf
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- Kianpour, G., Soofivand, F., Badiei, M., Salavati-Niasari, M., & Hamadani, M. (2016). Facile synthesis and characterization of nickel molybdate nanorods as an effective photocatalyst by co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(10), 10244–10251. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5103-3>

- Li, J., Lou, Z., & Li, B. (2022). Nanostructured materials with localized surface plasmon resonance for photocatalysis. *Chinese Chemical Letters*, 33(3), 1154–1168. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.07.059>
- Li, X., Xu, J., Zhou, X. Y., Liu, Z., Li, Y., Zhao, S., Li, L., & Mao, M. (2020). Amorphous CoS modified nanorod NiMoO₄ photocatalysis for hydrogen production. In *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (Vol. 31, Issue 1, pp. 182–195). Springer. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02576-3>
- Madeira, L. M., Portela, M. F., & Mazzocchia, C. (2004). Nickel molybdate catalysts and their use in the selective oxidation of hydrocarbons. In *Catalysis Reviews - Science and Engineering* (Vol. 46, Issue 1, pp. 53–110). <https://doi.org/10.1081/CR-120030053>
- Malo, J. E., Mejía, M. a. I., & Marín, J. M. (2018). Photocatalysts Pt/S-TiO₂ obtained by photodeposition of pt on S-TiO₂ synthesized from TiOSO₄ through the integrated method sol-Gel/Solvothermal at low temperatures. *Informacion Tecnologica*, 29(4), 97–110. <https://doi.org/10.4067/s0718-07642018000400097>
- Minakshi, M., Watcharatharapong, T., Chakraborty, S., & Ahuja, R. (2018). A combined theoretical and experimental approach of a new ternary metal oxide in molybdate composite for hybrid energy storage capacitors. *APL Materials*, 6(4). <https://doi.org/10.1063/1.4994750>
- Morante, J. R., Andreu, T., García, G., Guilera, J., Tarancón, A., & Torrell, M. (2020). *Hidrógeno Vector energético de una economía descarbonizada* (Segunda). Fundación Naturgy.
- Popovych, O. M., Budzulyak, I. M., Yukhymchuk, V. O., Budzulyak, S. I., & Popovych, D. I. (2021). Raman spectroscopy of nickel molybdate and its modifications. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 29(12), 1009–1015. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1925253>
- Ray, S. K., Dhakal, D., Gyawali, G., Joshi, B., Raj Koirala, A., & Wahn Lee, S. (2019). Transformation of tetracycline in water during degradation by visible light driven Ag

- nanoparticles decorated A-NiMoO₄ nanorods: Mechanism and pathways. *Chemical Engineering Journal*, 373, 259–274. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.041>
- Ray, S. K., Dhakal, D., Hur, J., & Lee, S. W. (2020). Visible light driven MoS₂/α-NiMoO₄ ultra-thin nanoneedle composite for efficient *Staphylococcus aureus* inactivation. *Journal of Hazardous Materials*, 385. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121553>
- Ray, S. K., Dhakal, D., Kshetri, Y. K., & Lee, S. W. (2017). Cu-α-NiMoO₄ photocatalyst for degradation of Methylene blue with pathways and antibacterial performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348, 18–32. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.08.004>
- Ray, S. K., & Hur, J. (2020). Surface modifications, perspectives, and challenges of scheelite metal molybdate photocatalysts for removal of organic pollutants in wastewater. In *Ceramics International* (Vol. 46, Issue 13, pp. 20608–20622). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.245>
- Ray, S. K., & Hur, J. (2021a). A critical review on modulation of NiMoO₄-based materials for photocatalytic applications. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 278). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111562>
- Ray, S. K., & Hur, J. (2021b). A critical review on modulation of NiMoO₄-based materials for photocatalytic applications. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 278). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111562>
- Ray, S. K., & Hur, J. (2021c). A review on monoclinic metal molybdate photocatalyst for environmental remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 101, 28–50. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.027>
- Ray, S. K., Pandey, R. P., Jeong, S., & Lee, S. W. (2018). Rapid *Escherichia coli* inactivation in visible light by Fe/Zn-α-NiMoO₄ nanorod. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 367, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.08.031>
- REN21. (2022). *Renewables 2021 Global Status Report*. <https://www.ren21.net/reports/global-status->

report/?gclid=Cj0KCQjwgYSTBhDKARIsAB8KukuXyxMRtB1pxJLTCnA9Dsp5Pv
Cr2r1HsNA7uUFsa7SYNW5_0_yOR5kaAud5EALw_wcB

- Salaet-Fernández, S., & Roca-Jusmet, J. (2010). AGOTAMIENTO DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES Y EMISIONES DE CO₂: ALGUNOS POSIBLES ESCENARIOS FUTUROS DE EMISIONES. *Revista Galega de Economía*, 19(1), 1–19.
- Saleem, S. S. (1987). Infrared and Raman spectroscopic studies of the polymorphic forms of nickel, cobalt and ferric molybdates. *Infrared Physics*, 27(5), 309–315. [https://doi.org/10.1016/0020-0891\(87\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0020-0891(87)90072-8)
- Sebastián, J., & Muñoz, C. (2011). Fotocatálisis heterogénea para el abatimiento de tensoactivos aniónicos en aguas residuales. *Producción+ Limpia*, 6(2), 92–107.
- Spadaro, L., Arena, F., & Palella, A. (2018). Which Future Route in the Methanol Synthesis? Photocatalytic Reduction of CO₂, the New Challenge in the Solar Energy Exploitation. In *Methanol: Science and Engineering* (pp. 429–472). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00016-9>
- Tahir, M., & Amin, N. S. (2013). Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels. *Energy Conversion and Management*, 76, 194–214. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2013.07.046>
- Thanh Truc, N. T., Pham, T. D., Nguyen, M. V., Van Thuan, D., Trung, D. Q., Thao, P., Trang, H. T., Nguyen, V. N., Tran, D. T., Minh, D. N., Hanh, N. T., & Ngoc, H. M. (2020). Advanced NiMoO₄/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction photocatalyst for efficient conversion of CO₂ to valuable products. *Journal of Alloys and Compounds*, 842. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155860>
- Truc, N. T. T., Pham, T. D., Nguyen, M. V., van Thuan, D., Trung, D. Q., Thao, P., Trang, H. T., Nguyen, V. N., Tran, D. T., Minh, D. N., Hanh, N. T., & Ngoc, H. M. (2020). Advanced NiMoO₄/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction photocatalyst for efficient conversion of CO₂ to valuable products. *Journal of Alloys and Compounds*, 842. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155860>

- Umapathy, V., Neeraja, P., Manikandan, A., & Ramu, P. (2017). Synthesis of NiMoO₄ nanoparticles by sol–gel method and their structural, morphological, optical, magnetic and photocatalytic properties. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 27(8), 1785–1793. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60201-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60201-2)
- Wang, Z. Y., Chou, H. C., Wu, J. C., Mul, G., & Tsai, D. P. (2010). CO₂ photoreduction using NiO/InTaO₄ in optical-fiber reactor for renewable energy. *Applied Catalysis A: General*, 1–2, 172-177.
- Yang, L., Wang, J., Wan, Y., Li, Y., Xie, H., Cheng, H., & Seo, H. J. (2016). Structure and effective visible-light-driven photocatalytic activity of α-NiMoO₄ for degradation of methylene blue dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 756–763. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.037>

10 Anexos



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



**INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS,
TRATAMIENTO TÉRMICO Y DECORACIÓN CON
NANOPARTICULAS DE ORO DE POLVOS DE NiMoO_4 PARA
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

TESIS

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

Ing. HÉCTOR ALFREDO AGUILAR BURGOIN

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

**INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS, TRATAMIENTO
TÉRMICO Y DECORACIÓN CON NANOPARTICULAS DE ORO DE POLVOS DE
NiMoO₄ PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

Tesis

Maestría en Ciencias de la Energía

PRESENTA

Ing. HÉCTOR ALFREDO AGUILAR BURGOIN

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SINODALES

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Presidente

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Secretario

Firma

Dr. Francisco Javier De Moure Flores
Vocal

Firma

Dr. Alfredo Sergio Bermúdez Contreras
Suplente

Firma

Dr. José Santos Cruz
Suplente

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Directora de la Facultad de
Química

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Santiago de Querétaro, Querétaro.

Agosto 2023

Dedicatoria

A mis padres y a mi hermano...

Agradecimientos

A mis padres y a mi hermano, ellos son mi ejemplo y la fuente de la inagotable energía para seguir adelante a pesar de la distancia. A toda mi familia en general por el apoyo moral que han mostrado durante estos dos años.

Para los amigos que estuvieron de manera profesional y personal durante el trayecto de estos dos años: Arturo, Ileri, Apolinar, Alan, Diego, Alexis, Omar, Miguel, Karen, Anilú, Pamela.

A mis maestros, por brindarme su amistad y conocimientos, 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 agradezco y doy reconocimiento al CONAHCYT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

Índice

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Índice.....	iii
Índice de tablas.....	v
Índice de figuras.....	vi
Índice de imágenes.....	viii
Resumen.....	ix
Abstract	x
DECLARACIÓN DE REPOSABILIDAD DEL ESTUDIANTE	xiv
1 Introducción	1
2 Descripción del problema	3
3 Antecedentes	5
3.1 Fotocatálisis heterogénea	5
3.2 Fotocatalizadores para la producción de combustibles solares	6
3.2.1 Fotocatalizadores para la producción de hidrógeno.....	7
3.2.2 Fotocatalizadores para la reducción de CO ₂ a metanol.....	8
3.2.3 Fotocatalizadores para la degradación de colorantes	11
3.3 Método sol-gel.....	11
3.4 Molibdato de níquel (NiMoO ₄)	11
3.5 Modificación de materiales basados en NiMoO ₄	15
3.5.1 Dopaje de fotocatalizadores	15
3.5.2 Acople de semiconductores.....	16
3.5.3 Depósito de metales nobles.....	17
3.5.4 Modificación de la estructura cristalina y la morfología	18
3.6 Resonancia de plasmón de superficie.....	18
4 Hipótesis.....	20
5 Objetivos	21
5.1 Objetivo general	21

5.2	Objetivos específicos.....	21
6	Metodología	22
6.1	Síntesis sol-gel con agitación magnética.....	22
6.2	Síntesis sol-gel con ultrasonido	23
6.3	Síntesis sol-gel con agitación magnética y temperatura regulada.....	23
6.4	Síntesis sol-gel con agitación magnética más ultrasonido	24
6.5	Degradación de azul de metileno (AM)	24
6.5.1	Degradación con lámpara.....	24
6.5.2	Degradación con luz solar.....	26
6.6	Fotorreducción de CO ₂	27
6.6.1	Fotorreducción con lámpara.....	27
6.6.2	Fotorreducción con luz solar.....	28
6.6.3	Cuantificación de metanol.....	30
6.7	Incorporación de nanopartículas de oro	31
6.7.1	Preparación de la solución	31
6.7.2	Activación de las Nanopartículas.....	32
6.7.3	Incorporación de las NPs a los polvos de NiMoO ₄	32
7	Resultados y discusión	34
7.1	Espectroscopía Raman	34
7.2	Difracción de rayos X.....	38
7.3	Reflectancia difusa	41
7.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	42
7.5	Degradación de azul de metileno	47
7.6	Fotorreducción de CO ₂	49
8	Conclusiones	51
9	Bibliografía	53
10	Anexos	59

Índice de tablas

Tabla 1. Aplicaciones destacadas del NiMoO ₄	14
Tabla 2. Tamaño de cristalito de los polvos obtenidos por síntesis sol-gel y ultrasonido y sinterizados a 700°C.....	40

Índice de figuras

Figura 1 Mecanismos y caminos para procesos de oxidación y reducción en la superficie de una fotocatalisis heterogénea. (Modificado de Tahir & Amin, 2013)	6
Figura 2 Combustibles solares más comunes (Modificado de Colmenares & Xu, 2016)	7
Figura 3. Reacción general de separación del agua por medio de un fotocatalizador sólido (Modificado de Colmenares & Xu, 2016).....	8
Figura 4. Esquema de la fotorreducción del CO ₂	10
Figura 5. Esquema general del proceso Sol-Gel (Bautista Ruiz et al., 2008).....	12
Figura 6. Estructuras cristalinas de molibdato de níquel (NiMoO ₄) (Minakshi et al., 2018)	13
Figura 7. Esquema del mecanismo fotocatalítico del fotocatalizador (Modificado de Ray et al., 2019).....	18
Figura 8. Resonancia plasmónica de superficie (Modificado de Kelly et al., 2003)	19
Figura 9. Espectros Raman para los cuatro métodos de síntesis a 550°C.....	34
Figura 10. Espectros Raman con variaciones de PEG a 700°C	35
Figura 11. Espectros Raman por método sol-gel	37
Figura 12. Espectros Raman por método ultrasonido	37
Figura 13. Difractogramas a 550°C: a) sol-gel, b) ultrasonido, c) sol-gel + ultrasonido.....	38
Figura 14. Difractograma por el método sol-gel a 700°C.....	39
Figura 15. Difractograma por el método ultrasonido a 700°C.....	40
Figura 16. Espectros de reflectancia difusa: a) y b) a 700°C, c) y d) a 550°C	41
Figura 17. Estimación del ancho de banda prohibida: a) y b) a 700°C, c) y d) a 550°C	43
Figura 18. Imágenes SEM por diferentes métodos de síntesis y con nanopartículas de Au: a) sol-gel, b) ultrasonido, c) sol-gel + ultrasonido, d) sol-gel con nanopartículas de Au	44
Figura 19. SEM Au-NiMoO ₄ con electrones secundarios a 20 mil aumentos.....	45
Figura 20. SEM Au-NiMoO ₄ con electrones retrodispersados de alto ángulo a 20 mil aumentos.	45
Figura 21. SEM Au-NiMoO ₄ con electrones secundarios a 50 mil aumentos	46

Figura 22. SEM Au-NiMoO ₄ con electrones retrodispersados de alto ángulo a 50 mil aumentos	46
Figura 23. Fotodegradacion de azul de metileno con lámpara germicida.....	47
Figura 24. Fotodegradacion de azul de metileno con luz solar.....	48
Figura 25. Fotorreducción de CO ₂ a metanol.....	49

Índice de imágenes

Imagen 1. Montaje para las pruebas de fotodegradación de AM con lámpara.	25
Imagen 2. Montaje para las pruebas de fotodegradación de AM con luz solar.	27
Imagen 3. Montaje para las pruebas de fotorreducción de CO ₂ con lámparas.	28
Imagen 4. Montaje de pruebas de fotorreducción de CO ₂ con luz solar.....	29
Imagen 5. Solución de KMnO ₄ + H ₃ PO ₄ y la muestra en baño frío.....	31
Imagen 6. Activación de las nanopartículas de oro.....	32

Resumen

El uso excesivo de la energía proveniente de las fuentes fósiles ha tenido un importante impacto en el planeta. Para una buena transición energética, es necesario optar por nuevas fuentes de energía renovables, que sean baratas, asequibles y confiables. Una de las mejores fuentes para obtener energía renovable es la proveniente del sol. Algunas alternativas para utilizar la energía solar se basan en utilizar materiales semiconductores capaces de imitar la fotosíntesis para producir hidrógeno molecular y/o hidrocarburos de cadena corta como metanol, llevando a cabo la fotorreducción del CO₂ en presencia de agua y por supuesto luz artificial o solar. En esta investigación se estudió el molibdato de níquel (NiMoO₄) en polvo, obtenido mediante sol-gel, ultrasonido y una combinación de ambos, tratados térmicamente a dos temperaturas de sinterizado (550°C y 700°C) y su posterior decorado con nanopartículas de Au. Mediante el análisis de los resultados de espectroscopia Raman y difracción de rayos X se encontró que a 550 °C persiste una mezcla de fases del compuesto mientras que a 700 °C se logró obtener la fase α pura. Adicionalmente mediante reflectancia difusa y el método de Kubelka-Munk se determinó que los polvos tratados a 550 °C (con mezcla de fases) presentaron un ancho de banda prohibida de 3.4 eV, mientras que los sinterizados a 700 °C fue de 3.1 eV. Los resultados de fotodegradación mostraron que los polvos con fase α pura y luz solar sin nanopartículas de Au, tuvieron el mejor desempeño lográndose una reducción del 65 % de la concentración inicial a 110 minutos. En la fotorreducción de CO₂ con luz solar para producir metanol, destacó el fotocatalizador con fase α pura decorado con nanopartículas de Au, obteniendo la mayor producción de metanol en 3 horas.

