

**Desarrollo de materiales basados en bismuto  
con alta eficiencia fotocatalítica para  
aplicaciones de química verde**





# **Desarrollo de materiales basados en bismuto con alta eficiencia fotocatalítica para aplicaciones de química verde**

Memoria presentada para aspirar al título de Doctor por:

Fdo. Sebastián Murcia López

Directores:

Fdo. José Antonio Navío Santos

Fdo. María del Carmen Hidalgo López

Trabajo desarrollado en el Grupo Fotocatálisis Heterogénea: Aplicaciones.  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla.

2013





## RESUMEN

Dentro del creciente interés por los procesos en “química verde”, la fotocatalisis surge como una disciplina destacada, cuyo desarrollo parte de principios muy afines al proceso más “verde” en esencia: la fotosíntesis. De esta manera, las reacciones fotocatalíticas basadas en transformaciones químicas a partir de la energía solar, constituyen una de las mejores alternativas para la obtención de otras formas de energía y productos, manteniendo el equilibrio ecológico. A partir de estas reacciones, se pueden construir tres grandes áreas de aplicación del proceso fotocatalítico, todas enmarcadas dentro del concepto de “química verde”. Por una parte, la obtención de  $H_2$  a partir del  $H_2O$  constituye una opción muy destacada en la sustitución de combustibles fósiles; por otra, la síntesis química en procesos de oxidación selectiva o en la síntesis de hidrocarburos a partir de  $CO_2$ , que refleja el proceso de transformación de la energía del sol en energía química, puede sustituir tecnologías industriales por procedimientos limpios en condiciones moderadas; finalmente, su aplicación como Tecnología Avanzada de Oxidación (TAO) en sistemas de desinfección y fotodegradación de contaminantes en medio acuoso y gas, resulta ser la más estudiada.

No obstante, el grado ideal de desarrollo tecnológico de la fotocatalisis aún está lejos de alcanzarse, hasta que no sean subsanadas ciertas limitaciones inherentes al proceso. Una de ellas, y quizá la más importante, es la necesidad de obtener materiales fotocatalíticos más eficientes. En este sentido, al hablar de eficiencia, además de la fotoactividad inherente a cada sistema en cada proceso, se incluye la importancia de obtener fotocatalizadores capaces de aprovechar directamente la radiación solar.

El título del presente trabajo, “Desarrollo de materiales basados en bismuto con alta eficiencia fotocatalítica en aplicaciones de química verde”, evidencia su enfoque en esa dirección. Partiendo de los recientes estudios centrados en óxidos ternarios con estructuras de tipo laminar y, dentro de estos, los que están basados en bismuto, se ha encontrado que el  $Bi_2WO_6$  es un buen candidato para sustituir al  $TiO_2$  en aplicaciones con luz visible.

La selección de este óxido ha sido justificada en el Capítulo 1, que corresponde a la parte introductoria, y en el Capítulo 4 propiamente, donde se presentan los primeros resultados obtenidos en la preparación, caracterización y evaluación de este material. Este compuesto, que pertenece al grupo de materiales de la familia de Aurivillius, exhibe varias características particulares que pueden resultar de interés: la presencia de orbitales Bi 6s en la banda de

valencia, le confiere menor valor de *band gap* en comparación al del  $\text{TiO}_2$ , su estructura puede favorecer la movilidad de los transportadores de carga y, finalmente, su tendencia a la formación de superestructuras jerarquizadas, lo hacen flexible en términos del diseño de morfologías particulares.

A pesar de ello, algunos resultados reflejan que su fotoactividad en procesos de degradación puede ser limitada, en comparación con el  $\text{TiO}_2$  en irradiación UV-vis. Por esta razón, diversas posibilidades de modificación con el fin de obtener fotocatalizadores de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  mejorados, han sido planteadas en los capítulos posteriores.

La preparación de heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  con bajos contenidos de  $\text{TiO}_2$  por preparación sol-gel, se incluye igualmente en el Capítulo 4. Estos materiales reflejan un efecto positivo en la degradación de Rodamina B (RhB), por la adición de especies de  $\text{Ti}^{4+}$  que, posiblemente, han sido incorporadas al interior de la estructura laminar del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y que pueden dar lugar a un efecto sinérgico entre los óxidos individuales. En estos términos, ha sido obtenido un material denominado TBW5, con propiedades fotocatalíticas interesantes tanto bajo iluminación solar simulada (UV-vis) como solo bajo visible.

La exploración de otra posible fuente de  $\text{TiO}_2$  y la influencia del método de preparación han sido planteadas en el Capítulo 5. En este capítulo, varios sistemas de mezclas físicas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con  $\text{TiO}_2$  Degussa-P25 han sido obtenidos y evaluados, incluyendo la síntesis de un material mixto por incorporación "in situ" de  $\text{TiO}_2$ -P25 al precursor de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  antes del tratamiento hidrotérmal. Este último sistema, denominado BiWO-P50i, ha exhibido un grado considerable de acoplamiento entre las dos estructuras, lo que ha llevado a un efecto de sinergia evidente entre ellas, mejorando considerablemente su actividad fotocatalítica en relación con el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple y con el propio  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa-P25. Este hecho, por demás notorio, se ha evidenciado en las dos condiciones de irradiación y se ha mantenido en las otras aplicaciones que han sido estudiadas en el Capítulo 7. Por ello, este sistema en particular, destaca como uno de los más prometedores en términos de eficiencia, producto de todo el trabajo.

Un tipo de estructuras distintas a las anteriores se incluyen en el Capítulo 6, donde se plantean los resultados del estudio de sistemas basados en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  acoplados con bajos contenidos de carbón activado (AC). En este sentido, partiendo de trabajos previos en los que se han indicado varios efectos positivos adscritos a la presencia de especies de carbón en sistemas fotocatalíticos, se han obtenido y estudiado estos materiales, determinando el efecto del contenido de AC sobre las propiedades fisicoquímicas y sobre la fotoactividad en la degradación de RhB. En general, los sistemas con menores contenidos de AC (cerca de 1%wt



de contenido real) han exhibido comportamientos mejorados respecto al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple, por distintos efectos asociados al AC: favorecimiento en la formación de estructuras jerarquizadas, posible mejora en el mecanismo de transferencia de cargas e, incluso, la posibilidad de un proceso en el cual el propio carbón actúe como fotosensibilizador sólido.

Finalmente, el Capítulo 7 se ha desarrollado partiendo de los sistemas que presentaron buenos comportamientos fotocatalíticos en los estudios previos, además de dos secciones cortas que incluyen la fotodeposición de Pt en la superficie de algunos de estos materiales y la preparación de dos de estos fotocatalizadores sobre soportes de esferas de vidrio y sílica. El interés fundamental del estudio incluido en este capítulo es la evaluación en procesos de síntesis química por fotocatalisis, en tres tipos de reacciones: oxidación selectiva de etanol, reducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  y epoxidación de propileno a óxido de propileno. Este trabajo que fue llevado a cabo en la Universidad de Salerno en el grupo de la Prof. Diana Sannino, dio lugar a la obtención de resultados destacados sobre la propia naturaleza de los fotocatalizadores y, más allá de esto, sobre la influencia de las condiciones de cada proceso de reacción. Sobresalen los comportamientos de los materiales  $\text{BiWO}_6$ -P50i y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , así como de los sistemas platinizados, haciéndolos fotocatalizadores alternativos para estas aplicaciones.

Además de estos trabajos, la Tesis incluye la preparación de materiales de  $\text{TiO}_2$  dopados con  $\text{Bi}^{3+}$ , explorada como alternativa de modificación para obtener mejores propiedades fotocatalíticas. Este estudio presentado en el Capítulo 3, que fue desarrollado con distintos contenidos de bismuto y bajo dos condiciones de síntesis, dio lugar a la obtención de fotocatalizadores con actividad mejorada en la degradación de fenol. De alguna manera, este hecho confirma el interés que puede haber en el uso del bismuto para la preparación de sistemas fotocatalíticos, dado que su configuración electrónica, con el par solitario  $6s^2$  y las bandas deslocalizadas, puede mejorar los mecanismos de separación de cargas.

Estos resultados han generado un conjunto de publicaciones que se incluyen como referencias en una de las secciones finales de la tesis.

Un estudio adicional que resulta de cierta relevancia y que no ha sido incluido en el conjunto de los diferentes capítulos de esta memoria, se puede encontrar en el marco de la publicación más reciente. En este estudio se ha llevado a cabo la evaluación del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y de un sistema  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  en la degradación fotocatalítica de mezclas RhB y fenol, bajo dos condiciones de iluminación (solar simulada UV-vis y solo visible). La idea fundamental de dicho trabajo está centrada en la influencia determinante del tipo de sustrato usado en los ensayos, sobre los

resultados fotocatalíticos. En este sentido, tres factores básicos juegan simultáneamente: el carácter fotosensibilizador o no fotosensibilizador de la molécula modelo, el rango de la radiación utilizada y las características del propio fotocatalizador; por lo que viene a ser determinante el análisis de cualquier resultado a la luz de definición clara de estas condiciones. Por todo esto, se invita al lector a considerar también este trabajo.

# Contenido

RESUMEN .....	i
INTRODUCCIÓN .....	9
1.1. Aspectos generales.....	10
1.2. Fotocatálisis heterogénea como Tecnología Avanzada de Oxidación .....	11
1.3. Influencia de las condiciones de reacción.....	13
1.4. TiO <sub>2</sub> en fotocatálisis.....	16
1.5. Alternativas de modificación.....	19
1.6. Desarrollo de nuevos materiales con funcionalidad fotocatalítica.....	22
1.7. Desarrollo de materiales fotocatalíticos basados en bismuto para aplicaciones en visible. Objetivo del trabajo. ....	31
1.8. Esquema general.....	32
METODOLOGÍA.....	37
2.1. Síntesis de materiales.....	37
2.2. Preparación de los materiales Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> .....	42
2.3. Preparación del sol de Ti <sup>4+</sup> .....	43
2.4. Caracterización de los materiales .....	44
2.5. Evaluación fotocatalítica .....	51
PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS DE TiO <sub>2</sub> DOPADO CON Bi <sup>3+</sup> .....	61
3.1. Introducción .....	61
3.2. Metodología .....	64
3.3. Resultados .....	66
3.4. Discusión .....	81
3.5. Conclusiones.....	82

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE SISTEMAS $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Y $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ .....	87
4.1. Introducción .....	87
4.2. Metodología .....	92
4.3. Resultados y discusión .....	94
4.4. Conclusiones.....	120
PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ CON $\text{TiO}_2$ -P25.....	125
5.1. Introducción .....	125
5.2. Metodología .....	127
5.3. Resultados .....	129
5.4. Discusión .....	143
5.5. Conclusiones.....	144
PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE SISTEMAS BASADOS EN $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ACOPLADOS CON CARBÓN ACTIVADO .....	149
6.1. Introducción .....	149
6.2. Metodología .....	155
6.3. Resultados .....	157
6.4. Discusión .....	179
6.5. Conclusiones.....	183
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS EN SÍNTESIS QUÍMICA. USO DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Y DE SISTEMAS METALIZADOS.....	189
7.1. Introducción .....	189
7.1.1. Oxidación selectiva de etanol mediante fotocatalisis heterogénea .....	191
7.1.2. Epoxidación de propileno mediante fotocatalisis heterogénea .....	195
7.1.3. Reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$ a $\text{CH}_4$ .....	197
7.1.4. Fotodeposición de platino en superficie.....	203
7.2. Metodología .....	206
7.2.1. Preparación de los sistemas platinizados.....	206

7.2.2. Preparación de los sistemas soportados.....	207
7.2.3. Caracterización de los materiales .....	207
7.2.4. Oxidación selectiva de etanol por fotocátalisis heterógena .....	208
7.2.5. Epoxidación de propileno por fotocátalisis heterógena .....	209
7.2.6. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> en fase gas .....	211
7.3. Resultados y discusión .....	212
7.3.1. Caracterización de los materiales metalizados .....	212
7.3.2. Caracterización de los materiales soportados .....	218
7.3.4. Foto-oxidación selectiva de etanol .....	222
7.3.5. Deshidratación selectiva de etanol a etileno mediante catálisis térmica.....	226
7.3.6. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> .....	228
7.3.7. Epoxidación fotocatalítica de propileno a óxido de propileno .....	237
7.4. Conclusiones.....	242
CONCLUSIONES GENERALES .....	250
Lista de Publicaciones .....	256



## INTRODUCCIÓN

“A la luz del sol, continúa siendo normal el mundo visible. El ajeno nos acecha desde la sombra”.  
Fernando Pessoa, Libro del desasosiego.

El Premio Nobel de Química en 1999, Ahmed H. Zewail, con motivo de la inauguración de la XXIV Conferencia Internacional de Fotoquímica que tuvo lugar en Toledo (España), manifestó sentirse «muy impresionado» ante los avances científicos que se están dando en España y que son «muy notables» en el área de la fotoquímica. Asimismo, en declaraciones a Efe (20/07/2009), el químico y profesor del California Institute of Technology, afirmó que España ha experimentado «un desarrollo muy notable» en esta materia.

La fotoquímica estudia los cambios químicos y físicos de la materia provocados por la acción de la luz, mediante las interacciones entre la luz y la materia y no se debe obviar que vivimos en un planeta en constante interacción con la luz solar.

La luz solar es la fuente primaria de toda la energía que mantiene la biosfera de nuestro planeta. Por medio de la fotosíntesis, las plantas, algas y algunos tipos de bacterias convierten energía física de la luz solar en energía química y este proceso es esencial para el mantenimiento de todas las formas de vida aquí existentes. La fotosíntesis puede definirse como un proceso físico / químico mediante el cual los organismos fotosintéticos sintetizan compuestos orgánicos a partir de materia prima inorgánica en la presencia de luz solar.



Existen diversos fenómenos foto-estimulados en sistemas heterogéneos tanto naturales como artificiales que desempeñan papeles importantes en nuestras vidas diarias. Como un campo fundamental y aplicado de la ciencia, la fotoquímica heterogénea y su análoga, la fotocatalisis heterogénea, son aún disciplinas importantes de la química del siglo XXI.

### 1.1. Aspectos generales

Reacción fotocatalítica es un término relacionado con el proceso en el cual una determinada reacción se acelera por la presencia de un catalizador que es excitado por la luz. Desde que Fujishima y Honda [1] propusieron que la fotólisis del agua podía ser llevada a cabo en presencia de un semiconductor irradiado, la fotocatalisis heterogénea surgió como una alternativa prometedora para el desarrollo de nuevas reacciones catalíticas activadas por luz.

En este sentido, los semiconductores han desempeñado un rol importante y ha surgido un creciente interés en los procesos basados en este tipo de materiales. La fotocatalisis parte de un principio por el cual se generan portadores de carga electrón-hueco en un semiconductor, cuando éste es estimulado con fotones de energía igual o superior a la de su *band gap*. Posteriormente, en presencia de especies en fase líquida o gas, el par electrón-hueco puede transferirse a moléculasceptoras o donadoras en superficie, respectivamente, y se pueden inducir reacciones subsiguientes de reducción y oxidación.

En resumen, el mecanismo puede dividirse en cuatro etapas [2]:

1. La fotogeneración de pares electrón-hueco por fotoexcitación del semiconductor (que debe ocurrir con fotones con la energía necesaria).
2. La transferencia de los pares electrón-hueco a trampas en la superficie (por ejemplo, a moléculas adsorbidas). Para que esto ocurra, es necesario evitar el mecanismo simultáneo de recombinación de cargas, que es un proceso indeseado en el cual los electrones y huecos se recombinan sin que ocurra transformación química. A través de este mecanismo, la energía fotónica se disipa en forma de calor y no como energía química, lo que es perjudicial para el proceso fotocatalítico.
3. Reacciones redox con los adsorbatos en la superficie, debido a la interacción con los electrones y huecos. Esta etapa determina la ruta de reacción de todo el proceso. Es importante tener en cuenta que la posición de los niveles de energía del fotocatalizador determina el potencial químico asociado a los electrones y huecos fotogenerados. Esto se debe



a que el potencial redox de las especies donadoras oceptoras debe ubicarse entre los potenciales de las bandas de valencia y de conducción del fotocatalizador.

4. Finalmente, los productos tienen que ser desorbidos y el fotocatalizador debe reconstruir su superficie. De otra manera, no se podría hablar de un proceso catalítico.

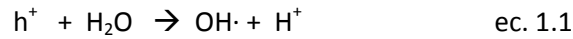
Considerando el amplio número de reacciones redox que pueden ocurrir en el proceso global, la fotocatálisis heterogénea surge como una alternativa en un rango variado de aplicaciones, desde la producción de hidrógeno, la síntesis química, la desinfección del agua y la degradación de contaminantes en medio acuoso y gas.

## **1.2. Fotocatálisis heterogénea como Tecnología Avanzada de Oxidación**

Recientemente, con la creciente preocupación por la protección del medioambiente y la necesidad de desarrollar tecnologías de descontaminación de agua, nuevos procesos avanzados han surgido como alternativas para el tratamiento de ciertos contaminantes que están presentes en muy bajas concentraciones o que no son susceptibles de degradación por los tratamientos convencionales. Estas tecnologías se conocen como Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO) e involucran un cierto número de diferentes procesos. Todos ellos tienen en común la generación de radicales oxidantes, en particular el radical  $\cdot\text{OH}$ , que tiene un alto poder oxidativo [3, 4]. La fotocatálisis heterogénea está contemplada dentro de estas tecnologías, en particular, entre aquellas clasificadas como tecnologías fotoquímicas y que están relacionadas con el uso de fuentes fotoquímicas para proveer energía en la generación de las especies reactivas. Estas tecnologías tienen la principal ventaja de no requerir, en la mayoría de los casos, la adición de otros reactivos ni de ser necesario cambios importantes en las condiciones de pH del sistema.

Dos rutas de oxidación principales pueden tener lugar en un proceso fotocatalítico cuando el semiconductor es fotoexcitado: vías directa e indirecta. El mecanismo directo involucra la transferencia directa de un electrón desde el donador adsorbido en la superficie hasta el hueco en la banda de valencia (reacción directa con los huecos), como ocurre en la oxidación directa de un adsorbato contaminante. La vía indirecta, por otro lado, ocurre a través de la formación de radicales oxidantes, siendo la principal característica de las TAO. En este caso, se pueden formar especies como los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) o superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), como se muestra en las ecuaciones (ec. 1.1, ec. 1.2 y ec. 1.3). Otros sustratos en el medio podrían ser

oxidados por estos radicales hasta alcanzar mineralización parcial o completa (resultando en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O).



Además de estos dos mecanismos, también tienen lugar procesos simultáneos de recombinación, que pueden ser muy rápidos y en consecuencia competitivos con la transferencia de cargas, si la separación no es eficiente. Sin embargo, aunque puede llegar a ser predominante y disminuir el rendimiento cuántico, las rutas redox ocurren con eficiencia suficiente para hacer de la fotocatalisis una tecnología viable.

Un esquema resumido del proceso global se presenta en la Figura 1.1.

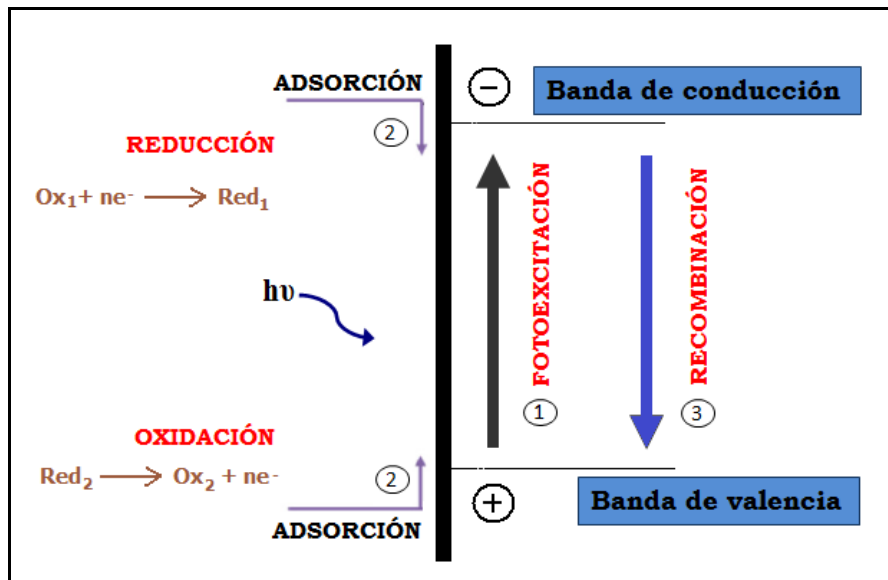


Figura 1.1. Esquema simplificado del proceso fotocatalítico: 1) Fotoexcitación y generación de pares electrón-hueco; 2) Adsorción y reacciones redox en la superficie del fotocatalizador; 3) Etapa de recombinación.

### 1.3. Influencia de las condiciones de reacción

En términos generales, el proceso fotocatalítico es muy complejo y diferentes condiciones determinan la evolución de la reacción [5]. Entre estas, y sin que sean exclusivas, se indican a continuación algunas de las más importantes, por haber sido estudiadas en la literatura.

#### 1.3.1. Efecto de la iluminación

Partiendo de que la fotocatálisis es un proceso fotoquímico en el que la luz actúa como reactivo y la energía del fotón absorbido es usada en la excitación electrónica de algunas moléculas, resulta evidente que la naturaleza de la radiación incidente tenga influencia significativa sobre el mecanismo global. Por esta razón, el efecto de la iluminación tiene que ser considerado, pudiendo analizarse desde dos puntos de vista.

En primer lugar, en relación con la intensidad, la velocidad de reacción ( $r$ ) es gobernada proporcionalmente por el flujo radiante ( $\varphi$ ). Esto simplemente implica que  $r$  aumenta con  $\varphi$ , por un aumento en la densidad de pares electrón-hueco. Sin embargo, a partir de un cierto valor de  $\varphi$  (ca.  $250 \text{ W/m}^2$ ), la generación de cargas es tan elevada que los procesos de recombinación se hacen predominantes y se desfavorece la reacción. En este punto, la relación entre  $r$  y  $\varphi$  es proporcional a  $\varphi^{1/2}$ .

En segundo lugar, como se ha dicho previamente, para la activación del fotocatalizador es necesario que el fotón incidente tenga una energía igual o superior a la de *band gap*, lo que implica que la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente debe corresponder con la energía suficiente. Este hecho impone una limitación al proceso, tanto por parte de la fuente de iluminación como del propio fotocatalizador, siendo esta una de las áreas más estudiadas en los últimos años, en el campo de la fotocatálisis heterogénea.

Como se mencionará adelante en detalle, hoy en día, el uso directo de la radiación solar es una tecnología con importantes limitaciones para su desarrollo. El  $\text{TiO}_2$ , que es el semiconductor más extensamente utilizado en fotocatálisis, presenta un *band gap* que cae dentro del rango UV-A, mientras que el espectro solar contiene una parte mayormente en el visible. Por esta razón, numerosos esfuerzos se han hecho para obtener materiales fotocatalíticos con rangos de absorción extendidos [6, 7].

### 1.3.2. Concentración inicial de sustrato

Está bien establecido que el proceso fotocatalítico puede ser descrito por una cinética tipo Langmuir-Hinshelwood (cuya expresión matemática se muestra en la ec. 1.4). A partir del análisis de la ecuación, para concentraciones muy bajas,  $KC \ll 1$  y la reacción se vuelve de primer orden aparente (ec. 1.5). Para altas concentraciones, la situación contraria ocurre:  $KC \gg 1$  y la reacción se vuelve de orden cero (ec. 1.6).

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -\frac{kKC}{1+KC} \quad (\text{ec. 1.4})$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -kKC \quad \text{para } KC \ll 1 \quad (\text{ec. 1.5})$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k \quad \text{para } KC \gg 1 \quad (\text{ec. 1.6})$$

En términos generales, es posible afirmar que pequeños incrementos en la concentración inicial mejoran la velocidad de reacción pero, a partir de un punto máximo, mayores concentraciones perjudican la eficiencia del proceso, a medida que el sustrato bloquea los sitios activos en la superficie del fotocatalizador.

En procesos de fotodegradación, se usan bajas concentraciones de contaminante, por lo que no es una tecnología conveniente para soluciones que superen 1 g/L, como es particular para las TAO.

### 1.3.3. Concentración de fotocatalizador

La cantidad de fotocatalizador también es un parámetro importante, además de la concentración de sustrato. Se podría pensar que el aumento de la masa de catalizador en suspensión es positivo para el proceso, dado que incrementaría el número de sitios activos disponibles. En la práctica, sin embargo, hay un límite máximo: a partir de concentraciones en las cuales todas las partículas suspendidas de fotocatalizador son iluminadas, incrementos posteriores pueden aumentar la dispersión de la luz y disminuir la eficiencia de la transferencia fotónica.

#### *1.3.4. Temperatura*

Como se ha indicado anteriormente, la fotocatalisis está relacionada con los procesos fotoquímicos, en los cuales, la activación del fotocatalizador ocurre por la absorción de fotones, no por calentamiento. Esta diferencia con la catálisis térmica puede hacer pensar que la temperatura no desempeña un papel determinante en el proceso. De hecho, se ha observado, en general, que los cambios en la temperatura no influyen sobre las velocidades de reacción. Sin embargo, la temperatura sí puede tener efecto sobre otras etapas como la adsorción. Si se analiza desde este punto de vista, con el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood que describe típicamente los procesos de fotodegradación, temperaturas muy elevadas o muy bajas pueden disminuir la actividad por inhibición de la desorción de productos o de la adsorción de reactivos. En este sentido, un intervalo de 20 a 80°C es deseable en aplicaciones tecnológicas [8, 9].

#### *1.3.5. Presencia de especies oxidantes*

La presencia de moléculas oxidantes en el medio es importante en los procesos de degradación fotocatalítica. Estas moléculas pueden actuar como trampas de huecos y formar radicales que posteriormente pueden conducir a rutas de oxidación indirecta. El oxígeno molecular es el oxidante más utilizado en tecnologías de fotocatalisis heterogénea, considerando que es barato y que no compite con el contaminante por los centros de adsorción, lo que asimismo permite que sea alimentado de forma continua al sistema para mejorar su desempeño.

#### *1.3.6. Características del fotocatalizador*

Sobre la base del hecho del proceso fotocatalítico enmarcado dentro de un término más general de catálisis heterogénea, se puede afirmar que los mismos requisitos que conciernen a un catalizador, se aplican cuando se define un material como fotocatalizador. Por ejemplo, en relación con las características físicas, el tamaño de partícula, el área superficial y la morfología tienen una gran influencia en la eficiencia catalítica (y/o fotocatalítica). Así, áreas superficiales elevadas y tamaños de partícula pequeños pueden conducir a mejores propiedades de adsorción, que pueden ser muy importantes en las reacciones catalíticas. La morfología

controlada, por otro lado, ha crecido como alternativa para el desarrollo de materiales fotocatalíticos mejorados. El uso de surfactantes para la obtención de nanopartículas homogéneas o formas específicas que van desde las estructuras tipo diamante, nanotubos, esferas y cubos [10] o la exposición preferencial de ciertas caras, como los planos {101} más activos en el caso del  $\text{TiO}_2$  [11], son algunos ejemplos de este desarrollo. Más adelante se presentarán algunos análisis más detallados sobre estos aspectos.

Otros puntos más generales como la baja toxicidad y la estabilidad también son esenciales para un material catalítico. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, algunos semiconductores han tenido que ser descartados como fotocatalizadores dada su inestabilidad. Entre ellos, algunos con *band gaps* más estrechos que el  $\text{TiO}_2$ , como el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y el GaAs no son estables en medio acuoso y no pueden ser utilizados, incluso siendo activos bajo irradiación visible. El  $\text{ZnO}$ , que es otro semiconductor usado en fotocatalisis, puede sufrir fotocorrosión en suspensiones ácidas [6].

Además de las características mencionadas, algunas propiedades específicas son requisito para que un material sea usado como fotocatalizador. Como se ha mencionado previamente sobre los principios del proceso, dos requisitos mínimos deben ser cumplidos: el material debe ser proclive a presentar transiciones electrónicas (generar pares electrón-hueco) cuando es excitado fotónicamente y la posición de sus bandas de valencia y de conducción tienen que ser las adecuadas para que ocurran las reacciones redox.

Finalmente, el costo es una característica por tener en cuenta, que no se puede desestimar, dado que muchas de las dificultades para el escalado de tecnologías de la pequeña a la gran escala están asociadas con cuestiones de costos.

Por todas las condiciones anteriores, el uso extendido del  $\text{TiO}_2$  en fotocatalisis heterogénea está ampliamente justificado en la literatura, habiéndose convertido en un sinónimo de fotocatalizador.

#### **1.4. $\text{TiO}_2$ en fotocatalisis**

La verdadera revolución en fotocatalisis heterogénea comenzó pronto, hacia 1972, con los primeros trabajos publicados por Fujishima y Honda [1], quienes demostraron que el agua podía descomponerse en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  por el uso de un fotoelectrodo de  $\text{TiO}_2$ . A pesar de que antes otros trabajos habían tratado con los principios que fundamentan el propio proceso

fotocatalítico y aunque existen discrepancias sobre la “autoría” de los primeros trabajos enfocados en este tema, es cierto que una creciente atención alrededor del  $\text{TiO}_2$  surgió de forma considerable, en comparación con otros óxidos metálicos que habían sido usados, como el  $\text{ZnO}$  [7], por un evidente interés en la posibilidad de obtener  $\text{H}_2$  mediante esta tecnología [12].

Desde entonces, el  $\text{TiO}_2$  se ha prestado mucha atención a este óxido [13], no solo en investigación, sino también en áreas de aplicaciones industriales y tecnológicas, e incluso se han llevado a cabo algunos congresos internacionales específicos, referidos a este compuesto.

Además de algunas de las propiedades generales que lo hacen de interés como su baja toxicidad y su abundancia natural, este material posee una estructura electrónica que hace posible que los dos procesos redox fundamentales ocurran simultáneamente: la reducción de protones ( $E_{\text{NHE}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.0 \text{ eV}$ ) y la oxidación del agua ( $E_{\text{NHE}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.2 \text{ eV}$ ). Esta segunda reacción inhibe la fotocorrosión anódica y le confiere estabilidad al  $\text{TiO}_2$  en medio acuoso [7, 14]. Esta es una de las principales ventajas asociadas a este material, en comparación a otros semiconductores, como se puede observar en la Figura 1.2.