Palabras claves: Au-NiMoO₄, sol-gel, ultrasonido, fotorreducción, fotodegradación.

Abstract

The excessive use of energy from fossil fuels has had a major impact on the planet. For a successful energy transition, it is necessary to opt for new renewable energy sources that are cheap, affordable, and reliable. One of the best sources of renewable energy is from the sun. Some alternatives for using solar energy are based on using semiconductor materials capable of mimicking photosynthesis to produce molecular hydrogen and/or short-chain hydrocarbons such as methanol, carrying out the photoreduction of CO₂ in the presence of water and, of course, artificial, or solar light. In this research, nickel molybdate (NiMoO₄) powder obtained by sol-gel, ultrasonication and a combination of both, thermally treated at two sintering temperatures (550 °C and 700 °C) and its subsequent decoration with Au nanoparticles was studied. By analyzing the results of Raman spectroscopy and X-ray diffraction it was found that at 550 °C a mixture of phases of the composite persists while at 700 °C the pure α -phase was obtained. Additionally, by diffuse reflectance and the Kubelka-Munk method it was determined that the powders treated at 550 °C (with phase mixture) presented a forbidden bandwidth of 3.4 eV, while those sintered at 700 °C was 3.1 eV. The photodegradation results showed that the powders with pure α -phase and sunlight without Au nanoparticles had the best performance achieving a 65 % reduction of the initial concentration at 110 min. In the photoreduction of CO₂ with sunlight to produce methanol, the photocatalyst with pure α -phase decorated with Au nanoparticles stood out, obtaining the highest methanol production in 3 hours.

Key words: Au-NiMoO₄, sol-gel, ultrasound, photoreduction, photodegradation.

DECLARACIÓN DE REPOSABILIDAD DEL ESTUDIANTE

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética, y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and strokes, positioned in the lower center of the page.

1 Introducción

El consumo mundial de energía va en aumento, al igual que el aumento de la población. Actualmente el 80.2% de la energía que se utiliza mundialmente provienen de fuentes fósiles no renovables y que además tienen reservas finitas, mientras solamente el 11.2% proviene de fuentes renovables, estos datos para el año 2019 (REN21, 2022).

Consumir energía proveniente de fuentes fósiles conlleva la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), los cuales son los causantes del calentamiento global. Para el año 2019 las emisiones emitidas por los sectores de electricidad, transporte, industria y construcción se elevó a 31.9 Gt CO₂. Debido a la pandemia del 2020 las emisiones decayeron un 8.6% y se espera que se tenga otro pico de emisiones en el año 2027, luego las emisiones comenzarán a decaer a un ritmo de 0.7% por año (Bloomberg, 2020).

La energía solar total anual que alcanza la superficie de la tierra y su atmósfera es de 2'895,000 EJ/año, lo cual se traduce a unas 7000 veces la demanda global de 2004. Sin embargo, no toda esta energía puede ser aprovechada. Actualmente este gran recurso se puede transformar en energía eléctrica por medio de tecnología fotovoltaica y en energía térmica, además de esto, se encuentra una alternativa más que son los combustibles solares, como el hidrógeno y el metanol (Estrada Gasca, 2013).

En la década de los 70's con el trabajo pionero de Fujishima y Honda (1972), demostraron que la irradiación sobre un electrodo de TiO₂ era capaz de generar fotocorriente y formar hidrógeno molecular a partir del agua. Más adelante también se pudo realizar la conversión de CO₂ a metanol en presencia de agua, de igual manera utilizando un material fotocatalítico irradiado con luz UV y visible (Inoue et al., 1979).

El molibdato de níquel (NiMoO₄) es un semiconductor que puede ser utilizado como material fotocatalítico, sin embargo, el principal problema al utilizarlo es la rápida recombinación del par electrón-hueco tanto en la superficie como en el volumen, reduciendo su actividad fotocatalítica.

Diversos estudios demuestran que el NiMoO_4 es un material que puede ser utilizado con diversos fines, como la degradación de algunos agentes contaminantes, pero lo que más interesa es su potencial como agente estimulante para la producción de combustibles solares: H_2 y metanol (Umapathy et al., 2017).

Para aumentar la eficiencia fotocatalítica del NiMoO_4 se han empleado diferentes técnicas, las de mayor importancia son la de dopaje con metales y no metales, el depósito de metales nobles y el acople de semiconductores; además del uso de diferentes métodos de síntesis. Estas tres técnicas han arrojado resultados positivos respecto al aumento de la actividad fotocatalítica del NiMoO_4 , aumentando su eficiencia (Ray et al., 2017, 2018, 2019, 2020; Ray & Hur, 2020, 2021a; Umapathy et al., 2017; Yang et al., 2016).

En este trabajo se realizaron cuatro tipos de síntesis, sol-gel, ultrasonido, sol-gel más ultrasonido y sol-gel con temperatura controlada; además de realizó un fotodepósito de nanopartículas de oro (NP Au). De acuerdo con la literatura citada, se establecieron las temperaturas de sinterizado más convenientes. Las combinaciones entre el tipo de síntesis y la temperatura de sinterizado repercutieron directamente en la actividad fotocatalítica del NiMoO_4 para poder ser usado con fines de producción de combustibles solares.

Cabe recalcar que obtener un nuevo material que tenga una excelente actividad fotocatalítica, con un ancho de banda prohibida reducido y un menor tiempo de recombinación del par electrón-hueco, además de utilizar síntesis sencillas, puede llegar a ser una excelente vía para la creación de vectores energéticos renovables, utilizando la energía solar, agua y dióxido de carbono. De esta manera se atacan problemas energéticos actuales, además de poder reducir el CO_2 que es el principal causante del efecto invernadero. Tener combustibles amigables con el medio ambiente y de alta densidad energética, abre un nuevo camino para dejar atrás, poco a poco, la dependencia de los combustibles fósiles.

2 Descripción del problema

El uso de energía proveniente de fuentes fósiles, además de ser reservas finitas, tienen unas altas emisiones en GEI, lo cual provoca el calentamiento global y diversos cambios que han estado ocurriendo. El excesivo consumo de estos empezó desde la Revolución Industrial hasta la fecha. Una de las características que tienen los combustibles fósiles es su alta densidad energética y su uso como vector energético, ya que se tiene disponibilidad de estos en cualquier momento y con un contenido energético alto (Salaet-Fernández & Roca-Jusmet, 2010).

Entre los aspectos que las energías renovables modernas tienen en contra son la disponibilidad y su densidad energética, debido a que el factor de planta de una central fotovoltaica o de una central eólica es pequeño a comparación a una central de gas natural, además por su baja densidad energética, las superficies utilizadas en este tipo de tecnologías son muy grandes (Jurado et al., 2018).

Los llamados combustibles solares, como lo son el hidrógeno y el metanol, producidos mediante fotocatalisis son una alternativa prometedora, ya que pueden funcionar perfectamente como vector energético con alta disponibilidad, sin embargo, los materiales semiconductores usados para tal propósito aún no ofrecen alternativas rentables y viables. Uno de los más grandes inconvenientes en el uso de estos fotocatalizadores es la rápida recombinación del par electrón-hueco, ya sea en la superficie o en el volumen, lo cual se traduce en una reducción en la eficiencia de la actividad fotocatalítica (de la Peña & Liras, 2017).

En los últimos años se han desarrollado diversos métodos para modificar los materiales semiconductores para retardar el tiempo de recombinación e incrementar la actividad fotocatalítica. Los métodos que se han probado consisten en modificar el tamaño del cristal, la concentración de los precursores, el tiempo, el pH y otros factores físicos que se involucran en la síntesis de estos materiales. A estos métodos también se le pueden sumar el dopaje con materiales metálicos y no metálicos, además de eso se han realizado fotodepositos de metales

nobles como lo son el oro y la plata (Harikishore et al., 2014; Ray et al., 2017, 2018; Ray & Hur, 2021a; Umapathy et al., 2017).

Con las diferentes síntesis, tratamientos térmicos y fotodepósito de nanopartículas de Au, se logró obtener un NiMoO₄ con excelentes propiedades fotocatalíticas para llevar a cabo tanto procesos de fotodegradación de colorantes en agua, así como fotorreducción de CO₂ y obtener metanol, todo esto con presencia de luz solar.

3 Antecedentes

3.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada, que requiere de un reactivo como catalizador apoyado por la luz UV (natural o artificial) para excitar a un material semiconductor, con lo cual lleva electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Se impulsan las reacciones de óxido-reducción mediante pares electrón-hueco en su superficie (Sebastián & Muñoz, 2011).

La fotocatalisis heterogénea es un mecanismo complejo que se vuelve complicada debido a los distintos caminos que puede tomar la reacción. Tal como se puede observar en la Figura 1 la reacción puede tomar cuatro diferentes caminos:

1. En el camino A se puede observar que hay una recombinación en la superficie.
2. Para el camino B ocurre una recombinación del par electrón-hueco, de igual manera que en A, sin embargo, esta sucede en el volumen.
3. En el camino C el electrón realiza un proceso de reducción, es este caso la especie a reducir es el CO₂.
4. El último camino posible es el D, en el cual se realiza un proceso de reducción.

El proceso neto de la fotocatalisis es la reacción entre el reductor y el oxidante (Tahir & Amin, 2013).

Los procesos de recombinaciones del par electrón-hueco, que se ven en los caminos A y B se realiza en tiempos muy cortos y esta energía se disipa en modo de calor. Incrementar la eficiencia de los fotocatalizadores involucra aumentar el tiempo de recombinación, de esta forma se podrá dar más migración de electrones para realizar reacción (Ghanassi et al., 1998; Ray & Hur, 2021a).

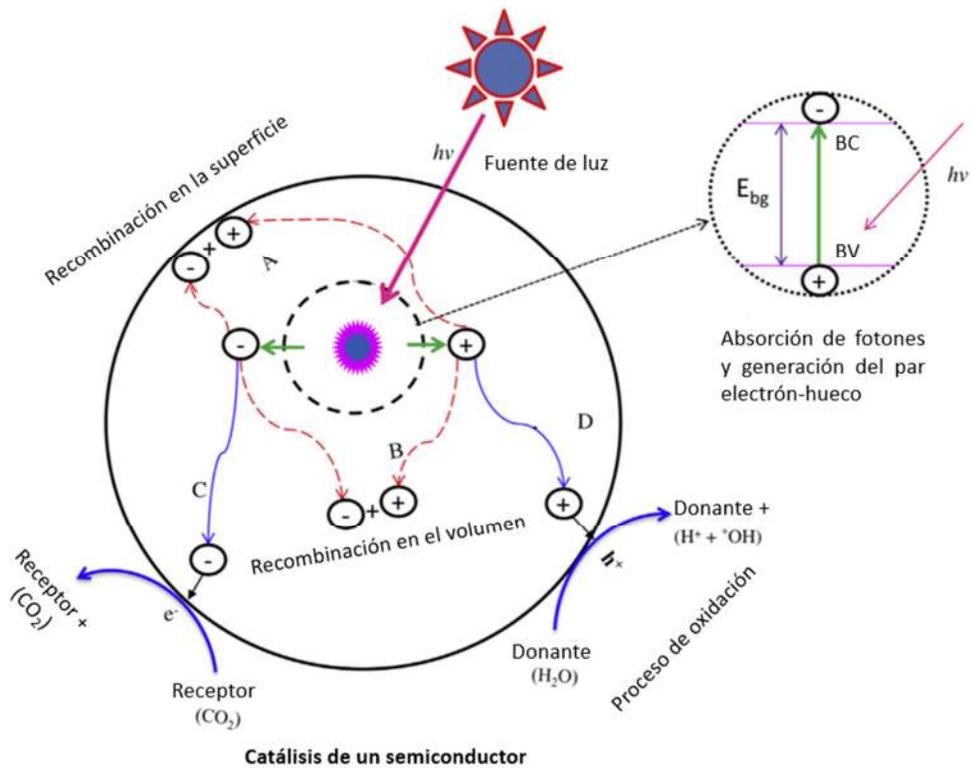


Figura 1. Mecanismos y caminos para procesos de oxidación y reducción en la superficie de una fotocatalisis heterogénea (Modificado de Tahir & Amin, 2013).

3.2 Fotocatalizadores para la producción de combustibles solares

Una fuente casi inagotable de energía es el Sol, y esta ha sido aprovechada por el humano desde hace mucho tiempo. El desarrollo de las tecnologías de aprovechamiento de la energía solar se ha concentrado en su conversión en energía eléctrica por medio del proceso fotovoltaico, además de la energía térmica. Por otro lado, la energía solar puede ser convertida en energía química, y es con este concepto que nacieron los combustibles solares como se muestra en la Figura 2 (Colmenares & Xu, 2016).

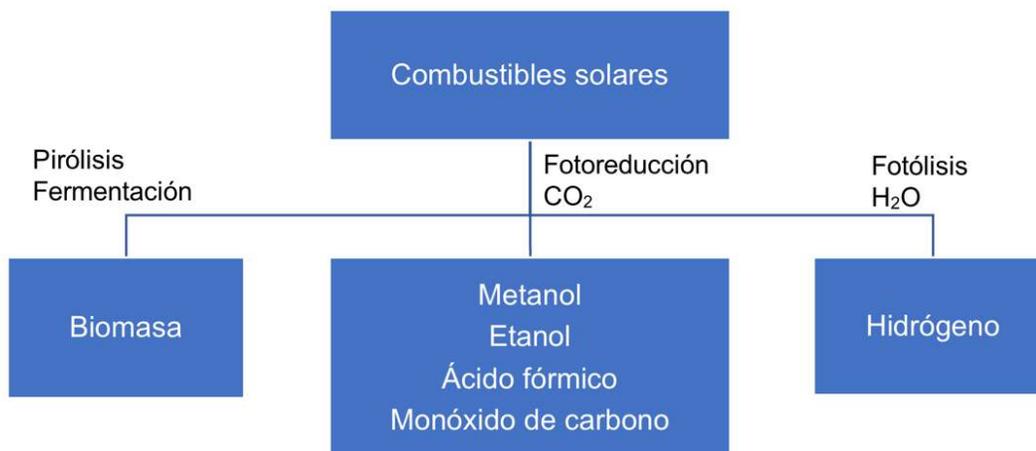


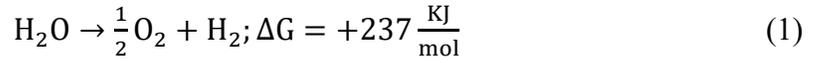
Figura 2. Combustibles solares más comunes (Modificado de Colmenares & Xu, 2016).

En el año de 1972 Fujishima y Honda, llevaron a cabo el primer trabajo pionero acerca de fotocatalisis para la generación de combustibles. Realizaron por primera vez la fotólisis de la molécula de agua ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$) con electrólisis fotoasistida, generando así, cantidades estequiométricas de hidrógeno y oxígeno al irradiar un electrodo de TiO_2 (oxidación del agua; generación de O_2) manteniendo un contraelectrodo de platino en la oscuridad (reducción de agua; generación de hidrógeno). En 1979, se realizó la reducción fotocatalítica del CO_2 , en presencia de polvos semiconductores fotosensibles suspendidos en agua como catalizadores, resultando en una alternativa viable para la obtención de combustibles como metanol (Fujishima & Honda, 1972; Inoue et al., 1979).

3.2.1 Fotocatalizadores para la producción de hidrógeno

El hidrógeno es un combustible con una gran densidad energética por unidad de masa que supera a la densidad de combustibles como el gas natural, siendo así, una alternativa como vector energético, que además es renovable y sin emisiones de gases de efecto invernadero; sin embargo, cuenta con el inconveniente de su difícil almacenamiento (Morante et al., 2020).

La energía de Gibbs (ΔG^0) para la fotólisis del agua es de 237 kJ/mol o 1.23 eV y está dada por la ecuación número 1



Uno de los fotocatalizadores más usado para la producción de hidrógeno es el TiO_2 el cual tiene un ancho de banda prohibido de 3.2 eV. Los electrones que vencen esta barrera y suben a la banda de conducción son los encargados de reducir a los iones H y convertirlos en moléculas de H_2 . El proceso general se muestra en la Figura 3.