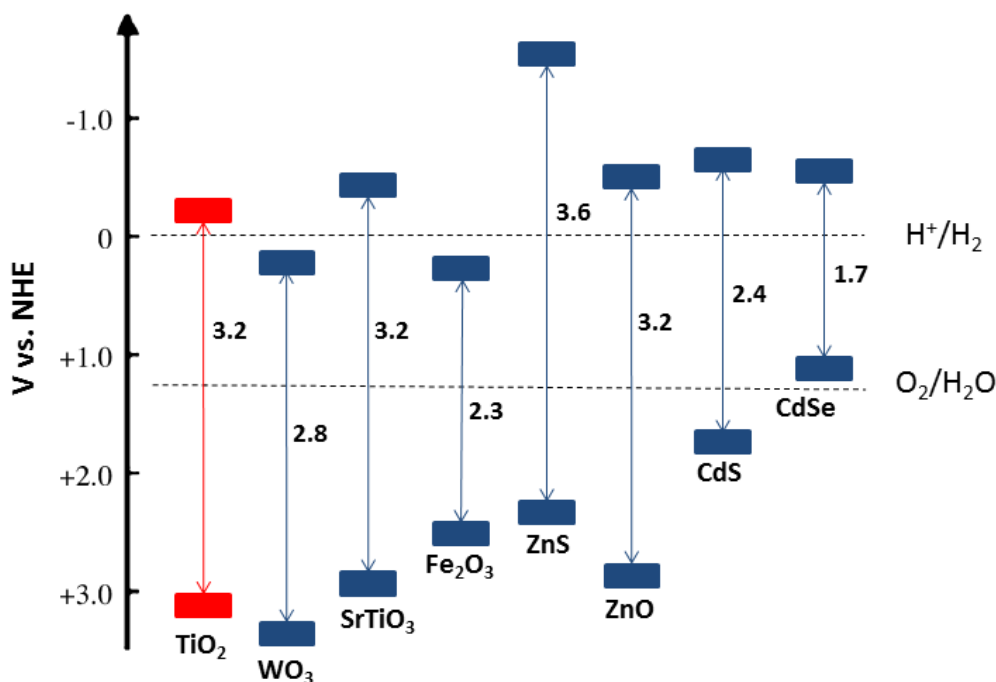


Figura 1.2. Potenciales redox de diferentes semiconductores en medio acuoso, respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

En la Figura 1.3 se compara el potencial de las bandas de valencia y de conducción para un material como el  $\text{TiO}_2$ , respecto a otros tipos de procesos además de la fotólisis del agua, como son la reducción de  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos y la preparación de celdas solares sensibilizadas con colorantes. Ambos procesos serán tratados más detalladamente en capítulos posteriores.

Desde el punto de vista estructural, tres polimorfos de  $\text{TiO}_2$  se pueden encontrar en la naturaleza: anatasa, rutilo y brookita. Las dos primeras corresponden a las fases tetragonales de  $\text{TiO}_2$ , que pueden ser descritas como secuencias de octaedros de  $\text{TiO}_6$  con diferentes distorsiones y ensamblajes. Estas son las fases más activas en fotocatalisis y, por ello, también las más estudiadas. La brookita, por su parte, es una fase ortorrómbica, formada usualmente en la transición cristalina entre la anatasa y el rutilo, siendo la más difícil de obtener como fase única.

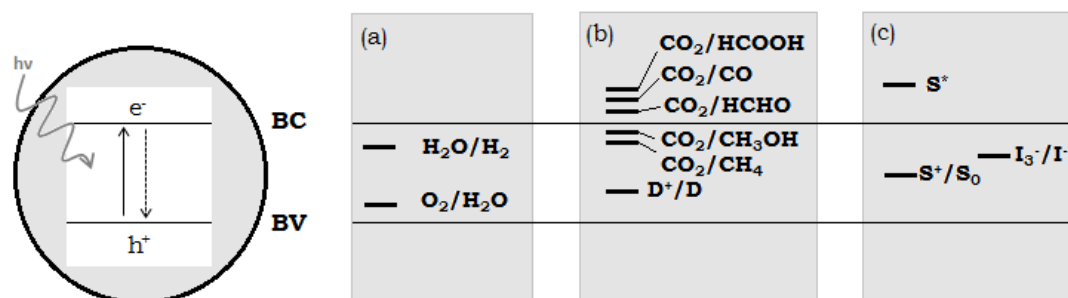


Figura 1.3. Esquema del proceso fotocatalítico sobre el  $\text{TiO}_2$  y de los potenciales redox relativos asociados con (a) fotólisis del agua, (b) reducción de  $\text{CO}_2$  y (c) celdas solares fotosensibilizadas con colorantes. Los potenciales redox no se muestran en escala. La especie D es donadora de electrones y S es un fotosensibilizador.

En general, la anatasa es considerada más fotoactiva que el rutilo [13] (que es más estable). Esta fase se obtiene fácilmente a temperaturas bajas o intermedias, mientras que el rutilo se forma con tratamientos térmicos superiores a los  $600^\circ\text{C}$ . Sus diferencias estructurales les confieren, adicionalmente, diferentes propiedades electrónicas. De esta manera, mientras que la anatasa presenta un valor de *band gap* de 3.2 eV, en el rutilo este valor decrece hasta 3.0 eV. Independiente de esto, en el  $\text{TiO}_2$  en general, el rango de absorción óptica se encuentra en longitudes de onda menores a los 380-410 nm, más o menos en la parte UV-A del espectro electromagnético. Este hecho constituye una limitación importante para el uso del  $\text{TiO}_2$  cuando se piensa en aplicaciones que usen la irradiación solar directa. Sin embargo, en lugar de convertirse en una desventaja, un amplio campo de investigación se ha desarrollado en la búsqueda de métodos para la extensión del rango de absorción del  $\text{TiO}_2$  hacia el visible. Incluso, muchas de las alternativas que se han propuesto en este sentido, también han



intentado mejorar la eficiencia fotocatalítica a través de la obtención de mecanismos potenciados de separación de cargas.

## 1.5. Alternativas de modificación

### 1.5.1. Dopaje aniónico y catiónico

El dopaje ha sido una de las alternativas más discutidas. Un gran número de trabajos relacionados con el dopaje catiónico y aniónico se pueden encontrar en la literatura, no solo para la modificación de las propiedades de absorción, sino para mejorar el mecanismo de transferencia electrónica del TiO<sub>2</sub>. Brevemente, la idea de este procedimiento es la introducción de algunas especies para crear estados dentro del *band gap* o para producir un estrechamiento. De esta manera, se espera que los fotones menos energéticos sean capaces de inducir la fotoexcitación. En el mismo sentido, también es posible que el ion dopante actúe como pozo de electrones, mejorando la separación de cargas.

Los primeros estudios alrededor de la sustitución del Ti<sup>+4</sup> se llevaron a cabo con cationes de radios iónicos similares como Cr, Fe y V. Posteriormente, otros materiales como Co y Al y, eventualmente, casi todos los elementos en las familias de los metales nobles, de transición, tierras raras y metales alcalinos han sido probados (Cu, Ni, Mn, Mo, Nb, Ru, Zn, Be, Mg, Ca, Sr y Ba), llevando a resultados contradictorios [15-17].

Las condiciones de síntesis y la concentración de dopante han demostrado tener un rol importante sobre las propiedades finales del TiO<sub>2</sub> dopado. Algunos materiales con rango de absorción extendido han sido obtenidos bajo ciertas condiciones, con Co, Ni, V, Ru y Cr, por ejemplo. Sin embargo, incluso así, una extensión en la absorción óptica ha probado no ser la única condición necesaria: en algunos casos, los cationes dopantes pueden actuar como centros de recombinación, afectando la eficiencia fotocatalítica del material dopado.

Los aspectos teóricos también se han convertido en objeto de discusión, porque los mecanismos por los cuales se mejoran las propiedades, muchas veces no son claras. Este debate es más evidente respecto al dopaje aniónico, que será desarrollado a continuación.

El dopaje aniónico, particularmente con nitrógeno, surgió como alternativa a partir del trabajo de Asahi *et al.* en 2001 [18], en el que publicaron un estudio relacionado con el dopaje aniónico en el TiO<sub>2</sub>. En ese trabajo, los autores propusieron que el nitrógeno era el mejor

candidato sobre otros elementos como carbono, flúor, azufre y fósforo. Desde entonces, la investigación del dopaje del  $\text{TiO}_2$  con nitrógeno ha crecido exponencialmente. La propuesta inicial de un estrechamiento del *band gap* ha sido cuestionada y algunos estudios posteriores han llevado a un consenso más o menos general acerca de la formación de estados *intra-gap* localizados que serían responsables de las excitaciones electrónicas bajo radiación visible [19, 20]. La Figura 1.4 ilustra algunas posibles variaciones en la estructura de bandas por el dopaje aniónico del  $\text{TiO}_2$ , desde la formación de estados localizados y estrechamiento del *band gap*, hasta excitaciones desde niveles localizados a centros  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{F}^+$ .

Otro aspecto discutido ha sido el relacionado con la naturaleza de las impurezas. Finalmente, se ha propuesto que tanto las especies sustitucionales como las intersticiales pueden desempeñar un papel en la extensión de la absorción [21].

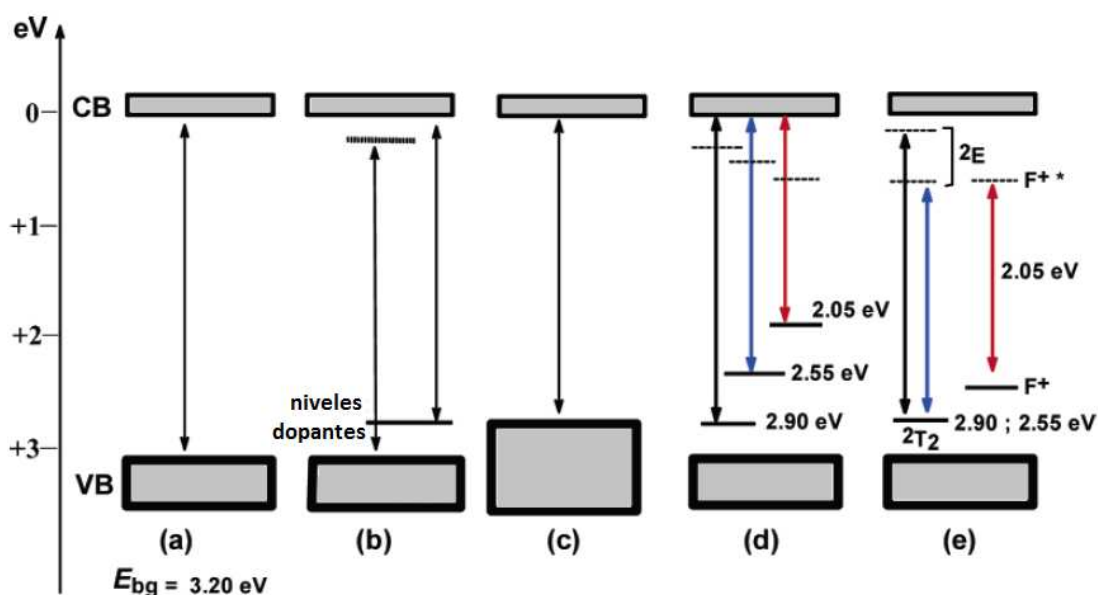
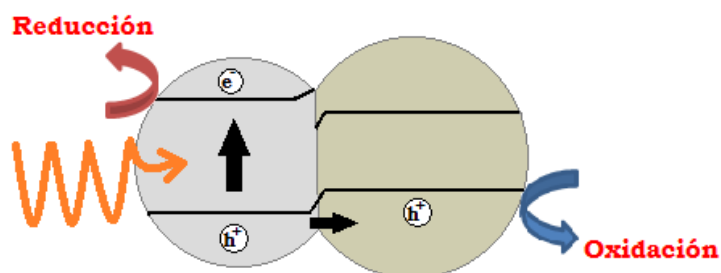


Figura 1.4. Esquema ilustrativo de varios cambios posibles en la estructura electrónica de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  como consecuencia del dopaje aniónico: (a)  $\text{TiO}_2$  intrínseco, (b) niveles dopantes localizados cerca de la BV y BC, (c) estrechamiento del *band gap*, (d) transiciones electrónicas desde los niveles dopantes localizados, (e) transiciones electrónicas desde los niveles localizados a sus estados excitados correspondientes para centros  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{F}^+$ . Extraída de la referencia [22].

### 1.5.2. Acoplamiento

La preparación de sistemas acoplados a partir de la mezcla de dos materiales diferentes es una alternativa interesante para mejorar la eficiencia fotocatalítica. Este método pretende tanto mejorar la transferencia de cargas, de manera que disminuya la recombinación, como extender el rango de absorción óptica por el acoplamiento con fotosensibilizadores o con materiales activos en visible.

Diversos sistemas acoplados de  $\text{TiO}_2$  con otros semiconductores como  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{CdS}$  han sido propuestos en la literatura [6, 23, 24]. En estos sistemas, se espera que después de la fotoexcitación, los electrones generados en el  $\text{TiO}_2$  sean transferidos eficientemente al otro material con un descenso de la recombinación. El  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa-P25, una referencia en fotocatalisis heterogénea por su buena respuesta fotocatalítica, es básicamente una mezcla de anatasa y rutilo, con la primera en mayor proporción. Por esta razón, constituye en sí mismo un ejemplo de acoplamiento de dos semiconductores. El esquema simple de un proceso sobre un sistema acoplado puede observarse en la Figura 1.5.



**Figura 1.5.** Esquema de un proceso fotocatalítico general en un sistema acoplado de dos semiconductores, como anatasa y rutilo en  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa P25.

La deposición de metales en la superficie del fotocatalizador es otro ejemplo [13, 25-27]. A través de diferentes técnicas de deposición, es posible cubrir parcialmente la superficie del semiconductor con metales nobles o de transición como Pt, Au, Ag, Pd, Fe o Ce. Luego, estos clústeres metálicos pueden actuar como pozos de electrones, estimulando la separación de cargas. Como en el caso del dopaje, las condiciones de preparación han mostrado influir las características como tamaño de partícula y estado de oxidación, lo que a su vez influye sobre las propiedades finales del sistema metalizado. En algunos casos, como cuando se sobrepasa un cierto límite en la cantidad de metal incorporado, estas especies pueden aumentar la recombinación siendo perjudicial para el proceso.

Otros tipos de sistemas mixtos, por ejemplo, incluyen el acoplamiento con fotosensibilizadores y adsorbentes. En el primer caso, algunos materiales como los colorantes pueden sufrir fotoexcitación en visible, pasando a estados excitados singletes e inyectando electrones en la banda de valencia del semiconductor [4, 28], como se ha ilustrado en la parte (c) Figura 1.3. El mismo procedimiento puede ser obtenido con un sistema acoplado en el cual el otro material es activo en visible, como en sistemas  $\text{TiO}_2$ -CdS [25]. En la segunda situación, las mezclas con

adsorbentes como zeolitas y carbones activados pueden mejorar la adsorción del sustrato para favorecer la eliminación de contaminantes altamente diluidos.

### 1.5.3. Otras alternativas

Todos los métodos anteriores están relacionados de alguna forma con la adición de especies extrañas al  $\text{TiO}_2$  intrínseco para modificar sus propiedades; pero no todas las alternativas deben involucrar especies ajenas. Algunas investigaciones también han sido desarrolladas sobre el control directo de las propiedades físicas y químicas del  $\text{TiO}_2$ . El tamaño, la forma y la morfología pueden ser diseñadas a través de la síntesis [13] y, así, fotocatalizadores con mejores propiedades pueden ser obtenidos con cierta facilidad.

Finalmente, el desarrollo de nuevos materiales para sustituir al  $\text{TiO}_2$  es un campo de investigación completamente distinto, en lo que ha sido llamado “fotocatalizadores de tercera generación”. De alguna manera, el objetivo general del presente estudio se encuentra enmarcado dentro de esta área.

## 1.6. Desarrollo de nuevos materiales con funcionalidad fotocatalítica

Diferentes trabajos sobre materiales alternativos al  $\text{TiO}_2$  han sido desarrollados extensamente. Por un lado, otros óxidos semiconductores como el  $\text{WO}_3$  y el  $\text{ZnO}$ , en particular, han sido buenos candidatos como sustitutos a pesar de sus limitaciones. El  $\text{ZnO}$  es uno de los primeros materiales usados en fotocatalisis heterogénea. Incluso fue estudiado en las primeras publicaciones relacionadas con el efecto de un semiconductor iluminado en procesos catalíticos [29]. Este material tiene un valor de *band gap* similar y puede mostrar actividades fotocatalíticas próximas a las del  $\text{TiO}_2$ . No obstante, tiende a ser menos estable como se dijo previamente, y puede sufrir fotocorrosión anódica a ciertas condiciones de pH. El  $\text{CeO}_2$ , por otra parte, es un óxido más estable que puede ser fotoexcitado en visible; por esto, ha sido considerado una alternativa, a pesar de presentar una fotoactividad menor que el  $\text{TiO}_2$  [7].

Algunos otros compuestos como  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{WO}_3$  poseen estructuras de bandas que no permiten que ocurra la oxidación o la reducción del agua; por esta razón, están limitados para algunas aplicaciones fotocatalíticas. El  $\text{WO}_3$ , por ejemplo, es un fotocatalizador estable para la evolución de  $\text{O}_2$  a partir del agua, incluso bajo luz visible (tiene *band gap* de 2.8

eV). Sin embargo, ya que el borde de su banda de conducción es más positiva que el potencial para la reducción del  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ), este material es usado normalmente en acoplamiento con  $\text{TiO}_2$ . Para compuestos como el  $\text{CdSe}$ , hay una restricción aún mayor: el borde de su banda de valencia no es lo suficientemente positivo para oxidar el agua y, como el Se es más fácilmente oxidado, puede sufrir fotocorrosión [2, 30].

La fotólisis del agua es una referencia importante como punto de partida de otras tecnologías fotocatalíticas, como la degradación de contaminantes. Por esta razón, algunos materiales alternativos han aparecido alrededor de este proceso. El  $\text{SrTiO}_3$ , junto al  $\text{TiO}_2$ , ha demostrado ser capaz de inducir la fotólisis del agua bajo irradiación UV [2] y los primeros estudios en este campo fueron llevados a cabo sobre estos dos materiales. Este titanato es parte de un grupo de estructuras cristalinas particulares: las perovskitas. Por esto, además de su eficiencia más o menos limitada, el  $\text{SrTiO}_3$  es interesante por haber abierto la búsqueda hacia materiales más complejos además de los óxidos y sulfuros más comunes. Los materiales con estructuras en capas, como el  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  [30] o el  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [7] han mostrado eficiencia fotocatalítica mejorada en la fotólisis del agua, probando que algunas características pueden ser mejoradas con el diseño de las estructuras.

Otros materiales basados en cationes metálicos con configuraciones electrónicas  $d^{10}$  y  $d^0$  (algunos metalatos con elementos como  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{W}^{6+}$ ), como proponen Maeda y Domen [30], han estado bajo estudio en esta aplicación, dando lugar a una conclusión particular: en general, incluso mostrando buen comportamiento, las bandas de valencia de estos compuestos están constituidas únicamente por orbitales O  $2p$ , que están localizados a  $+3.0$  eV (o más), respecto al NHE; por lo tanto, sufren una de las mismas limitaciones que el  $\text{TiO}_2$ : esto es, exhiben valores de *band gap* mayores a 3.0 eV, lo que los hace inactivos en radiación visible.

En 2004, Kudo *et al.* [31] publicaron una revisión relacionada con algunos de sus trabajos acerca de las estrategias para obtener materiales activos en visible, para fotólisis del agua. Además del dopaje como alternativa a través de la creación de niveles donadores de electrones dentro del *gap*, la posibilidad de preparar materiales con diferentes configuraciones en las bandas de valencia (otras además de las de solo orbitales O  $2p$ ) fue asimismo considerada. Para este propósito, fueron seleccionadas tres especies como candidatos:  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  (con configuraciones  $ns^2$ ) y  $\text{Ag}^+$  ( $d^{10}$ ). Materiales como  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{AgNbO}_3$  y  $\text{BiVO}_4$ , entre otros, presentaron menores valores de *band gap* y absorción óptica en visible. Estos autores

propusieron que las bandas de valencia de estos óxidos ternarios consisten en mezclas de los orbitales Bi  $6s$ , Sn  $5s$  y Ag  $4d$ , con los O  $2p$ , y que por esto, tiende a elevarse la banda de valencia, disminuyendo el *band gap*. Así como el  $\text{BiVO}_4$  ha mostrado ser capaz de producir la evolución de  $\text{O}_2$  bajo irradiación visible, otros compuestos basados en bismuto con distintas estructuras cristalinas también han probado ser activos en esta reacción [31].

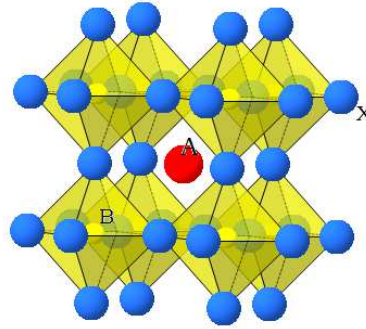
La estructura cristalina en sistemas más complejos como esquelitas ( $\text{BiVO}_4$ ), perovskitas ( $\text{AgNbO}_3$ ) o materiales derivados de las perovskitas (como las fases de Aurivillius  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ), no solo favorecen la extensión del rango de absorción, sino que pueden mejorar la deslocalización de los transportadores de carga [32] y la movilidad de estas especies. Esta es una característica importante en las aplicaciones fotocatalíticas, sin considerar el interés de las estructuras de red en capas, en áreas que no están relacionadas con la catálisis, aprovechando sus propiedades dieléctricas, conductivas y de luminiscencia.

Estas consideraciones justifican el interés en los polimetalatos de bismuto como fotocatalizadores alternativos. Más allá de esto, los materiales con estructura tipo perovskita o derivados de las perovskitas se destacan por sus propiedades variadas. Esto hace que sea importante analizar brevemente esta familia de estructuras cristalinas.

#### 1.6.1. Perovskitas y fases de Aurivillius

Las perovskitas comprenden un numeroso grupo de compuestos con gran flexibilidad en términos de sus posibles aplicaciones, dado que casi todos los elementos de la tabla periódica pueden ser usados como sustitutos para preparar sistemas con este tipo de estructura.

La perovskita ideal presenta una fórmula general  $\text{ABX}_3$ , donde  $A$  es un catión de mayor tamaño que  $B$  y  $X$  es un anión de tamaño similar a  $A$ . Estas especies están organizadas en un arreglo tridimensional de octaedros  $\text{BX}_6$  que comparten esquinas, con los cationes  $A$  localizados en los intersticios cubooctaédricos. Esta estructura de la perovskita ideal se presenta en la Figura 1.6. Algunas estructuras derivadas de la perovskita se originan cuando se pierden algunas operaciones de simetría, como consecuencia de distorsiones octaédricas o de desplazamiento catiónico, asociadas a grandes diferencias de tamaño o a efectos Jahn-Teller. En el mismo sentido, otros compuestos derivados pueden obtenerse por la presencia de otras especies, produciendo excesos o deficiencias aniónicas.



**Figura 1.6. Estructura de una perovskita laminar.**

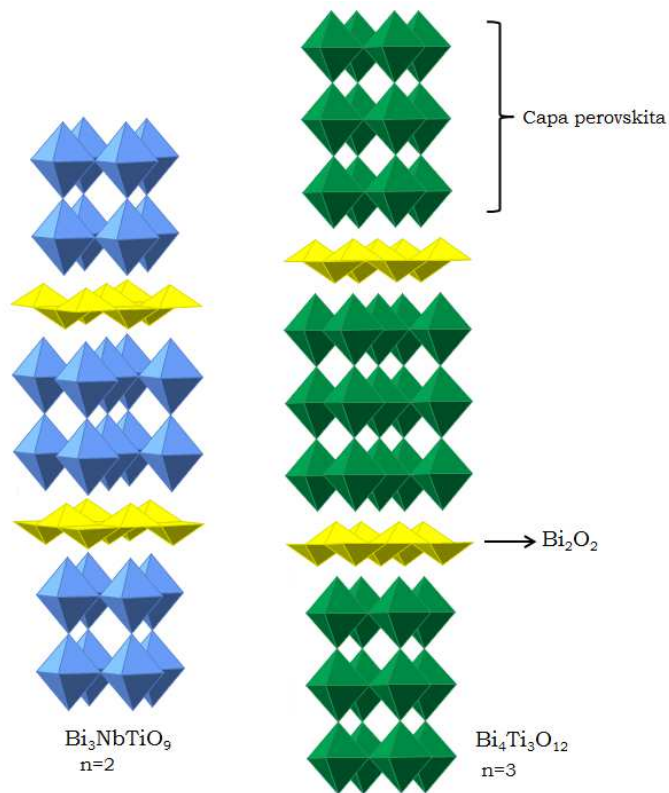
Las perovskitas laminares se forman cuando la estructura básica de perovskita se repite manteniendo el mismo arreglo, alternadas con bloques o láminas de otro tipo de estructura. En general, estos sistemas pueden ser representados por una fórmula de tipo  $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , donde  $n$  indica el número de octaedros en el bloque perovskita. Las perovskitas laminares bidimensionales son estudiadas ampliamente en diferentes campos debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas, su conductividad iónica, su luminiscencia y su actividad fotocatalítica.

Las fases de Aurivillius pertenecen al grupo de las perovskitas laminares (por lo que se consideran materiales derivados de las perovskitas) y presentan una fórmula que puede ser escrita como  $Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3}$ . En esta familia, los bloques  $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$  están alternados con capas  $Bi_2O_2$  arregladas como pirámides de base cuadrada, rotadas  $180^\circ$ . La Figura 1.7 presenta las estructuras del  $Bi_3NbTiO_9$  y  $Bi_4Ti_3O_{12}$ . Estos compuestos son dos ejemplos de la familia de Aurivillius con valores de  $n$  de 2 y 3, respectivamente.

Para  $n=1$ ,  $Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3}$  se vuelve  $Bi_2BO_6$  y la electroneutralidad implica que B tiene un estado de oxidación  $6+$ . Por esto,  $Bi_2MoO_6$  y  $Bi_2WO_6$  son los compuestos más simples dentro de la familia de Aurivillius. Estos compuestos serán tratados con más detalle en el Capítulo 4, con atención especial al segundo.

La mayor parte de los miembros del grupo de Aurivillius presenta propiedades ferroeléctricas. A altas temperaturas, estos compuestos cristalizan en la fase tetragonal, con los átomos de Bi rodeados por cuatro átomos de oxígeno, siguiendo una geometría de pirámide de base cuadrada, y los cationes A con un número de coordinación 12. A bajas temperaturas, por otro lado, esta estructura sufre distorsiones ortorrómbicas o monoclinicas que hacen girar los octaedros en la capa perovskita. De esta manera, los octaedros consecutivos rotan en direcciones opuestas y el número de coordinación de los cationes A cambia de 12 a 8, con una

dependencia importante en el radio iónico. Estas distorsiones también afectan la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ : se pierde la estructura piramidal y los átomos Bi forman enlaces adicionales con los oxígenos apicales de los octaedros  $\text{BO}_6$ .



**Figura 1.7.** Estructuras  $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$  y  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , dos miembros de la familia de Aurivillius con  $n=2$  y  $3$ , respectivamente.

En la Figura 1.8, se presenta la estructura cristalina del  $\text{Bi}_5\text{AgNb}_4\text{O}_{18}$  como ejemplo de un compuesto distorsionado de las fases de Aurivillius. La estructura ha sido extraída de la publicación de Wong-Ng *et al.* [33], quienes calcularon dicha estructura a través de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld. Estos autores también encontraron inclinaciones de los octaedros en los ejes  $a$  y  $c$  y entornos altamente distorsionados en los iones  $\text{Bi}^{3+}$ , con dos enlaces Bi-O más largos conectados a los oxígenos apicales de los octaedros. Adicionalmente, han sugerido que los electrones del par solitario  $6s^2$  del  $\text{Bi}^{3+}$ , que pueden influir sobre el ambiente de coordinación de los iones Bi, pueden estar ubicados en esta región.

Algunas propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de estos materiales, además de su conductividad iónica (en los nuevos compuestos denominados BIMEVOX [34]), los han hecho interesantes en varias aplicaciones prácticas, como en la obtención de baterías de litio o de



pilas de combustible de óxido sólido, gracias a su alta conductividad a temperaturas moderadas.

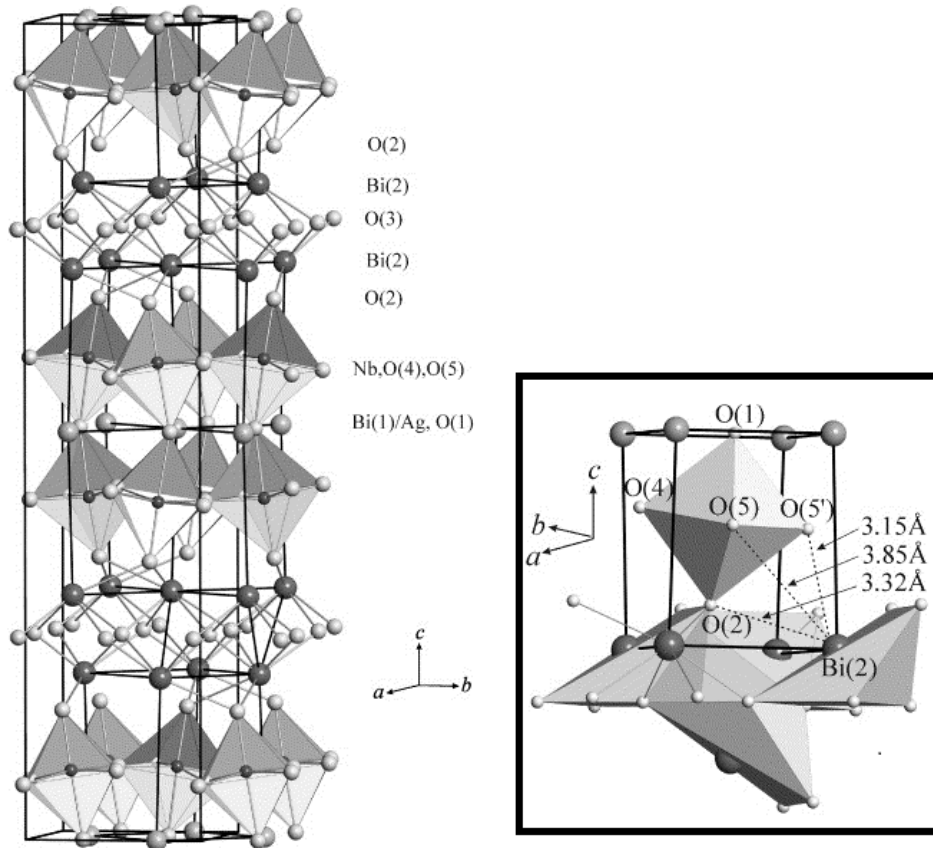


Figura 1.8. Estructura de Aurivillius del  $\text{Bi}_5\text{AgNb}_4\text{O}_{18}$ , extraída de la referencia [33]. Se muestran la inclinación de los octaedros de  $\text{NbO}_6$  y el ambiente distorsionado en la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ .

### 1.6.2. Estructura de bandas en algunos materiales basados en bismuto

Como se ha mencionado anteriormente, los compuestos basados en bismuto han mostrado actividad fotocatalítica bajo irradiación visible. Algunos estudios relacionados con la estructura de bandas de estos materiales han encontrado una configuración electrónica diferente, en comparación con los óxidos binarios de metales de transición  $d^0$  y  $d^{10}$  ( $\text{M}_y\text{O}_z$ ).

En los compuestos  $\text{M}_y\text{O}_z$ , la banda de valencia está constituida fundamentalmente por orbitales O  $2p$ , mientras que la banda de conducción presenta un fuerte carácter de orbital metálico  $d$ . Debido a esto, los valores de *band gap* son superiores a 3.0 eV (si la banda de conducción también tiene potencial para la reducción del agua), de manera que la excitación ocurre como una transferencia de carga del oxígeno al catión metálico. La coordinación y la

electronegatividad del metal de transición tienen un efecto importante sobre el *band gap*; sin embargo, también existe una fuerte relación de éste con la estructura cristalina que no puede ser descartada. Un ejemplo sencillo de este hecho puede ser observado en los diferentes valores de *band gap* que presentan los tres polimorfos del  $\text{TiO}_2$ .

En los sistemas ternarios  $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$ , se puede esperar que la presencia de un tercer ion cambie inevitablemente la red  $\text{M}_y\text{O}_z$  por la modificación de los ángulos de enlace M-O-M, el ambiente de coordinación del catión o la configuración poliédrica. De esta manera, la configuración electrónica también debe verse modificada [35].

Además de la influencia de la estructura cristalina, la inserción de un segundo ion produce variaciones directas en la estructura electrónica. Los compuestos basados en bismuto se han revelado recientemente como compuestos activos en visible. Este hecho ha sido atribuido principalmente a la hibridación de los orbitales O 2p y Bi 6s en la banda de valencia. Algunos materiales que contienen  $\text{Bi}^{3+}$ , como  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{BiO}_4$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , pueden asociarse con este tipo de configuración. Otros tipos de estructuras se encuentran en los materiales que contienen especies  $\text{Bi}^{5+}$ . Por ejemplo, compuestos como el  $\text{NaBiO}_3$ , que solo presenta  $\text{Bi}^{5+}$ , tienen valores de *band gap* de 2.6 eV, lo que se explica por una configuración opuesta en la que, mientras la banda de valencia está formada solo por orbitales O 2p, la hibridación ocurre en la banda de conducción entre los orbitales Na 3s y O 2p [36]. Incluso es posible obtener una situación mixta con las bandas de valencia y de conducción modificadas: el  $\text{BaBiO}_3$ , que está constituido por bismuto en estados 3+ y 5+, se presenta una configuración doble de Bi 6s y O 2p en la banda de valencia y Bi 6s y Bi 6p en la banda de conducción, por lo que su valor de *band gap* es próximo a 2.05 eV.

Con cierta independencia en el tipo de configuración, resulta interesante encontrar que la hibridación, también ha sido propuesta como alternativa para mejorar la separación de cargas, además del estrechamiento del *band gap*, debido a una alta dispersión causada por los orbitales s menos localizados [37].

### 1.6.3. El $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ en fotocatalisis heterogénea

A partir de toda la información anterior, algunos puntos pueden ser destacados para justificar brevemente el uso del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  como fotocatalizador alternativo al  $\text{TiO}_2$ .

Por una parte, las estructuras más complejas en los compuestos ternarios de tipo  $A_xM_yO_z$  les confieren propiedades electrónicas y cristalinas interesantes; por otra, en algunos de los materiales que contienen bismuto, la hibridación de los orbitales Bi 6s y O 2p en las bandas de valencia, estrechan el *band gap* e incrementan la movilidad de los portadores de carga [38].

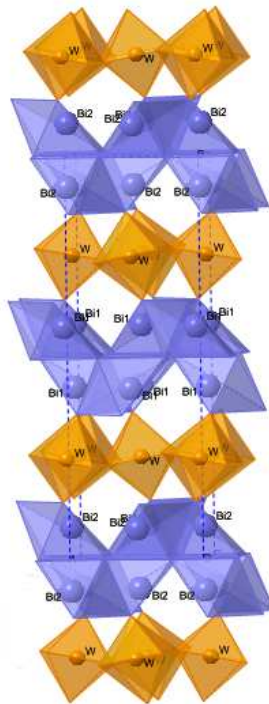
El  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fue propuesto inicialmente como material alternativo en fotocatalisis, a partir de un trabajo de Kudo y Hiji [39]. Dentro de varios materiales Bi-W y Bi-Mo, el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ha presentado formación de  $\text{O}_2$  a partir de una solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$ , bajo iluminación visible ( $\lambda > 420$  nm). Posteriormente, Tang *et al.* [40] probaron el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  en la fotodegradación de dos contaminantes orgánicos:  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . En longitudes de onda en el rango visible de hasta 450 nm, este material fue más o menos efectivo no solo en la degradación de estos compuestos, sino en la obtención de grados altos de mineralización.

El desarrollo de metodologías de preparación y el estudio de las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  rápidamente han crecido desde entonces. Mientras que en un principio los materiales de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  eran preparados por las reacciones clásicas en estado sólido (que conducían a fotocatalizadores con elevados tamaños de partícula y áreas superficiales muy bajas), hoy en día, incluso es posible obtener formas controladas a través de otros métodos de síntesis que, usualmente, involucran tratamiento hidrotermal.

De alguna manera, el diseño de arquitecturas jerárquicas ha terminado por estar asociada a la preparación de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Las características morfológicas han demostrado tener influencia en el comportamiento fotocatalítico final, de modo que pueden ser obtenidas nanopartículas mejoradas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  a través del control de propiedades físicas como tamaño, forma y superficie específica.

En cuanto a su estructura, como se ha indicado antes, el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  es uno de los compuestos más simples de la familia de Aurivillius, con un valor de  $n=1$  en la fórmula general  $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$  o, escrito de otra forma,  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ , para destacar la presencia de la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  intermedia (típica de los compuestos de Aurivillius). El catión B debe tener un estado de oxidación  $6+$ , lo que corresponde en este caso a  $\text{W}^{6+}$ . Por lo tanto, se obtiene una fórmula  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)[\text{WO}_4]$ , que describe la estructura  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y que se presenta en la Figura 1.9. Esta estructura puede ser descrita como una capa tipo perovskita de octaedros  $\text{WO}_6$ , alternada con una capa  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)$ . Los octaedros de tungsteno vecinos comparten esquinas, con los octaedros consecutivos presentando inclinaciones en direcciones opuestas. Por su parte, cada átomo de

bismuto en la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  aparece enlazado a seis oxígenos en un poliedro muy distorsionado, característico del par  $6s^2$  para el  $\text{Bi}^{3+}$ .



**Figura 1.9. Estructura cristalina del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , mostrando las capas de octaedros inclinados  $\text{WO}_6$  y la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  distorsionada.**

Esta estructura laminar tiende a favorecer el crecimiento anisotrópico en la misma dirección de las capas, lo que conduce a una morfología de tipo lámina. Este efecto se observa fundamentalmente en las preparaciones por síntesis hidrotérmal bajo condiciones no limitantes.

Este tipo de morfología solo es una de muchas para el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Estructuras auto-ensambladas mayores, la mayor parte de ellas con crecimiento jerarquizado 3D, han sido objeto de investigación sobre este compuesto. En este campo, las condiciones de preparación (pH, temperatura, precursores y método de síntesis), además de la presencia o no de aditivos como surfactantes, han permitido desarrollar arquitecturas controladas con influencia significativa sobre el comportamiento fotocatalítico final. Esto será tratado en capítulos posteriores.

### **1.7. Desarrollo de materiales fotocatalíticos basados en bismuto para aplicaciones en visible. Objetivo del trabajo.**

De acuerdo con todas las consideraciones anteriores relacionadas con la importancia de desarrollar fotocatalizadores alternativos al  $\text{TiO}_2$ , el objetivo de esta tesis se centra en la búsqueda de nuevos materiales con propiedades mejoradas para aplicaciones fotocatalíticas en el rango visible del espectro electromagnético.

Las anteriores consideraciones hacen de los materiales basados en bismuto buenos candidatos para este propósito. Entre otros, el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  destaca como fotocatalizador prometedor debido a sus propiedades intrínsecas: absorción en el visible (*band gap* menor que el  $\text{TiO}_2$ ), estructura cristalina que puede favorecer la movilidad de portadores de carga y la posibilidad de controlar su morfología para obtener superestructuras diseñadas.

El presente trabajo se centra en la preparación de este tipo de materiales. Aunque inicialmente se presentan algunos resultados relativos a la preparación de sistemas de  $\text{TiO}_2$  dopado con bismuto, la mayor parte del trabajo se refiere al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  como material base. En la primera parte, han sido estudiados fotocatalizadores simples de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  para determinar cuáles son las mejores condiciones para su preparación. Posteriormente, a partir de la optimización de los parámetros de síntesis, se han sintetizado sistemas acoplados o simples mezclas físicas, a través de la adición de otros compuestos como  $\text{TiO}_2$  y carbón activado, obteniéndose materiales con propiedades mejoradas.

En términos generales, tanto los sistemas sencillos de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  como los acoplados han sido preparados, caracterizados y evaluados a través de metodologías que son expuestas en el Capítulo 2. Casi todos los materiales han sido sintetizados por tratamiento hidrotérmal, aunque algunas preparaciones de  $\text{TiO}_2$  se han realizado por síntesis sol-gel, usando un método bien establecido a partir de estudios previos desarrollados en nuestro grupo de investigación. En el mismo sentido, algunos materiales metalizados se han obtenido por un procedimiento de fotodeposición.

La caracterización fisicoquímica de los materiales se ha llevado a cabo a través de varias técnicas disponibles, especialmente por técnicas espectrométricas y de microscopía.

El trabajo se centra, fundamentalmente, en aplicaciones medioambientales relacionadas con el proceso de fotodegradación de contaminantes en agua. En este sentido, la eficiencia fotocatalítica ha sido evaluada en medio acuoso, usando un sistema disponible que será

descrito más adelante. Tanto la Rodamina B como el Fenol han sido utilizados como moléculas modelo, debido a sus características contaminantes desde el punto de vista medioambiental. Con independencia de ello, se han desarrollado estudios adicionales con el fin de evaluar el potencial de algunos materiales en distintas aplicaciones fotocatalíticas de síntesis química; en concreto, algunos sistemas se han evaluado en reacciones de oxidación selectiva y reducción de CO<sub>2</sub> por fotocatalisis.

## 1.8. Esquema general

Los capítulos que siguen exponen el orden lógico que se ha seguido durante todo el curso de estas investigaciones. Por facilidad, cada uno se presenta como un tema aparte aunque, obviamente, esté ligado a los resultados y trabajos previos. Algunos sistemas y resultados obtenidos han dado lugar a ciertas publicaciones, en cuyo caso, el trabajo es referenciado y se presenta una versión más extendida del estudio.

En el Capítulo 2 se exponen las principales especificaciones acerca de la metodología general relacionada con la preparación, caracterización y técnicas de evaluación. Sin embargo, algunos detalles más específicos pueden ser incluidos en cada capítulo para cada sistema correspondiente.

Un estudio inicial acerca de los sistemas de TiO<sub>2</sub> dopados con Bi se presenta en el Capítulo 3. Este estudio ya ha sido publicado durante el curso del desarrollo de esta tesis. Aunque en cierta forma está relacionada con un tipo de materiales diferentes, esta parte se incluye ya que destaca la influencia positiva del bismuto y justifica su uso en sistemas fotocatalíticos en aplicaciones bajo luz visible.

Del Capítulo 4 en adelante, se presenta el estudio sobre sistemas Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> simples y acoplados.

La primera parte del Capítulo 4 se relaciona con la preparación y evaluación de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> simple, para determinar las mejores condiciones de síntesis. Estrechamente asociadas con este estudio, algunas heteroestructuras Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-TiO<sub>2</sub> con bajas cantidades de TiO<sub>2</sub> preparado en el laboratorio se incluyen en una segunda parte.

Posterior a la obtención de estos sistemas acoplados con propiedades mejoradas, algunas mezclas físicas y un sistema "in situ" de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> con TiO<sub>2</sub> comercial Degussa P25 han sido evaluados. Estos resultados se presentan en el Capítulo 5.

Otras preparaciones relacionadas con otros sistemas acoplados han sido obtenidas con carbón activado. Este material ha probado tener influencia positiva sobre las propiedades del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y de la heteroestructura  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$ . El Capítulo 6 recoge los resultados sobre la preparación y evaluación de este tipo de materiales.

Finalmente, después de la selección de los materiales más activos, el Capítulo 7 resume diferentes ensayos fotocatalíticos en aplicaciones diferentes a la degradación de contaminantes en medio acuoso. Algunos fotocatalizadores modificados son incluidos, como es el caso de sistemas metalizados. En este capítulo se incluyen varias reacciones de oxidación selectiva y la evaluación en un proceso de reducción de  $\text{CO}_2$ .

## Referencias

1. A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37-38.
2. N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis: fundamentals and applications*, Wiley-Interscience (1989).
3. X. Domènech, W.F. Jardim, M.I. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Red CYTED VIII-G, Buenos Aires, 2001.
4. W.H. Glaze, Drinking-water treatment with ozone, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 224-230.
5. K. Kabra, R. Chaudhay, R.L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7683-7696.
6. S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar, Strategies of making  $\text{TiO}_2$  and ZnO visible light active, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 560-569.
7. M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, Development of alternative photocatalysts to  $\text{TiO}_2$ : challenges and opportunities, *Energy Environ. Sc.* 2 (2009) 1231-1257.
8. J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of art and present applications, *Top. Catal.* 34 (2005) 49-65.
9. J.M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl. Catal., B* 99 (2010) 461-468.
10. D.L. Liao, B.Q. Liao, Shape, size and photocatalytic activity control of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with surfactants, *J. Photochem. Photobiol., A* 187 (2007) 363-369.
11. H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, H.M. Cheng, G.Q. Lu, Anatase  $\text{TiO}_2$  single crystals with a large percentage of reactive facets, *Nature* 453 (2008) 638-641.
12. K. Hashimoto, H. Irie y A. Fujishima,  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269-8285.

13. M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 185-297.
14. R.J. Candal, S.A. Bilmes, M.A. Blesa, *Semiconductores con actividad fotocatalítica*. Red CYTED VIII-G, Buenos Aires, 2001.
15. Y.X. Li, S.Q. Peng, F.Y. Jiang, G.X. Lu, S.B. Li, Effect of doping TiO<sub>2</sub> with alkaline-earth metal ions on its photocatalytic activity, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 393-402.
16. J.H. Chen, M.S. Yao, X.L. Wang, Investigation of transition metal ion doping behaviors on TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* 10 (2008) 163-171.
17. J. Choi, H. Park, M.R. Hoffmann, Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 783-792.
18. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (2001) 269-271.
19. S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin, G. Pacchioni, Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15666-15671.
20. A.V. Emeline, V.N. Kuznetsov, V.K. Rybchuk, N. Serpone, Visible-light-active titania photocatalysts: The case of N-doped TiO<sub>2</sub>s-properties and some fundamental issues, *Int. J. Photoenergy* 2008 (2008) 19pp.
21. F. Peng, L.F. Cai, H. Yu, H.J. Wang, J. Yang, Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 130-136.
22. N. Serpone, Is the band gap of pristine TiO<sub>2</sub> narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24287-24293.
23. A.G. Agrios, P. Pichat, State of art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO<sub>2</sub>, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 655-663.
24. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Ch.* 32 (2004) 33-177.
25. A. L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-758.
26. J. Lee, W. Choi, Photocatalytic reactivity of surface platinumized TiO<sub>2</sub>: substrate specificity and the effect of Pt oxidation state, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7399-7406.
27. M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Photocatalytic properties of surface modified platinumized TiO<sub>2</sub>: effects of particle size and structural composition, *Catal. Today* 129 (2007) 43-49.
28. R.J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E.V. Santos, A.J. González, M.A. Blesa, *Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis*. Red CYTED VIII-G, Buenos Aires, 2001.
29. W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous Photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *J. Catal.* 3 (1964) 156-170.
30. K. Maeda, K. Domen, New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7851-7861.



31. A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1534-1539.
32. C. Belver, C. Adán, M. Fernández-García, Photocatalytic behavior of  $\text{Bi}_2\text{MO}_6$  polymetalates for rhodamine B degradation, *Catal. Today* 143 (2009) 274-281.
33. W. Wong-Ng, Q. Huang, L.P. Cook, I. Levin, J.A. Kaduk, A.D. Mighell, J. Suh, Crystal chemistry and crystallography of the Aurivillius phase  $\text{Bi}_5\text{AgNb}_4\text{O}_{18}$ , *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3359-3367.
34. V.V. Zyryanov, Structural peculiarities of BIMEVOX (ME = V, Zn, Sc, Sb, In, Pb) Aurivillius phases obtained by mechanochemical synthesis, *J. Struct. Chem.* 45 (2004) S133-S141.
35. H.W. Eng, P. W. Barnes, B. M. Auer, P. W. Woodward, Investigations of the electronic structure of  $d^0$  transition metal oxides belonging to the perovskite family, *J. Solid State Chem.* 175 (2003) 94-109.
36. T. Kako, Z.G. Zou, M. Katagiri, J.H. Ye, Decomposition of organic compounds over  $\text{NaBiO}_3$  under visible light irradiation, *Chem. Mater.* 19 (2007) 198-202.
37. J.W. Tang, Z.G. Zou, J.H. Ye, Efficient photocatalysis on  $\text{BaBiO}_3$  driven by visible-light, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12779-12785.
38. H.B. Fu, C.S. Pan, W.Q. Yao, Y.F. Zhu, Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22432-22439.
39. A. Kudo, S. Hiji,  $\text{H}_2$  or  $\text{O}_2$  evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of  $\text{Bi}^{3+}$  with  $6s^2$  configuration and  $d^0$  transition metal ions, *Chem. Lett.* 1999 (1999) 1103-1104.
40. J.W. Tang, Z.G. Zou, J.H. Ye, Photocatalytic decomposition of organic contaminants by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  under visible light irradiation, *Catal. Lett.* 92 (2004) 53-56.



### 2.1. Síntesis de materiales

Con el creciente interés alrededor de la fotocatalisis heterogénea y la búsqueda de fotocatalizadores más activos, se ha prestado una atención especial a los métodos de preparación.

Partiendo del hecho de que las nanopartículas (que en términos generales se refieren a la materia en escala de entre 1 y 100 nm) presentan diferente comportamiento al de sus contrapartes másicas (*bulk*), en la actualidad, la síntesis de materiales con tamaño manométrico es el principal objetivo de muchos grupos de investigación alrededor del mundo. Como ya se explicó en el capítulo anterior, el método de síntesis está íntimamente relacionado con la estructura; de esta manera se pueden obtener nanoestructuras diseñadas, con un control de aquellas propiedades que dependen del tamaño y la morfología. En términos de aplicaciones, las nanopartículas son útiles en un amplio rango de áreas, i.a. catálisis, almacenamiento de energía, computación, fotónica, celdas de combustible, remediación de contaminantes y ciencias biomédicas [1].

Evidentemente, la síntesis de nanoestructuras es también de interés en fotocatalisis y puede ubicarse junto a las alternativas de modificación, entre los métodos para la mejora de la actividad de los fotocatalizadores. El control del tamaño, de la estructura cristalina, de la forma y de las propiedades texturales es posible a través de la selección de ciertas condiciones y/o métodos de preparación.

Algunas rutas de síntesis han probado ser lo suficientemente flexibles para este propósito. Sin embargo, en la gran escala, tienden a sufrir algunas limitaciones; por esta razón, se hace necesaria una distinción entre los procesos en escala industrial y los de menor escala (como a nivel de laboratorio). Por ejemplo, el  $\text{TiO}_2$  empleado tecnológicamente en el tratamiento de aguas o en purificación de aire en sistemas soportados, es obtenido principalmente por dos métodos industriales en fase vapor: los procesos sulfato y cloro [2]. Algunas otras alternativas de síntesis en fase vapor menos usadas son los métodos de aerosol, láser y plasma, obteniéndose partículas de  $\text{TiO}_2$  más o menos dispersas, con un amplio rango de tamaños.

Por esta razón, en la preparación controlada de nanoestructuras, las rutas por vía húmeda han sido usadas continuamente. Con la hidrólisis forzada [3], la precipitación [4, 5], la síntesis sol-gel [6, 7], las micelas inversas [8], la microemulsión [9, 10] y la síntesis hidrotermal [11], por ejemplo, se pueden obtener materiales en la nanoescala con mayores superficies específicas y buenas propiedades fotocatalíticas.

El uso de polimetalatos como materiales en fotocatalisis es más reciente, por lo que las mejores rutas de síntesis todavía son objeto de estudio. Compuestos del tipo perovskita y otros óxidos metálicos ternarios, por ejemplo, se han preparado tradicionalmente por reacciones de estado sólido. Estas reacciones implican la mezcla de los precursores en polvo, la molienda y el tratamiento a altas temperaturas (frecuentemente por encima de los 1000°C), y los materiales obtenidos algunas veces pueden ser mezclas en lugar de compuestos puros [5]. Además del alto consumo energético, una desventaja importante asociada a este método son los grandes tamaños de partícula y las bajas áreas superficiales, con la influencia negativa consecuente de esas características sobre el comportamiento fotocatalítico. Dos ejemplos de materiales en los que se ha visto ese efecto son el  $\text{InTaO}_4$  [12] y el  $\text{BiVO}_4$  [13, 14]. Otro ejemplo interesante se puede encontrar en los dos trabajos pioneros alrededor del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  como fotocatalizador viable bajo irradiación visible [15, 16]; en ambos estudios, la preparación del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  se llevó a cabo por reacción en estado sólido y, al final, se resaltó el hecho de que la baja superficie específica afectaba negativamente la eficiencia final del proceso.

Posteriormente, se desarrollaron algunas preparaciones de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  a través de síntesis hidrotermal, que dieron lugar a fotocatalizadores con mayores áreas BET (de ca. 0.6 a 20  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [17, 18]. Debido a la versatilidad de este método, las características estructurales, electrónicas y superficiales pueden ser moduladas de forma adecuada al cambiar las condiciones de los parámetros de tratamiento hidrotermal. Así, ha surgido la posibilidad de hacer un diseño de la morfología del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : dadas las características laminares de este compuesto asociadas a su estructura de tipo Aurivillius, la síntesis hidrotermal favorece el crecimiento anisotrópico, generando una morfología en forma de placa [18]. Más allá de eso, la fabricación de superestructuras jerarquizadas se ha convertido en uno de los mayores objetivos alrededor de la preparación de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (particularmente mediante esta vía de síntesis) [19].

### *2.1.1. Síntesis hidrotermal*

El *Handbook of Hydrothermal Technology* [20] define *hidrotermal* como un término exclusivamente derivado de los procesos geológicos que ocurren en la corteza terrestre, causados por la acción del agua a condiciones elevadas de temperatura y presión, siendo responsables de la formación de minerales y rocas. Asociada a ellos, la síntesis hidrotermal hace referencia a una reacción heterogénea que tiene lugar en presencia de agua (o algún solvente) con disolución y recristalización de materiales (que, bajo condiciones ordinarias, son insolubles) por efecto de las altas condiciones de temperatura y presión. Aunque los límites no están bien definidos, estos procesos se refieren a presiones mayores de 1 atm y a temperaturas por encima de la temperatura ambiente [21].

De esta manera, diferentes tipos de reacciones pueden llevarse a cabo:

- Síntesis de nuevas fases o complejos.
- Crecimiento de cristales de varios compuestos inorgánicos.
- Preparación de microcristales con tamaño y morfologías controlados para aplicaciones específicas.
- Lixiviación de minerales en extracción de metales.
- Descomposición, *etching* y corrosión.

Toda esta serie de posibles procesos que pueden ocurrir indican un amplio número de tecnologías que pueden ser englobadas bajo el término general de síntesis hidrotermal: descomposición, hidrólisis y precipitación hidrotermales, entre otras, incluyendo aquellas que implican tecnologías más avanzadas para la optimización del consumo energético y del tiempo, como los procesos asistidos por microondas o ultrasonido.

Varios tipos de autoclaves comerciales están disponibles en el mercado, con diferentes rangos de condiciones de temperatura y presión y una cierta variedad de posibilidades de uso con distintos tipos de solventes y pH. Los reactores hidrotermales que se usaron en el presente trabajo fueron bombas de digestión ácida proveídas por *Parr Instrument Company*. Estos dispositivos constan de un recipiente de presión exterior de acero inoxidable y uno interior de Teflón, con una capacidad máxima de 125 mL y unas condiciones hasta un máximo de 250°C y 1900 psi.

Una imagen de los reactores hidrotermales que se usaron en el presente trabajo se puede ver en la Figura 2.1.

### 2.1.2. Síntesis sol-gel

Aunque en esta tesis no se llevó a cabo algún estudio particular sobre la síntesis sol-gel, las preparaciones del  $\text{TiO}_2$  y del precursor  $\text{Ti}^{4+}$  se hicieron siguiendo un procedimiento establecido previamente en nuestro grupo de investigación. Por esta razón, se incluye aquí un breve resumen sobre el procedimiento sol-gel.

En términos generales, la *síntesis sol-gel* se refiere a la preparación de materiales cerámicos por un proceso que involucra: la preparación y gelación de un sol y la remoción final del solvente [22]. Los precursores de partida pueden ser compuesto orgánicos o inorgánicos, usualmente, alcóxidos metálicos. Estos compuestos reaccionan rápidamente con el agua hasta alcanzar hidrólisis parcial o completa. Bajo etapas subsiguientes de condensación, en las cuales se unen las moléculas parcialmente hidrolizadas, se origina un sol, que puede definirse simplemente como una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. El hecho de que sea coloidal implica que las partículas son tan pequeñas ( $\sim 1\text{-}1000\text{ nm}$ ) que las fuerzas gravitacionales son despreciables.



**Figura 2.1.** Imagen del reactor comercial usado en la síntesis hidrotermal.

Un gel, por otra parte, se forma cuando una molécula alcanza dimensión macroscópica, de tal forma que se extiende a través de toda la solución, o dicho de otra forma, cuando se construye una red rígida de cadenas poliméricas mayor a un micrómetro [6]. La evolución del gel puede continuar en una etapa conocida como *envejecimiento* durante la cual continúan las

reacciones de policondensación, aumentando su estabilidad al disminuir la porosidad. La remoción del líquido en los poros del gel puede hacerse mediante diferentes técnicas, obteniéndose varios tipos de estructuras. Un aerogel, por ejemplo, es una estructura que se obtiene cuando se remueve el líquido mediante secado a condiciones supercríticas, sin que haya colapso de la red. Estas estructuras pueden llegar a tener volumen de poro tan alto como 98% y densidades tan bajas como  $80 \text{ kg/m}^3$  [6]. Cuando el líquido se remueve a condiciones de presión próximas a la estándar, en un proceso de secado térmico, hay una contracción de la estructura y se obtiene un xerogel. Estos geles usualmente tienen radios de poro muy pequeños y altas áreas superficiales.

Aun en el gel seco sigue habiendo gran cantidad de hidroxilos quimisorbidos. Por esta razón, es normal llevar a cabo una etapa posterior de estabilización por calentamiento. Por lo general, además de la eliminación de los grupos OH, confiriendo estabilidad al gel, también ocurre un proceso de densificación y sinterización, que disminuye la fracción de volumen de poro.

Es importante resaltar que bajo estas condiciones, la mayoría de los geles secos son amorfos. A pesar de ello, es posible obtener materiales cristalinos en polvo a partir de las partículas amorfas, por medio de etapas posteriores de tratamiento térmico, en las que se generan las fases monocristalina o policristalinas [23], como en el caso de algunos óxidos para aplicaciones catalíticas.

Aunque el control de cada una de las etapas del proceso puede hacerse difícil, considerando, entre otras, las influencias de las velocidades de hidrólisis y condensación o del tiempo de gelación, y aunque haya implícitos altos costos de materias primas y largos tiempos de reacción, la síntesis sol-gel presenta interesantes ventajas sobre otros procesos. La homogeneidad y pureza de los materiales obtenidos y las bajas temperaturas son factores positivos por tener en cuenta. Asimismo, un importante número de aplicaciones en la preparación de monolitos, películas, fibras y material en polvo con rango de tamaño de partículas estrecho.

Un diagrama general de los procesos involucrados en la síntesis sol-gel se muestra en la Figura 2.2.