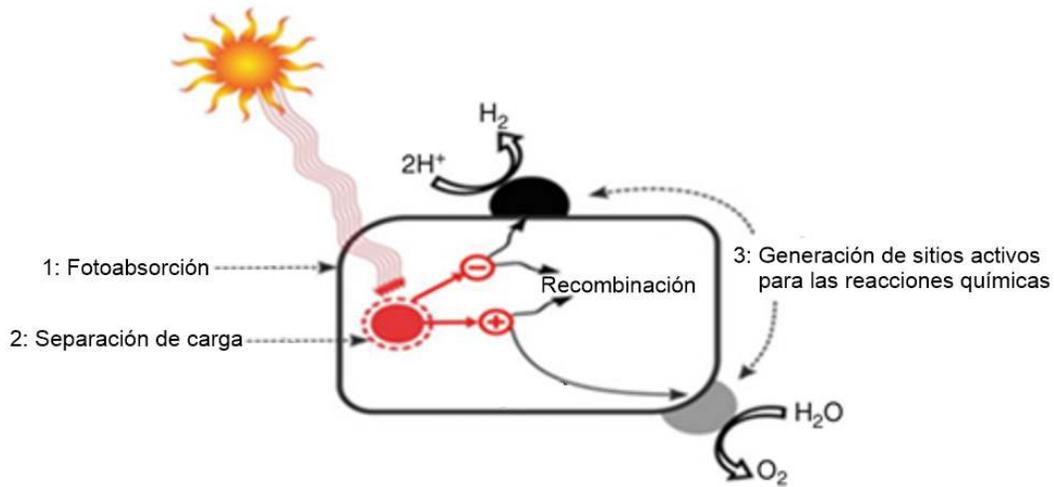
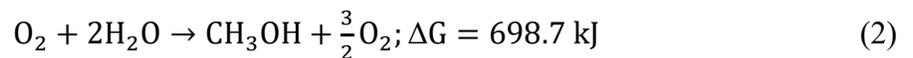


Figura 3. Reacción general de separación del agua por medio de un fotocatalizador sólido (Modificado de Colmenares & Xu, 2016).

3.2.2 Fotocatalizadores para la reducción de CO_2 a metanol

En el proceso de conversión global de CO_2 a metanol, se tiene que la energía libre de Gibbs es de 698.7 kJ a 298 K como se puede observar en la ecuación número 2, lo cual indica que el equilibrio es muy desfavorable para los productos: metanol y oxígeno (Wang et al., 2010).



Para que se pueda realizar el proceso de reducción fotocatalítica de CO_2 se requieren una serie de diversos pasos que consiste en (Spadaro et al., 2018):

a) Adsorción del CO_2

Cuando se irradia con luz UV o visible un fotocatalizador inicia el proceso de quimisorción del CO_2 , la cual causa defectos superficiales, asociados, en su mayoría, a la etapa de síntesis del material, de esta manera se afecta la estructura electrónica y geométrica en los fotocatalizadores. Este proceso ocurre por la coordinación carbono-oxígeno, ya sea que actúe como especie aceptora o donadora de electrones. El CO_2 pierde su simetría lineal y la barrera de energía disminuye (Spadaro et al., 2018).

b) Fotogeneración de pares electrón-hueco

La corriente fotoinducida puede reducir las especies adsorbidas, los grupos carbónico y carboxilo (es decir, CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) y, por lo tanto, convertirlos en metanol por la presencia de hidrógeno. No obstante, la energía asociada a la luz incidente debe ser superior a la necesaria para superar la barrera energética representada por la banda prohibida del fotocatalizador (Spadaro et al., 2018).

c) Separación y transporte de portadores de carga

Después de la generación de los portadores de carga los portadores de carga negativos (electrones) pueden reducir las especies quimiadsorbidas en la superficie del semiconductor. La transferencia de carga puede ser disminuida por procesos de recombinación de los portadores de carga. Los portadores de carga tienen un tiempo de vida relativamente bajo (10^{-9} s), mientras que el proceso de quimisorción requiere de 10^{-8} a 10^{-3} s, por lo que los efectos de recombinación de portadores deberían ser mermados para mejorar el proceso de transferencia de carga y, por tanto, la fotorreducción del CO_2 (Spadaro et al., 2018).

d) Reacciones químicas entre las especies superficiales y los portadores de carga

La oxidación del agua permite que la fotorreducción del CO₂ químicamente adsorbido genere portadores de carga para garantizar la neutralidad electrónica del material. En la Figura 4 se muestra el proceso de fotorreducción del CO₂ en hidrocarburos como CO, HCOOH, CH₂O, CH₃OH y CH₄ en presencia de H₂O.

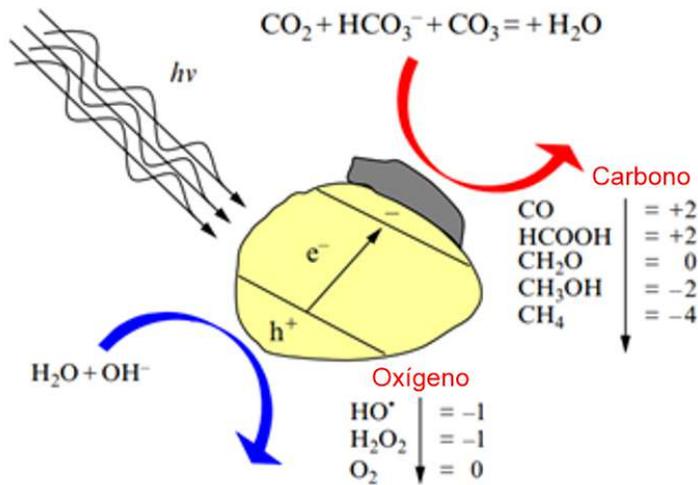
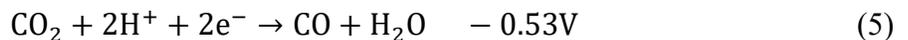
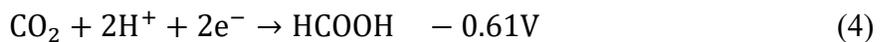
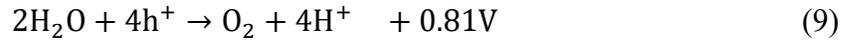
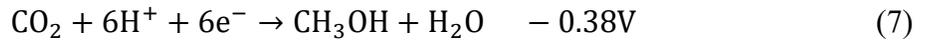


Figura 4. Esquema de la fotorreducción del CO₂.

De igual manera que en la fotólisis del agua, existe la recombinación del par electrón-hueco en la superficie y en el volumen. Las siguientes ecuaciones (3-10) corresponden a la obtención de CO, HCHO, CH₃OH, CH₄ y C₂H₅OH, con referencia del potencial estándar de hidrógeno a un pH neutro (Spadaro et al., 2018).





3.2.3 Fotocatalizadores para la degradación de colorantes

3.3 Método sol-gel

El proceso sol-gel se define como una ruta coloidal utilizada para sintetizar cerámicos con una fase intermedia, la cual incluye un estado sol o gel como se puede ver en la Figura 5. Un sol es una suspensión estable de partículas sólidas en un líquido, estas partículas contrarrestan la fuerza de la gravedad, para conformar los soles comúnmente se utiliza agua o una mezcla con alcohol. El gel es una malla tridimensional porosa interconectada que se puede expandir y cuyo tamaño está limitado por el medio que lo contiene; si las partículas que conforman el gel son de tamaño coloidal se denomina gel coloidal, si está formado por partículas subcoloidales se le denomina polimérico. Cuando el agua es completamente eliminada, este se denomina xerogel. (Bautista Ruiz et al., 2008)

3.4 Molibdato de níquel (NiMoO₄)

A raíz de las investigaciones que se han realizado acerca de materiales fotocatalíticos los últimos 50 años, han surgido materiales de gran interés como el molibdato de níquel (NiMoO₄). Este material ha tenido diversos usos a lo largo de los años y uno de ellos que causa gran interés el de uso como fotocatalizador ya que tiene un interesante potencial para

reacciones de oxidación, además tiene un ancho de banda prohibida que entra en el intervalo de luz visible (Madeira et al., 2004a; Ray & Hur, 2021b).

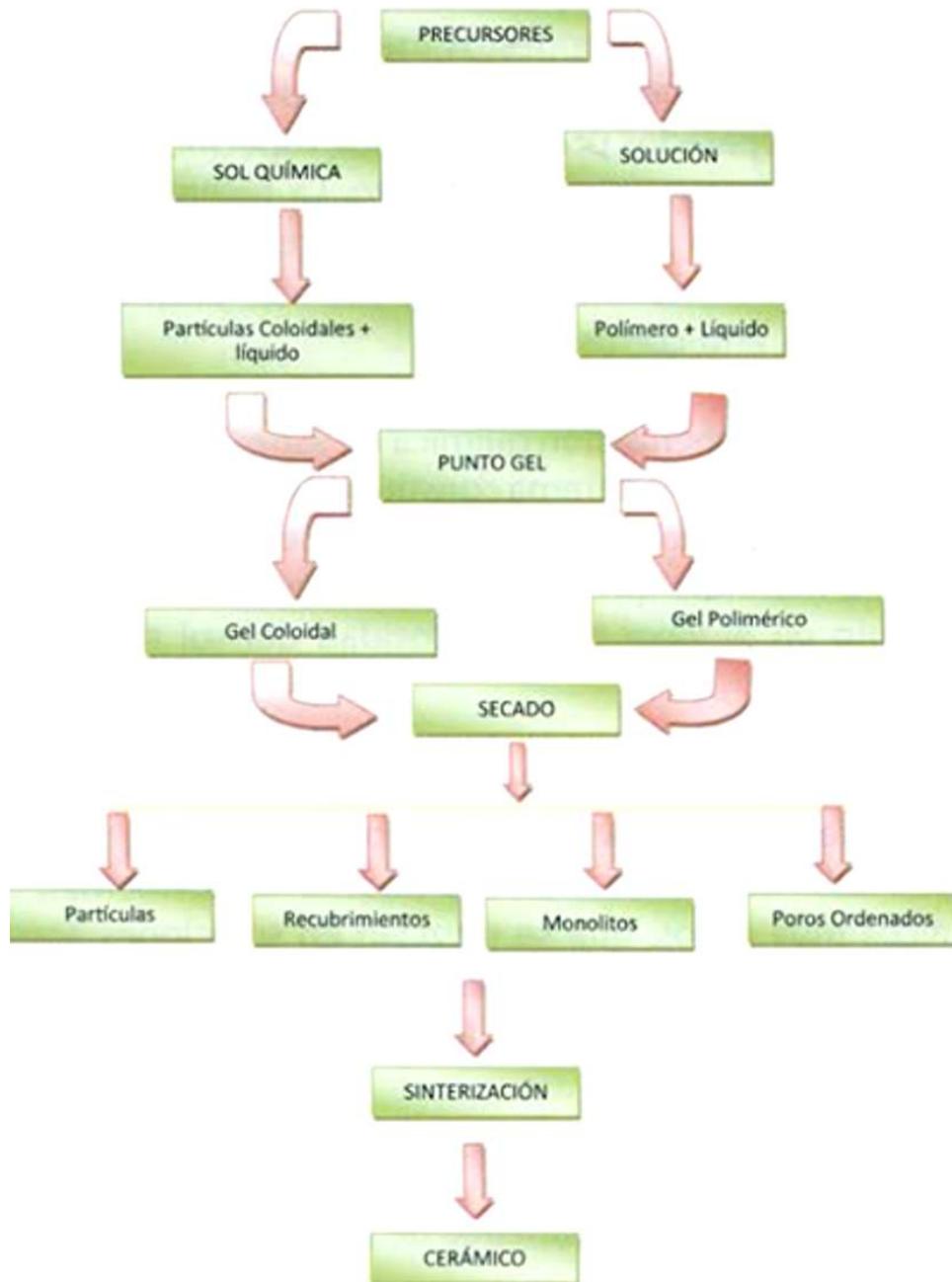


Figura 5. Esquema general del proceso Sol-Gel (Bautista Ruiz et al., 2008).

El NiMoO_4 es un material tipo wolframita con una estructura monocíclica que presenta dos fases estables a presión atmosférica, la fase α de baja temperatura y la fase β de alta temperatura; sin embargo, también se pueden presentar mezclas de estas dos fases a temperatura ambiente y presión atmosférica según la temperatura de sinterizado a la cual haya sido sometido el material (da Silva et al., 2020, 2021). La simetría cristalina consiste en el grupo espacial $C2/m$ de modo que las estructuras cristalinas de las dos fases son bastante similares. La principal diferencia entre $\alpha\text{-NiMoO}_4$ y $\beta\text{-NiMoO}_4$, es el número de coordinación del ion Mo^{6+} y el ángulo en las celdas unitarias, como se muestra en la Figura 6.

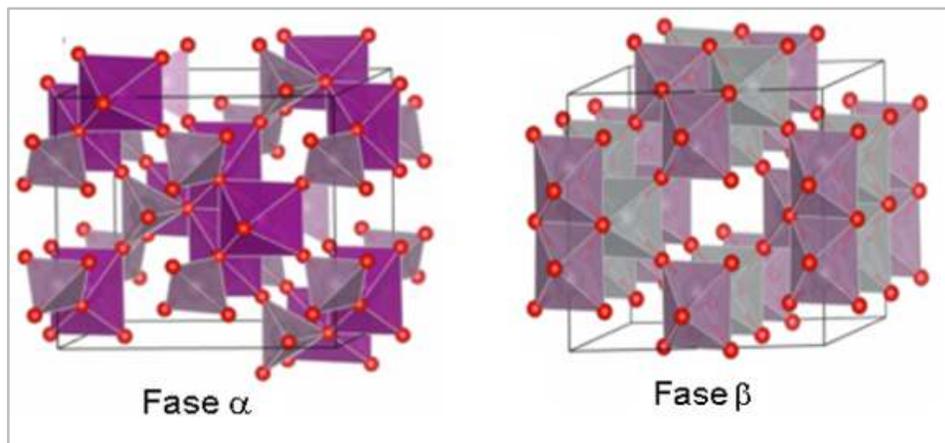


Figura 6. Estructuras cristalinas de molibdato de níquel (NiMoO_4) (Minakshi et al., 2018).

Se ha observado que mediante condiciones controladas la transición desde la fase α a la β se produce entre los 500 y 670°C. Estequiométricamente el NiMoO_4 , tiende a mostrar semiconductores tipo n en condiciones ricas en Mo y tipo p en condiciones ricas de Ni. A lo largo de los últimos años, diversas investigaciones se han realizado utilizando el NiMoO_4 como fotocatalizador, en la Tabla 1 se muestran algunas aplicaciones destacadas.

Tabla 1. Aplicaciones destacadas del NiMoO₄.

Material	Método de síntesis	Aplicación fotocatalítica	Referencia
NiMoO₄.nH₂O Nanotubos	Hidrotermal	Degradación de fucsina LV con buen desempeño FC	Ding et al., 2008
α-NiMoO₄ Nano esferas	Método de Pechini	Degradación azul de metileno LV Eficiencia: 80% con 2h	Yang et al., 2016
NiMoO₄ Nano esferas	Coprecipitación asistida por irradiación sónica	Degradación de naranja de metilo UV. Eficiencia: 60.7% con 90 min	Kianpour et al., 2016
NiMoO₄/g- C₃N₄ Capa irregular	Calcinación mixta	Degradación de Rodamina B LV Eficiencia: buena Producción de hidrógeno 0.14 μmol en 12 h	Hu et al., 2017
NiMoO₄/TiO₂ Nanopartículas	Sol-gel	Degradación 4-CP UV Eficiencia: 89.42% con 275 min	Umopathy et al., 2017
Cu-α-NiMoO₄ Microfibras	Hidrotermal de microondas	Degradación Azul de metileno LS Eficiencia: 62 % en 3h	Ray et al., 2017
Ag-α-NiMoO₄ Nano varillas	Hidrotermal de microondas	Degradación Azul de metileno LV/ Eficiencia: 80 % en 3h	Ray et al., 2019
CoS/NiMoO₄ Nano varillas	Hidrotermal	Producción de hidrogeno 338 μmol in 12 h	Li et al., 2020
NiMoO₄/g- C₃N₄ Nanopartículas	Calcinación mixta	Producción de CH ₄ , CO; O ₂ , HCOOH 567/414/1637/625 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	Thanh Truc et al., 2020
MoS₂/α- NiMoO₄ Nano agujas	Hidrotermal de microondas	Inactivación eficiente de Staphylococcus aureus/LV Eficiencia: 100% con 150 min	Ray et al., 2020

3.5 Modificación de materiales basados en NiMoO₄

Los materiales basados en NiMoO₄ pueden favorecer la actividad fotocatalítica, gracias a su propiedades electrónicas y ópticas, además de tener un ancho de banda prohibido no muy grande, que se activa en la luz visible, la más abundante. Sin embargo, como en la mayoría de los fotocatalizadores que realizan fotocatálisis heterogénea, tiene una recombinación rápida de los portadores de carga fotogenerados. Para contrarrestar los problemas que hay debido a esto, se proponen diversas estrategias entre ellas están:

- Dopaje con elementos metálicos
- Dopaje con elementos no metálicos
- Acople de semiconductores
- Fotodepósito de metales nobles
- Control de la morfología

Todo esto con el fin de ralentizar el tiempo de recombinación del par electrón-hueco y aumentar la eficiencia fotocatalítica (Ray & Hur, 2021c).

La reducción de CO₂ a combustibles solares, usando como fotocatalizador el NiMoO₄, se ve limitada por la rápida recombinación de los pares electrón-hueco en el material. Truc y colaboradores (Truc et al., 2020) propusieron usar bajo la irradiación de luz visible, una heterounión con el fotocatalizador g-C₃N₄, el cual tiene un ancho de banda moderada, correspondiente a 1.20 eV. La caracterización del material también indicó que la posición las bandas de NiMoO₄ coincidía con las de g-C₃N₄. Por lo tanto, los electrones fotoexcitados en la banda de conducción de NiMoO₄ podrían recombinarse fácilmente con los huecos en la banda de valencia de g-C₃N₄, disminuyendo de manera significativa el efecto de recombinación.

3.5.1 Dopaje de fotocatalizadores

La introducción de metales y no metales a un semiconductor, para así modificar su actividad fotocatalítica (generalmente aumentándola), se conoce como dopaje. Esta modificación al

semiconductor también genera una reducción de energía de ancho de banda prohibida, una extensión de la absorción en el intervalo de la luz visible y vacancias de oxígeno (Harikishore et al., 2014).

La introducción de un dopante actúa introduciendo un nuevo nivel de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, para generar una trampa para los portadores de carga impidiendo su recombinación. La actividad fotocatalítica dependerá de la concentración de las especies dopantes (Ray & Hur, 2021b).

En el trabajo de Ray y colaboradores (Ray et al., 2018), se dopó α -NiMoO₄ con especies de Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, para la inactivación en luz visible de Escherichia coli, mostrando una rápida destrucción de la bacteria para un tiempo de 30 min. Esto se atribuye al aumento de la absorción de luz visible o la disminución de la banda prohibida, la formación de un nuevo nivel de energía aportado por las especies dopantes y una eficiencia en la recombinación. El ancho de banda prohibida (E_g) de menor energía (2.64 eV), fue el de Fe²⁺/Fe³⁺- α -NiMoO₄, mostrando la eficiencia más alta, en tanto los valores de E_g para el α -NiMoO₄ y Zn²⁺- α -NiMoO₄ fueron de 2.95 eV y 2.94 eV, respectivamente (Ray et al., 2018).

3.5.2 Acople de semiconductores

La fabricación de heteroestructuras por el acoplamiento de dos o más semiconductores, permite extender la capacidad de la longitud de onda de la fotorespuesta, además de retrasar el tiempo de recombinación del par electrón-hueco. Todas estas nuevas propiedades dependen de la composición química de los materiales, la alineación de las bandas, el tipo de semiconductor y la ubicación de las bandas de valencia y conducción (Yang et al., 2016).

Umapathy y colaboradores (2017), estudiaron nanopartículas de NiMoO₄-TiO₂ para la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol (4-CP) bajo la irradiación de la luz visible, encontrando que la eficiencia fotocatalítica para la heterounión, fue mayor que la de los catalizadores puros. El NiMoO₄ y el NiMoO₄-TiO₂, mostraron eficiencias de 89.42% y 97.68%, respectivamente.

Ray y colaboradores (2019) usaron síntesis hidrotermal por microondas y fotorreducción/deposición, para sintetizar nanopartículas de plata (Ag NP) decoradas con nano varillas de α -NiMoO₄. La excelente actividad fotocatalítica está asociada con la alta generación de radicales OH• y la eficiente separación de los pares electrón-hueco, a través, de la interfaz α -NiMoO₄ y Ag/AgBr, los electrones fotogenerados migran desde la banda de conducción de AgBr a α -NiMoO₄ y los huecos migran desde la banda de valencia de α -NiMoO₄ a AgBr. Las NP de Ag decoradas con α -NiMoO₄ revelaron un aumento de ocho veces en la degradación fotocatalítica de tetraciclina (TC) en comparación con el α -NiMoO₄ bajo irradiación de luz visible.

3.5.3 Depósito de metales nobles

Fotocatalizadores plasmónicos de metales nobles, han demostrado ventaja en la mejora de la eficiencia fotocatalítica bajo irradiación de luz visible, aumentando la posibilidad de utilizar la luz solar para aplicaciones ambientales y energéticas como el tratamiento de aguas residuales, la fotólisis del agua y la reducción del CO₂, donde las nanoestructuras actúan como absorbentes de luz y como sitios catalíticos activos. Se ha estudiado el fotodepósito de algunos metales nobles como el platino a fotocatalizadores como el TiO₂, y en los resultados se ha visto que hay un aumento en la absorción de luz visible, así como una disminución en el ancho de banda prohibida, lo cual propone una mejor eficiencia como agente fotocatalizador (Malo et al., 2018).

El mecanismo del plasmón Ag- α NiMoO₄ se muestra en Figura 7; los electrones fotogenerados del fotocatalizador α -NiMoO₄, migraron a través de la barrera de Schottky, debido al mayor potencial de banda de conducción que el nivel de Fermi de los nano puntos (NP) de Ag. Con los NP de Ag decorando al α -NiMoO₄ se logró un aumento de ocho veces en la degradación fotocatalítica de tetraciclina (TC) en comparación con el α -NiMoO₄ bajo irradiación de luz visible (Ray et al., 2019).

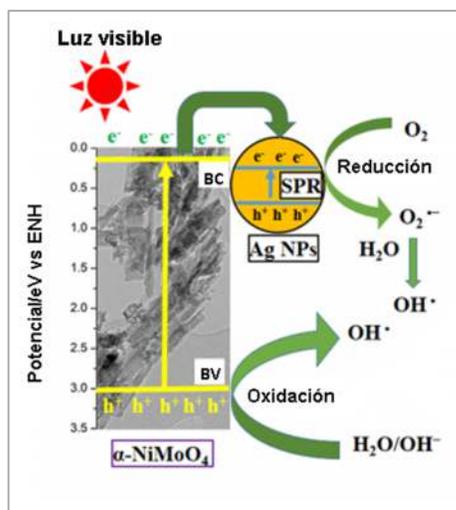


Figura 7. Esquema del mecanismo fotocatalítico del fotocatalizador (Modificado de Ray et al., 2019).

3.5.4 Modificación de la estructura cristalina y la morfología

El rendimiento fotocatalítico de un semiconductor depende de su estructura cristalina, morfología y tamaño de partícula. Cuando se tiene una mayor área superficial se obtiene un mayor número de sitios de reacción, repercutiendo en sus propiedades electrónicas (ancho de banda prohibida y estados de energía). El tamaño y la morfología se pueden controlar variando el pH, controlando el tiempo de reacción, variando las concentraciones y tipo de tensioactivos, variando la concentración de precursores y los métodos de síntesis (Ray et al., 2019).

3.6 Resonancia de plasmón de superficie

Cuando una partícula esférica de tamaño nanométrica es irradiada con luz, el campo eléctrico provoca que la nube de electrones oscile coherentemente, esto se puede observar en la Figura 8. La longitud de onda con la cual ocurre el efecto de resonancia de plasmón de superficie depende de varios factores, entre ellos la naturaleza del metal, la morfología y las constantes

dieléctricas, además el efecto de resonancia de plasmón de superficie no se limita a los metales nobles, también puede encontrarse es semiconductores con una alta densidad de portadores de carga (J. Li et al., 2022).

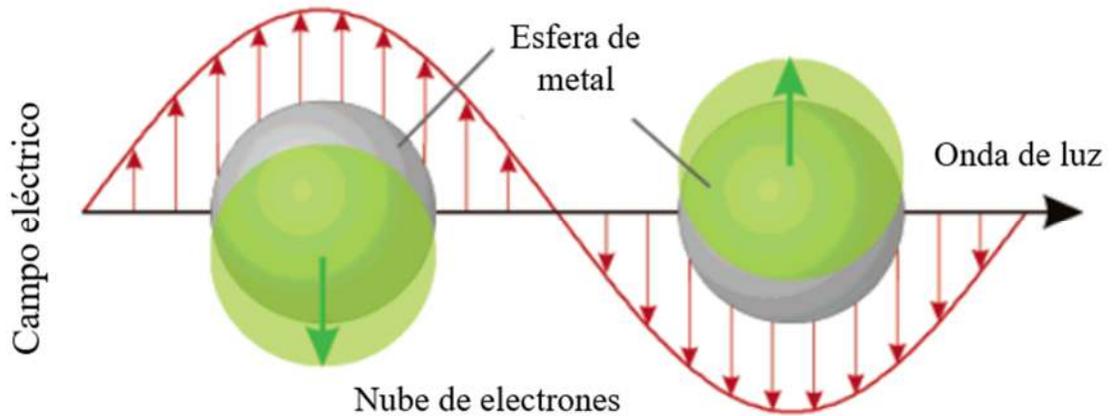


Figura 8. Resonancia plasmónica de superficie (Modificado de Kelly et al., 2003).

En los últimos años, donde las investigaciones sobre fotocatalisis se han incrementado, se ha buscado nuevas estrategias para incrementar la eficiencia fotocatalítica de los materiales utilizados. Una de ellas es el dopaje con metales nobles como la plata y el oro, ya que se ha visto que la incorporación de nanopartículas de metales nobles retrasa la recombinación del par electrón-hueco y de esta manera se incrementan las propiedades fotocatalíticas de los materiales (J. Li et al., 2022).

4 Hipótesis

Mediante las diferentes condiciones de síntesis y los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, se inducirá la fase α en polvos de NiMoO_4 y con el posterior decorado con nanopartículas de Au se incrementará la eficiencia fotocatalítica para llevar a cabo reacciones de fotodegradación y fotorreducción de CO_2 en presencia de luz artificial y solar.

5 Objetivos

5.1 Objetivo general

Determinar la influencia del método de síntesis, así como de los tratamientos térmicos en la estructura cristalina y actividad fotocatalítica de polvos de NiMoO₄ intrínseco y decorado con nanopartículas de oro para aplicar el material como fotocatalizador con luz artificial y solar.

5.2 Objetivos específicos

- Desarrollar la síntesis para obtener polvos de NiMoO₄ intrínsecos por sol-gel, ultrasonido y sol-gel asistido con ultrasonido y estudiar la influencia de la temperatura de tratamiento térmico para inducir la fase cristalina α .
- Determinar la factibilidad de fotodepositar nanopartículas de oro en los polvos de NiMoO₄, a una concentración y tiempos fijos.
- Determinar las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas mediante espectroscopías UV-Vis y Raman, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Establecer la influencia de la estructura cristalina y la presencia de las nanopartículas de oro en las propiedades fotocatalíticas del material en presencia de luz artificial y solar, mediante experimentos de fotodegradación de colorantes en solución acuosa y fotorreducción de CO₂ para producir metanol.

6 Metodología

6.1 Síntesis sol-gel con agitación magnética

Para obtener el NiMoO_4 se realizó una modificación a la síntesis de Umapathy y colaboradores (2017). Los reactivos de los que parte el autor son:

- Nitrato de níquel
- Molibdato de amonio
- Ácido cítrico
- Etilcelulosa

La modificación consistió en sustituir la etilcelulosa por polietilenglicol (PEG) y utilizar el menor volumen de agua posible, en donde las sales de los metales y el ácido cítrico se pudieran solubilizar. Las relaciones molares que se trabajaron son las siguientes:

Nitrato de níquel	1 mol
Molibdato de amonio	0.14 moles
Ácido cítrico	0.52 moles
Polietilenglicol	2.181 μ moles

Considerando como base de cálculo 2 g de nitrato de níquel y de acuerdo con los cálculos y las relaciones molares se tiene:

- Nitrato de níquel: 2 g
- Molibdato de amonio: 1.2173 g
- Ácido cítrico: 0.6877 g
- Agua desionizada (medio de disolución): 10 mL
- PEG: 500 μ L

Para realizar la síntesis se requirió de un plato de agitación, un agitador magnético y un vaso de precipitados. La primera sal en adicionarse fue el nitrato de níquel, una vez disuelta, se

añadió el molibdato de amonio. Una vez disuelto el molibdato se incorporó el ácido cítrico. Ya que las tres sales están completamente solubilizadas, se adicionó de manera lenta y constante el volumen de PEG, posterior a esto se dejó en agitación por una hora. Todo este proceso se realizó a temperatura ambiente.

La solución resultante se dejó secar en una estufa por 24 horas a 70°C; pasado el tiempo la temperatura de la estufa se subió a 120°C por otras 24 horas. Al finalizar el secado, el residuo se sometió a una molienda mecánica en mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Posteriormente se sometió a tratamientos de sinterizado a 550°C y 700°C por un tiempo de 24 horas.

6.2 Síntesis sol-gel con ultrasonido

Se mezclaron todos los reactivos en el mismo orden que se indica en el punto 6.1, pero en lugar de usar agitación, se favoreció la disolución utilizando un baño sónico con las siguientes condiciones:

- 45 kHz
- 100% de potencia
- 1 hora
- Temperatura ambiente

Posterior al proceso de sonicado se realizó el secado, molienda y sinterizado como se describió en el punto 6.1.

6.3 Síntesis sol-gel con agitación magnética y temperatura regulada

Los reactivos utilizados y la manera de adicionarlos se realizó siguiendo el mismo procedimiento que en el punto 6.1. La principal diferencia de esta síntesis radica en que al momento de adicionar los reactivos, se utiliza una temperatura de 50°C. Una vez incorporados todos los reactivos se elevó a 90°C por una hora.

Posterior a la disolución de las sales el proceso de secado, molienda y sinterizado se realizó como se indica en el punto 6.1.

6.4 Síntesis sol-gel con agitación magnética más ultrasonido

Se realizó el mismo procedimiento descrito en el punto 6.1. Una vez obtenida la solución se sometió a ultrasonido con las siguientes condiciones:

- 45 kHz
- 100% de potencia
- 30 minutos
- Temperatura ambiente

Posterior al tratamiento con ultrasonido se realizó el secado, molienda y sinterizado como se describe en el punto 6.1.

6.5 Degradación de azul de metileno (AM)

6.5.1 Degradación con lámpara

Para realizar las pruebas fotodegradación de contaminantes con luz artificial se requirieron los siguientes materiales para el montaje:

- Agitador magnético
- Dos pinzas
- Lámpara germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$) o lámpara de fluorescente (luz blanca)
- Plato de agitación
- Protector de cuarzo para la lámpara
- Soporte universal
- Vaso de precipitado de 600 mL

Los reactivos utilizados fueron:

- 400 mL de solución 2×10^{-5} mol L⁻¹ de AM
- 0.2 g de los diferentes polvos fotocatalizadores

El montaje del experimento se realizó como se puede observar en la Imagen 1. El AM se dejó en agitación magnética junto con el polvo catalizador durante 30 minutos sin luz. Pasado este tiempo se tomó una alícuota de 2.5 mL y se encendió la lámpara. Se tomaron alícuotas cada 30 minutos hasta llegar a los 240 minutos.



Imagen 1. Montaje para las pruebas de fotodegradación de AM con lámpara.

Las alícuotas se llevaron a centrifugar por 10 minutos a 4500 rpm para poder retirar el catalizador, posteriormente se separó el líquido en una celda y se midió la absorbancia contra blanco de agua en un espectrofotómetro UV-Vis en el intervalo de 400 a 800 nm.

Por último, los datos obtenidos se trataron por medio de programas especializados para determinar la concentración de AM remanente como función del tiempo de reacción, empleando una curva de calibración con estándares externos.

6.5.2 Degradación con luz solar

Para las pruebas de fotodegradación con luz solar se utilizó un montaje similar, pero con algunas variaciones, los materiales utilizados fueron los siguientes:

- Agitador magnético
- Celda de cuarzo
- Pinza
- Plato de agitación
- Soporte universal

En la Imagen 2 se puede apreciar la manera en que se realizó el montaje. Para llevar a cabo la degradación se usaron las siguientes cantidades de solución de AM y catalizador:

- 50 mL de solución 2×10^{-5} mol L⁻¹ de AM
- 0.025 g de catalizador

Este sistema se deja en agitación por 30 minutos sin luz, para lo cual se utiliza papel aluminio. Trascurrido este tiempo se retira el aluminio, se toma una alícuota de 1.5 mL y se expone a la radiación solar. Se tomaron alícuotas cada 30 minutos hasta llegar a 240 minutos.