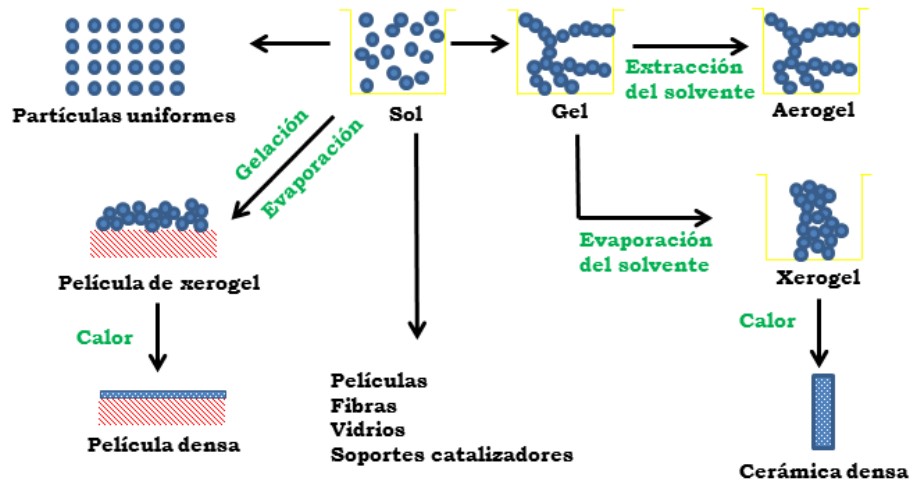


Figura 2.2. Esquema general de las posibles rutas involucradas en la síntesis sol-gel, extraído de la referencia [22].

## 2.2. Preparación de los materiales $\text{Bi}_2\text{WO}_6$

Para la preparación del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  se siguió un procedimiento basado en una coprecipitación seguida de tratamiento hidrotérmal.

### 2.2.1. Materiales

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , como precursor de  $\text{Bi}^{3+}$ . Suministrado por Sigma-Aldrich.

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , como precursor de  $\text{W}^{6+}$ . Suministrado por Sigma-Aldrich.

**Ácido acético glacial (HAc)**, grado reactivo,  $\geq 99.7\%$ . Usado como solvente y acidulante. Suministrado por Sigma-Aldrich.

**Trietilamina (TEA)**, pureza p.a.,  $\geq 99.5\%$  (GC). Usada como precipitante. Suministrada por Sigma-Aldrich.

### 2.2.2. Procedimiento de preparación

Partiendo de unas cantidades de moles de  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{W}^{6+}$  de 0.01 y 0.005, respectivamente, se preparan dos soluciones:

Solución A: 0.01 mol de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 10 mL de HAc.



Solución B: 0.05 mol de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 90 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

Añadiendo lentamente la solución A a la solución B, se obtiene una suspensión blanca con un valor aproximado de pH de 2. Esta suspensión se deja en agitación durante 1 h.

Algunas preparaciones fueron hechas a diferentes valores de pH; para esto, al finalizar el tiempo en agitación, se agregaron las cantidades necesarias de TEA.

Estas mezclas fueron sometidas a tratamiento hidrotermal a  $140^\circ\text{C}$  durante 20 horas.

Finalmente, el precipitado obtenido después del tratamiento hidrotermal, fue filtrado y lavado con agua, secado a  $120^\circ\text{C}$  y, posteriormente, calcinado a  $300^\circ\text{C}$  por 4 h.

La temperatura de tratamiento está justificada en un estudio previo que fue llevado a cabo en el grupo, en un rango de  $120$  a  $160^\circ\text{C}$ , en donde los mejores materiales se obtuvieron a la temperatura intermedia.

Igualmente, la mejor temperatura de calcinación fue determinada con un estudio de diferentes materiales de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sin calcinar y calcinados hasta una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .

### **2.3. Preparación del sol de $\text{Ti}^{4+}$**

Como se mencionó anteriormente, en el desarrollo del trabajo, dos tipos de materiales fueron obtenidos a partir de un sol de  $\text{Ti}^{4+}$  preparado por síntesis sol-gel:  $\text{TiO}_2$  sintetizado en el laboratorio, usado principalmente en el estudio que se presenta en el Capítulo 3 y de forma comparativa en los siguientes, y heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$  con bajo contenido de  $\text{TiO}_2$ .

El procedimiento elegido para esta preparación está basado en los resultados de un estudio previo llevado a cabo en el grupo de investigación, alrededor de la preparación hidrotermal de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  altamente fotoactivas [11].

#### *2.3.1. Materiales*

**Isopropóxido de titanio (TTiP)**, pureza del 97%. Usado como precursor de  $\text{Ti}^{4+}$ . Suministrado por Sigma-Aldrich.

**2-propanol (IprOH)**, pureza p.a. Usado como solvente en la preparación del sol de  $Ti^{4+}$ . Suministrado por Merck.

**Ácido acético glacial (HAc)**, grado reactivo,  $\geq 99.7\%$ . Usado como acidulante. Suministrado por Sigma-Aldrich.

**Trietilamina (TEA)**, pureza p.a.,  $\geq 99.5\%$  (GC). Usada como precipitante. Suministrada por Sigma-Aldrich.

### *2.3.2. Procedimiento de preparación*

Se prepara una solución de TTiP e IprOH (38.4 y 38.2 mL, respectivamente), a la que se agregan 400 mL de  $H_2O$  destilada, acidulada previamente con 50 mL de HAc (para alcanzar un valor aproximado de pH de 1.5). De esta manera, se obtiene un precipitado blanco en suspensión, que se deja envejecer durante una semana, hasta dar lugar a una solución translúcida homogénea, que constituye el sol de  $Ti^{4+}$ .

## **2.4. Caracterización de los materiales**

La caracterización de materiales abarca un amplio rango de técnicas y disciplinas relacionadas con el estudio de las propiedades de un material, a través del conocimiento de sus características composicionales y estructurales. Resulta evidente que el análisis de dichas propiedades depende profundamente del campo de estudio. Mientras en ingeniería, por ejemplo, pueden ser de mayor interés las propiedades macroscópicas, en ciencia de materiales el conocimiento de las características a escala atómica puede dar información relevante. Por esta razón, gran parte de las técnicas utilizadas corresponden a técnicas espectroscópicas, basadas en la interacción de la materia con la radiación electromagnética y en el análisis de la información que suministran los cambios producidos por dicha interacción. La composición elemental, la identificación de las fases y la determinación de la estructura destacan como las principales características que se pueden conocer a través de estas técnicas.

A continuación se enumeran las principales técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales durante el desarrollo del presente trabajo. Adicionalmente, se incluyen algunos aspectos generales sobre el tipo de equipo usado y/o sobre las condiciones de operación.

#### 2.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica está basada en la dispersión que sufren los rayos X al interactuar elásticamente con los átomos de un material. Si los átomos están ordenados periódicamente en una red tridimensional (es decir, si se trata de un material cristalino), la dispersión de la radiación que ocurre entre planos paralelos que cumplen la ley de Bragg interfiere constructivamente, dando lugar a diferencias de intensidad con las que se puede construir un patrón de difracción. A partir de este patrón es posible conocer la estructura cristalina del material.

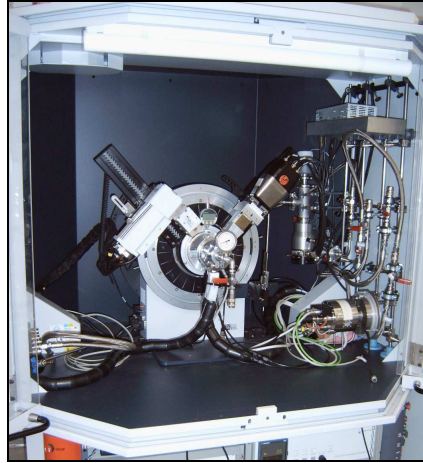
La técnica se basa en el barrido de la muestra con un haz monocromático incidente a diferentes ángulos, y la detección posterior de los rayos difractados con un detector móvil que cuantifica la intensidad en cada ángulo. Así, para un material policristalino en polvo es posible conocer los parámetros de la red y diferenciar las fases cristalinas.

Los análisis de DRX se hicieron empleando un difractómetro Siemens D-501 con filtro de Ni y monocromador de grafito de haz difractado y detector de centelleo. Se usó una fuente de radiación de Cu  $\alpha$  (con una  $\lambda$  de 1.5406 Å). Las medidas se llevaron a cabo con un barrido continuo entre 10-80° de ángulo  $2\theta$ , con un paso de 0.05° en un tiempo de adquisición de 1 s. Una imagen del equipo se muestra en la Figura 2.3.

Además de la obtención de los difractogramas y de la identificación de las distintas fases cristalinas, se hicieron cálculos de los tamaños de dominio cristalino usando la ecuación de Scherrer que se presenta más adelante (ec. 2.1). Cuando el tamaño del dominio cristalino es menor a 1000 Å, se produce un ensanchamiento en las líneas de difracción y, al agregar un factor de forma en la ecuación, es posible relacionar la anchura a altura media del pico con dicho tamaño de dominio cristalino. Este tamaño no necesariamente representa el tamaño de partícula en materiales policristalinos, sino que constituye una medida de la dimensión de difracción coherente en cada grano.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{ec. 2.1.}$$

Donde,  $D$  representa el tamaño de dominio cristalino,  $K$  es la constante de forma,  $\theta$  es el ángulo de Bragg en la posición máxima del pico,  $B$  es la anchura a mitad de altura (FWHM) y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente.



**Figura 2.3. Imagen del equipo de difracción utilizado.**

#### *2.4.2. Espectrofotetría UV-visible en modo de reflectancia difusa*

Esta técnica está basada en la excitación de un material por la incidencia de una radiación electromagnética, produciendo transiciones electrónicas. Para esto, se usan fotones en los rangos UV cercana y visible, capaces de causar dicha fotoexcitación. De esta manera, es posible detectar grupos funcionales o determinar ciertas características del material.

En una muestra opaca, la penetración y absorción de la luz son bajas, de tal forma que la radiación incidente es reflejada en su mayor parte. Se pueden diferenciar dos tipos fundamentales de reflectancia: simétrica y difusa. La simétrica ocurre cuando la luz es reflejada simétricamente con respecto al ángulo de incidencia, mientras que la difusa tiene lugar cuando la luz reflejada sufre una dispersión en múltiples direcciones (*scattering*). En materiales que no poseen una superficie especular, el componente de reflectancia simétrica es minoritario en comparación con el difuso. La técnica espectrométrica se basa en la medición de la componente difusa que es reflejada por un material sólido cuando es irradiado con luz en un cierto rango, correspondiente al UV-visible. Esta medida puede dar información relevante del material: por ejemplo, se puede determinar el borde de absorción y, a través de este, es posible calcular el ancho de la banda prohibida de un semiconductor.

Las medidas fueron hechas en un espectrofotómetro Varian, Modelo Cary 100 de doble haz. En el modo de reflectancia difusa, se usó una esfera integradora y se prepararon pastillas de  $\text{BaSO}_4$ , que fue elegido como referencia, sobre la que se dispersaron pequeñas cantidades de las muestras sólidas en polvo. Los barridos se llevaron a cabo en un rango entre 800 y 200 nm de longitud de onda, con medidas a intervalos de 0.5 nm y haciendo un registro en porcentaje de Reflectancia (R). Una imagen del equipo se presenta en la Figura 2.4.

Para el cálculo de los valores de *band gap* de los materiales, se recurrió al método propuesto por Tandon y Gupta para semiconductores indirectos [24] y que a su vez hace uso del modelo Kubelka-Munk y de la función F(R) [25-27]. El modelo original de Kubelka-Munk ha sido objeto de análisis durante varias décadas y ha suscitado diversas controversias debido a ciertas limitaciones en casos prácticos. No obstante, para los casos en que se cumplen las siguientes premisas fundamentales, el modelo funciona adecuadamente:

- Ya que el modelo está calculado para la situación límite en que el espesor  $L \rightarrow \infty$ , se debe restringir a capas de espesor infinito. Esta condición se cumple bien para espesores  $L > 1-3$  mm.
- Limitado a materiales poco absorbentes. Asimismo, efectos adicionales de polarización o fluorescencia, por ejemplo, se ignoran.
- Contribución mínima de la componente especular. Para esto, no deben ser superficies pulidas y deben presentar heterogeneidades ópticas que, sin embargo, deben ser pequeñas en comparación con el espesor de la capa.
- El coeficiente de dispersión ( $\sigma$ ) no debe variar con la longitud de onda.

Cumpliendo las condiciones anteriores, la función de Kubelka-Munk, F(R) puede relacionarse con la Reflectancia (R) a través de la ecuación del modelo (ec. 2.2).

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{ec. 2.2.}$$

Una vez obtenido el espectro en unidades F(R), se hizo el cálculo de la función  $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$  y se representó respecto a la energía fotónica (hv). Finalmente, mediante una extrapolación lineal se determinó el valor de energía en el borde de absorción.



**Figura 2.4.** Imagen del espectrofotómetro UV-vis utilizado.

#### *2.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Las técnicas de microscopía electrónica son de particular utilidad en el campo de la nanotecnología gracias a la alta resolución que ofrecen, en comparación con las técnicas tradicionales de microscopía óptica.

El principio fundamental de estas técnicas se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre un material, dando lugar a interacciones con los átomos en o próximos a la superficie. En la microscopía electrónica de barrido, el haz hace un barrido sobre la muestra, de tal manera que los electrones sufren dispersiones elásticas e inelásticas (electrones retrodispersados y secundarios, respectivamente) o emisión de radiación electromagnética característica, que al ser medidas y analizadas, dan información de tipo superficial y composicional del material.

Esta técnica ha resultado de interés en el diseño de nanoestructuras, ya que ofrece la posibilidad de conocer su topografía superficial y su morfología.

Para las medidas de SEM en este trabajo, se usó un microscopio modelo Hitachi S4800 SEM-FEG de alta resolución (1-3 nm), dotado con un analizador EDX Bruker X Flash Detector 4010 con una resolución de 133 eV, cañón de emisión de campo y detector STEM, que se muestra en la Figura 2.5. Las muestras en polvo fueron dispersadas en etanol y puestas en ultrasonido; posteriormente, se depositó una gota sobre una rejilla de cobre y dejó secar al ambiente.



**Figura 2.5.** Imagen del equipo de microscopía SEM utilizado.

#### *2.4.5. Determinación de superficie específica y porosidad*

Como ya se ha remarcado anteriormente, tanto la superficie específica como las propiedades texturales y la porosidad son unas de las propiedades más importantes en la obtención de materiales para aplicaciones en catálisis heterogénea. Por esta razón, es necesario poder determinarlas con una precisión relativamente aceptable.

Las técnicas de fisisorción, a través de la adsorción de gases, han resultado ser útiles para la medición de la superficie en sólidos. El principio de la determinación de superficie mediante esta técnica analítica se basa en el uso de un gas inerte de tamaño molecular conocido, como el nitrógeno, que se condensa y adsorbe en la superficie de la muestra sólida, hasta cubrirla completamente. Al determinar el volumen y la presión del adsorbato, es posible cuantificar a través de cálculos teóricos basados en modelos como el de Brunauer-Emmett-Teller (BET), la superficie específica del sólido adsorbente.

Para la medición de la superficie BET ( $S_{BET}$ ) y de las características de porosidad, se usó un analizador de fisisorción multimuestra TRISTAR II (Micromeritics). Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  se midieron a la temperatura de ebullición del  $N_2$  líquido (77.35K). Las muestras en polvo fueron previamente desgasificadas a 150°C en vacío, para tener una superficie limpia. El equipo utilizado se presenta en la Figura 2.6.



Figura 2.6. Imagen del analizador de fisisorción empleado.

#### 2.4.6. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Esta técnica espectroscópica puede dar información cuantitativa sobre la composición de un material y el estado químico y electrónico de los elementos que lo componen, en superficie. Para ello, se bombardea una porción determinada de la muestra con una radiación monocromática, en condiciones de ultra-alto vacío. Si los fotones llevan un mínimo de energía suficiente para superar el umbral de emisión, se emiten electrones con cierta energía cinética de la superficie (y hasta una cierta profundidad del material). Al conocerse además la dirección y el espín de estos fotoelectrones, es posible calcular por conservación de la energía, su energía de enlace (BE) e identificar y cuantificar la especie química.

Aunque usada solo en algunos materiales, las mediciones que fueron llevadas a cabo con esta técnica, se hicieron con un equipo Leybold Heraeus (LHS-10) como el que se muestra en la Figura 2.7, con un analizador hemiesférico multicanal EA200 y una fuente dual de rayos X. Para las medidas, se usó la línea  $K\alpha$  del Al ( $h\nu=1486.6$  eV) a 120W, con una intensidad de 30 mA y se tomó el C(1s) como referencia. Las muestras fueron previamente desgasificadas en una antecámara de vacío a 423 K hasta una presión menor de  $2 \times 10^{-8}$  Torr para remover el agua quimisorbida.

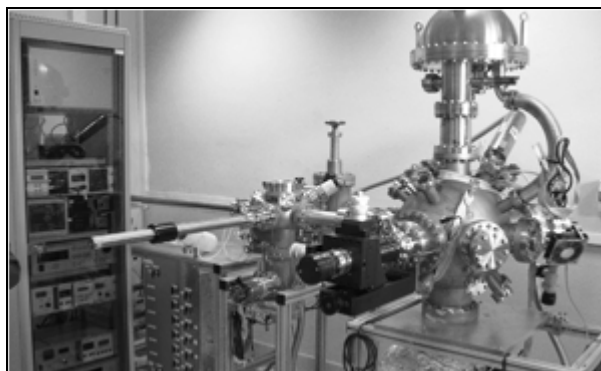


Figura 2.7. Imagen del equipo de espectroscopía XPS utilizado.



## 2.5. Evaluación fotocatalítica

Resulta evidente que la evaluación fotocatalítica de los materiales es un aspecto inherente a la aplicación tecnológica para la cual han sido desarrollados. Vista como una técnica de oxidación avanzada (TAO), el objetivo del uso de la fotocatálisis heterogénea es la fotodegradación de contaminantes tanto en medio acuoso como gas.

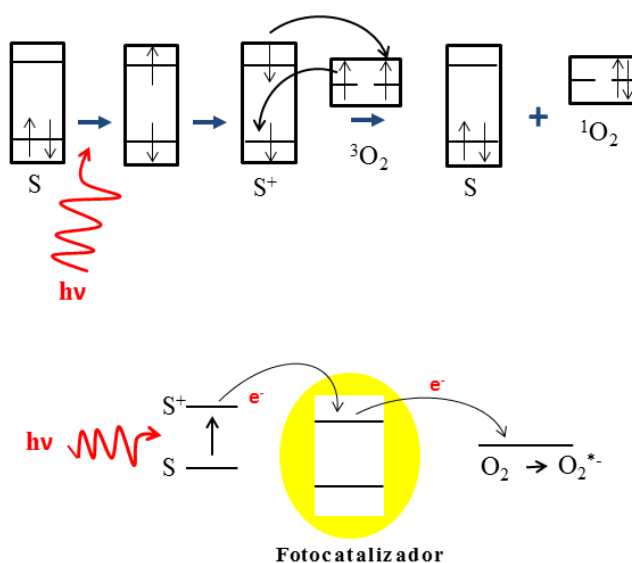
Algunos de los principales tipos de moléculas orgánicas en cuya oxidación se han empleado procesos de fotocatálisis heterogénea se pueden enmarcar entre los fenoles y clorofenoles, pesticidas, cianuros, tioles, surfactantes y los colorantes [28].

### 2.5.1. Fotodegradación de Rodamina B

Los colorantes son sustancias ampliamente utilizadas en diversas aplicaciones industriales, principalmente en los procesos textiles. Estos compuestos representan un problema medioambiental, ya que al final de la cadena de manufactura, gran parte de ellos termina ingresando en las aguas residuales (hasta un 12% en los Estados Unidos [29]) y otro importante porcentaje no es completamente eliminado en las plantas de tratamiento. Además de la dificultad que puede suponer su degradación, son potencialmente peligrosos, ya que la descomposición de los colorantes azoicos puede dar lugar a la formación de aminas aromáticas [30]. Esta es una de las razones por las cuales muchas TAO han sido utilizadas como posibles procesos para su remoción en medio acuoso.

Más allá de la aplicación tecnológica de un material en la degradación fotocatalítica de colorantes, el uso de estas especies como molécula modelo en los ensayos en escala laboratorio ha sido ampliamente extendido por otras razones. Una de ellas es la facilidad para seguir la evolución de la concentración durante los ensayos, mediante el uso de un espectrofotómetro (sin mencionar el hecho de que la decoloración de la solución resulta evidente a simple vista). Otra no menos importante es la relativa facilidad con que se ha conseguido una mineralización completa de ciertos colorantes en ensayos fotocatalíticos con ciertos materiales, incluso en procesos realizados únicamente bajo irradiación visible, al menos en comparación con otros compuestos orgánicos. No obstante, inherente a la selección de un colorante como sustrato, algunos mecanismos adicionales que deben ser tenidos en cuenta, ponen en duda la idoneidad de estas moléculas en la evaluación de procesos fotocatalíticos. Estos mecanismos pueden actuar como artefactos y enmascarar la verdadera naturaleza del proceso; el más importante es la fotosensibilización.

La fotosensibilización es un fenómeno común a la mayoría de los colorantes (entre otras moléculas orgánicas), dadas sus propiedades de absorción de radiación en el visible en un rango entre 400 y 750 nm, y su capacidad de sufrir una transición de su estado fundamental a un estado excitado, tal como se muestra en la Figura 2.8. En presencia de otras especies químicas, la molécula excitada es susceptible de generar productos de reacción, incluyendo oxígeno singlete o el radical superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ), en presencia de un semiconductor, dando lugar a procesos de oxidación de otras moléculas o del propio fotosensibilizante. Por esta razón, además de constituir una alternativa para la activación de fotocatalizadores como el  $TiO_2$  en tecnologías en visible, en ensayos de degradación de colorantes con materiales que sí presentan un rango de absorción extendido, la fotosensibilización ocurre paralelamente al mecanismo fotocatalítico [28] y los resultados deben ser analizados más cuidadosamente. Este aspecto ya ha sido cuestionado en la literatura, resaltando tanto la importancia de dilucidar de manera correcta la contribución de ambos procesos, la necesidad de usar moléculas transparentes como los fenoles, así como la falta de ensayos estandarizados que permitan hacer comparaciones más directas entre los diferentes estudios que se desarrollan actualmente en el campo de la fotocatalisis heterogénea [31, 32].



**Figura 2.8. Procesos de fotosensibilización de un colorante bajo radiación visible.**

A pesar de lo dicho anteriormente, y siendo un aspecto del que se hablará con más detalle en el Capítulo 7, la mayor parte de los trabajos que se encuentran, concernientes a la actividad de materiales basados en  $Bi_2WO_6$ , han estado enfocados en la degradación de un colorante: la Rodamina B (RhB).

Por el término *rodamina*, es conocido un grupo de compuestos colorantes derivados del xanteno, tóxicos y solubles en agua, que se usan en algunas aplicaciones biotecnológicas. En particular, la RhB es un colorante anfótero, aunque clasificado también como básico debido a su carga total positiva, que posee una fuerte fluorescencia. Por esta razón, es un compuesto usado en mezcla con auramina como técnica histológica en la detección de algunos organismos. Igualmente, debido a su emisión de fluorescencia próxima a los 610 nm, es también usada como colorante láser, como biomarcador o como trazador de aguas.

Las estructuras químicas de la RhB y del fenol se muestran en la Figura 2.9. Ambos compuestos contaminantes fueron usados como moléculas modelos en los ensayos de degradación fotocatalítica.

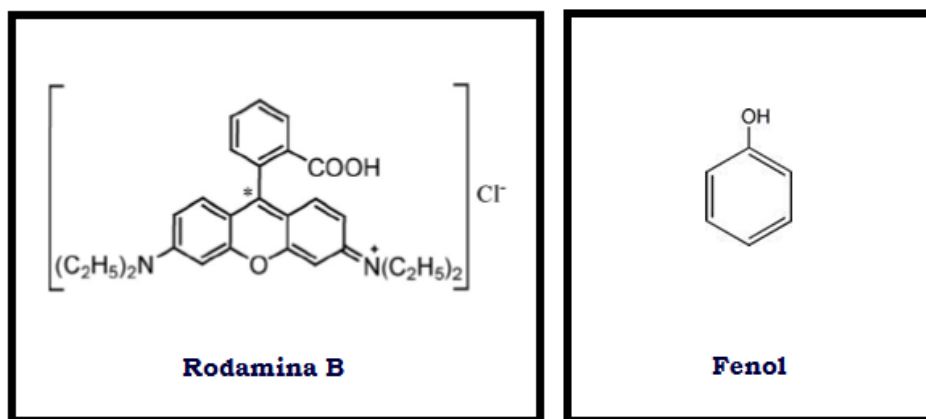


Figura 2.9. Estructuras químicas de la Rodamina B y del Fenol.

Dos vías de degradación fotocatalítica de la RhB relacionados con su estructura han sido reportadas. Una de ellas, centrada en el nitrógeno, da lugar a etapas de N-deetilaciones sucesivas y otra, centrada en el carbono, está asociada a la ruptura directa del cromóforo. A su vez, cada una de ellas se ha explicado por procesos diferentes, en donde la primera vía ocurre fácilmente por el mecanismo de fotosensibilización de la propia RhB bajo irradiación visible, mientras que la segunda depende más de un proceso verdaderamente fotocatalítico [33, 34]. Sobre estos mecanismos se profundiza más en el Capítulo 4.

Con base en las anteriores consideraciones y dado el uso extendido de la RhB como sustrato en la evaluación del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, los ensayos de degradación fotocatalítica estuvieron centrados en la degradación de este compuesto. Para ello, se prepararon soluciones acuosas de RhB de 5 o 10 ppm, en las que se suspendió 1 g/L de catalizador para cada ensayo. Antes de cada prueba,

la suspensión fue tratada en ultrasonido para mejorar la dispersión. El volumen de solución de RhB fue de 250 mL.

El sistema empleado consiste en un reactor discontinuo de vidrio sobre una placa de agitación y cubierto con una ventana de Plexiglás® (PMMA, polimetilmetacrilato) que evita la evaporación y es transparente a la radiación UV. La fuente de iluminación es una lámpara Osram Ultra-Vitalux, con una intensidad máxima de 300 W y un espectro de emisión en el rango UV-vis, similar a la radiación solar (línea principal a 365 nm). En la Figura 2.10 se muestra una imagen del sistema de reacción.

Se hicieron ensayos bajo dos condiciones de irradiación, como se muestra en la Tabla 2.1. En la primera condición, se usaron ambas componentes (UV y visible) en proporciones de intensidades muy cercanas. En la segunda condición, se eliminó la componente UVA cubriendo la ventana de PMMA con un filtro de poliéster (Edmund Optics), con una absorción próxima al 99% de la radiación por debajo de los 400 nm.

La medición de las intensidades de radiación se llevaron a cabo con un fotómetro UVA PMA 2200 (Solar Light Co.) equipado con dos sensores: un sensor UVA PMA2110 (para rango de 320-400 nm) y un sensor Photopic PMA 21300 (para un rango de 400-700 nm).

El procedimiento durante cada ensayo fue el siguiente:

- Suspensión de 1g/L de catalizador en 250 mL de solución acuosa de RhB.
- Tratamiento en ultrasonido a oscuras, durante 10 min.



Figura 2.10. Imagen del sistema de reacción empleado en los ensayos de degradación fotocatalítica.

- Agitación en el sistema de reacción, a oscuras y bajo flujo constante de O<sub>2</sub> durante 5 min.
- Encendido de la lámpara e inicio del ensayo fotocatalítico. Se tomaron alícuotas de 2 mL en cada intervalo de tiempo y se pasaron por filtros de membrana Millex25 0.45 mm.

**Tabla 2.1. Condiciones e intensidades de radiación usadas en los ensayos fotocatalíticos.**

	Intensidad (W/m <sup>2</sup> )	
	Componente UV-A	Componente Vis
UV-vis (radiación solar simulada)	130	156
Vis	0.15	150

El seguimiento de la evolución del sustrato se hizo mediante dos técnicas: espectrofometría UV-visible y cromatografía líquida HPLC.

En las medidas de espectrofometría, se usó el equipo descrito anteriormente (Varian, Cary 100 de doble haz). Para la medición del espectro de la RhB, se hicieron barridos en un rango de 400-650 nm y se midió la absorbancia en cada tiempo en la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción (553 nm).

En las determinación mediante cromatografía líquida, se usó un equipo Agilent, serie 1200, con una columna C18 (4.6 x 150 mm i.d., 5 µm, Agilent) y equipado con un detector de arreglo de diodos (DAD). El método para la detección de la RhB usó dos fases móviles: metanol grado HPLC (Merck) y una solución tampón de H<sub>2</sub>O con acetato de amonio (10 mM), acidificada con ácido acético hasta pH 10. La relación entre las fases H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH fue de 35:65 v/v y el flujo total fue 0.7 mL/min.

Al finalizar un ensayo fotocatalítico es fundamental determinar también el grado de mineralización (oxidación completa a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O), ya que la desaparición del contaminante de partida no garantiza que no haya intermedios de degradación remanentes, potencialmente más tóxicos que el sustrato inicial; en el caso de la oxidación de colorantes, se hace aún más necesario, por la posibilidad de un simple proceso de decoloración por una ruta

fotosensibilizada, sin que haya un mecanismo fotocatalítico de oxidación total. Por esta razón, se hicieron mediciones del carbono orgánico total (TOC) remanente al final de cada ensayo, usando un analizador TOC (Shimadzu TOC VCPH), a partir de las cuales se pudieron comprobar los grados de mineralización alcanzados.

Adicionales a los ensayos fotocatalíticos, se llevaron a cabo pruebas de fotólisis sin catalizador, sin que hubiera variaciones significativas en las concentraciones iniciales, y blancos de adsorción con catalizador, sin iluminación.

### *2.5.2. Fotodegradación de Fenol*

El fenol es una sustancia orgánica de interés ambiental, ya que es un compuesto recurrente en descargas de procesos industriales y está listado entre los principales contaminantes orgánicos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) [35]. La fórmula química del fenol se muestra en la Figura 2.4. Este compuesto y sus derivados se encuentran presentes de forma natural en las aguas, como resultado de procesos de biodegradación de polímeros naturales e incluso es segregado por las raíces de las plantas. Sin embargo, su presencia y aumento en los cuerpos de agua están más relacionados con la actividad humana, como consecuencia de descargas de diferentes tipos de procesos (petroquímicos, industrias de papel, de plásticos, de pinturas, de pesticidas). Los compuestos fenólicos pueden inhibir la velocidad de crecimiento microbiano, lo que puede traer consecuencias a largo plazo sobre los ecosistemas [35-37].