Las alícuotas se llevaron a centrifugar por 10 minutos a 4500 rpm para que el catalizador se sedimente, posteriormente se decanta el líquido en una celda y se mide la absorbancia contra blanco de agua en un espectrofotómetro UV-Vis en el intervalo de 400 a 800 nm.

Por último, los datos obtenidos se trataron por medio de programas especializados para determinar la concentración remanente de AM como función del tiempo de reacción, utilizando una curva de calibración con estándares externos.



Imagen 2. Montaje para las pruebas de fotodegradación de AM con luz solar.

6.6 Fotorreducción de CO₂

6.6.1 Fotorreducción con lámpara

La fotorreducción de CO₂ a metanol se realizó en presencia de luz artificial y solar, en el primer caso se requirieron los siguientes materiales:

- Agitador magnético
- Celda de cuarzo
- Conexiones para tanque de CO₂
- Fotorreactor
- Plato de agitación
- Tubo de vidrio

El montaje que se utilizó se puede observar en la Imagen 3. Para realizar las pruebas se requirieron los siguientes reactivos:

- 0.2 g de catalizador

- 0.5 mL de hidróxido de amonio (NH_3OH)
- 60 mL de agua desionizada
- CO_2 gas

En el volumen de agua establecido se adicionan 0.5 mL de NH_3OH , se adiciona el catalizador y se empieza a burbujear el CO_2 proveniente de un tanque a una presión constante de 20 psia, se deja interaccionando por 30 minutos sin presencia de luz con agitación magnética. Pasado este tiempo se toma una alícuota de 3 mL y se encienden las lámparas. Se tomaron alícuotas después de una y tres horas. Las tres alícuotas se llevan a una centrífuga por 10 minutos a 5000 rpm, se prosigue con la cuantificación de metanol de la manera que se describe en la sección 6.6.3.

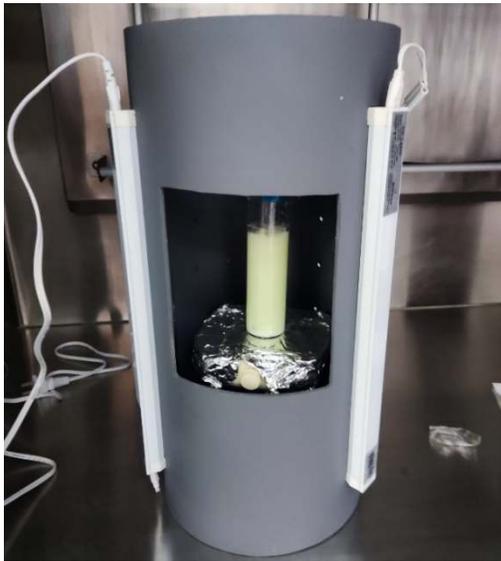


Imagen 3. Montaje para las pruebas de fotorreducción de CO_2 con lámparas.

6.6.2 Fotorreducción con luz solar

El montaje para realizar las pruebas de fotorreducción de CO_2 con luz solar se muestra en la Imagen 4. Los materiales utilizados para este montaje fueron los siguientes:

- Agitador magnético
- Celda de cuarzo
- Conexiones para CO₂
- Pinza
- Plato de agitación
- Soporte universal
- Tubo de vidrio



Imagen 4. Montaje de pruebas de fotorreducción de CO₂ con luz solar.

De igual manera que en las pruebas con el reactor con luz artificial de requirieron los siguientes reactivos:

- 0.2 g de catalizador
- 0.5 mL de NH₃OH
- 60 mL de agua desionizada
- CO₂ gas

En el volumen de agua se adiciona el NH_3OH , el catalizador y se empieza a burbujear el CO_2 a 20 psia con agitación magnética por espacio de 30 minutos sin luz; para lo cual se cubrió el sistema con papel aluminio. Después de este tiempo se retira el aluminio, se toma una alícuota de 3 mL y se deja a la exposición de la radiación solar. Se tomaron alícuotas después de una y tres horas de reacción, éstas se llevan a una centrífuga por 10 minutos a 5000 rpm. Al terminar el proceso de centrifugado se prosigue con la cuantificación de metanol de la manera que se describe en la sección 6.6.3.

6.6.3 Cuantificación de metanol

Para cuantificar la cantidad de metanol producido la metodología se basa en la NOM-142-55A1-1995, se parte de los siguientes reactivos:

- Ácido cromotrópico
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4)
- Agua desionizada
- Bisulfito de sodio
- Solución de permanganato de potasio (KMnO_4) con ácido fosfórico (H_3PO_4)

En un matraz de 50 mL se adicionan 2 mL de la solución de $\text{KMnO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ y 1 mL de la alícuota previamente centrifugada, se deja 30 minutos en un baño de hielo como se puede observar en la Imagen 5. Pasados los 30 minutos se decolora con bisulfito de sodio, al tener la solución completamente transparente se añade 1 mL de ácido cromotrópico y 15 mL de H_2SO_4 y se deja 15 minutos en baño maría a 60 °C. Pasado este tiempo se afora una vez que se alcanza la temperatura ambiente.

Se verte un poco de la solución en una celda y se mide la absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis contra blanco de agua en un intervalo de 400 a 650 nm. Por último, se tratan los datos para obtener la cantidad de metanol producido y se compara con una curva de calibración realizada con estándares externos.



Imagen 5. Solución de $\text{KMnO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ y la muestra en baño frío.

6.7 Incorporación de nanopartículas de oro

6.7.1 Preparación de la solución

Se preparó una solución madre partiendo del reactivo ácido cloroáurico en polvo. Se calculó la concentración de la siguiente manera:

$$[\text{Au}^{3+}] = \frac{(44.6 \text{ mg HAuCl}_4) \left(\frac{1 \text{ mmol}}{393.83 \text{ mg}} \right)}{0.1 \text{ L}} = 1.1325 \text{ mmolL}^{-1}$$

De acuerdo con la solución madre que tiene una concentración de $1.1325 \text{ mmolL}^{-1}$ se prepararon 100 mL de una dilución a una concentración de 0.05 mmolL^{-1} como sigue:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

$$V_1 \frac{(0.05 \text{ mmolL}^{-1}) * (100 \text{ mL})}{(1.1325 \text{ mmolL}^{-1})} = 4.4150 \text{ mL}$$

6.7.2 Activación de las Nanopartículas

Para la activación de las NP Au se parte de la solución de HAuCl_4 a la concentración de 0.05mM. En una caja Petri se añaden 40mL de la solución, se incorporan dos películas delgadas de TiO_2 y se instala a 15cm de altura una lámpara germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$) ultravioleta de 9 Watts y se enciende por una hora como se puede ver en la Imagen 6. Este procedimiento se repite 2 ocasiones para obtener 80 mL de solución con las NP Au.

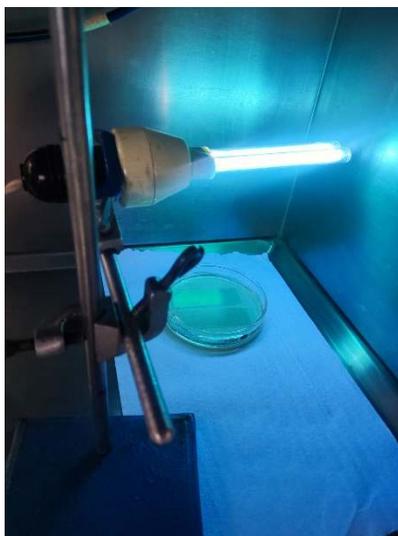


Imagen 6. Activación de las NP Au.

6.7.3 Incorporación de las NPs a los polvos de NiMoO_4

Para incorporar las NP Au al polvo de NiMoO_4 se realiza el mismo montaje que la degradación de contaminantes. A 1 g de polvo se le adicionó la solución de nanopartículas activadas en presencia de luz UV (254 nm) por una hora. Posteriormente se deja que el polvo

se sedimenta, se realiza la separación del líquido por medio de decantación y al final se realiza un secado a temperatura de 50°C para obtener el polvo decorado con NP Au.

7 Resultados y discusión

7.1 Espectroscopía Raman

En la Figura 9 se tienen cuatro espectros Raman, los cuales corresponden a los cuatro métodos de síntesis. a) Corresponde al método sol-gel con control de temperatura; b) es el método sol-gel a temperatura ambiente; c) corresponde al método por ultrasonido y d) es el método sol-gel más ultrasonido. Los polvos obtenidos de estas cuatro síntesis fueron sinterizados a una temperatura de 550°C.

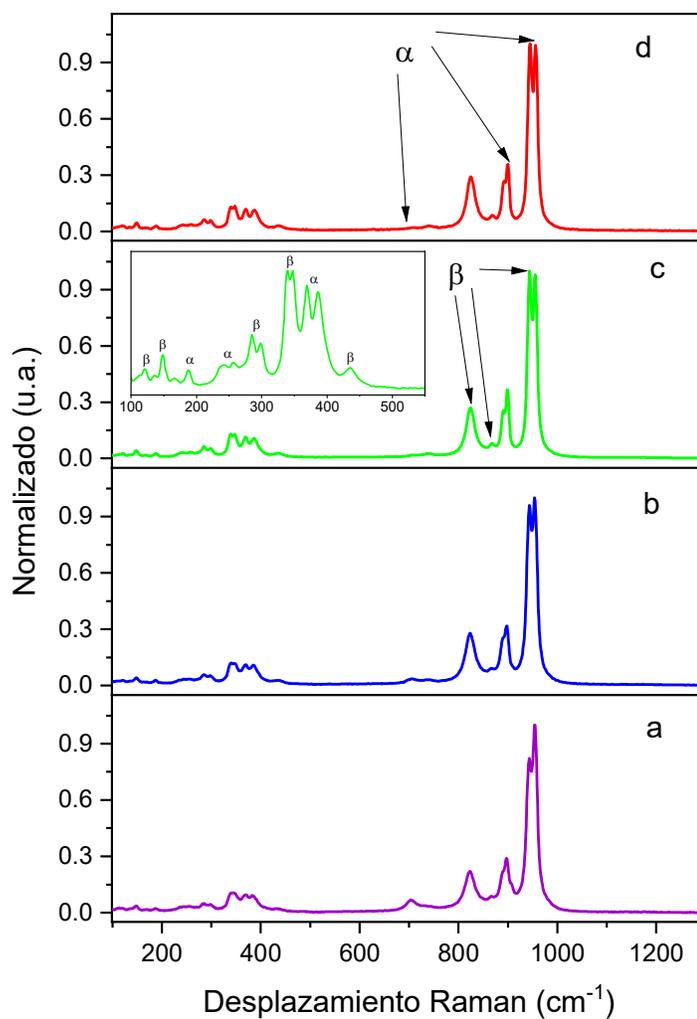


Figura 9. Espectros Raman para los cuatro métodos de síntesis a 550°C.

De acuerdo con Silva y colaboradores (2021), los modos vibracionales asociados a la fase α son los que se pueden encontrar en 109, 136, 171, 188, 222, 244, 254, 321, 362, 381, 411, 435, 482, 700, 906 y 955 cm^{-1} de la manera que se puede observar en el inciso c de la Figura 10. Para la fase β los modos vibracionales asociados son en 120, 147, 284, 298, 339, 347, 822, 866, 898 y 943 cm^{-1} . En la Figura 9 se observa que hay presencia de modos vibracionales asociados a las fases α y β .

La síntesis en la cual se basó este trabajo utiliza etilcelulosa, esta fue sustituida por PEG. Para revisar el efecto de la cantidad de PEG en la solución se realizaron las síntesis más sencillas con diferentes cantidades de PEG como se puede observar en la Figura 10.

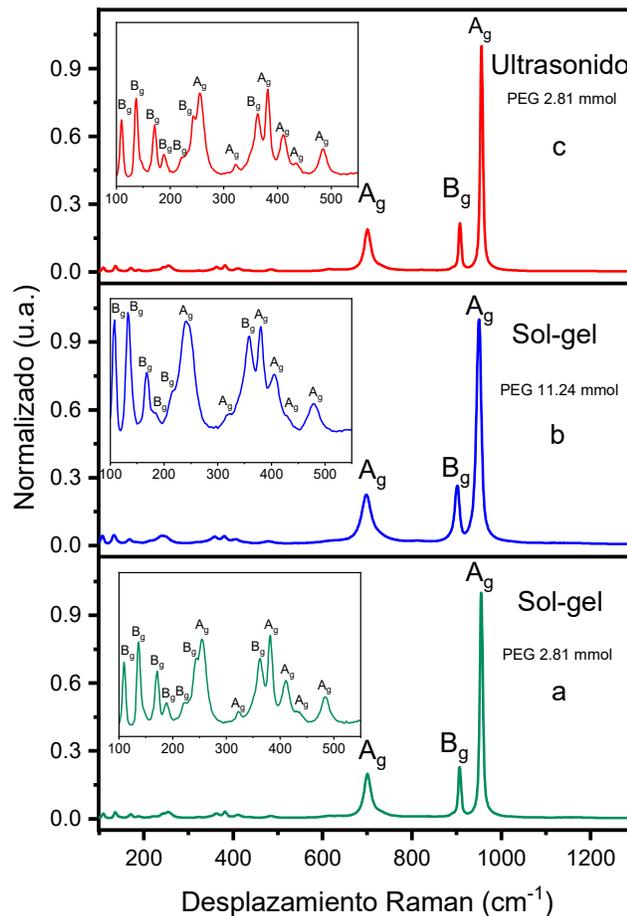


Figura 10. Espectros Raman de polvos sinterizados a 700°C con variaciones de PEG en las síntesis.

Todos los modos que se observan en los tres espectros corresponden a la fase α . Los espectros a) y c) corresponden a las síntesis sol-gel y ultrasonido con la misma cantidad de PEG. Entre estos dos espectros no hay diferencia en intensidades de los modos vibracionales, aunque el ancho de las señales es ligeramente más angosto en el espectro c). Por otro lado, en el espectro b) se usó el doble de PEG que se utilizó en las otras síntesis. Este espectro muestra variación en los modos vibracionales que se ubican alrededor de $240\text{-}250\text{ cm}^{-1}$. Hay cambios en las intensidades y algunas señales se traslapan creando una sola, en el trabajo de da Silva y colaboradores (da Silva et al., 2021) se pueden observar las dos señales en ese intervalo cuando se obtiene la fase α pura. De esta manera se puede observar que al incrementar la cantidad de PEG la cristalinidad del compuesto disminuye, por lo cual se siguió utilizando la cantidad menor de PEG.

En la Figura 11 se observan los espectros Raman de los polvos obtenidos por la síntesis sol-gel con temperatura de sinterizado en 550 y 700°C . A 550°C se pueden observar los modos vibracionales correspondientes a las fases α y β , por lo tanto, se obtiene una mezcla de fases a esta temperatura. En el espectro de 700°C se pueden observar los modos vibracionales correspondientes a la fase α del compuesto, que es la fase de interés en este trabajo.

En la Figura 12 se tienen los espectros de polvos obtenidos por síntesis ultrasónica, sinterizados a 550°C y 700°C , respectivamente. Nuevamente se observa que la temperatura de sinterizado tiene gran impacto en la formación de fase α pura. En ambas Figuras 11 y 12, se puede observar que los espectros presentan los mismos modos vibracionales correspondientes a una mezcla de fases a 550°C y a la fase α pura en 700°C . (da Silva et al., 2020; Popovych et al., 2021)

El cambio de las señales entre fases se debe al cambio que existe en la estructura cristalina del material, donde hay un cambio de una estructura tetraédrica (fase β) a una estructura octaédrica (fase α) donde el modo vibracional en 700 cm^{-1} se asocia con estructuras octaédricas (Saleem, 1987).

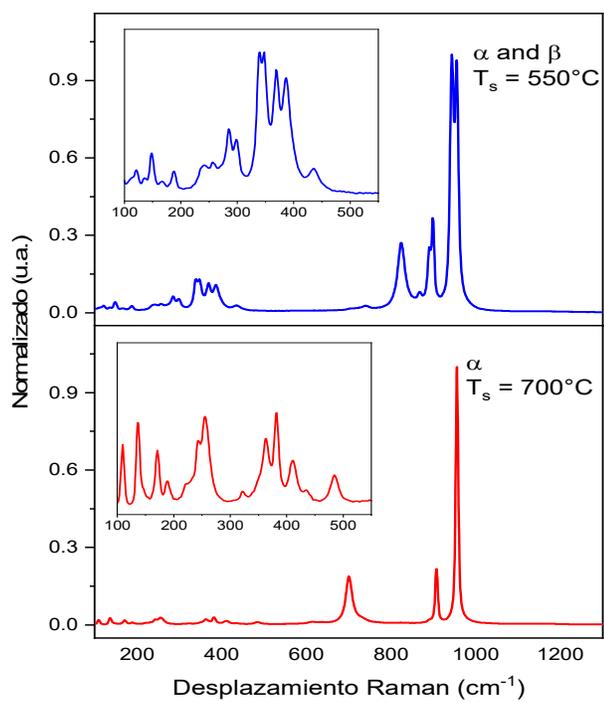


Figura 11. Espectros Raman de polvos obtenidos por método sol-gel.