Entre otros tipos de procesos de tratamiento como la oxidación química, la electroquímica, la extracción con solvente e incluso algunos procesos biológicos, la degradación fotocatalítica de fenoles es una alternativa interesante, particularmente en bajas concentraciones, que ya ha sido indicada en la literatura [37, 38].

Los resultados obtenidos han demostrado que el fenol puede ser degradado en presencia de un fotocatalizador y por efecto de la irradiación, a través de la generación de radicales OH o por procesos de oxidación directa a través de los portadores de carga fotogenerados. Aunque el mecanismo de degradación involucra varias etapas desde el ataque del anillo fenólico hasta su ruptura y generación de compuestos de menor masa molecular (como ácidos acético, maleico y oxálico, glicerol y formaldehído) hasta mineralización completa, los dos principales intermediarios identificados tras una primera etapa de reacción son la hidroquinona y el

catecol. No obstante, otros compuestos como el 1,2,3-Bencenotriol, la benzoquinona y el ácido salicílico también han sido detectados [38].

El uso de sustratos transparentes en los cuales no haya influencia de mecanismos fotosensibilizados ya ha sido recomendado con anterioridad [32], con el fin de observar la verdadera naturaleza fotocatalítica de los ensayos. Por esta razón, además de la evaluación de algunos materiales en la degradación de la Rodamina B, se hicieron pruebas adicionales usando Fenol como molécula modelo y mezclas RhB/Fenol, que son motivo de análisis en el Capítulo 7.

El estudio de la degradación fotocatalítica de fenol se basó en la misma metodología empleada en los ensayos con RhB. Para ello, se usaron soluciones de 50 y 25 ppm de Fenol.

En las medidas de cromatografía líquida HPLC, se hizo seguimiento al Fenol y a dos intermedios de reacción: hidroquinona y catecol. Para ello, se usaron dos fases móviles: metanol grado HPLC (Merck) y una solución de H<sub>2</sub>O acidificada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (28 µL/L). La relación entre las fases H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH fue de 65:35 v/v y el flujo total fue 0.8 mL/min. Los compuestos fueron detectados a una longitud de onda de 280 nm.

## Referencias

1. J. Mao, T.J. Park, F. Zhang, H. Zhou, S.S. Wong, Environmentally friendly methodologies of nanostructure synthesis, *Small* 3 (2007) 1122-1139.
2. R.J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E.V. Santos, A.J. González, M.A. Blesa, *Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis*. Red CYTED VIII-G, Buenos Aires, 2001.
3. P.D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO<sub>2</sub> nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14539-14548.
4. L.J. Xie, J.F. Ma, J. Zhou, Z.Q. Zhao, H. Tian, Y.G. Wang, J.T. Tao, X.Y. Zhu, Morphologies-controlled synthesis and optical properties of bismuth tungstate nanocrystals by a low-temperature molten salt method, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1717-1720.
5. C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1205-1241.
6. L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72.
7. C. Su, B.Y. Hong, C.M. Tseng, Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catal. Today* 96 (2004) 119-126.

8. D.B. Zhang, L.M. Qi, J.M. Ma, H.M. Cheng, Formation of crystalline nanosized titania in reverse micelles at room temperature, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3677-3680.
9. L.J. Xie, J.F. Ma, Z.Q. Zhao, H. Tian, J. Zhou, Y.G. Wang, J.T. Tao, X.Y. Zhu, A novel method for the preparation of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  nanoparticles in w/o microemulsion, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 280 (2006) 232-236.
10. J. Wang, J. Fang, S.C. Ng, L.M. Gan, C.H. Chew, X.B. Wang and Z.X. Shen, Ultrafine barium titanate powders via microemulsion processing routes, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 873-881.
11. M.C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Hydrothermal preparation of highly photoactive  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Catal. Today* 129 (2007) 50-58.
12. Z.G. Zou, J.H. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalysts, *Nature* 414 (2001) 625-627.
13. Y. Guo, X. Yang, F.Y. Ma, K.X. Li, L. Xu, X. Yuan, Y.H. Guo, Additive-free controllable fabrication of bismuth vanadates and their photocatalytic activity toward dye degradation, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2215-2222.
14. A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1534-1539.
15. A. Kudo, S. Hiji,  $\text{H}_2$  or  $\text{O}_2$  evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of  $\text{Bi}^{3+}$  with  $6s^2$  configuration and  $d^0$  transition metal ions, *Chem. Lett.* 1999 (1999) 1103-1104.
16. J.W. Tang, Z.G. Zou, J.H. Ye, Photocatalytic decomposition of organic contaminants by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  under visible light irradiation, *Catal. Lett.* 92 (2004) 53-56.
17. J.G. Yu, J.F. Xiong, B. Cheng, Y. Yu, J.B. Wang, Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  powders, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1968-1972.
18. C. Zhang, Y.F. Zhu, Synthesis of square  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3537-3545.
19. L.S. Zhang, H.L. Wang, Z.G. Chen, P.K. Wong, J.S. Liu,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications, *Appl. Catal., B* 106 (2011) 1-13.
20. K. Byrappa, Y. Masahiro, Handbook of hydrothermal technology, Noyes Publications, 2001, United States of America.
21. S. Somiya, R. Roy, Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 453-460.
22. C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, Academic Press, Inc., 1990, United States of America.
23. S. Sakka, H. Kozuka, Handbook of sol-gel science and technology, Vol. 1, Sol-gel processing, Kluwer Academic Publishers, 2005, United States of America.
24. S.P. Tandon, J.P. Gupta, Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique, *Phys. Stat. Sol.* 38 (1970) 363.
25. P. Kubelka, New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I, *J. Optical Society of America* 38 (1948) 448-457.



26. V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, K. Itrić, Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (I), *Technical Gazette* 18 (2011) 117-124.
27. G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, Principles and techniques of diffuse-reflectance spectroscopy, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 2 (1963) 333-341.
28. D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol., C* 6 (2005) 186-205.
29. E.J. Weber, R.L. Adams, Chemical- and sediment-mediated reduction of the azo dye disperse blue 79, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1163-1170.
30. R. Ganesh, G.D. Boardman, D. Michelsen, Fate of azo dyes in sludges, *Wat. Res.* 28 (1994) 1367-1376.
31. X.L. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, B. Ohtani, Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania, *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 606-610.
32. J.M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl. Catal., B* 99 (2010) 461-468.
33. K. Yu, S.G. Yang, H. He, C. Sun, C.G. Gu, Y.M. Ju, Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over  $\text{NaBiO}_3$ : pathways and mechanism, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10024-10032.
34. X.F. Hu, T. Mohamood, W.H. Ma, C.C. Chen, J.C. Zhao, Oxidative decomposition of rhodamine B dye in the presence of  $\text{VO}_2^+$  and/or Pt(IV) under visible light irradiation: N-deethylation, chromophore cleavage, and mineralization, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 26012-26018.
35. M.H. El-Naas, S.A. Al-Muhtaseb, S. Makhoulf, Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 720-725.
36. G. Bayramoglu, I. Gursel, Y. Tunalı, M.Y. Arica, Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia troglia* pellets, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2685-2691.
37. N. Kashif, F. Ouyang, Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of  $\text{TiO}_2$ , *J. Environ. Sci-China* 21 (2009) 527-533.
38. E. Grabowska, J. Reszczyńska, A. Zaleska, Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified- $\text{TiO}_2$ : A review, *Water Res.* 46 (2012) 5453-5471.



# PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS DE TiO<sub>2</sub> DOPADO CON Bi<sup>3+</sup>

“Perché è così bianco? -Anche l'uomo pensò un poco, come se la domanda gli sembrasse difficile, e poi disse con voce profonda:  
-Perché è titanio”.  
Primo Levi, Il sistema periodico

## 3.1. Introducción

Como ya se ha mencionado en el capítulo previo, la fotocatálisis heterogénea se basa en las propiedades reactivas de portadores de cargas (electrón-hueco) fotogenerados por iluminación de un material semiconductor con luz de longitud de onda apropiada (fotones con energía superior o igual al valor energético de su *band gap*). Estas especies portadores son capaces de participar en reacciones redox en superficie, por interacción con especies adsorbidas. De esta manera, una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos [1-3] pueden ser oxidados, a través de procesos directos que involucran la reacción con los propios huecos, o por medio de mecanismos indirectos, gracias a la formación de radicales con alto poder oxidativo como son los radicales hidroxilo (OH·) y superóxido (O<sub>2</sub><sup>·-</sup>), que se generan por interacción de los portadores con moléculas de O<sub>2</sub>, agua o iones OH<sup>-</sup>.

El rango de aplicaciones asociadas con este proceso se ha ampliado rápidamente en las últimas tres décadas. En la mayor parte de ellas, las tecnologías desarrolladas implican la utilización del TiO<sub>2</sub>, por los mismos motivos que justifican su elección como fotocatalizador. La principal razón está relacionada con su configuración electrónica y con la posición de sus bandas de valencia y de conducción, que le confieren potenciales redox adecuados para la evolución de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a partir de la fotólisis del agua y para la oxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos (incluyendo la generación de los radicales en medio acuoso) [3]. Estas características, adicionalmente, lo hacen estable en comparación con otros semiconductores, dado que la oxidación del agua inhibe los procesos de fotocorrosión anódica.

A pesar de la relativa madurez de estos procesos, aún en la actualidad persiste la principal limitación en el uso del TiO<sub>2</sub>: su rango de absorción restringido a la componente UV de la

radiación solar. Esta característica, que se deriva de sus propiedades intrínsecas al presentar un valor de *band gap* elevado (3.0-3.2 eV), ha hecho que surja toda un área de investigación dirigida a obtener materiales con absorción extendida hacia el visible.

En este contexto, ya se habló en el Capítulo 1 acerca de las alternativas de modificación del TiO<sub>2</sub> y de la posibilidad de preparar nuevos materiales con el fin de sustituirlo en procesos bajo irradiación visible y, más allá de eso, pensando en mejorar su eficiencia fotocatalítica, en la que podría ser considerada una segunda generación de fotocatalizadores.

Los dopajes catiónico y aniónico han sido tratados de forma extendida en la literatura. Mientras que el catiónico ha llevado a resultados en los que, muchas veces, las impurezas introducidas se constituyen en centros de recombinación, en el dopaje aniónico, en particular con nitrógeno, se ha explicado la extensión del rango de absorción hacia el visible como consecuencia de la formación de estados localizados por encima de la banda de valencia. Sin embargo, ya que se trata de estados localizados, los huecos fotogenerados desde dichos estados tienen poca movilidad y, en definitiva, la fotoactividad en visible continúa siendo limitada [4]. Además del dopaje como alternativa, otras posibles modificaciones en la preparación de TiO<sub>2</sub> con respuesta mejorada incluyen la deposición de metales nobles en superficie o la preparación de compuestos híbridos; estas alternativas vienen recogidas en una amplia bibliografía, de la que se destacan algunas referencias [4-14].

Con el propósito de mejorar la eficiencia en aplicaciones solares, dentro de los intentos por obtener fotocatalizadores sensibles a la luz visible, también se ha venido estudiando más recientemente una nueva generación de materiales con diferentes configuraciones electrónicas que han resultado más exitosos que los sistemas dopados, por diferentes aspectos relacionados con sus estructuras. Partiendo del hecho de que en los óxidos metálicos con configuración d<sup>0</sup> como el Ti<sup>4+</sup> la banda de valencia está constituida únicamente por orbitales O 2p, una estrategia que recientemente ha suscitado interés ha sido la preparación de sistemas con hibridación de orbitales en sus bandas de valencia y/o de conducción. Para este propósito, materiales con elementos con configuraciones ns<sup>2</sup>, como el Bi<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup> o d<sup>10</sup>, como el Ga<sup>3+</sup> y el In<sup>2+</sup>, han mostrado buenos resultados. Este tipo de configuración se espera en óxidos compuestos del tipo Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, BiVO<sub>4</sub>, AgNbO<sub>3</sub> y SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [15], entre otros. En el caso de los materiales compuestos con especies Bi<sup>3+</sup>, las bandas de valencia están conformadas por una hibridación de los orbitales O 2p y Bi 6s, dando lugar a sistemas con valores de *band gap* menores, como en el caso del tungstano de bismuto [16, 17], del titanato de bismuto [18-20] y del molibdato de bismuto [21, 22].

El dopaje del TiO<sub>2</sub> con especies Bi<sup>3+</sup> y la preparación de fotocatalizadores mixtos Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> son situaciones completamente diferentes. Los óxidos de bismuto (III) presentan dos características por tener en cuenta: por una parte, aunque existen seis polimorfos, sus *band gaps* varían entre 2.1 y 2.8 eV, lo que les confiere respuesta en el visible; por otra, el par solitario Bi 6s<sup>2</sup> y sus bandas deslocalizadas los hacen favorables para la separación y transferencia de cargas [23]. Usualmente, en los materiales del tipo Bi-TiO<sub>2</sub>, dadas las bajas concentraciones de bismuto incorporado, no se espera la formación de compuestos ternarios Bi<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, que conllevarían a variaciones significativas en el *band gap*. No obstante, sí es posible obtener materiales con respuesta extendida hacia el visible como consecuencia de un efecto fotosensibilizador del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acoplado al TiO<sub>2</sub>, como bien se ha indicado en la literatura. Asimismo, estos sistemas han presentado fotoactividades mejoradas en varios procesos, por mecanismos que han sido asociados a procesos eficientes de separación de cargas. Este ha sido el objetivo principal que se ha perseguido en la mayor parte de los estudios relacionados que se encuentran en la literatura.

A pesar de lo ya expuesto, el dopaje del TiO<sub>2</sub> con Bi<sup>3+</sup> no se ha desarrollado tan extensamente como el dopaje con otros metales. Uno de los primeros trabajos relacionados fue el de Xu *et al.* [8], quienes prepararon compuestos con un rango amplio de concentraciones de dopante y encontraron que con cantidades superiores a 5% at. de Bi se daba la formación de Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, al que atribuyeron la mejor actividad fotocatalítica. Posteriormente, otros autores han estudiado sistemas de este tipo con menores cantidades de Bi, encontrando la existencia de una concentración óptima, usualmente menor al 2% wt [9]. Uno de los trabajos más referenciados es el estudio de Rengaraj y Li [24]. Estos autores sintetizaron nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopado con Bi<sup>3+</sup> a través de síntesis sol-gel, que mostraron mejores fotoactividades en la reducción de nitrato (NO<sub>3</sub>-N) bajo radiación UV. Estos resultados fueron atribuidos a que las especies Bi<sup>3+</sup> en superficie actúan como trampas de electrones y mejoran la separación de cargas. Otros tipos de sistemas implican la preparación de nanopulvos de TiO<sub>2</sub> modificados con iones Bi<sup>3+</sup> [25] o nanocintas Bi-TiO<sub>2</sub> con actividad fotocatalítica en visible [26].

Asimismo pueden encontrarse diversos trabajos de sistemas Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> con estructura mesoporosa, a los que también se atribuye mejor desempeño en visible [27, 28] debido al efecto fotosensibilizador del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Adicionalmente, se ha indicado que el acoplamiento en estos sistemas tiene una influencia positiva sobre la fotoactividad, como consecuencia de aspectos estructurales como la estabilización térmica de la fase anatasa y la conservación de la superficie específica [29].

Aun contando con los numerosos métodos de preparación descritos en la literatura relacionada con la síntesis de nanocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados con especies  $\text{Bi}^{3+}$ , el papel del dopaje con este elemento y el mecanismo de degradación no han sido aclarados en detalle. Además, está ampliamente reconocido que las relaciones de eficiencia-estructura de un nanomaterial dependen fuertemente de los procedimientos de preparación, del tamaño y de la forma y estructura de la superficie, etc. [30]. En vista de ello, en esta parte del presente trabajo se ha planteado la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con especies  $\text{Bi}^{3+}$  (con concentraciones de dopaje hasta 2%wt de  $\text{Bi}^{3+}$ ) mediante un procedimiento de síntesis sol-gel y tratamiento hidrotermal ya establecido en nuestro grupo de investigación [31], que hasta ahora no se ha utilizado para la preparación de estos sistemas. Igualmente, además de evaluar el efecto de la presencia de  $\text{Bi}^{3+}$ , se ha determinado la influencia de la temperatura de calcinación y del tratamiento hidrotermal sobre las propiedades finales de los fotocatalizadores obtenidos. Así, este capítulo se centra en el estudio de los procedimientos de preparación, caracterización y actividad fotocatalítica de fotocatalizadores del tipo  $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$  preparados y ensayados en la degradación fotocatalítica de fenol en medio acuoso. Estos resultados podrían tener gran interés no sólo por la potencial aplicación práctica de los fotocatalizadores sintetizados sino también en el ámbito del conocimiento fundamental también para entender los factores que afectan a la actividad fotocatalítica en este tipo de materiales.

## **3.2. Metodología**

### *3.2.1. Preparación de los materiales*

En la sección 2.3 del Capítulo 2 se especificó el procedimiento de preparación del sol de  $\text{Ti}^{4+}$ , usado como precursor de partida para la obtención de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Descrito brevemente, a partir de la hidrólisis de un alcóxido de titanio (TTIP) y tras evolución durante una semana, se obtiene un sol coloidal.

Aparte, se preparó una solución de  $\text{Bi}^{3+}$ . Para ello, siguiendo un método similar al de la obtención del sol de  $\text{Ti}^{4+}$ , se disolvió la cantidad necesaria de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (precursor de bismuto) en 38.2 mL de  $\text{IprOH}$ . A esta solución, se agregaron posteriormente 400 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, acidificada con 50 mL de ácido acético (HAc).

Los materiales Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> fueron obtenidos a través de la adición gota a gota de la cantidad necesaria de solución de Bi<sup>3+</sup> a un volumen dado de sol de Ti<sup>4+</sup>. Esta mezcla fue dejada en agitación durante 15 min, antes de ser sometida a dos tipos de tratamientos que se indican a continuación:

-Tratamiento hidrotermal en reactores de Teflón (descritos en la sección 2.1.1 del Capítulo 2) a 140°C durante 20 h. Después, el precipitado obtenido por centrifugación fue lavado repetidamente y secado a 120°C durante la noche.

-Secado de la mezcla a 140°C hasta obtención del xerogel, sin someter a tratamiento hidrotermal.

Los materiales fueron molidos en mortero de ágata y calcinados a diferentes temperaturas en el rango de 300 a 650°C por 4 h.

Un esquema general del procedimiento se muestra en la Figura 3.1.

La nomenclatura utilizada con relación a los fotocatalizadores Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> fue la siguiente: BTOh-x/t, para los sometidos a tratamiento hidrotermal, y BTO-x/t, para los que fueron secados directamente. La x corresponde a los valores nominales de Bi<sup>3+</sup> en peso. En este caso, se usaron valores de 0.5, 1 y 2%, calculados como peso de Bi<sup>3+</sup> por masa de TiO<sub>2</sub>. La t indica la temperatura de calcinación en °C.

Adicionalmente se hicieron dos preparaciones de TiO<sub>2</sub> sin dopar, con nomenclaturas TiO<sub>2</sub>h y TiO<sub>2</sub>, para indicar si se sometieron o no a tratamiento hidrotermal.

### *3.2.2. Caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales*

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.4 del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas.

De otra parte, los fotocatalizadores fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de fenol, usando el sistema que se describió en la sección 2.5 del Capítulo 2. Las condiciones de irradiación fueron UV-vis (radiación solar simulada).

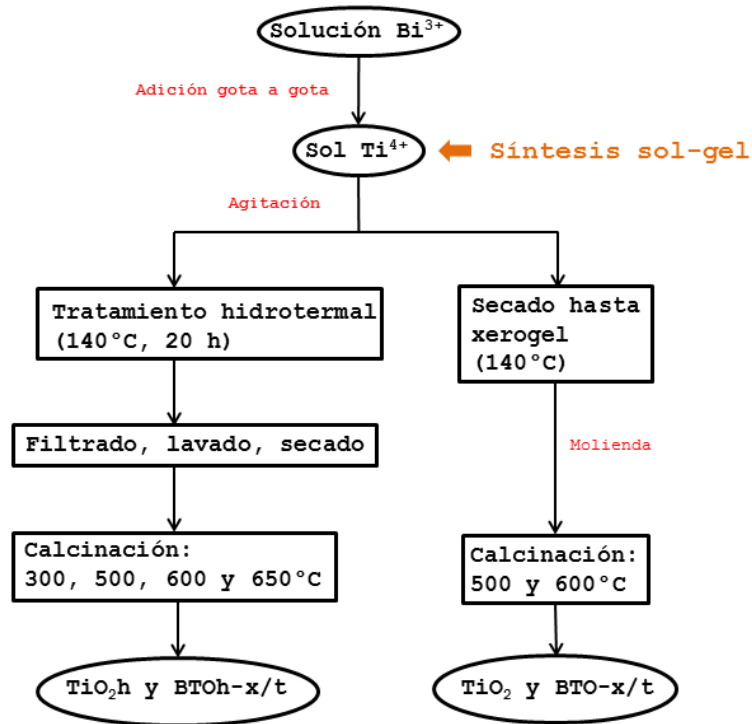


Fig. 3.1. Esquema de preparación de los materiales  $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  sin dopar.

### 3.3. Resultados

#### 3.3.1. Caracterización

Las medidas de DRX mostraron estructuras cristalinas, incluso en aquellos materiales calcinados a menor temperatura, como se puede observar en la Figura 3.2. Todos los picos fueron indexados como fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (JPCDS 21-1272), sin que hubiese evidencia de formación de alguna estructura cristalina relacionada con el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , lo que pudo deberse a que la sensibilidad de la técnica no permite detectar cantidades tan bajas de estas especies.

Es interesante observar que incluso a temperaturas relativamente altas como 600 y 650°C, no hubo aparición de picos correspondientes al rutilo, ni en los materiales  $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$  ni en el  $\text{TiO}_2\text{h}$  sin dopar. Este hecho parece contrastar con lo que ya ha sido establecido en la literatura, acerca de la transición del  $\text{TiO}_2$  de la fase anatasa a rutilo a temperaturas superiores a los 500°C. Aunque es evidente que las condiciones del medio influyen en el proceso de rutilización y hacen que cada sistema particular presente un comportamiento diferente, en general, las etapas que gobiernan la transición de fase vienen determinadas por el aumento del tamaño de dominio cristalino.



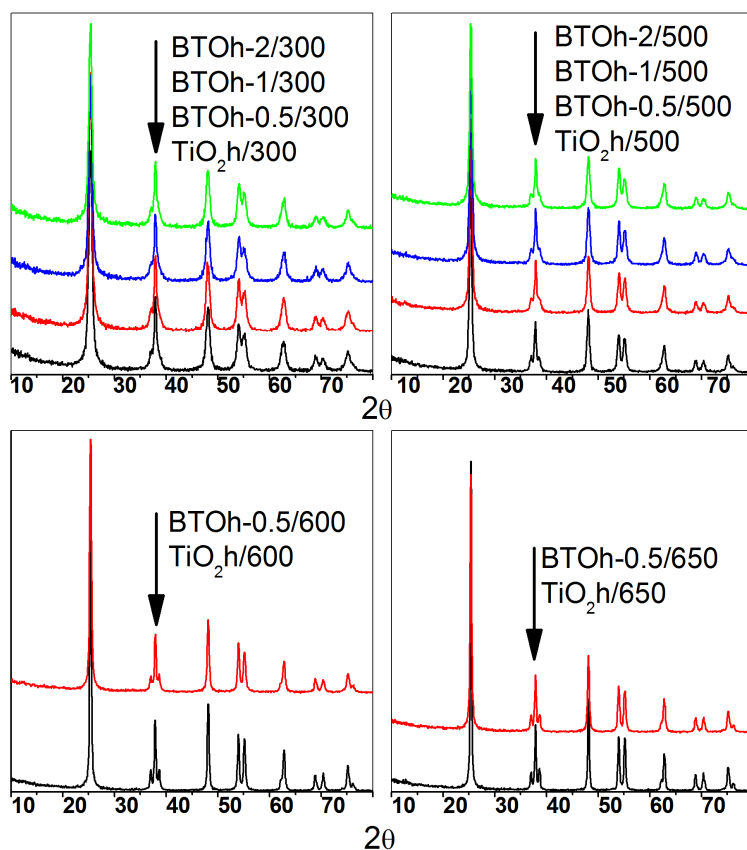


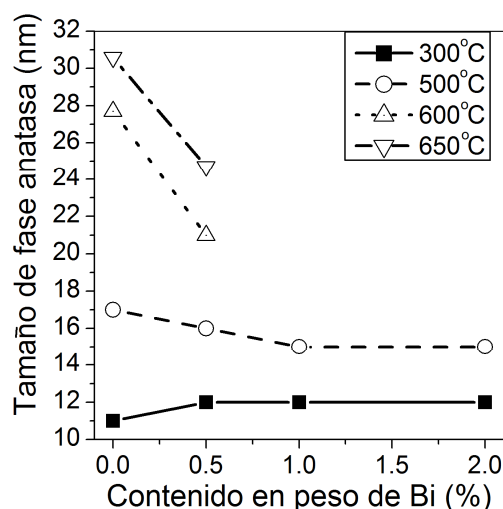
Fig. 3.2. Diagramas de DRX de los materiales BTOh-x/t y TiO<sub>2</sub>h calcinados a varias temperaturas.

Zhang y Bandfield [32] explican este hecho argumentando que, aunque el rutilo macrocristalino en condición ambiente es más estable que la anatasa o la brookita macrocristalinas, la estabilidad termodinámica se ve afectada por el tamaño de partícula. De esta manera, en nanocristales con tamaños menores a 11 nm, la anatasa podría ser más estable que el rutilo, y éste serlo a tamaños mayores a 35 nm. Esto evidencia el porqué de la rutilización como un mecanismo que implica el crecimiento cristalino como consecuencia, principalmente, de procesos térmicos. Este aspecto también está relacionado con el área superficial: en materiales con superficies altas o en los que hay presencia de ciertas especies que pueden actuar como estabilizadoras (por ejemplo, compuestos de elementos como K, Zr, Cs o La y especies del tipo fosfato o sulfato), se puede limitar el crecimiento cristalino durante procesos de calcinación y retrasar la transición de fase [33]. Este mismo efecto ha sido encontrado por la presencia de especies en superficie, como en el caso del soporte de WO<sub>3</sub> sobre TiO<sub>2</sub>, gracias a una supresión de la sinterización con la temperatura [34].

En el caso de compuestos Bi-TiO<sub>2</sub>, algunos autores han mostrado formación de rutilo a partir de 600°C y crecimiento de esta fase cristalina con el incremento en la temperatura de

calcinación en compuestos con concentraciones de 1.5% wt de  $\text{Bi}^{3+}$  [8, 9]. Hay que resaltar, con relación al presente estudio, que en estos trabajos no se llevaron a cabo comparaciones exhaustivas con compuestos de  $\text{TiO}_2$  sin dopar, por lo que no se determinó si la presencia de las especies  $\text{Bi}^{3+}$  tenían un efecto positivo o negativo en cuanto a rutilización. Este análisis, sin embargo, fue llevado a cabo posteriormente por Wang y co-autores, al analizar el efecto de la incorporación de  $\text{Bi}^{3+}$  sobre la transición de fase y la cristalinidad del  $\text{TiO}_2$ . Estos autores encontraron que la adición de especies de  $\text{Bi}^{3+}$  retrasa la formación de rutilo y disminuye el tamaño de dominio cristalino, incrementando así la relación de fase anatasa a rutilo a una temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , en comparación con el  $\text{TiO}_2$  intrínseco. Al calcinar a  $800^\circ\text{C}$ , tiene lugar la transición completa y hay formación de titanatos de bismuto [6].

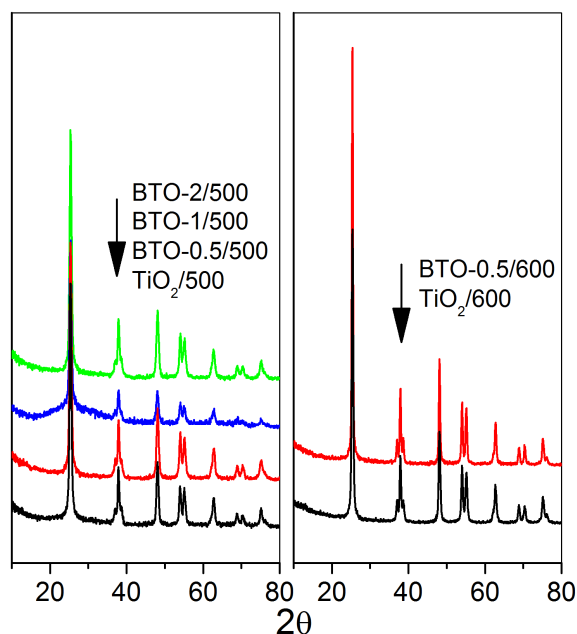
Los tamaños de dominio cristalino de anatasa en estos materiales fueron calculados con la ecuación de Scherrer, tal como se indicó en el Capítulo 2. En la Figura 3.3 se presenta la relación de estos valores con el contenido nominal de  $\text{Bi}^{3+}$  y la temperatura de calcinación.



**Fig. 3.3. Relación del contenido en peso de  $\text{Bi}^{3+}$  con el tamaño de dominio cristalino de la fase anatasa, a diferentes temperaturas de calcinación, en los materiales BTOh-x/t.**

Como resulta evidente, a bajas temperaturas ( $300$  y  $500^\circ\text{C}$ ) todos los materiales presentan tamaños de dominio cristalino muy próximos entre sí. Sin embargo, al aumentar la temperatura de calcinación ( $600$  y  $650^\circ\text{C}$ ), con la presencia de apenas  $0.5\%$  de  $\text{Bi}^{3+}$  (valor nominal), se ven diferencias significativas entre el  $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  sin dopar: por una parte, aunque en ambas muestras se incrementan los tamaños de la fase anatasa por el tratamiento térmico, el material BTOh-0.5/t tiende a preservarlo mejor, lo que eventualmente podría inhibir la transición de fase y mantener su superficie específica, como ya se verá más adelante. Estos resultados concuerdan con los presentados por Wang y co-autores [6].

Los materiales preparados por secado del sol sin tratamiento hidrotérmico, también presentaron estructuras cristalinas, con aparición únicamente de los picos correspondientes a la fase anatasa, como se observa en la Figura 3.4. Los valores de tamaño de dominio cristalino se muestran en la Tabla 3.1, incluyendo algunos valores de las principales propiedades físicas de todos los sistemas.



**Fig. 3.4.** Diagramas de DRX de los materiales sin tratamiento hidrotérmico (BTO-x/t y TiO<sub>2</sub>/t).

Los tamaños de dominio cristalino muestran que en los materiales sin tratamiento hidrotérmico hay una evolución diferente con la temperatura de calcinación. Mientras que a 500°C los tamaños son similares aunque ligeramente menores que los de las muestras preparadas con tratamiento hidrotérmico, a 600°C el TiO<sub>2</sub> presenta un crecimiento menos marcado que el BTO-0.5.

Los valores de superficie específica  $S_{BET}$  también se recogen en la Tabla 3.1. En general, los materiales obtenidos mediante este procedimiento presentan áreas superficiales relativamente altas (por encima de los 100 m<sup>2</sup>/g para las muestras calcinadas a 300°C). Como es de esperar, el tratamiento térmico supone disminuciones más o menos importantes de la superficie. En el caso de los sistemas sometidos a síntesis hidrotérmica, estos se sitúan por debajo de los 90 m<sup>2</sup>/g a 500°C, incluso en los casos en que los tamaños no se ven incrementados tan significativamente. Es interesante observar, sin embargo, que con la

incorporación de una cantidad baja de  $\text{Bi}^{3+}$  (apenas 0.5% wt) hay un efecto de preservación de la superficie: así, mientras el  $\text{TiO}_2\text{h}$  presenta una superficie de ca. 33 y 26  $\text{m}^2/\text{g}$  a 600 y 650°C, el BTOh-0.5 tiene valores de 55 y 38  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Este efecto puede tener una influencia positiva sobre los resultados de actividad fotocatalítica y podría explicarse con la posible formación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en superficie, como podrá contrastarse con los resultados de XPS.

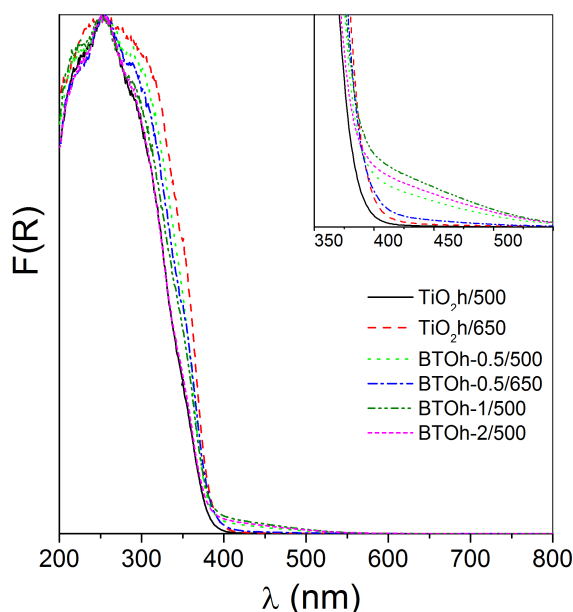
**Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de los diferentes materiales**

Temperatura de calcinación (°C)	Muestra	Tamaño de dominio de anatasa (nm)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Band gap (eV)
300	TiO2h	11	141	3.10
	BTOh-0.5	12	112	3.09
	BTOh-1	12	154	3.07
	BTOh-2	12	122	3.03
500	TiO2h	17	80	3.11
	BTOh-0.5	16	86	3.11
	BTOh-1	15	81	3.06
	BTOh-2	15	88	3.07
	TiO2	16	88	3.13
	BTO-0.5	15	83	3.08
	BTO-1	14	103	3.06
	BTO-2	15	106	3.06
600	TiO2h	28	33	3.09
	BTOh-0.5	21	55	3.08
	TiO2	21	55	3.10
	BTO-0.5	27	39	3.06
650	TiO2h	31	26	3.09
	BTOh-0.5	25	38	3.08

En el caso de los sistemas  $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$  preparados sin tratamiento hidrotermal, se pueden ver dos efectos: por una parte, en los materiales con mayor contenido de  $\text{Bi}^{3+}$  (1 y 2% wt) se conserva mejor la superficie específica a 500°C, aun presentando tamaños similares a los de sus contrapartes preparadas por síntesis hidrotermal; por otra, en el caso del material BTO-0.5 hay una pérdida más significativa de la superficie, ocurriendo lo contrario con el  $\text{TiO}_2$  intrínseco. Este último efecto puede estar relacionado con el crecimiento del dominio de anatasa.

Como se puede ver en la Tabla 3.1, los valores de *band gap* de los materiales, en general, no presentaron variaciones importantes con respecto al valor teórico esperado para el  $\text{TiO}_2$  (3.0-3.2 eV). Aunque el  $\text{TiO}_2$  sin dopar tiende a mostrar un valor ligeramente más alto, bien es

cierto que en las muestras dopadas Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> se conserva en gran medida el valor intrínseco, indicando que no hay formación de compuestos de tipo ternario Bi<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Si se analizan los espectros de reflectancia difusa que se muestran en la Figura 3.5, es posible ver, no obstante, que sí hay un cierto efecto relacionado con la presencia de especies Bi<sup>3+</sup>.



**Fig. 3.5.** Espectros de reflectancia difusa de algunos de los materiales BTOh-x/t y TiO<sub>2</sub>/t, con una ampliación en un rango entre 350-550 nm.

En general, aunque el borde de absorción intrínseco del TiO<sub>2</sub> no sufre cambios importantes, sí hay aparición de una cola en longitudes de onda superiores a los 400 nm (es decir, ya en la zona del visible). Aunque no es posible establecer una dependencia clara con la concentración nominal de Bi<sup>3+</sup>, sí se observa que en los materiales BTOh-1/500 y BTOh-2/500 estas zonas son más pronunciadas y se extienden hasta valores de  $\lambda$  próximos a los 600 nm. La aparición de este tipo de colas ha sido asociada con la presencia de impurezas o defectos superficiales como la formación de vacantes de oxígeno, siendo este un efecto que podría verse favorecido por la presencia de especies de Bi<sup>3+</sup>, como ya ha sido encontrado en el dopaje catiónico de TiO<sub>2</sub> con Zn<sup>2+</sup> [35], y que da lugar a la presencia de sub-bandas por debajo de la banda de conducción. Asimismo, la formación de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalino en superficie también puede tener un efecto fotosensibilizador, como ya se ha indicado, ya que este compuesto tiene un *band gap* más estrecho (2.8 eV) y puede ser activado fácilmente en visible, aunque en el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> las tasas de recombinación de los pares electrón-hueco tienden a ser elevadas, en ausencia de otro material que permita inhibirla efectivamente [27, 29]. Los espectros obtenidos en los materiales sin tratamiento hidrotérmico (que no se muestran) presentaron comportamientos

similares: una banda intrínseca asociada al  $\text{TiO}_2$  y pequeñas colas de absorción en visible por la presencia de especies  $\text{Bi}^{3+}$ .

Ya se ha visto que, en general, la incorporación de  $\text{Bi}^{3+}$  no provocó cambios visibles en la estructura cristalina de los materiales, además se observaron retrasos tanto en el crecimiento de la fase anatasa como en la disminución de la superficie específica con la temperatura de calcinación.

La morfología de tres de las muestras preparadas por método hidrotermal y calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  fue analizada a través de SEM, como se muestra en las micrografías de la Figura 3.6. Por una parte, se puede ver que el  $\text{TiO}_2$  sin dopar (Figura 3.6 A y B) está formado por nanopartículas de forma irregular, más o menos redondeadas y de tamaños relativamente homogéneos. La incorporación de 0.5% wt (Figura 3.6 C y D) y de 1% wt (Figura E y F) de  $\text{Bi}^{3+}$ , por su parte, no supone variaciones importantes en la morfología ni en el tamaño de partícula de los materiales.

Algunas medidas de XPS fueron llevadas a cabo sobre la muestra BTOh-0.5/t, calcinada a diversas temperaturas. El análisis de los espectros permitió determinar algunas características químicas de la superficie del material. En la Figura 3.7 se muestran únicamente los espectros en la zona del Bi 4f. A partir de las posiciones de los picos Bi  $4f_{7/2}$  y Ti  $2p_{3/2}$  (no se muestra), próximas a los 159.0 y 458.9 eV, se pudieron relacionar estas especies con los estados de valencia 3+ y 4+, para el Bi y Ti, respectivamente. Por otra parte, se ve una evolución de los picos de Bi 4f con la temperatura de calcinación. Por ejemplo, mientras a  $300$  y  $500^\circ\text{C}$  las señales asociadas al  $\text{Bi}^{3+}$  tienen intensidades muy bajas, el tratamiento térmico a temperaturas superiores, es decir, a  $600$  y  $650^\circ\text{C}$ , hace que se incrementen. En las muestras calcinadas a estas temperaturas también se observó un enriquecimiento de  $\text{Bi}^{3+}$  en la superficie, en comparación con el valor nominal de 0.5% wt; de esta manera, a  $600$  y  $650^\circ\text{C}$ , las concentraciones calculadas fueron 0.93 y 0.76% wt, respectivamente. Este hecho puede estar indicando que hay segregación y formación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , lo cual concuerda con los rangos de absorción extendidos hacia el visible, como se vio por reflectancia difusa.

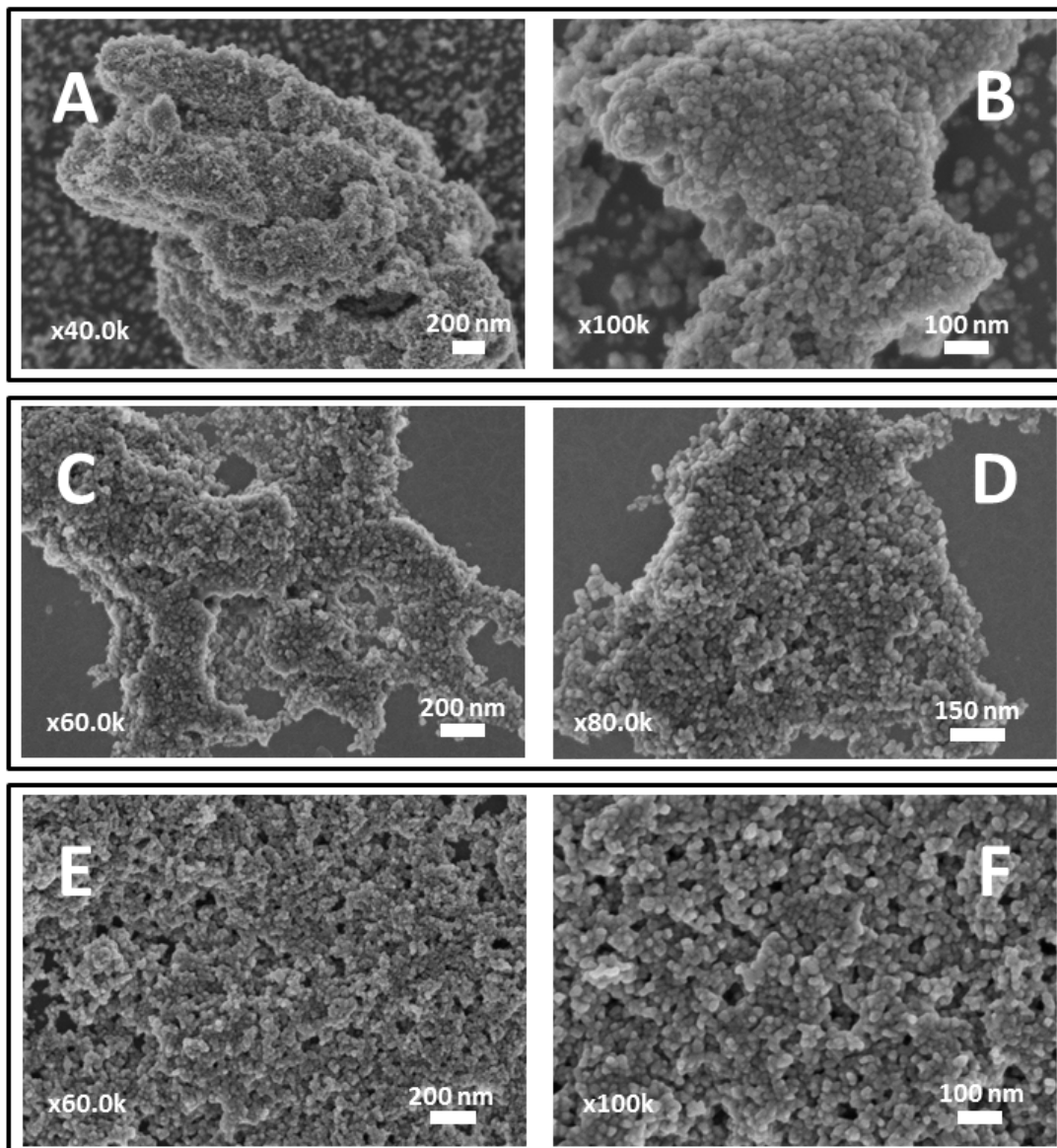
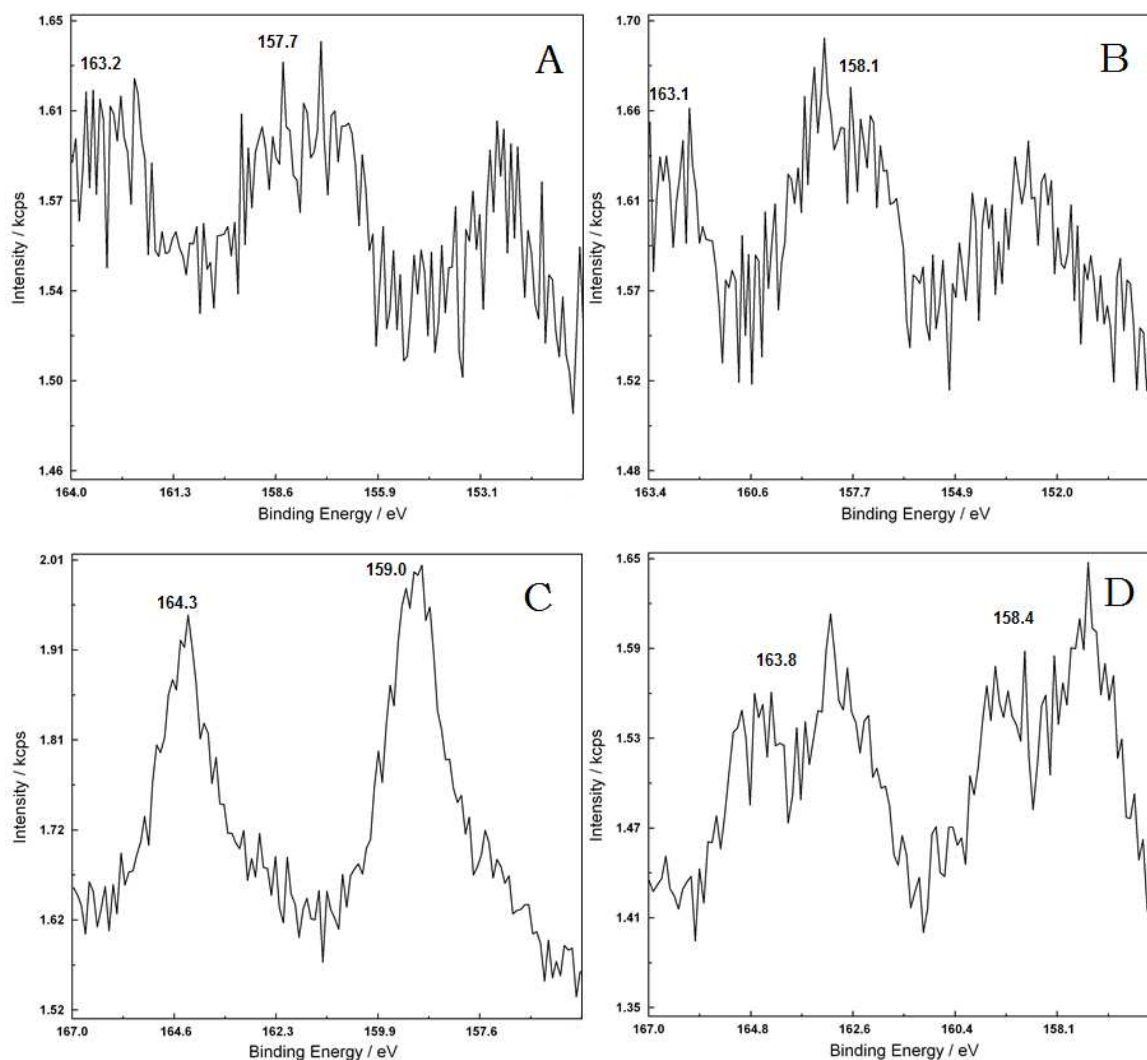


Fig. 3.6. Imágenes de SEM del  $\text{TiO}_2$  sin dopar (A), (B) y de las muestras BTOh-0.5 (C), (D) y BTOh-2 (E), (F), calcinadas a  $500^\circ\text{C}$ .

### 3.3.2. Actividad fotocatalítica

Todos los materiales preparados fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de fenol bajo irradiación UV-vis (condiciones de radiación solar simulada), en las condiciones experimentales descritas.

Las evoluciones de las concentraciones del Fenol y de dos de los intermedios de reacción (hidroquinona y catecol) durante los ensayos, se muestran en la Figura 3.8.



**Fig. 3.7.** Espectros de XPS en la zona del Bi 4f para el material BTOh-0.5/t calcinado a 300 (A), 500 (B), 600 (C) y 650°C (D).

En primer lugar, resulta claro que con el TiO<sub>2</sub>h sin dopar es posible conseguir la desaparición completa del fenol en un tiempo inferior a 120 min, probando que es un material con un comportamiento fotocatalítico relativamente bueno. En un ensayo llevado a cabo bajo condiciones similares con TiO<sub>2</sub> comercial Degussa-P25 (no se muestra), el fenol fue degradado completamente en un rango de 90-120 min, con presencia de una baja concentración de hidroquinona remanente como intermedio.

En los materiales calcinados a temperatura más baja (300°C), la incorporación de un 0.5% wt de Bi<sup>3+</sup> produce un efecto ligeramente positivo sobre el TiO<sub>2</sub>h; sin embargo, al incrementar la cantidad nominal de Bi<sup>3+</sup>, se observa un comportamiento negativo: incluso en el material BTOh-2/300 no hay conversión completa del fenol al finalizar el ensayo.



El aumento en la temperatura hasta los 600°C mejora la actividad de los fotocatalizadores. Aunque, al menos en lo concerniente a las concentraciones finales, no existen diferencias significativas entre los materiales con varios contenidos de Bi<sup>3+</sup> y el TiO<sub>2</sub>h intrínseco, sí hay variaciones durante las etapas iniciales, como se verá después. El fenol tiende a ser degradado más eficientemente con las muestras BTOh-0.5/500 y BTOh-0.5/600; además, es interesante encontrar una mayor formación de catecol como intermediario en estos materiales, en comparación con los otros sistemas. Una temperatura de calcinación de 650°C resulta perjudicial tanto para el TiO<sub>2</sub> dopado como para el intrínseco e, incluso, el fenol no alcanza a ser convertido completamente por el TiO<sub>2</sub>h/650.

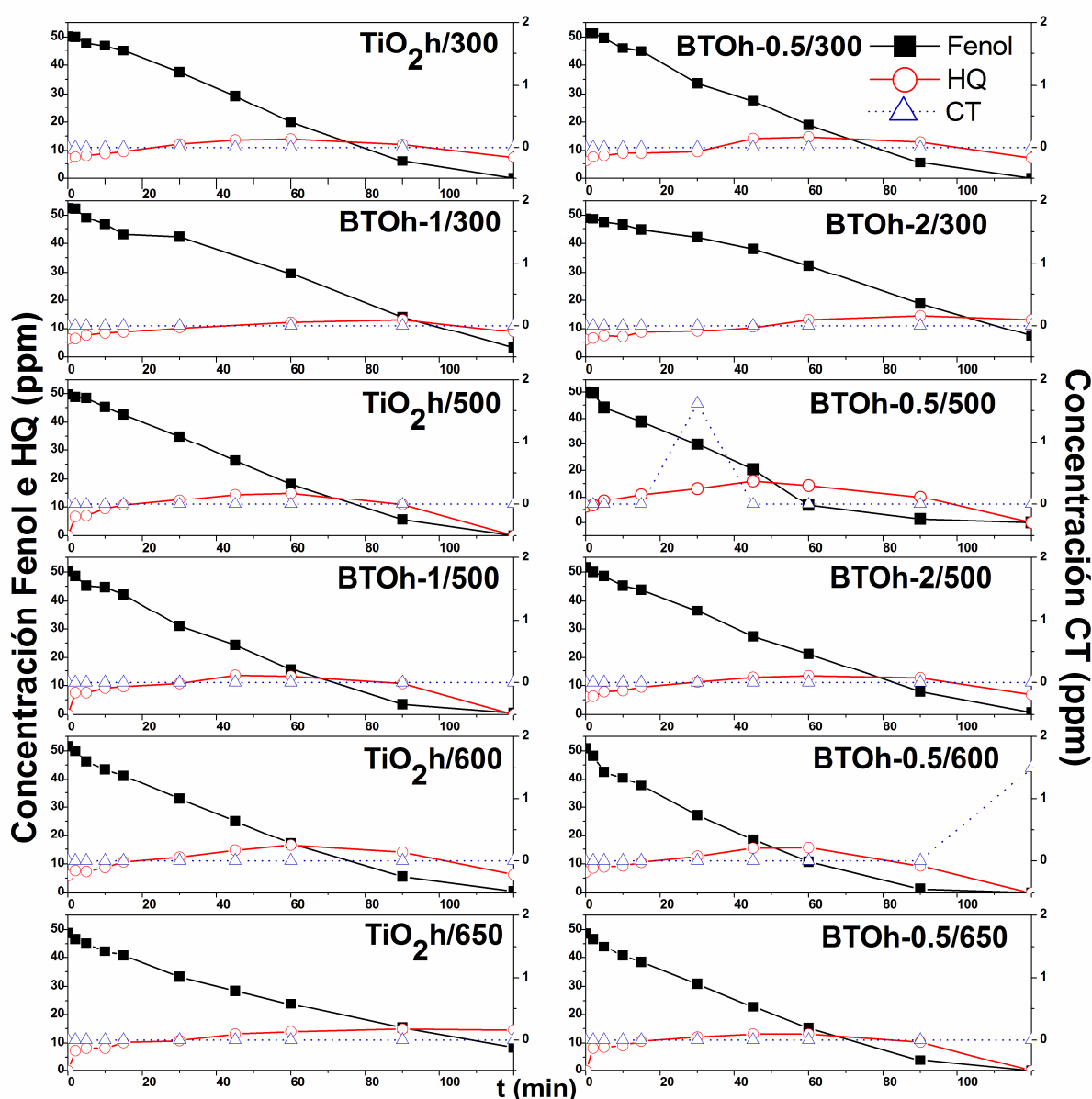


Fig. 3.8. Evolución de las concentraciones de fenol, hidroquinona (HQ) y catecol (CT) con el tiempo, durante los ensayos fotocatalíticos con los materiales BTOh-x/t y TiO<sub>2</sub>h/t.

En la Figura 3.9, se muestra la evolución de las conversiones de fenol con los distintos fotocatalizadores calcinados a varias temperaturas.

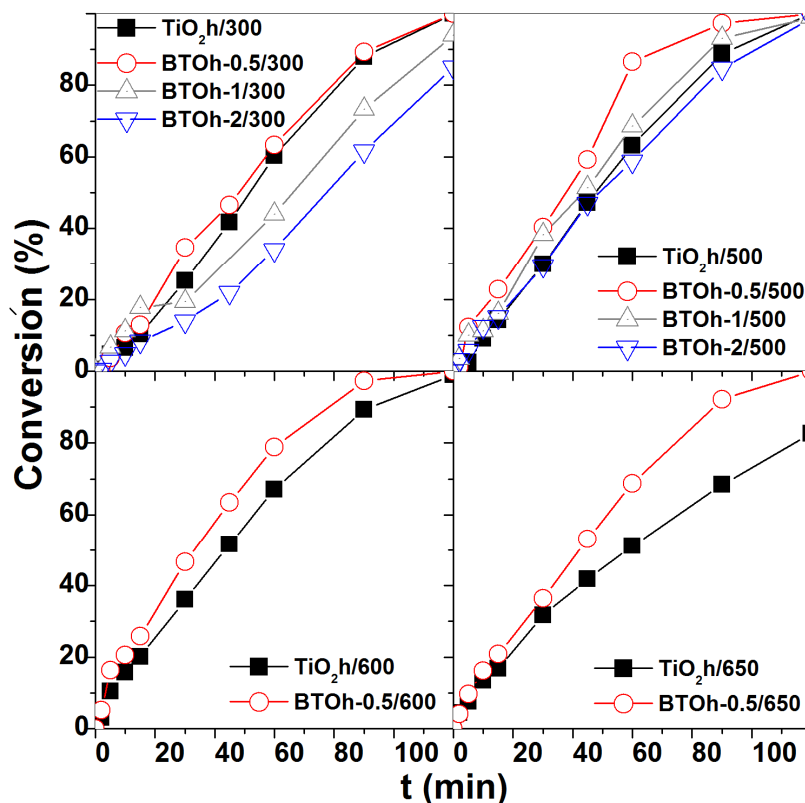


Fig. 3.9. Evolución de la conversión de fenol con el tiempo en los ensayos con los materiales BTOh-x/t y TiO<sub>2</sub>h/t bajo radiación UV-vis. En el recuadro, ensayo de fotólisis de fenol, en ausencia de catalizador.

En todos los casos, los mejores perfiles de conversión parecen obtenerse con el BTOh-0.5/t; sin embargo, resulta claro que con todos los materiales se obtienen conversiones próximas al 100% al finalizar los ensayos, en términos generales. En condiciones de baja temperatura de calcinación, las muestras BTOh-1/300 y BTOh-2/300 presentan las conversiones más bajas, indicando que los valores nominales altos de Bi<sup>3+</sup> pueden ser perjudiciales para la fotoactividad del TiO<sub>2</sub>. Este efecto ya había sido mostrado en la literatura, donde con concentraciones superiores al 1.5% wt, se indicaba que el Bi<sup>3+</sup> podría estar actuando como centro de recombinación [9]. A una temperatura de 500°C la evolución de la conversión con las muestras dopadas parece mejorar, hasta un punto en que el fotocatalizador con 1% wt alcanza a superar al TiO<sub>2</sub>h. Mientras que bajo estas condiciones, disminuyen las diferencias entre los comportamientos de los materiales, cuando se incrementan las temperaturas de calcinación, las conversiones del BTOh-0.5/t y del TiO<sub>2</sub>h/t difieren considerablemente. Este hecho es más

marcado para las muestras calcinadas a 650°C, y puede estar relacionado con la pérdida significativa de superficie específica en el TiO<sub>2</sub> sin dopar. Por otra parte, cabe resaltar la eficiencia del BTOh-0.5 a 600 y 650°C, con conversiones de fenol próximas al 90 y 80%, respectivamente, en apenas 60 min.

Un ensayo adicional de fotólisis de fenol en ausencia de catalizador, se ha llevado a cabo bajo radiación UV-vis y en presencia de O<sub>2</sub>. En este caso, la conversión de fenol ha sido prácticamente nula (menos del 3% en 2 h), lo que evidencia que la fotodegradación obtenida en los demás ensayos obedece a un proceso fotocatalítico.

Asumiendo una cinética de pseudo-primer orden y a partir de un ajuste lineal de las conversiones en los primeros minutos, se calcularon las velocidades iniciales de degradación. Las relaciones entre dichas velocidades y el contenido nominal de Bi<sup>3+</sup> se muestran en la Figura 3.10, apreciándose claramente la influencia de la temperatura de calcinación.

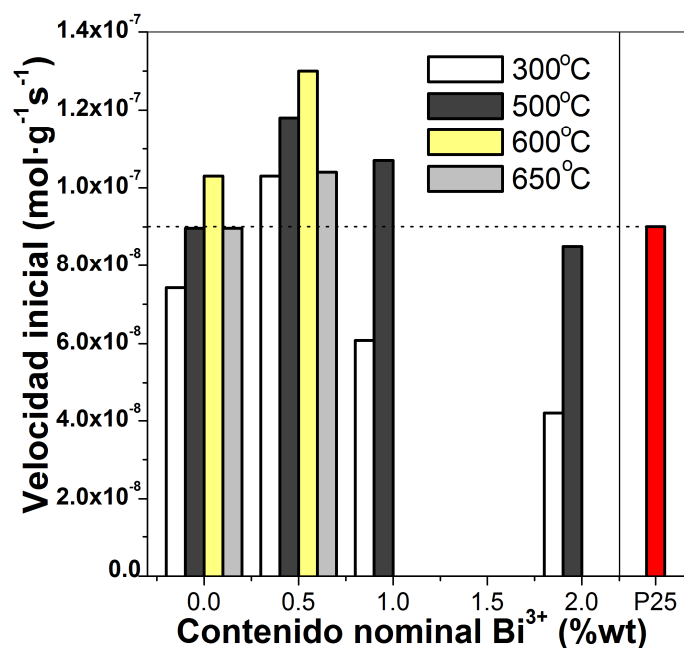


Fig. 3.10. Velocidades iniciales obtenidas con los diferentes materiales BTOh-x/t, TiO<sub>2</sub>h/t y con el TiO<sub>2</sub> comercial Degussa-P25 (en mol·g<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>), en la fotodegradación de fenol bajo radiación UV-vis (radiación solar simulada).