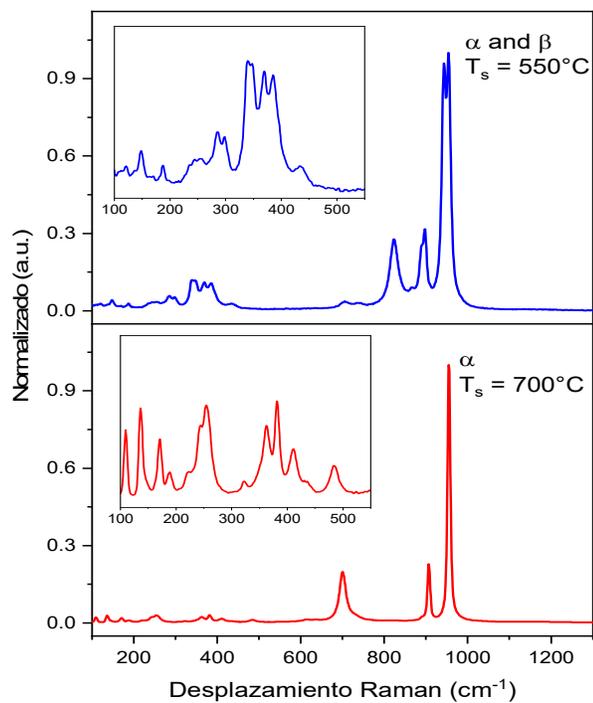


Figura 12. Espectros Raman de polvos obtenidos por método ultrasónico.

7.2 Difracción de rayos X

Los polvos sinterizados a 550°C y a 700°C fueron sometidos a de difracción de rayos X con el fin de verificar la cristalinidad, determinar el tamaño de cristalito y observar las fases cristalinas presentes. En la Figura 13 se tienen los difractogramas de los polvos obtenidos por a) síntesis sol-gel, b) síntesis por ultrasonido y c) sol-gel más ultrasonido, todos sinterizados a 550°C. La identificación de las fases se hizo con las cartas cristalográficas #086-0361 para α -NiMoO₄ y #012-0348 para β -NiMoO₄. Se puede observar que se tiene una mezcla de fases, como se había determinado por espectroscopia Raman.

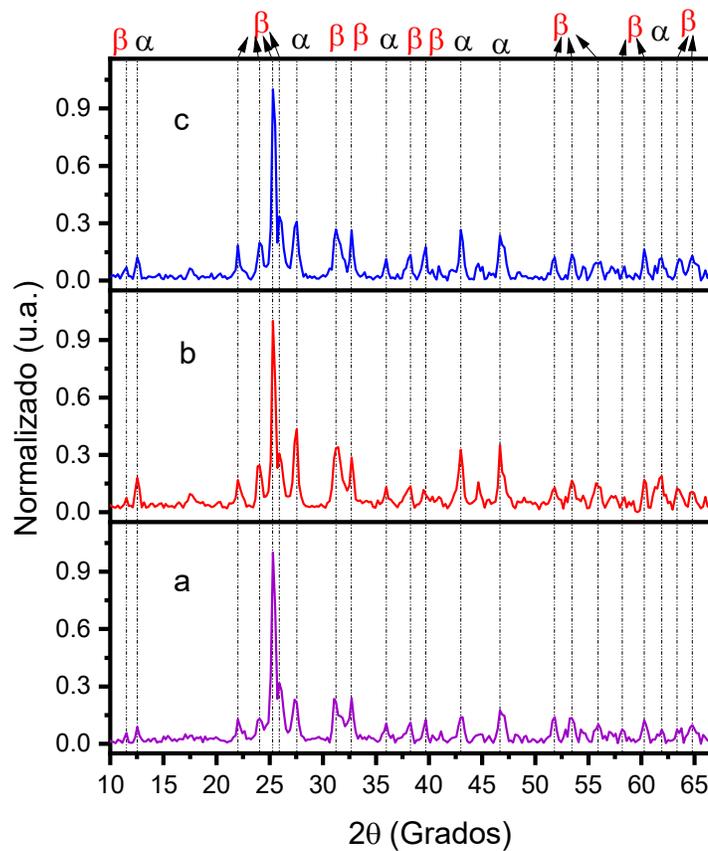


Figura 13. Difractogramas de los polvos obtenidos por: a) sol-gel, b) ultrasonido, c) sol-gel + ultrasonido y sinterizados a 550°C.

Las muestras que se sintetizaron a 700°C se pueden observar en las Figura 14 y 15, para síntesis sol-gel y síntesis por ultrasonido, respectivamente. Se pueden observar los planos de difracción correspondientes a la fase α según la carta cristalográfica #086-0361. Se identificaron los planos cristalinos con sus respectivos índices de Miller. En ambos difractogramas se observan las mismas difracciones, sin embargo, hay algunas diferencias respecto a la intensidad; hay orientación preferencial hacia el plano (-330) en la Figura 14, mientras que en la Figura 15 se da hacia el plano (220). La señal ruido en el primer difractograma es mayor que en el segundo. En el trabajo realizado por da Silva y colaboradores (da Silva et al., 2020) se puede observar la diferencia de los difractogramas correspondientes a su temperatura de sinterizado, de la misma manera que se hace la comparativa.

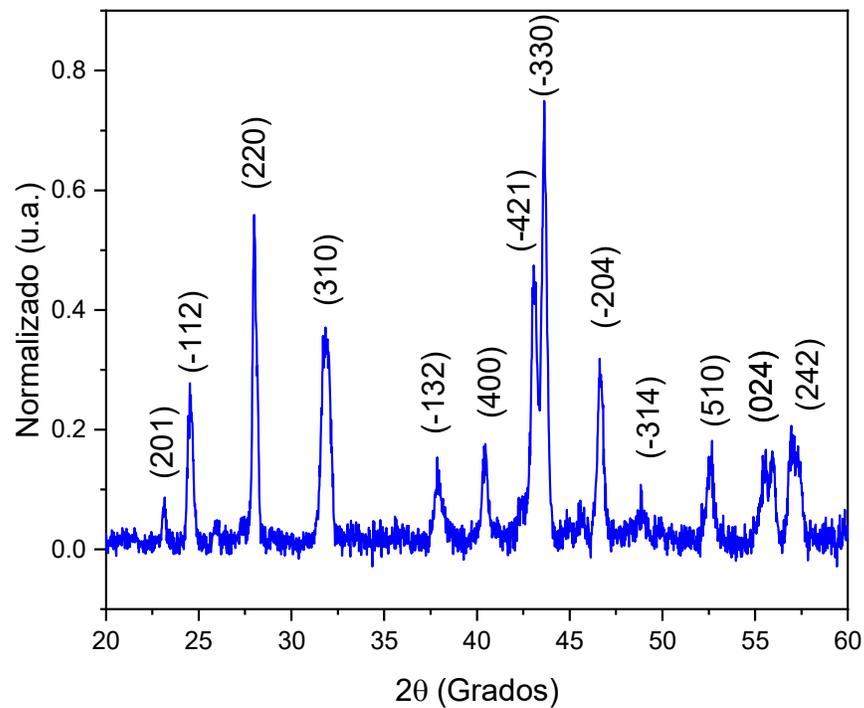


Figura 14. Difractograma del polvo obtenido por el método sol-gel y sinterizado a 700°C.

Para determinar el tamaño de cristalino se empleó el método de Williamson-Hall, utilizando los difractogramas correspondientes a la fase pura α . En la Tabla 2 se puede observar que el tamaño de cristalino es similar en los dos métodos de síntesis.

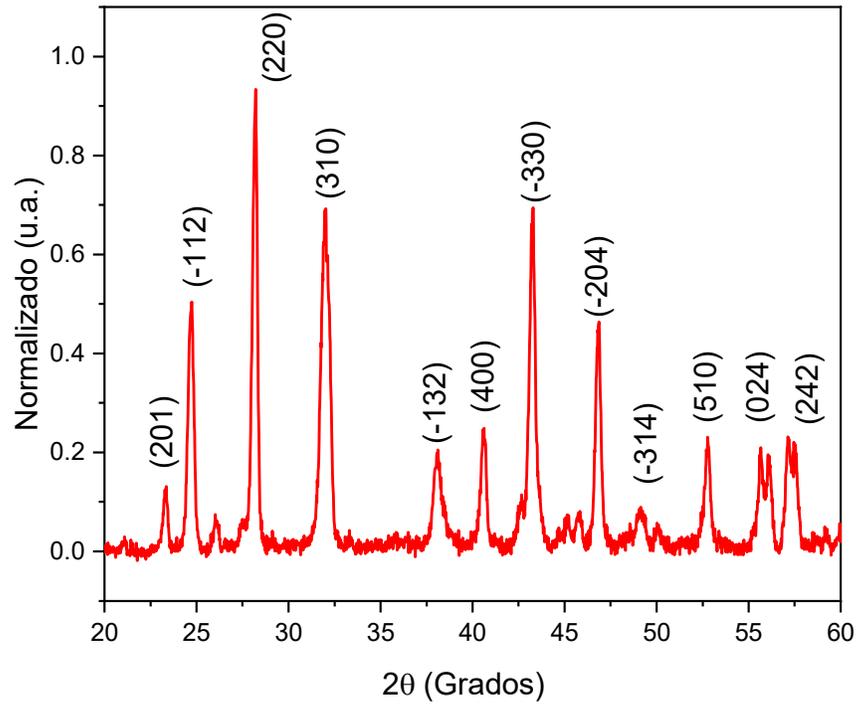


Figura 15. Difractograma del polvo obtenido por el método ultrasonido y sinterizado a 700°C.

Tabla 2. Tamaño de cristalito de los polvos obtenidos por síntesis sol-gel y ultrasonido y sinterizados a 700°C.

Síntesis	Tamaño de cristalito (nm)
Sol - Gel	25
Sol – Gel (réplica)	24
Ultrasonido	25

7.3 Reflectancia difusa

Para estimar el ancho de banda prohibida se realizaron mediciones de reflectancia difusa mediante espectroscopía UV-Vis. En la Figura 16 están las mediciones realizadas a cuatro polvos obtenidos por sol-gel y ultrasonido, las muestras a y b se sinterizaron a 550°C mientras que las muestras c y d a 700°C. En las muestras sinterizadas a 550°C se puede observar que la reflectancia va en aumento a partir de 360 nm pero tiene un decaimiento alrededor de 420 nm y vuelve a incrementar hasta un máximo alrededor de 600 nm donde vuelve a decaer. En las muestras a 700°C se tiene un comportamiento análogo, sin embargo, las regiones de decaimiento son más suaves.

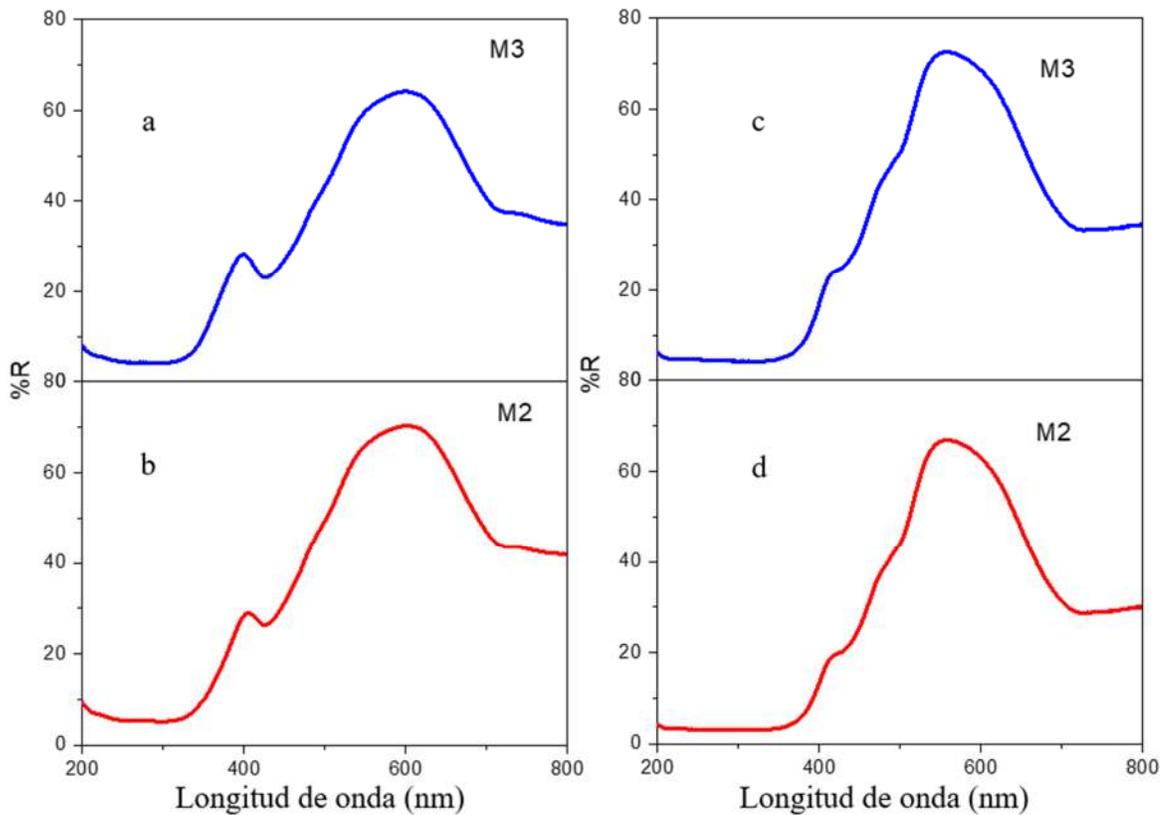


Figura 16. Espectros de reflectancia difusa de los polvos obtenidos por sol-gel y por ultrasonido sinterizados a: a) y b) a 550°C, c) y d) a 700°C.

En trabajos de Yang y colaboradores con este mismo material, encontraron que presenta una absorción en tres regiones, lo cual podría indicar la presencia de centros de color en la red cristalina. Entre 600-800 nm atribuyeron a transiciones d-d de los iones Ni^{2+} en un ambiente octaédrico. La absorción entre 200-400 nm puede ser debida de una transferencia de carga desde los orbitales no enlazantes 2p del oxígeno hacia los orbitales 5d de anti enlace de molibdeno (Yang et al., 2016).

Con el método Kubelka-Munk se determinó el ancho de banda prohibida de los materiales utilizando los espectros de reflectancia difusa. En la Figura 17 los incisos a y b corresponden a las muestras sinterizadas a 550°C en las cuales, basados en los espectros Raman y las difracciones de rayos X, se tiene una mezcla de fases α y β , el ancho de banda prohibida en estas muestras está en 3.44 y 3.5 eV, lo cual se ubica en el intervalo correspondiente al espectro ultravioleta. Mientras que en los incisos c y d la temperatura de sintetizado fue de 700°C y basados en los resultados de espectroscopía Raman y Difracción de rayos X, se encuentra la fase α pura, teniendo así un ancho de banda prohibida de 3.1 eV, lo cual entra en el límite superior del intervalo del espectro de luz visible (da Silva et al., 2021).

La diferencia en el valor del ancho de banda prohibida puede atribuirse a la mezcla de fases que se presenta cuando el compuesto se lleva a una temperatura de sinterizado de 550°C donde la presencia de la fase β esté aumentando este valor, da Silva y colaboradores (da Silva et al., 2020) observaron una disminución del ancho de banda prohibida al incrementar la temperatura de sinterizado.

7.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el fin de poder observar la morfología de las partículas de los polvos, se realizó la técnica de microscopía electrónica de barrido, se utilizaron electrones secundarios y electrones retrodispersados de alto ángulo. En la Figura 18 se puede observar cuatro imágenes que corresponden a diferentes polvos por su método de síntesis, además la imagen d) tiene presencia de NP Au, los polvos fueron sinterizados a 700°C .