En el intervalo de los 300-600°C, las velocidades iniciales de degradación con todos los materiales mejoran. Esto puede explicarse en razón del incremento en la cristalinidad de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> con la temperatura: en compuestos con baja cristalinidad hay un aumento en la densidad de centros de recombinación y los procesos de transferencia de cargas no ocurren eficientemente; por esta razón, es necesario tener materiales cristalinos. Sin

embargo, un aumento considerable en la cristalinidad normalmente está asociado a una reducción en la superficie específica [4]. Este efecto puede estar observándose cuando la temperatura de calcinación es de 650°C, donde tanto en el TiO<sub>2</sub> dopado como en el intrínseco es posible encontrar disminuciones importantes en las velocidades iniciales.

En todos los casos, los mejores valores de velocidades se obtienen con el fotocatalizador con 0.5% wt de Bi<sup>3+</sup>, tanto en comparación con el TiO<sub>2</sub>h, como con los dos materiales con mayores contenidos nominales. Habiéndose visto una influencia significativa de la temperatura de calcinación, se puede destacar el BTOh-0.5/600 como el material más eficiente.

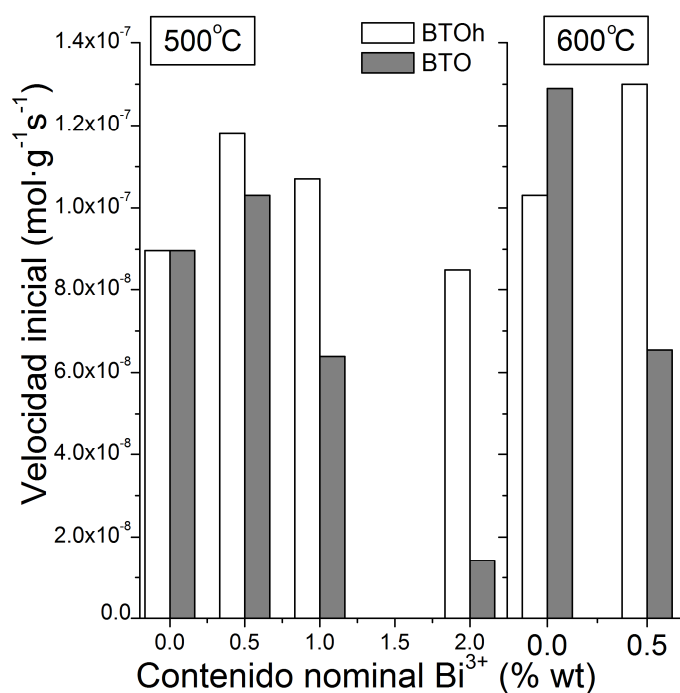
Es interesante comparar las muestras TiO<sub>2</sub>h/t y BTOh-0.5/t calcinadas a bajas temperaturas. Por una parte, los tamaños de dominio cristalino de ambas son similares (11 y 12 nm, respectivamente), mientras que el TiO<sub>2</sub>h/300 posee una superficie BET cerca de 30 m<sup>2</sup>/g mayor que la del BTOh-0.5/300. A pesar de estas características, con este último se obtiene una mayor velocidad inicial. Incluso a 500°C y siendo próximos los valores de tamaño de dominio de la fase anatasa y los valores de S<sub>BET</sub> entre ambos materiales, la muestra con Bi<sup>3+</sup> sigue superando al material intrínseco. Estos aspectos dan cuenta de otros factores, además de las propiedades físicas, que influyen sobre la actividad fotocatalítica.

También en la Figura 3.10 puede observarse la velocidad inicial obtenida en el ensayo llevado a cabo con el TiO<sub>2</sub> comercial Degussa-P25. En este caso, resulta claro que el TiO<sub>2</sub>h preparado en el laboratorio supera el valor obtenido con el TiO<sub>2</sub>-P25 cuando es calcinado a una temperatura de 600°C, mientras que a 500 y 650°C presenta aproximadamente la misma velocidad. Por otro lado, con el BTOh-0.5/t se obtienen velocidades mayores en todo el rango de temperaturas, siendo la mejor, como ya se había mencionado, la muestra calcinada a 600°C. Este caso resulta interesante, si se tiene en cuenta que el BTOh-0.5/600 y el TiO<sub>2</sub>-P25 tienen superficies específicas más o menos próximas (ca. 55 y 50 m<sup>2</sup>/g, respectivamente), lo que de alguna manera hace pensar que la superioridad del sistema Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> no obedece únicamente a un aspecto relacionado con el área superficial.

Los mismos ensayos fotocatalíticos que se llevaron a cabo para los sistemas preparados por tratamiento hidrotérmal fueron hechos también con aquellos obtenidos por evolución directa del sol a xerogel. La Figura 3.11 resume y compara los resultados de velocidad inicial obtenidos en los sistemas BTO-x/t y BTOh-x/t, calcinados a 500 y 600°C. En el caso del TiO<sub>2</sub> sin dopar, los fotocatalizadores preparados por ambos métodos tuvieron comportamientos muy similares, a 500°C. Al aumentar la temperatura de calcinación a 600°C, hubo una evolución en la fotoactividad más marcada en el material que no fue sometido a tratamiento hidrotérmal,

llegando incluso a ser próxima a la del BTOh-0.5/600. Es importante resaltar, sin embargo, que el TiO<sub>2</sub> obtenido solo por sol-gel conserva mejor la superficie específica (ya que sufre menor crecimiento del tamaño cristalino de anatasa). Este hecho puede ser el causante de su actividad mejorada, más que cualquier otro factor adscrito a sus propiedades fotocatalíticas.

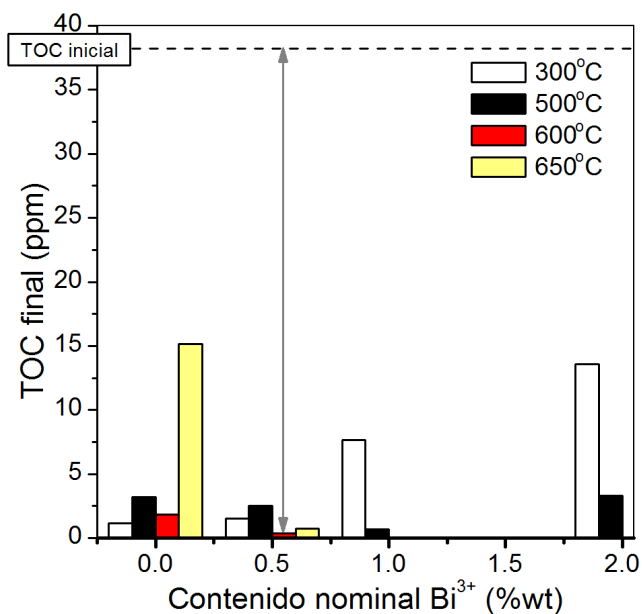
En cuanto a los fotocatalizadores dopados, la incorporación de un bajo contenido de Bi<sup>3+</sup> no tuvo un efecto muy positivo en las muestras preparadas sin tratamiento hidrotermal; más aun, el incremento en el contenido nominal parece ser considerablemente perjudicial. Si se comparan, por ejemplo, el TiO<sub>2</sub>-500 y el BTO-2/500, es evidente que hay una disminución muy significativa en la velocidad inicial de degradación del fenol. El aumento en la temperatura de calcinación, a diferencia del TiO<sub>2</sub> intrínseco, desmejora la actividad del BTO-0.5/t, hasta el punto de hacerlo menos fotoactivo que las muestras sin dopar, lo que también podría ser explicado por la disminución de su superficie específica.



**Fig. 3.11.** Comparación de las velocidades iniciales obtenidas con los materiales BTOh-x/t y BTO-x/t con diferentes contenidos de Bi<sup>3+</sup> (en mol·g<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>), calcinadas a 500 y 600°C, en la fotodegradación de fenol bajo radiación UV-vis (radiación solar simulada).

Este hecho revela que en el caso de la preparación de TiO<sub>2</sub> por sol-gel, el tratamiento hidrotermal no es necesario para obtener un fotocatalizador con buenas propiedades, pero sí tiene influencia positiva en la síntesis de sistemas Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>.

Dado que el seguimiento de la concentración del contaminante no garantiza que no haya formación de intermedios más tóxicos remanentes en solución, la determinación de la cantidad de carbono orgánico total (TOC) al final de los ensayos es fundamental para dar cuenta del grado de mineralización alcanzado. En la Figura 3.12 se recogen las concentraciones de TOC después de 120 min en cada ensayo fotocatalítico, con los materiales con varios contenidos de  $\text{Bi}^{3+}$  y calcinados a diferentes temperaturas.



**Fig. 3.12.** Variación de los valores finales de TOC (en ppm) con el contenido nominal de  $\text{Bi}^{3+}$ , en los ensayos de fotodegradación de fenol bajo radiación UV-vis (radiación solar simulada).

En general, es evidente que con casi todos los materiales se obtuvieron grados de mineralización superiores al 90%. En el caso de los materiales dopados, con el BTOh-1/300 y el BTOh-2 calcinado a 300 y 500°C, las concentraciones finales de TOC son superiores que con el  $\text{TiO}_2$  sin dopar. Esto concuerda con las velocidades de degradación bajas que ya se habían observado y con las concentraciones de fenol e hidroquinona al finalizar los ensayos. Por su parte, con los fotocatalizadores con contenido nominal de 0.5% wt de  $\text{Bi}^{3+}$  hubo mayor mineralización de fenol, además de las mejoras observadas en las fotoactividades, siendo este valor, en el caso del BTOh-0.5/600, próximo al 100%. El  $\text{TiO}_2$ /650 presentó una concentración de TOC final de ca. 15 ppm, lo que representa una mineralización cercana al 60%. Esto deja en claro que el  $\text{TiO}_2$  sin dopar es afectado negativamente por la alta temperatura de calcinación de una forma más evidente.

### 3.4. Discusión

Con la presentación de los resultados anteriores, se ha comprobado la influencia del dopaje del TiO<sub>2</sub> con especies de Bi<sup>3+</sup> sobre diversos aspectos fisicoquímicos y sobre su comportamiento fotocatalítico.

En la literatura han sido propuestos algunos mecanismos que podrían ser responsables del mejor desempeño de estos sistemas con respecto al TiO<sub>2</sub> intrínseco. Rengaraj *et al.* [20] han indicado que, dada la diferencia de radios iónicos de la configuración 6s<sup>2</sup> del Bi<sup>3+</sup> y de la 4s<sup>0</sup> del Ti<sup>4+</sup> (1.03 y 0.61 Å, respectivamente), es difícil que haya sustituciones catiónicas directas a través de procesos de preparación de química suave, de manera que la actividad fotocatalítica mejorada puede estar asociada a la formación de nuevas fases, es decir, compuestos de tipo ternario. Con anterioridad, otros autores han asociado la estructura de materiales de tipo silenita Bi<sub>12</sub>MO<sub>20-x</sub> [19] y de tipo pervoskita Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [18] con su fotoactividad mejorada. En estos casos, los poliedros Bi-O cargados positivamente pueden actuar como pozos de electrones y mejorar la eficiencia de separación de cargas, a través de la transferencia de electrones a especies O<sub>2</sub>. La formación de estos compuestos ternarios implicaría variaciones en el *band gap* intrínseco por hibridación de los orbitales Bi 6s y O 2p en la banda de valencia, que en el caso particular del presente estudio no se han observado. Solo en el caso del sistema con mayor contenido de Bi<sup>3+</sup> (2% wt) calcinado a 300°C el valor calculado fue próximo a los 3.03 eV.

Otra posible explicación que ha sido propuesta, es que tenga lugar un proceso análogo al que ocurre en el dopaje de TiO<sub>2</sub> con tierras raras como el Sm<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> y La<sup>3+</sup>, en el cual puede darse la formación de los óxidos en superficie como consecuencia de las etapas de calcinación. En estos casos, los óxidos uniformemente distribuidos en la superficie pueden favorecer la separación por un mecanismo relacionado con la formación de Ti<sup>3+</sup> que pueden crear una deficiencia de cargas, balanceada por la adsorción de iones hidróxido y por la formación de radicales a través de la transferencia de huecos fotogenerados [9, 36]. La aparición de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en superficie, como ya se indicó anteriormente, también puede dar cuenta del rango de absorción extendido hacia el visible, por un efecto fotosensibilizador del sistema acoplado Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, a través de la fotoexcitación del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que es activo en visible. Esto concuerda con el enriquecimiento de Bi<sup>3+</sup> en superficie, con respecto al valor nominal, encontrado por XPS.

De cualquier manera, resulta difícil determinar con claridad cuál es el mecanismo que explica completamente el comportamiento mejorado de los sistemas Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>. Desde el punto de vista estructural, resulta claro que el dopaje tiene influencia sobre las características físicas de

los materiales a través dos procesos que están íntimamente ligados: el crecimiento del tamaño de dominio cristalino y la sinterización y disminución de la superficie específica por el tratamiento térmico. Aun con cantidades muy bajas de  $\text{Bi}^{3+}$ , a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, se hacen más evidentes las diferencias entre el  $\text{TiO}_2$  intrínseco y el dopado. Resulta incluso predecible que la presencia de  $\text{Bi}^{3+}$  en superficie eventualmente inhiba hasta cierto punto la transición de fase de anatasa a rutilo, y al tiempo, permita obtener un fotocatalizador más cristalino (en la fase anatasa). Este hecho queda evidenciado al comparar el  $\text{TiO}_2\text{h}/650$  y el  $\text{BTOh-0.5}/650$ , siendo mucho menos activo el primero, como ya se ha visto.

La influencia del tratamiento hidrotermal sobre los materiales dopados con  $\text{Bi}^{3+}$  resulta interesante. Por una parte, con este método de síntesis se espera obtener compuestos más cristalinos, ya que las condiciones de temperatura y presión autógena favorecen los procesos de disolución y recristalización, tal como se ha mencionado anteriormente. Esto supone que con el tratamiento hidrotermal haya una mejor incorporación de las especies de  $\text{Bi}^{3+}$  a la estructura del  $\text{TiO}_2$  (sin formación de compuestos ternarios, dadas las bajas concentraciones), lo cual explica el mejor comportamiento fotocatalítico de los sistemas  $\text{BTOh-x/t}$ , en comparación con los  $\text{BTO-x/t}$ , que fueron obtenidos por secado directo. Sin embargo, en el caso del  $\text{TiO}_2$  intrínseco, los resultados apuntan a que el fotocatalizador preparado sin tratamiento hidrotermal soporta mejor el aumento en la temperatura de calcinación, siendo mucho más fotoactivo el  $\text{TiO}_2$  que el  $\text{TiO}_2\text{h}$  cuando fueron calcinados a  $600^\circ\text{C}$ . Este hecho se puede explicar como consecuencia de una mejor conservación de la superficie específica en el primero. Dado que durante la síntesis hidrotermal se favorece el crecimiento cristalino y que éste se asocia normalmente con una pérdida del área superficial, en el  $\text{TiO}_2$  sin dopar, la calcinación del que ha sido obtenido por tratamiento hidrotermal puede inducir mayor pérdida de la superficie específica con la temperatura (por un incremento más notorio del tamaño de dominio cristalino), que en el obtenido por sol-gel.

### 3.5. Conclusiones

En esta parte del trabajo, se obtuvieron materiales de tipo  $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$  con propiedades fotocatalíticas mejoradas.

Por una parte, se observó que hay una influencia importante de la cantidad nominal de la especie dopante, y que bajo estas condiciones de preparación, una concentración baja (0.5% wt) da lugar a un material con propiedades mejoradas. La influencia de la temperatura de



calcinación también ha sido analizada, encontrándose que a 600°C se obtienen los fotocatalizadores con mejores características de cristalinidad y superficie específica.

Tres efectos fundamentales pudieron observarse como consecuencia del dopaje:

1) La presencia de especies Bi<sup>3+</sup> en superficie tiende a inhibir la rutilización del TiO<sub>2</sub> por el tratamiento térmico, ejerciendo un control sobre la sinterización, sobre el crecimiento de dominio cristalino y, finalmente, sobre la pérdida de área superficial.

2) Hay una ligera extensión del rango de absorción hacia el visible, que se manifiesta como una cola de absorción, diferente del borde intrínseco del TiO<sub>2</sub>, que tiende a conservarse. Como consecuencia de lo anterior, los valores de *band gap* se mantienen, aunque en el caso de las muestras con mayores contenidos nominales de Bi<sup>3+</sup> (1 y 2% wt), se observan ligeras disminuciones.

3) En el caso del material con menor contenido nominal de Bi<sup>3+</sup> (0.5% wt), la respuesta fotocatalítica mejora considerablemente: se observan aumentos considerables en las velocidades iniciales de degradación de fenol, que se traducen asimismo en mayores grados de mineralización. Este compuesto fue más eficiente que el TiO<sub>2</sub> comercial Degussa-P25. El BTOh-0.5/600 fue el fotocatalizador más activo, aun presentando un valor de S<sub>BET</sub> similar al del TiO<sub>2</sub>-P25. La mejora en la eficiencia se puede asociar a procesos mejorados de transferencia de cargas, gracias al efecto del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en superficie.

Por otra parte, mediante la obtención de una segunda serie de compuestos que no fueron sometidos a tratamiento hidrotermal, se comprobó la influencia de este proceso en los materiales dopados con Bi<sup>3+</sup>. Mientras que un simple proceso de síntesis gol-gel y calcinación permite obtener un TiO<sub>2</sub> con buenas características fisicoquímicas, en el caso de la preparación de sistemas Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>, el tratamiento hidrotermal es necesario para dar lugar a fotocatalizadores más activos.

Finalmente, además de la evidencia del dopaje con Bi<sup>3+</sup> como un procedimiento viable para la obtención de TiO<sub>2</sub> más fotoactivo y con una ligera extensión en el rango de absorción hacia el visible, los presentes resultados demuestran que el bismuto es un elemento con propiedades interesantes para la preparación de fotocatalizadores con absorción en visible y con mejores mecanismos de separación de cargas, dada su configuración electrónica (par solitario Bi 6s<sup>2</sup> y bandas deslocalizadas).

En capítulos posteriores se abordará la preparación de sistemas ternarios basados en bismuto con unas características diferentes.

### Referencias

1. A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces – Principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
2. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C* 1 (2000) 1–21.
3. M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357.
4. M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1231–1257.
5. D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M.A. Malati, Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, *Catal. Appl. B* 37 (2002) 91–105.
6. J. Wang, L.Q. Jing, L.P. Xue, Y.C. Qu, H.G. Fu, Enhanced activity of bismuth-compounded TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytically degrading rhodamine B solution, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 208–212.
7. H.B. Jiang, L. Gao, Q.H. Zhang, Influence of Cu dopants on structure and properties of nanosized TiO<sub>2</sub> particulate film, *J. Inorg. Mater.* 17 (2002) 787–791.
8. X.H. Xu, M. Wang, Y. Hou, W.F. Yao, D. Wang, H. Wang, Preparation and characterization of Bi-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002) 1655–1656.
9. J.H. Xin, S.M. Zhang, G.D. Qi, X.C. Zheng, W.P. Huang, S.H. Wu, Preparation and characterization of the Bi-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.* 86 (2005) 291–298.
10. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (2001) 269–271.
11. M. Ksibi, S. Rossignol, J.M. Tatibouet, C. Trapalis, Synthesis and solid characterization of nitrogen and sulfur-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts active under near visible light, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4204–4206.
12. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 454–456.
13. M.S. Park, M. Kang, The preparation of the anatase and rutile forms of Ag-TiO<sub>2</sub> and hydrogen production from methanol/water decomposition, *Mater. Lett.* 62 (2008) 183–187.
14. J.J. Zou, C. Chen, C.J. Liu, Y.P. Zhang, Y. Han, L. Cui, Pt nanoparticles on TiO<sub>2</sub> with novel-metal-semiconductor interface as highly efficient photocatalyst, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3437–3440.
15. A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1534–1539.
16. C.X. Xu, X. Wei, Z.H. Ren, Y. Wang, G. Xu, G. Shen, G.R. Han, Solvothermal preparation of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanocrystals with improved visible light photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2194–2197.

17. F. Amano, K. Nogami, B. Ohtani, Visible light-responsive bismuth tungstate photocatalysts: effects of hierarchical architecture on photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1536–1542.
18. W.F. Yao, H. Wang, X.H. Xu, S.X. Shang, Y. Hou, Y. Zhang, M. Wang, Synthesis and photocatalytic property of bismuth titanate Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1899-1902.
19. W.F. Yao, H. Wang, X.H. Xu, J.T. Zhou, X.N. Yang, Y. Zhang, S.X. Shang, M. Wang, Sillenites materials as novel photocatalysts for methyl orange decomposition, *Chem. Phys. Lett.* 377 (2003) 501-506.
20. H.J. Zhou, T.J. Park, S.S. Wong, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of pyrochlore Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanotubes, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 2941–2947.
21. X. Zhao, J.H. Qu, H.J. Liu, C. Hu, Photoelectrocatalytic degradation of triacetyl-containing azo dyes at gamma-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> film electrode under visible light irradiation  $\lambda > 420$  nm, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6802–6807.
22. J.Q. Yu, A. Kudo, Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of 2-dimensional bismuth molybdate nanoplates, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1528–1529.
23. Y. Wang, Y.Y. Wen, H.M. Ding, Y.K. Shan, Improved structural stability of titanium-doped beta-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during visible-light-activated photocatalytic processes, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 1385-1392.
24. S. Rengaraj, X.Z. Li, Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger, *Chemosphere* 66 (2007) 930-938.
25. H.S. Zuo, J. Sun, K.J. Deng, R. Su, F.Y. Wei, D.Y. Wang, Preparation and characterization of Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 577–582.
26. T.H. Ji, F. Yang, Y.Y. Lv, J.Y. Zhou, J.Y. Sun, Synthesis and visible-light photocatalytic activity of Bi-doped TiO<sub>2</sub> nanobelts, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2044–2046.
27. Z.F. Bian, J. Zhu, S.H. Wang, Y. Cao, X.F. Qian, H.X. Li, Self-assembly of active Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> visible photocatalyst with ordered mesoporous structure and highly crystallized anatase, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6258-6262.
28. S. Sajjad, A.K.L. Sajjad, F. Chen, J.L. Zhang, Bismuth-Doped Ordered Mesoporous TiO<sub>2</sub>: Visible-Light Catalyst for Simultaneous Degradation of Phenol and Chromium, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 13795-13804.
29. L.Q. Jing, J. Wang, Y.C. Qu, Y.B. Luan, Effects of surface-modification with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the thermal stability and photoinduced charge property of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> and its enhanced photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 657-663.
30. S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles, *Nature* 412 (2001) 169–172.
31. M.C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Catal. Today* 129 (2007) 50-58.
32. H.Z. Zhang, J.F. Banfield, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481-3487.
33. B. Grzmil, M. Rabe, B. Kic, K. Lubkowski, Influence of phosphate, potassium, lithium, and aluminium on the anatase-rutile phase transformation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1018-1024.

34. J. Engweiler, J. Harf, A. Baiker,  $WO_x/TiO_2$  Catalysts Prepared by Grafting of Tungsten Alkoxides: Morphological Properties and Catalytic Behavior in the Selective Reduction of NO by  $NH_3$ , *J. Catal.* 159 (1996) 259-269.

35. L.Q. Jing, B.F. Xin, F.L. Yuan, L.P. Xue, B.Q. Wang, H.G. Fu, Effects of Surface Oxygen Vacancies on Photophysical and Photochemical Processes of Zn-Doped  $TiO_2$  Nanoparticles and Their Relationships, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 17860-17865.

36. A.W. Xu, Y. Gao, H.Q. Liu, The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped  $TiO_2$  nanoparticles, *J. Catal.* 207 (2002) 151-157.

# PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE SISTEMAS $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Y $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$

“La pureza es un estado negativo y por tanto contrario a la naturaleza”.

William Faulkner, El ruido y la furia

## 4.1. Introducción

En los capítulos anteriores se ha hecho hincapié en las limitaciones del uso del  $\text{TiO}_2$  en fotocatalisis heterogénea que están asociadas con algunas de sus características fundamentales: el ancho de su banda prohibida que le confiere propiedades de absorción óptica solo en el rango del UV cercano y las altas tasas de recombinación de los pares electrón-hueco. Si bien se ha especificado que a pesar de estas limitaciones este material sigue siendo considerado el fotocatalizador por antonomasia y que ciertas aplicaciones tecnológicas se basan en su utilización, varias estrategias han sido desarrolladas para la obtención de otros sistemas alternativos.

En el Capítulo 3 se presentaron los resultados referentes a una de las alternativas más ampliamente estudiadas: el dopaje del  $\text{TiO}_2$ . En este contexto, la preparación de sistemas  $\text{Bi}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  puso de manifiesto, más allá del dopaje como método de obtención de materiales con fotoactividad mejorada y un rango de absorción extendido al visible, que el bismuto es un elemento con una estructura electrónica interesante que lo hace susceptible de ser usado en la preparación de nuevos fotocatalizadores propuestos como sustitutos del  $\text{TiO}_2$ . Este es el objeto del presente capítulo.

Como ya se ha mencionado, la posibilidad de obtener materiales con diferentes configuraciones en sus bandas de valencia (y/o de conducción) a las de los óxidos binarios o ternarios de cationes metálicos como el  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{Sn}^{4+}$  [1], que en la mayoría de los casos están constituidas únicamente por orbitales O 2p, puede ser una forma de preparar fotocatalizadores con valores de *band gap* menores.

El  $\text{Bi}^{3+}$  (con una configuración  $6s^2$ ) ha sido destacado por algunos autores [2] como una especie que permite obtener compuestos ternarios con bandas de valencia híbridas, formadas por orbitales de tipos O 2p y Bi 6s, y *band gaps* reducidos. Este tipo de materiales también presenta propiedades electrónicas interesantes, asociadas al par solitario  $6s^2$  (conocido como par inerte) y a estructuras cristalinas que pueden favorecer la movilidad de los transportadores de carga.

Ciertas familias de compuestos derivados de la perovskita como son las fases de Aurivillius tienen estructuras laminares conformadas por bloques de tipo perovskita ( $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ) intercalados con unidades poliédricas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Esta estructura es favorable para la separación del par electrón-hueco gracias a la deslocalización de cargas y a la transferencia electrónica favorecida en las redes poliédricas Bi-O, tal y como ha sido indicado para otras estructuras (caso de las silenitas [3]).

El  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  son los miembros más sencillos de esta familia; sus estructuras, como ya se indicó en el Capítulo 1, están formadas por capas octaédricas de tipo perovskita  $(\text{MoO}_4)_n^{2n-}$  y  $(\text{WO}_4)_n^{2n-}$ , respectivamente, que se intercalan con capas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_n^{2n+}$  [4].

En particular, desde hace algunas décadas los molibdatos y tungstanatos de bismuto ya habían sido objeto de interés para aplicaciones catalíticas en procesos de oxidación selectiva, como en el caso de la oxidación y amoxidación de propileno [5]. Su estudio en procesos de fotocatalisis heterogénea, sin embargo, es un hecho más reciente que parte del trabajo de Kudo y Hijii en 1999 alrededor de la evolución de  $\text{O}_2$  y/o  $\text{H}_2$  en medio acuoso bajo irradiación visible, con compuestos laminares formados por especies  $\text{Bi}^{3+}$  y por iones metálicos de configuración  $d^0$ , como  $\text{W}^{6+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$  [6]. A partir de este trabajo, se han llevado a cabo diversos estudios alrededor de este tipo de compuestos. En el caso de los molibdatos, la fase y (correspondiente al  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ) es la que pertenece a la familia de Aurivillius y la que ha presentado actividad fotocatalítica [7]. No obstante, este material ha mostrado ser menos activo tanto en ensayos de fotodegradación de RhB como en evolución de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$  en la fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}$ , en comparación con el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [6, 8]. En cierto sentido, esto podría asociarse a diferencias en las estructuras electrónicas del  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : tal y como ha sido propuesto en la literatura, el primero podría presentar una estructura de bandas en la que, mientras la banda de conducción aparece formada fundamentalmente por orbitales Mo 4d y alguna contribución de orbitales Bi 6p, en la banda de valencia no hay una hibridización tan clara entre orbitales O 2p y Bi 6s como en el  $\text{BiVO}_4$  o el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [9]. Por esta razón, se ha prestado más atención al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  como fotocatalizador usado en diversas reacciones y

enfocadas principalmente en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos como colorantes [8, 10], cloroformo, 4-clorofenol y aldehídos [11] e incluso en procesos de desinfección, a través de la eliminación de *Escherichia Coli* [12].

Uno de los aspectos más relevantes en cuanto a la preparación del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  está relacionado con la posibilidad de obtener nanoestructuras con morfología controlada. Aunque materiales utilizados en los estudios iniciales alrededor de la evaluación de su comportamiento en condiciones de iluminación visible fueron desarrollados a través de reacciones en estado sólido, de tal manera que presentaban grandes tamaños de partícula y muy bajas superficies, el uso de otros métodos de síntesis ha permitido obtener morfologías variadas con mejoras significativas en el comportamiento fotocatalítico. El método más usado ha sido el tratamiento hidrotérmal; la variación de parámetros de síntesis como temperatura y pH y la adición de surfactantes han permitido obtener diversas estructuras que van desde las nanoláminas y las nanopartículas, hasta superestructuras de tipo de flor y hélice.

A manera de resumen, en la Figura 4.1 se recogen algunas de las estructuras de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  que han sido reportadas en la literatura, indicando algunas de las condiciones de preparación.

Es claro que tanto el tamaño como la forma de los nanomateriales desempeñan papeles importantes en sus propiedades físicas y químicas. Esto justifica los esfuerzos hechos alrededor del diseño de morfologías específicas. La evidencia de la síntesis hidrotérmal como un método viable para la fabricación de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con forma controlada se inició con el trabajo de Zhang y Zhu en 2005, relacionado con la preparación de nanoláminas caracterizadas por un crecimiento anisotrópico en dos dimensiones, por la alta cristalinidad y por un comportamiento fotocatalítico muy superior al del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  obtenido por reacción en estado sólido, en la degradación de RhB bajo iluminación visible [10]. Posteriormente, la preparación de superestructuras por medio de un autoensamblaje 3D, ha dado lugar a sistemas con nuevas morfologías y con eficiencias superiores en diversas reacciones de fotodegradación en visible.