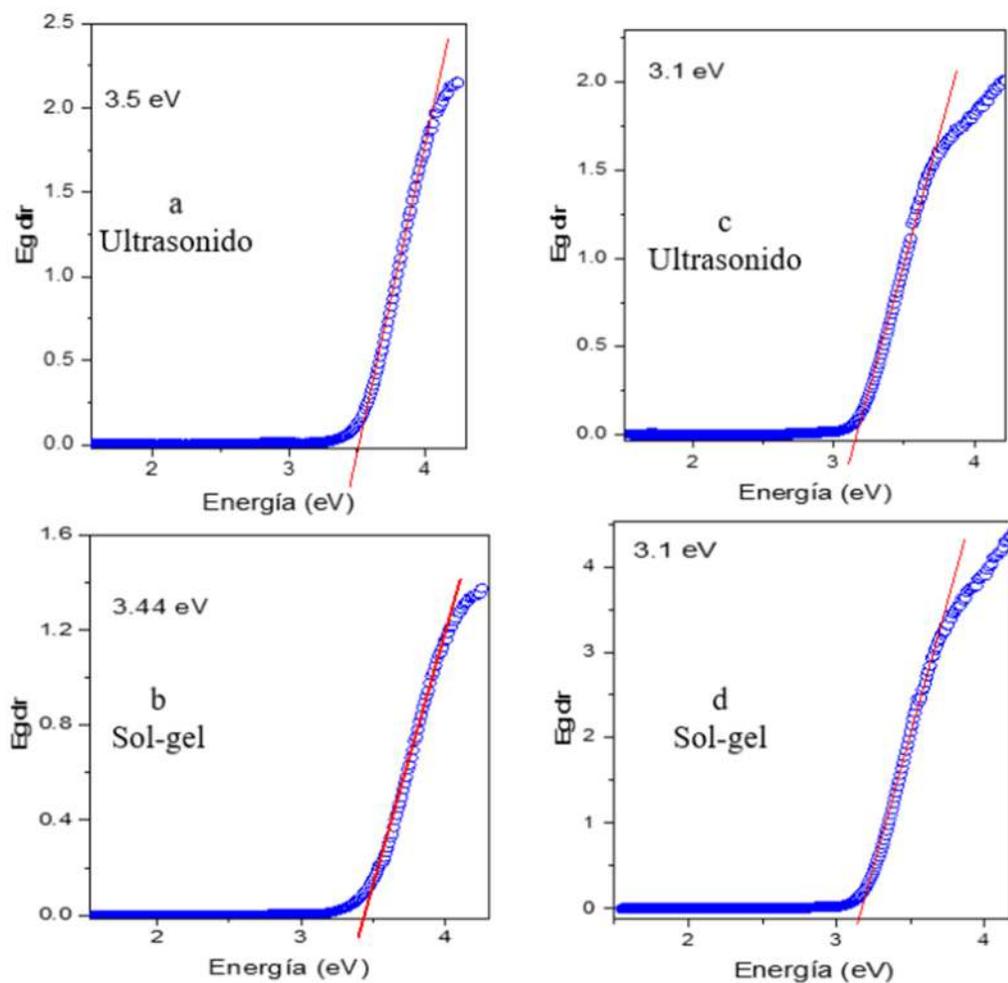


Figura 17. Estimación del ancho de banda prohibida: a) y b) a 700°C, c) y d) a 550°C.

En las imágenes se puede ver que las cuatro muestras tienen una morfología y tamaño de partícula muy similares, además se puede observar que la partícula tiene una forma irregular donde se presentan ciertas zonas de caras. La morfología de los compuestos tienen similitud a lo reportado por Umaphy y colaboradores (Umaphy et al., 2017) y da Silva y colaboradores (da Silva et al., 2020).

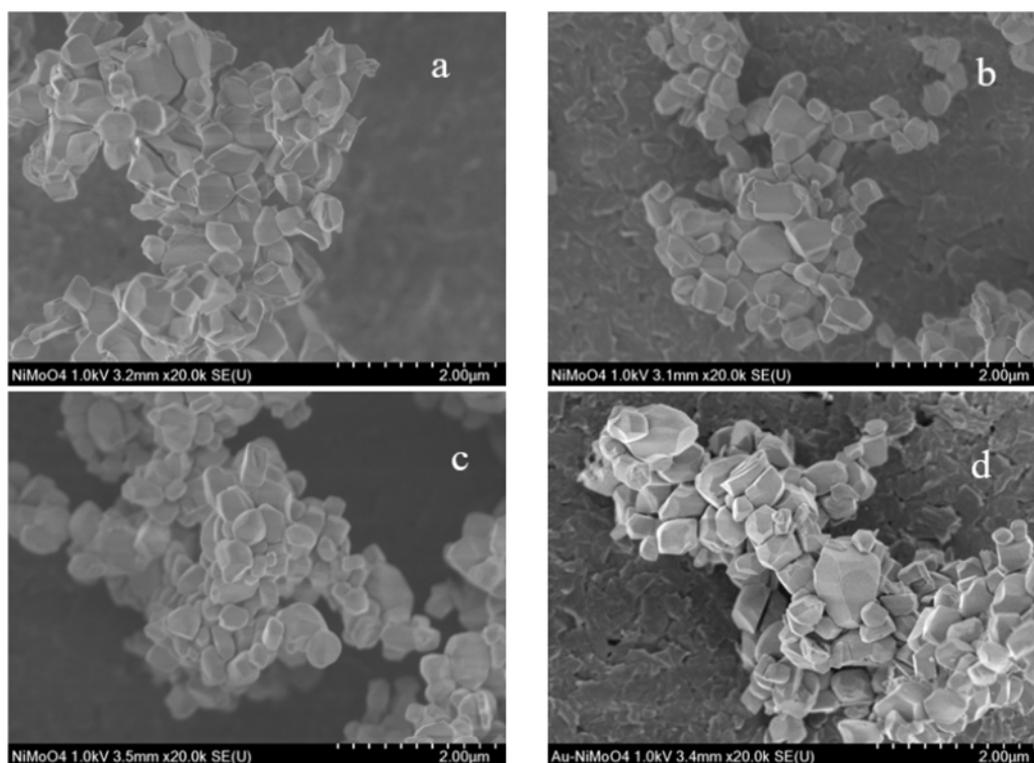


Figura 18. Imágenes SEM a 20000 aumentos de los polvos obtenidos con: a) sol-gel, b) ultrasonido, c) sol-gel + ultrasonido, d) sol-gel con NP Au. Todos sinterizados a 700 °C.

En la Figura 19 se puede observar la imagen del polvo obtenido por sol-gel sinterizado a 700 °C y decorado con NP Au tomada con electrones secundarios. En algunas zonas se pueden observar partículas pequeñas, las cuales se definen mejor en la imagen tomada por medio de electrones retrodispersados; en donde se puede observar la diferencia de contraste entre éstas y las más grandes (Figura 20). Dichas partículas pequeñas únicamente se encuentran en las muestras que tienen NP Au, por lo tanto, el fotodepósito se realizó correctamente.



Figura 19. Imagen SEM a 20000 aumentos de los polvos obtenidos por sol-gel sinterizados a 700 °C con NP Au.

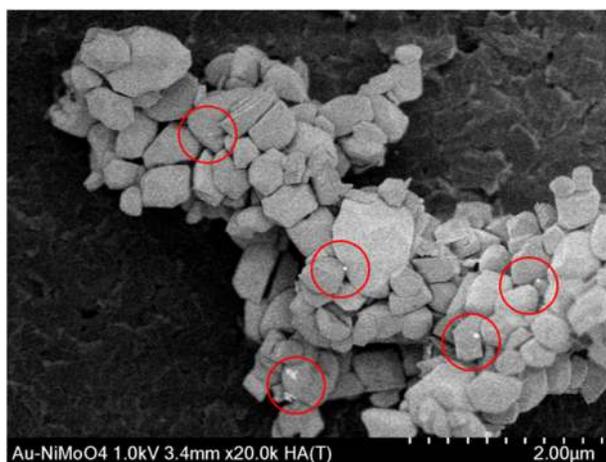


Figura 20. Imagen SEM a 20000 aumentos de los polvos obtenidos por sol-gel y sinterizados a 700 °C, con NP Au.

Al tener imágenes con un mayor aumento (50000 aumentos), las partículas se pueden observar mejor. En la Figura 21 se pueden ver las caras que presentan las partículas con más detalle. Es más notoria la diferencia de tamaño entre partículas que son de NiMoO₄ y las que

son NP Au. De igual manera, al tener una imagen con más contraste, la diferencia entre el compuesto y el oro es más evidente como se ve en la Figura 22.

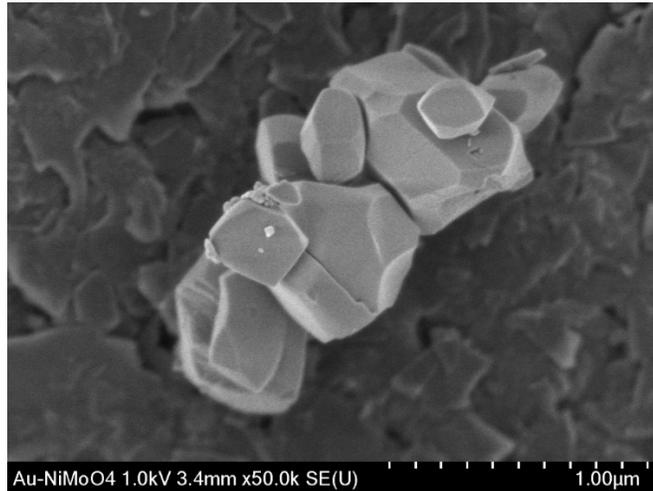


Figura 21. Imagen SEM a 50000 aumentos de polvos obtenidos por sol-gel y sinterizados a 700 °C con NP Au.

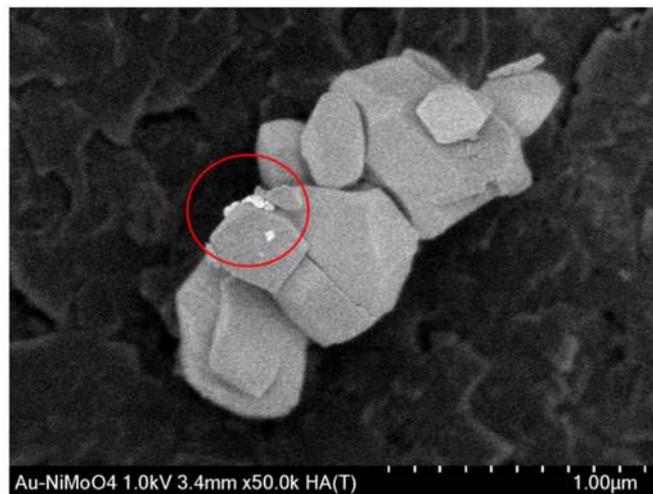


Figura 22. Imagen SEM a 50000 aumentos de polvos obtenidos por sol-gel y sinterizados a 700 °C con NP Au.

7.5 Degradación de azul de metileno

Las pruebas de fotodegradación se realizaron con los polvos obtenidos por sol-gel, ultrasonido, sol-gel más ultrasonido y sol-gel con NP Au, todos sinterizados a una temperatura de 700°C, se usaron como fuentes de irradiación, lámpara germicida ($\lambda = 254$ nm) y luz solar.

En la Figura 23 están los resultados de degradación con lámpara germicida ($\lambda = 254$ nm), los primeros 30 minutos de las pruebas se mantuvo en oscuridad para ver la adsorción del compuesto, el tiempo total de degradación fue de 210 minutos. El polvo obtenido por el método de ultrasonido fue el que tuvo la mayor remoción del colorante, degradando un 35% de la concentración inicial. Además, se puede ver que la presencia de NP Au no incrementó la actividad fotocatalítica lográndose una degradación de alrededor de 25%.

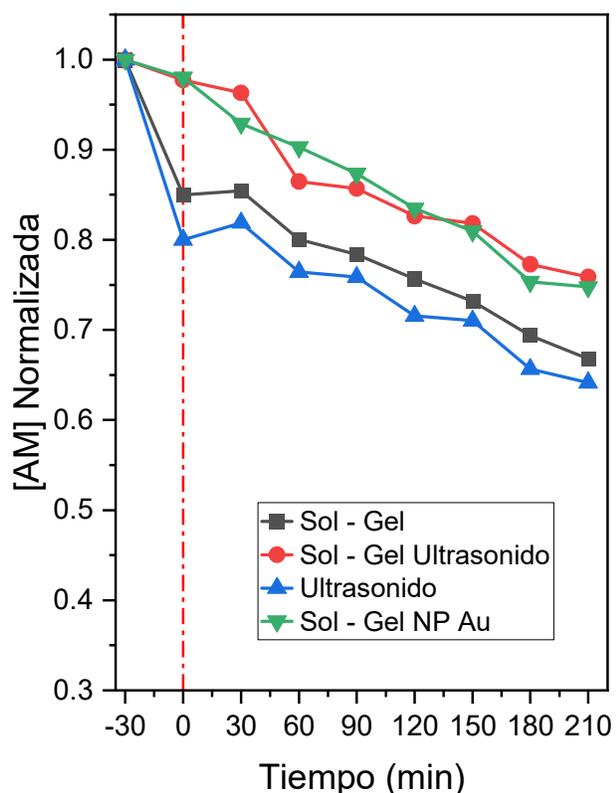


Figura 23. Fotodegradación de AM con lámpara germicida ($\lambda = 254$ nm).

Los mismos polvos se utilizaron para llevar a cabo pruebas de fotodegradación, pero esta vez con luz solar (ver Figura 24). En comparativa a la degradación con lámpara germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$), todas las síntesis tuvieron una mayor actividad fotocatalítica, demostrando que la luz solar, al tener una contribución del intervalo ultravioleta y visible del espectro electromagnético, incrementa la actividad de polvo para degradar el AM. La síntesis con mayor actividad fue aquella que se realizó por medio de sol-gel más ultrasonido, además se ve que, de igual manera, la presencia de las NP Au no incrementó la actividad fotocatalítica.

De esta manera se observa que la presencia de luz solar incrementa la actividad fotocatalítica de todos los compuestos independientemente de la síntesis que se utilizó y que la presencia de las NP Au no incrementó la actividad fotocatalítica.

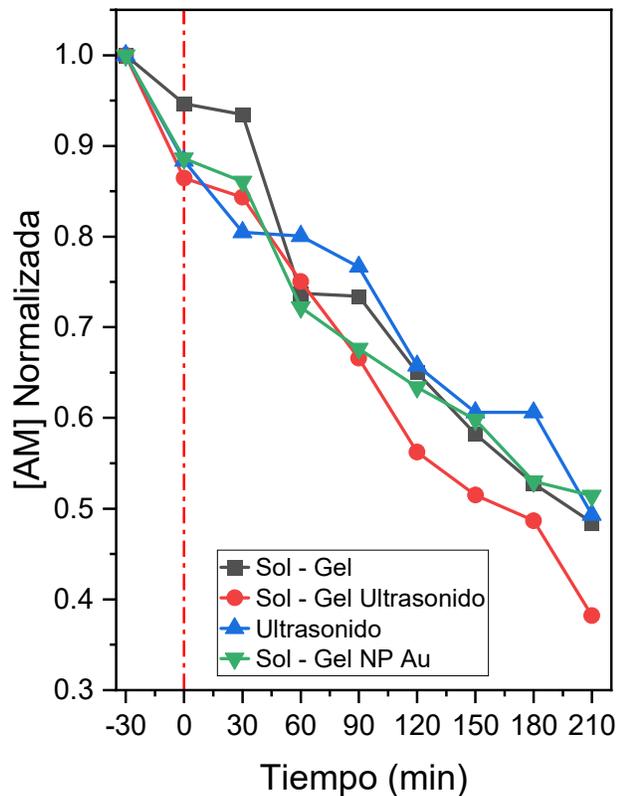


Figura 24. Fotodegradación de AM con luz solar.

7.6 Fotorreducción de CO₂

Al no haber diferencias significativas en la actividad fotocatalítica con las variaciones de método de síntesis, las pruebas de fotorreducción de CO₂ a metanol se realizaron con la síntesis sol-gel y sol-gel decorado con NP Au, todos los polvos sinterizados a 700 °C. Se realizaron pruebas con lámpara germicida ($\lambda = 254$ nm), fluorescente (luz blanca) y luz solar.

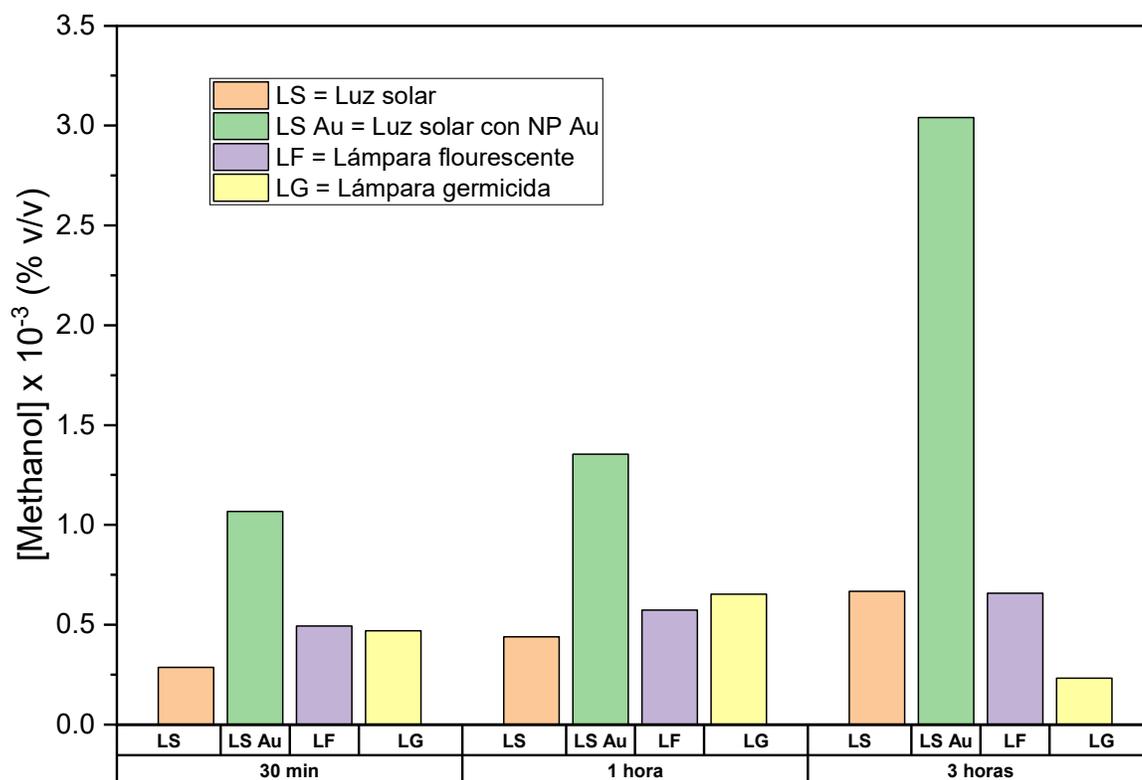


Figura 25. Producción de metanol a partir de la fotorreducción de CO₂, utilizando los polvos obtenidos por sol-gel sinterizados a 700 °C, con y sin decorado de NP Au.

En la Figura 25 se puede ver la concentración de metanol de las alícuotas tomadas a 30 minutos, 1 hora y 3 horas. En las pruebas realizadas con lámparas y con luz solar utilizando el polvo obtenido por sol-gel se observa una actividad similar, mientras que el polvo decorado

con NP Au tiene una actividad mucho mayor, llegando a cuatuplicar la concentración de metanol a las tres horas.

En el proceso de fotorreducción de CO₂ a metanol, la incorporación de NP Au al compuesto tuvo un impacto importante al incrementar la producción de metanol de una manera significativa respecto a los polvos sin decoradas.

8 Conclusiones

Al obtener el compuesto NiMoO_4 por cuatro métodos diferentes, sinterizado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$ y su posterior decorado con nanopartículas de oro, de acuerdo con los resultados arrojados por las diferentes técnicas de caracterización además de las pruebas de fotocatalíticas se concluye lo siguiente.

- Al realizar la síntesis de NiMoO_4 por cuatro rutas distintas, el material obtenido presentó algunos cambios que no influyeron significativamente en su desempeño como fotocatalizador, por lo que, es preferible utilizar la síntesis más sencilla y la que menor inversión de energía requiere, en este caso el método sol-gel a temperatura ambiente cumple las condiciones para ser elegido.
- Los resultados de espectroscopía Raman y difracción de rayos X muestran que al utilizar $550\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura de sinterizado se obtiene una mezcla de fases α y β , mientras que a la temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene la fase α pura.
- La incorporación de nanopartículas de oro se realizó con éxito mediante la metodología utilizada.
- Realizando la estimación del tamaño de cristalito utilizando el método de Williamson-Hall se puede ver que, independientemente del método de síntesis, se obtiene un tamaño de cristalito de alrededor de los 25 nm.
- Con los resultados de reflectancia difusa y utilizando el método de Kubelka-Munk se observan diferencias en el ancho de banda prohibida que dependen de si el compuesto tiene una mezcla de fases o si es fase α pura. Para el caso de la mezcla de fases se obtuvo un valor mayor de E_g entre 3.44 eV y 3.5 eV, mientras que para la fase α pura el valor fue de 3.1 eV, lo cual es el límite superior del intervalo de la luz visible.
- Con las imágenes de microscopía electrónica de barrido se puede observar que el tamaño de partícula es similar con los diferentes métodos de síntesis y además permite ver las nanopartículas de oro que están sobre las partículas del compuesto, por lo que si hubo una incorporación de éstas.

- En las pruebas de fotodegradación de azul de metileno, utilizando lámpara germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$) los resultados más favorables fueron observados con los polvos obtenidos por ultrasonido llegando a degradaciones del 35% en 210 minutos, mientras que con luz solar con los polvos obtenido por medio de sol-gel más ultrasonido se llegan a degradaciones máximas del 65% en el mismo tiempo de 210 minutos, sin embargo los resultados carecen de diferencias significativas para ser sobresalientes respecto a los polvos obtenidos por las otras síntesis.
- En general todos los materiales tuvieron un mejor desempeño fotocatalítico con luz solar que con las diferentes lámparas.
- Para la degradación de azul de metileno la actividad fotocatalítica no se vio influenciada por la incorporación de las nanopartículas de oro, obteniendo resultados similares a los compuestos sin el decorado.
- En la fotorreducción de CO_2 para producir metanol, el mejor resultado se obtuvo con el polvo con la síntesis sol-gel a 700°C con nanopartículas de oro, por lo tanto, la actividad fotocatalítica si se vio influenciada por la incorporación de las nanopartículas de oro, obteniéndose una producción cuatro veces mayor que sin las nanopartículas.

9 Bibliografía

- Bautista Ruiz, J. H., Ortiz Otálora, C. A., Parada Albarracín, B. C., & Vera López, E. (2008). *El proceso sol-gel: Generalidades* (pp. 25–37). <https://repositorio.uptc.edu.co/bitstream/001/4440/1/3315.pdf>
- Bloomberg. (2020). *New Energy Outlook 2020*. <https://about.bnef.com/new-energy-outlook-2020/>
- Colmenares, J. C., & Xu, Y.-J. (Eds.). (2015). *Heterogeneous photocatalysis. Green Chemistry and Sustainable Technology*. (1st ed.). Springer Berlin, Heidelberg. <http://www.springer.com/series/11661>
- da Silva, M. V., de Oliveira, D. F. M., Oliveira, H. S., & Siqueira, K. P. F. (2020). Influence of temperature on the structural and color properties of nickel molybdates. *Materials Research Bulletin*, 122. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110665>
- da Silva, M. V., Fajardo, H. V., Rodrigues, T. S., e Silva, F. A., Bergamaschi, V. S., Dias, A., & Siqueira, K. P. F. (2021). Synthesis of NiMoO₄ ceramics by proteic sol-gel method and investigation of their catalytic properties in hydrogen production. *Materials Chemistry and Physics*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124301>
- de la Peña, V. A., & Liras, M. (2017). Polímeros Conjugados Porosos como fotocatalizadores para la generación de combustibles solares. *Revista de Plásticos Modernos*, 114(728).
- Ding, Y., Wan, Y., Min, Y. L., Zhang, W., & Yu, S. H. (2008). General synthesis and phase control of metal molybdate hydrates MMoO₄·nH₂O (M = Co, Ni, Mn, n = 0, 3/4, 1) nano/microcrystals by a hydrothermal approach: Magnetic, photocatalytic, and electrochemical properties. *Inorganic Chemistry*, 47(17), 7813–7823. <https://doi.org/10.1021/ic8007975>
- Estrada Gasca, C. A. (2013). Transición energética, energías renovables y energía solar de potencia. In *Revista Mexicana de Física* (Vol. 59, Issue 2). <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57030971010>

- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Ghanassi, M., Schanne-Klein, M. C., Hache, F., Ekimov, A. I., Ricard, D., & Flytzanis, C. (1998). Time-resolved measurements of carrier recombination in experimental semiconductor-doped glasses: Confirmation of the role of Auger recombination. *Applied Physics Letters*, 62(1), 78. <https://doi.org/10.1063/1.108833>
- Harikishore, M., Sandhyarani, M., Venkateswarlu, K., Nellaippan, T. A., & Rameshbabu, N. (2014). Effect of Ag Doping on Antibacterial and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂. *Procedia Materials Science*, 6, 557–566. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.071>
- Hu, W., Yu, J., Jiang, X., Liu, X., Jin, R., Lu, Y., Zhao, L., Wu, Y., & He, Y. (2017). Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ via modification of NiMoO₄ nanorods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 514, 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.058>
- Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., & Honda, K. (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698), 637–638.
- Jurado, A., Vinson, E., Cerne, B., Gill, P., & Nicchi, F. (2018). Factor de capacidad de turbinas eólicas en Argentina. *Editores.Com.Ar*. https://www.editores.com.ar/sites/default/files/ie332_revista_aea_gea_turbinas.pdf
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- Kianpour, G., Soofivand, F., Badiei, M., Salavati-Niasari, M., & Hamadani, M. (2016). Facile synthesis and characterization of nickel molybdate nanorods as an effective photocatalyst by co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(10), 10244–10251. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5103-3>

- Li, J., Lou, Z., & Li, B. (2022). Nanostructured materials with localized surface plasmon resonance for photocatalysis. *Chinese Chemical Letters*, 33(3), 1154–1168. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.07.059>
- Li, X., Xu, J., Zhou, X. Y., Liu, Z., Li, Y., Zhao, S., Li, L., & Mao, M. (2020). Amorphous CoS modified nanorod NiMoO₄ photocatalysis for hydrogen production. In *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (Vol. 31, Issue 1, pp. 182–195). Springer. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02576-3>
- Madeira, L. M., Portela, M. F., & Mazzocchia, C. (2004). Nickel molybdate catalysts and their use in the selective oxidation of hydrocarbons. In *Catalysis Reviews - Science and Engineering* (Vol. 46, Issue 1, pp. 53–110). <https://doi.org/10.1081/CR-120030053>
- Malo, J. E., Mejía, M. a. I., & Marín, J. M. (2018). Photocatalysts Pt/S-TiO₂ obtained by photodeposition of pt on S-TiO₂ synthesized from TiOSO₄ through the integrated method sol-Gel/Solvothermal at low temperatures. *Informacion Tecnologica*, 29(4), 97–110. <https://doi.org/10.4067/s0718-07642018000400097>
- Minakshi, M., Watcharatharapong, T., Chakraborty, S., & Ahuja, R. (2018). A combined theoretical and experimental approach of a new ternary metal oxide in molybdate composite for hybrid energy storage capacitors. *APL Materials*, 6(4). <https://doi.org/10.1063/1.4994750>
- Morante, J. R., Andreu, T., García, G., Guilera, J., Tarancón, A., & Torrell, M. (2020). *Hidrógeno Vector energético de una economía descarbonizada* (Segunda). Fundación Naturgy.
- Popovych, O. M., Budzulyak, I. M., Yukhymchuk, V. O., Budzulyak, S. I., & Popovych, D. I. (2021). Raman spectroscopy of nickel molybdate and its modifications. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 29(12), 1009–1015. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1925253>
- Ray, S. K., Dhakal, D., Gyawali, G., Joshi, B., Raj Koirala, A., & Wahn Lee, S. (2019). Transformation of tetracycline in water during degradation by visible light driven Ag

- nanoparticles decorated A-NiMoO₄ nanorods: Mechanism and pathways. *Chemical Engineering Journal*, 373, 259–274. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.041>
- Ray, S. K., Dhakal, D., Hur, J., & Lee, S. W. (2020). Visible light driven MoS₂/α-NiMoO₄ ultra-thin nanoneedle composite for efficient *Staphylococcus aureus* inactivation. *Journal of Hazardous Materials*, 385. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121553>
- Ray, S. K., Dhakal, D., Kshetri, Y. K., & Lee, S. W. (2017). Cu-α-NiMoO₄ photocatalyst for degradation of Methylene blue with pathways and antibacterial performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348, 18–32. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.08.004>
- Ray, S. K., & Hur, J. (2020). Surface modifications, perspectives, and challenges of scheelite metal molybdate photocatalysts for removal of organic pollutants in wastewater. In *Ceramics International* (Vol. 46, Issue 13, pp. 20608–20622). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.245>
- Ray, S. K., & Hur, J. (2021a). A critical review on modulation of NiMoO₄-based materials for photocatalytic applications. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 278). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111562>
- Ray, S. K., & Hur, J. (2021b). A critical review on modulation of NiMoO₄-based materials for photocatalytic applications. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 278). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111562>
- Ray, S. K., & Hur, J. (2021c). A review on monoclinic metal molybdate photocatalyst for environmental remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 101, 28–50. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.027>
- Ray, S. K., Pandey, R. P., Jeong, S., & Lee, S. W. (2018). Rapid *Escherichia coli* inactivation in visible light by Fe/Zn-α-NiMoO₄ nanorod. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 367, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.08.031>
- REN21. (2022). *Renewables 2021 Global Status Report*. <https://www.ren21.net/reports/global-status->

report/?gclid=Cj0KCQjwgYSTBhDKARIsAB8KukuXyxMRtB1pxJLTCnA9Dsp5Pv
Cr2r1HsNA7uUFsa7SYNW5_0_yOR5kaAud5EALw_wcB

- Salaet-Fernández, S., & Roca-Jusmet, J. (2010). AGOTAMIENTO DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES Y EMISIONES DE CO₂: ALGUNOS POSIBLES ESCENARIOS FUTUROS DE EMISIONES. *Revista Galega de Economía*, 19(1), 1–19.
- Saleem, S. S. (1987). Infrared and Raman spectroscopic studies of the polymorphic forms of nickel, cobalt and ferric molybdates. *Infrared Physics*, 27(5), 309–315. [https://doi.org/10.1016/0020-0891\(87\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0020-0891(87)90072-8)
- Sebastián, J., & Muñoz, C. (2011). Fotocatálisis heterogénea para el abatimiento de tensoactivos aniónicos en aguas residuales. *Producción+ Limpia*, 6(2), 92–107.
- Spadaro, L., Arena, F., & Palella, A. (2018). Which Future Route in the Methanol Synthesis? Photocatalytic Reduction of CO₂, the New Challenge in the Solar Energy Exploitation. In *Methanol: Science and Engineering* (pp. 429–472). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00016-9>
- Tahir, M., & Amin, N. S. (2013). Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels. *Energy Conversion and Management*, 76, 194–214. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2013.07.046>
- Thanh Truc, N. T., Pham, T. D., Nguyen, M. V., Van Thuan, D., Trung, D. Q., Thao, P., Trang, H. T., Nguyen, V. N., Tran, D. T., Minh, D. N., Hanh, N. T., & Ngoc, H. M. (2020). Advanced NiMoO₄/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction photocatalyst for efficient conversion of CO₂ to valuable products. *Journal of Alloys and Compounds*, 842. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155860>
- Truc, N. T. T., Pham, T. D., Nguyen, M. V., van Thuan, D., Trung, D. Q., Thao, P., Trang, H. T., Nguyen, V. N., Tran, D. T., Minh, D. N., Hanh, N. T., & Ngoc, H. M. (2020). Advanced NiMoO₄/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction photocatalyst for efficient conversion of CO₂ to valuable products. *Journal of Alloys and Compounds*, 842. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155860>

- Umapathy, V., Neeraja, P., Manikandan, A., & Ramu, P. (2017). Synthesis of NiMoO₄ nanoparticles by sol–gel method and their structural, morphological, optical, magnetic and photocatalytic properties. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 27(8), 1785–1793. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60201-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60201-2)
- Wang, Z. Y., Chou, H. C., Wu, J. C., Mul, G., & Tsai, D. P. (2010). CO₂ photoreduction using NiO/InTaO₄ in optical-fiber reactor for renewable energy. *Applied Catalysis A: General*, 1–2, 172-177.
- Yang, L., Wang, J., Wan, Y., Li, Y., Xie, H., Cheng, H., & Seo, H. J. (2016). Structure and effective visible-light-driven photocatalytic activity of α -NiMoO₄ for degradation of methylene blue dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 756–763. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.037>

10 Anexos