El acoplamiento de materiales es otra alternativa, con la que además del control del tamaño y la forma, se ha conseguido mejorar la actividad del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Tanto la preparación de sistemas acoplados con otros compuestos como  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [13],  $\text{PtCl}_4$  [14], fullereno ( $\text{C}_{60}$ ) [15],  $\text{TiO}_2$  [16, 17, 18] o carbón/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [19], o la deposición de metales como Ag [20] han sido estudiadas más recientemente, para dar extender el rango de absorción y mejorar la separación de cargas en el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

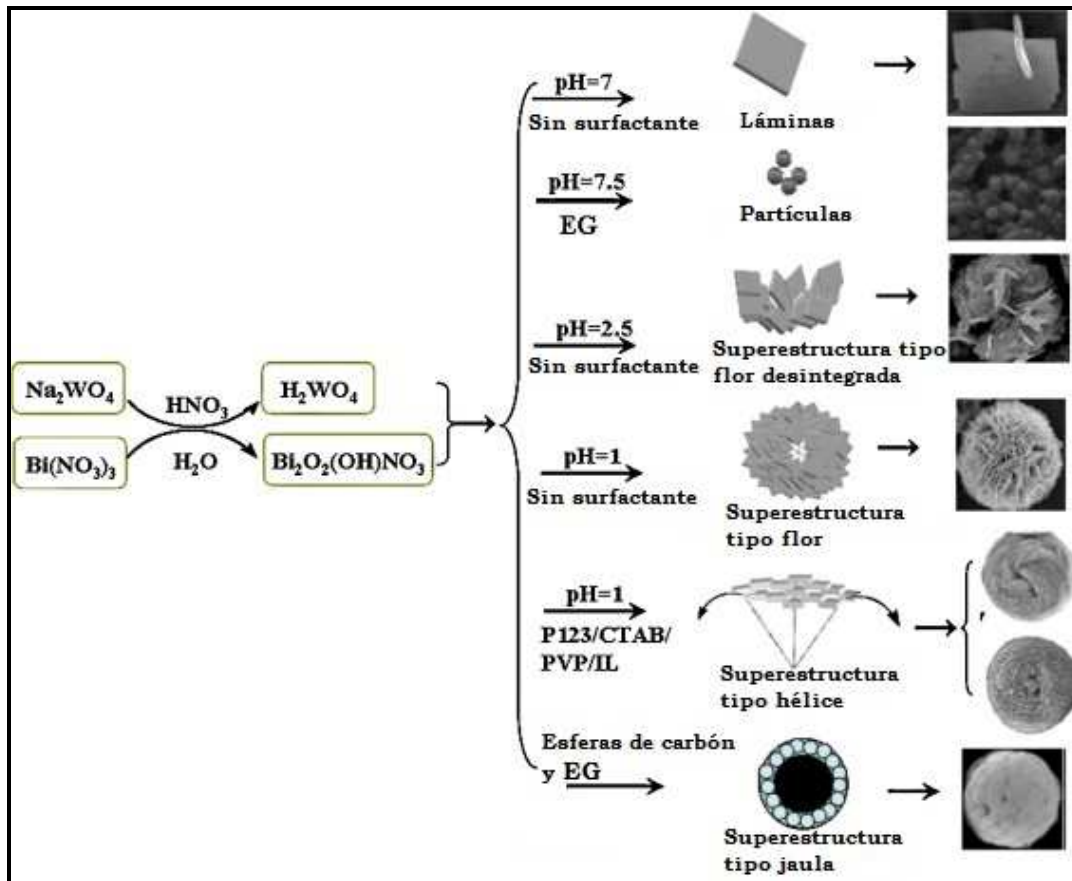


Figura 4.1. Evolución de la forma de las nanoestructuras de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con las condiciones de preparación, según lo mostrado en la referencia [4].

Aunque han sido varias las moléculas usadas como sustratos en los estudios de actividad fotocatalítica de este compuesto (acetaldehído, fenol, cloroformo, colorantes como el azul de metileno), la Rodamina B (RhB) ha sido una de las más utilizadas y su mecanismo de degradación está bien establecido. Como se puede observar en la Figura 4.2, es posible diferenciar dos rutas principales en su descomposición. La primera, a partir de pérdidas sucesivas de los grupos etilo, a través de la formación de radicales centrados en el nitrógeno. Por esta ruta, dado que los grupos  $\text{N-R}_2$  son de tipo auxocrómico, a medida que ocurren las N-deetilaciones, se observa un efecto hipsocrómico en el espectro de absorción de la molécula. La segunda, está asociada la ruptura directa del cromóforo por ataque al carbono central de la molécula.

En general, en los procesos fotocatalíticos bajo irradiación visible, dada la contribución de un mecanismo fotosensibilizado, el camino a través de N-deetilaciones ha sido asociado a una fotoexcitación de la propia RhB y a una transferencia electrónica hacia el semiconductor y de éste a algún agente oxidante (como el  $\text{O}_2$ ) de manera que se suprima la recombinación y



ocurra la N-dealquilación eficientemente. A partir del estudio de Honda *et al.* [21] en 1978, ya se observó que la RhB, en presencia de CdS, transfería un electrón de su estado singlete RhB\* al semiconductor desde los átomos de nitrógeno; observación que también ha sido establecida en los estudios de Hu *et al.* [22]. Por otra parte, la ruptura del cromóforo se relaciona con la fotogeneración de especies activas como el radical hidroxilo OH·, a través de un mecanismo fundamentalmente fotocatalítico, necesario para que haya formación de moléculas de cadena más corta y, finalmente, mineralización a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O [23]. Generalmente, aunque ambos procesos ocurren simultáneamente, se considera que, en las primeras etapas, se da lugar a las N-deetilaciones sucesivas y que, posteriormente, ocurre ruptura de la estructura conjugada xanteno de la RhB o de los diferentes intermedios N-deetilados [24]. La secuencia de intermedios desde el menos hasta el más N-deetilado es la siguiente: RhB<DER<EER<DR<ER<R (esta nomenclatura representa el número de grupos N-etilo, donde *E* y *D* indican uno y dos N-etilos, respectivamente).

Es importante destacar que la mayor parte de los estudios encontrados en la literatura abordan la evaluación fotocatalítica de los sistemas basados en Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> a partir de ensayos con luz visible. Bajo estas condiciones, evidentemente, hay una situación favorable para este material en comparación con el TiO<sub>2</sub>, como ya se ha indicado por sus diferentes valores de *band gap* (2.8 y 3.1 eV, respectivamente). Ya que la componente UV también está presente en la radiación solar, también es importante que se determine el comportamiento de cada uno de los materiales bajo estas condiciones, al menos en estudios comparativos de su fotoactividad.

En el presente capítulo se recogen los principales resultados obtenidos alrededor de la preparación de materiales basados en Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, incluyendo la síntesis de heteroestructuras de tipo Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> con bajos contenidos molares de TiO<sub>2</sub> y partiendo de TiO<sub>2</sub> preparado en el laboratorio. Adicionalmente, se han hecho ensayos de degradación fotocatalítica de RhB bajo dos condiciones de iluminación: irradiación solar simulada (UV-vis) y solo visible (vis), con el objeto de hacer un análisis detallado sobre el mecanismo de reacción y sobre la ruta que gobierna el proceso fotocatalítico en cada intervalo del espectro.

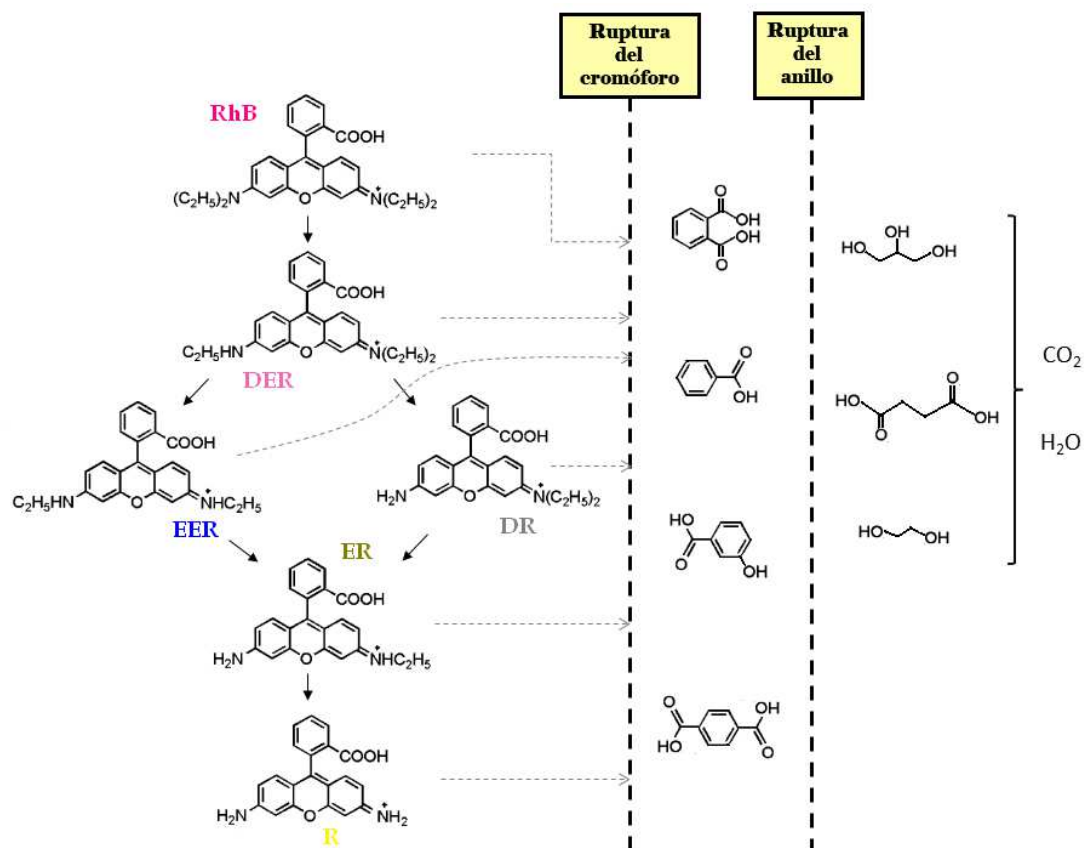


Figura 4.2. Mecanismo de degradación fotocatalítica de la Rodamina B (RhB).

## 4.2. Metodología

### 4.2.1. Preparación de los materiales

En la sección 2.2. del Capítulo 2 se indicó detalladamente el procedimiento de preparación del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. En resumen, partiendo de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O como precursores de Bi<sup>3+</sup> y W<sup>6+</sup>, se preparó una suspensión con pH controlado que fue sometida a tratamiento hidrotérmal. Al final, se obtuvo un material en polvo que fue calcinado a 300°C. Para el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> se ha usado como nomenclatura BW-p, donde p indica el valor de pH de síntesis.

Por otra parte, se han sintetizado diferentes heteroestructuras Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> mediante la siguiente metodología:

i/. Siguiendo el procedimiento para la obtención del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, se disolvieron las cantidades especificadas de precursores de Bi<sup>3+</sup> y W<sup>6+</sup> en HAC y H<sub>2</sub>O, respectivamente, tal como se indicó con anterioridad, y de esta forma se obtuvo una suspensión blanca que se dejó en agitación.

ii/. Siguiendo la metodología especificada en la sección 2.3. del Capítulo 2, se obtuvo el sol de  $\text{Ti}^{4+}$ , después de envejecimiento por una semana.

iii/. A la suspensión blanca del precursor de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , se añadieron los volúmenes necesarios de sol de  $\text{Ti}^{4+}$  para obtener heteroestructuras con varias relaciones molares  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (5, 10 y 50%). Posteriormente, se usó el mismo procedimiento para la preparación del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : agitación y control del pH, tratamiento hidrotermal a  $140^\circ\text{C}$  durante 20 h, filtrado, lavado y secado de las muestras y calcinación a  $300^\circ\text{C}$  por 4 h.

La nomenclatura usada para estos sistemas ha sido TBWx-p, donde x indica el porcentaje molar de  $\text{TiO}_2$  incorporado y p el valor de pH de síntesis.

Adicionalmente, se han hecho preparaciones de  $\text{TiO}_2$  para efectos comparativos. En este caso, se partió del sol de  $\text{Ti}^{4+}$  obtenido con el procedimiento de la sección 2.3. del Capítulo 2 y tras ajuste del pH mediante la adición de TEA, se sometió a tratamiento hidrotermal y calcinación bajo las mismas condiciones de los materiales de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . La nomenclatura para estas muestras ha sido  $\text{TiO}_2$ -p, donde p indica el pH de preparación.

Aunque los estudios más específicos fueron llevados a cabo sobre los materiales preparados a condiciones extremas de pH (2 y 9), algunos fotocatalizadores se sintetizaron a valores intermedios (5 y 7) con el objetivo de observar el efecto del pH sobre las propiedades fisicoquímicas.

#### *4.2.2. Caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales*

La caracterización de los materiales se ha llevado a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.4 del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas.

Por su parte, los fotocatalizadores han sido evaluados en la degradación fotocatalítica de Rodamina B (RhB) usando el sistema que se describió en la sección 2.5 del Capítulo 2. Se usaron soluciones con diferentes concentraciones de RhB en el intervalo de 5 a 25 ppm. En una primera fase se evaluó la influencia de la cantidad de  $\text{TiO}_2$  incorporada en la degradación de soluciones de RhB con 5 ppm, haciendo el seguimiento mediante espectrofotometría UV-vis. Posteriormente, habiendo determinado cuál era la mejor heteroestructura  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ , se llevaron a cabo ensayos con soluciones de 10 ppm de RhB, siguiendo las concentraciones a

través de cromatografía líquida (HPLC). Las condiciones de irradiación fueron UV-vis (radiación solar simulada) y vis (solo visible).

### 4.3. Resultados y discusión

#### 4.3.1. Caracterización

En la Figura 4.3 se muestran los diagramas correspondientes a los materiales intrínsecos  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{TiO}_2$  y a las heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ , a las dos condiciones extremas de pH (2 y 9), después de ser calcinados a  $300^\circ\text{C}$ . Como se puede observar, los picos de las muestras BW-p se corresponden con la estructura de la ruselita, fase ortorrómbica del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (JCPDS 39-0256; patrón presentado en columnas en azul en la base de las figuras). Por su parte, los materiales  $\text{TiO}_2$ -p solo presentan señales correspondientes a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1272). Es interesante señalar que las heteroestructuras TBWx-p solo evidencian presencia de picos relacionados con la ruselita, incluso con porcentajes molares de  $\text{TiO}_2$  del 50%, sin que haya aparente formación de anatasa o de compuestos de tipo  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ . En este sentido se debe destacar que aunque este porcentaje parece ser elevado, dada la diferencia significativa de pesos moleculares, es una cantidad relativamente baja cuando se considera la relación en peso (relación  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  de 5.7%wt).

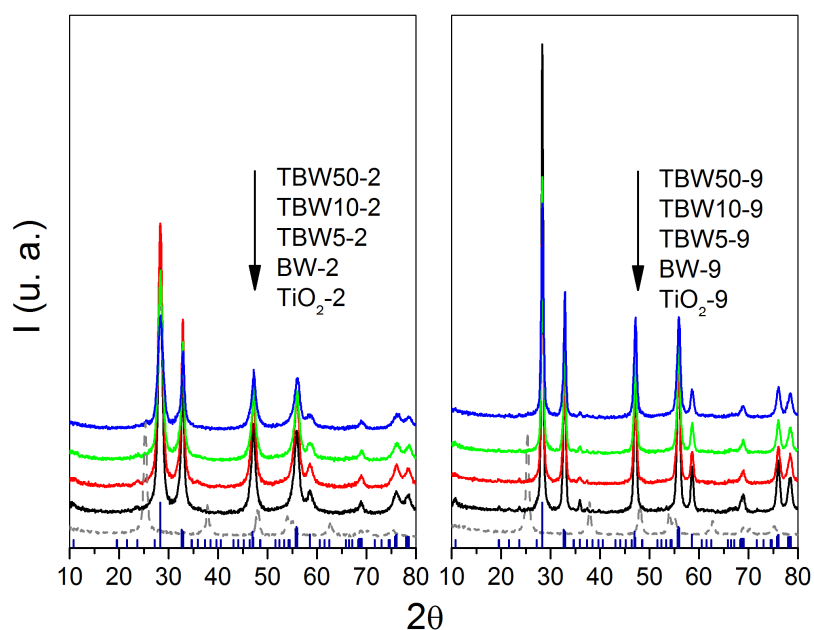
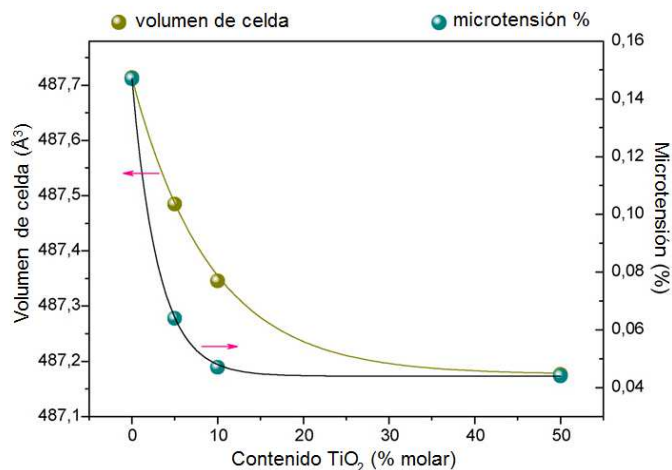


Fig. 4.3. Diagramas de DRX de los materiales  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  (en línea punteada) preparados a pH 2 y 9, calcinados a  $300^\circ\text{C}$ .

A partir de los materiales preparados a pH 9, se hicieron algunas medidas de DRX para llevar a cabo posteriormente refinamiento mediante el método de Rietveld y calcular los parámetros de celda y las microtensiones. En la Tabla 4.1 se presentan los valores de los parámetros estructurales obtenidos para estos materiales. Como se puede observar, los parámetros de celda unitaria se ven afectados por la presencia del TiO<sub>2</sub>, de tal manera que hay una disminución progresiva del volumen con el aumento del contenido de TiO<sub>2</sub>, tal y como se muestra en la Figura 4.4. Cuando el contenido molar de TiO<sub>2</sub> supera el 10%, es posible identificar una mínima fracción de anatasa que se hace más evidente en la muestra TBW50-9. Asimismo, en este punto ya no es tan notoria la distorsión en los parámetros de celda, lo que podría indicar que con un 10% molar se alcanza un máximo contenido de TiO<sub>2</sub> después del cual ocurre segregación. La disminución en dichos parámetros indica una cierta compresión de la estructura laminar, haciendo que también disminuyan las microtensiones y estabilizando la celda unitaria. Partiendo de estos resultados, se puede suponer que las especies asociadas al TiO<sub>2</sub> se acomodan en el interior de la estructura Aurivillius, entre las capas WO<sub>6</sub> (de tipo perovskita) y los poliedros (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>, dado el menor tamaño de los octaedros TiO<sub>6</sub> de la fase anatasa (ca. 3.9 Å) con relación a la intercapa entre las láminas de tipo perovskita WO<sub>6</sub> (ca. 5.39 Å). La contracción de la estructura se puede explicar entonces como una interacción de las unidades TiO<sub>6</sub> y WO<sub>6</sub>, intercaladas entre las capas (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>.

**Tabla 4.1. Parámetros estructurales de los materiales a pH 9, obtenidos por refinamiento Rietveld**

Muestra	Parámetros de celda (Å)			Microtensión (%)	Tamaño de dominio (nm)	Fracción de anatasa (%)
	a	b	c			
BW-9	5.443(3)	16.445(0)	5.448(4)	0.147	23	-
TBW5-9	5.440(8)	16.455(4)	5.441(9)	0.064	18	-
TBW10-9	5.439(5)	16.449(8)	5.446(5)	0.047	20	1.5
TBW50-9	5.443(1)	16.448(0)	5.441(6)	0.044	17	7.8



**Figura 4.4. Relación del volumen de celda y de las microtensiones con el contenido de TiO<sub>2</sub>, en los materiales a pH 9, a partir de refinamiento Rietveld.**

El pH de síntesis tiene influencia significativa sobre las propiedades físicas y estructurales de los materiales. En la Tabla 4.2 se recoge la información relacionada con algunas propiedades. Por una parte, se puede observar, a partir de los tamaños de dominio cristalino calculados con la ecuación de Scherrer, que las muestras preparadas a pH bajo son menos cristalinas que aquellas obtenidas a un valor alto. Este efecto, parece influir en los valores de superficie específica  $S_{BET}$ , siendo mayor el área del BW-2 en relación con la del BW-9.

En el caso de las heteroestructuras, es notoria la influencia de la incorporación de TiO<sub>2</sub> en cuanto a la disminución del tamaño de dominio cristalino. A pH 2 la relación es más evidente: un aumento en el contenido molar de TiO<sub>2</sub> conlleva a una disminución progresiva en la cristalinidad. El mismo efecto se observa en los materiales preparados a pH 9. La superficie  $S_{BET}$  resulta afectada de forma evidente: la presencia de TiO<sub>2</sub> en las heteroestructuras incrementa su área superficial, siendo las muestras a pH 2 las que exhiben mayores valores. Es interesante resaltar, respecto al aumento de la superficie, que solo en los sistemas Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> se presentan diferencias significativas entre los valores de  $S_{BET}$  a pH 2 y 9; en otras palabras, que el aumento por la incorporación de TiO<sub>2</sub> está potenciado por las condiciones bajas de pH.

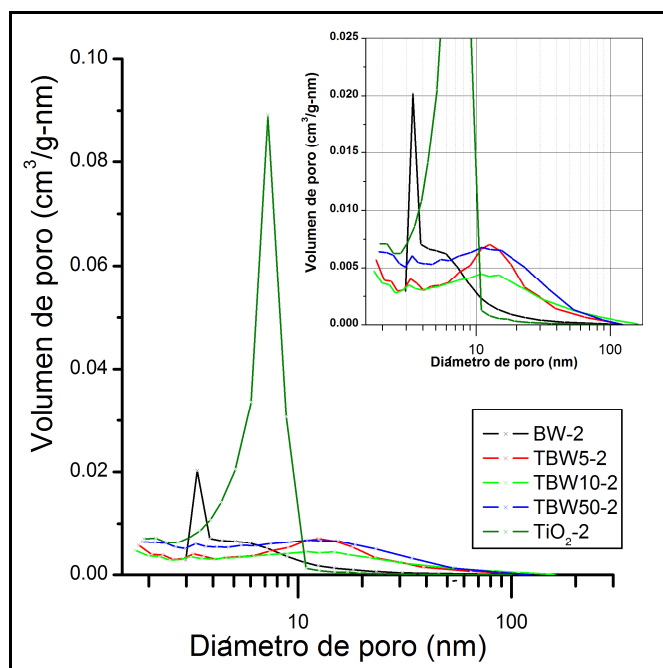
El TiO<sub>2</sub>, por su parte, se ve menos afectado por el valor de pH de preparación: la precipitación con TEA previa al tratamiento hidrotérmal mejora la cristalinidad de los materiales en el caso en que no hay tratamientos de calcinación posteriores, como ya se había observado en un trabajo anterior [25]. En este caso, no obstante, ya que para efectos comparativos el TiO<sub>2</sub> fue tratado a 300°C, no hay mayores diferencias relacionadas con el pH. Un aspecto importante

por resaltar es que el TiO<sub>2</sub> obtenido de esta manera presenta valores de S<sub>BET</sub> muy elevados, en comparación con el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

**Tabla 4.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales preparados a pH 2 y 9**

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)		Tamaño de dominio cristalino (nm)		Band gap (eV)		Ti/W (% molar) por FRX		Bi/W (% molar) por FRX	
	pH 2	pH 9	pH 2	pH 9	pH 2	pH 9	pH 2	pH 9	pH 2	pH 9
	BW	25	18	10	23	2.76	2.82	-	-	-
TBW5	52	25	9	18	2.94	3.03	5.8	7.6	2.0	2.1
TBW10	43	20	8	21	2.99	2.81	12.1	8.5	2.3	2.0
TBW50	70	37	7	16	2.98	2.83	48.3	48.0	1.9	1.9
TiO <sub>2</sub>	117	110	12	14	3.09	3.11	-	-	-	-

La distribución de poros de los materiales preparados a pH 2, calculada a partir de los resultados de fisisorción con el método BJH, se representa en la Figura 4.5.



**Figura 4.5. Relación de volumen y diámetro de poro de los materiales obtenidos a pH 2.**

Por una parte, se observa que los materiales simples BW-2 y TiO<sub>2</sub>-2 tienen distribuciones estrechas de diámetro de poro, con diferencias importantes en el volumen. El BW-2, por una parte, presenta una cantidad significativa de poros con un tamaño promedio de 3.4 nm y un volumen menor en el rango de 4-10 nm. La incorporación de TiO<sub>2</sub> en las heteroestructuras cambia considerablemente la distribución en estos materiales: con apenas 5% molar, en el TBW5-2 hay aparición de poros en el rango de los 10-100 nm, siendo incluso mayor en la muestra con mayor contenido, TBW50-2. En las heteroestructuras, el tamaño promedio de poro se incrementa a 12.5 nm. El TiO<sub>2</sub>-2 tiene una distribución más estrecha, con un volumen alto de poros de diámetro promedio de 7 nm.

Cuando las muestras se obtienen a pH 9, se observa una influencia similar de la presencia de TiO<sub>2</sub> sobre las heteroestructuras, como se muestra en la Figura 4.6.

Se puede observar una diferencia importante entre los materiales BW-2 y BW-9. Este último, tiene volúmenes de poro menores que el preparado a pH 2 y una distribución de diámetros más amplia, hasta cerca de los 100 nm, lo que podría estar relacionado con la formación de superestructuras. La incorporación de 5 y 10% molar de Ti<sup>4+</sup> solo produce pequeños incrementos en los volúmenes, sin modificar significativamente la distribución. Sin embargo, cuando el contenido se aumenta hasta 50% molar, hay una distribución intermedia entre el BW-9 y el TiO<sub>2</sub>-9, con un diámetro promedio de 12.5 nm, cercano al valor de 11 nm que corresponde al del TiO<sub>2</sub>-9 simple. Esta situación, en el caso del TBW50-9 se puede explicar a partir de la aparente segregación de TiO<sub>2</sub> observada por DRX.

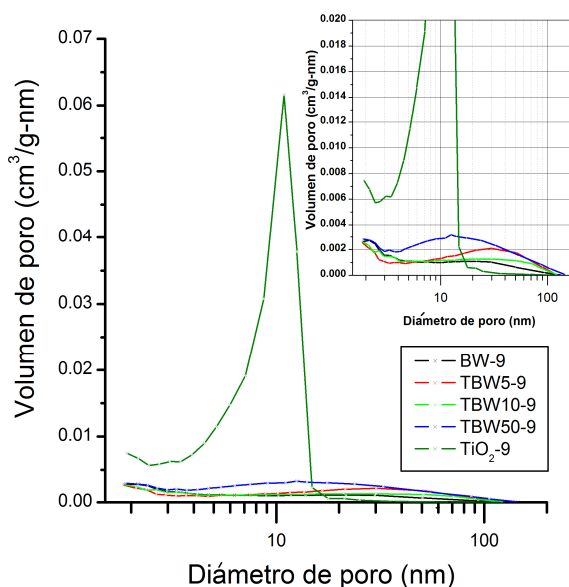


Figura 4.6. Relación de volumen y diámetro de poro de los materiales obtenidos a pH 9.



Las relaciones molares Ti/W y Bi/W fueron estimadas a partir de los resultados obtenidos por FRX y se muestran en la Tabla 4.2. Como se puede observar, hay una buena concordancia entre las relaciones Ti/W nominales y las reales. En las muestras TBW5-9 y TBW10-2 las relaciones Ti/W indican un cierto empobrecimiento en moles de W, que también se puede ver reflejado en las relaciones molares Bi/W.

La Figura 4.7 muestra los espectros de reflectancia difusa de las muestras intrínsecas y de las heteroestructuras preparadas con las dos condiciones de pH. En los materiales a pH 2 las diferencias entre el BW y el  $\text{TiO}_2$  resultan más evidentes: mientras el primero presenta un borde de absorción por encima de los 450 nm, el del segundo está próximo a los 400 nm. Este hecho justifica los diferentes valores de *band gap* presentados en la Tabla 4.2. En cuanto a las heteroestructuras, la incorporación de  $\text{TiO}_2$  produce desplazamientos hacia el azul que se hacen más evidentes con el aumento en el contenido molar, lo que se ve también reflejado en los valores de *band gap*. En todos los casos, los sistemas basados en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  presentan valores cercanos a 2.8 eV, coincidiendo con lo que ha sido indicado en la literatura.

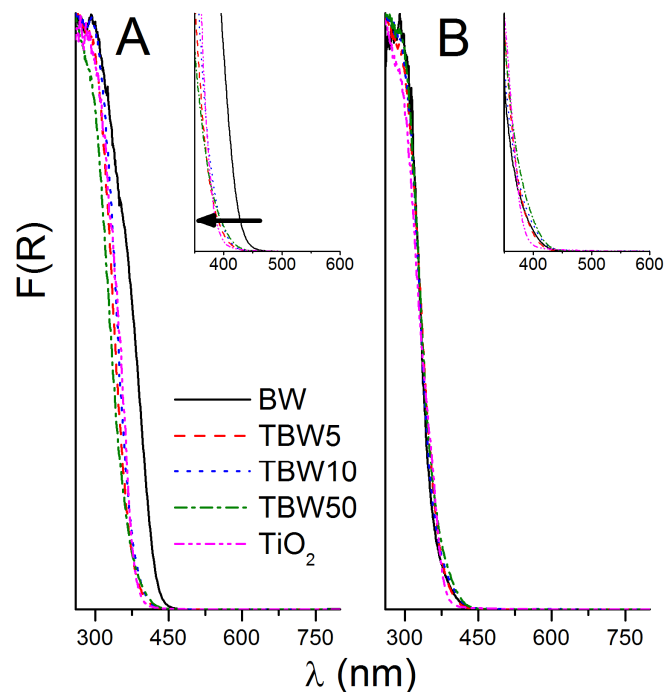
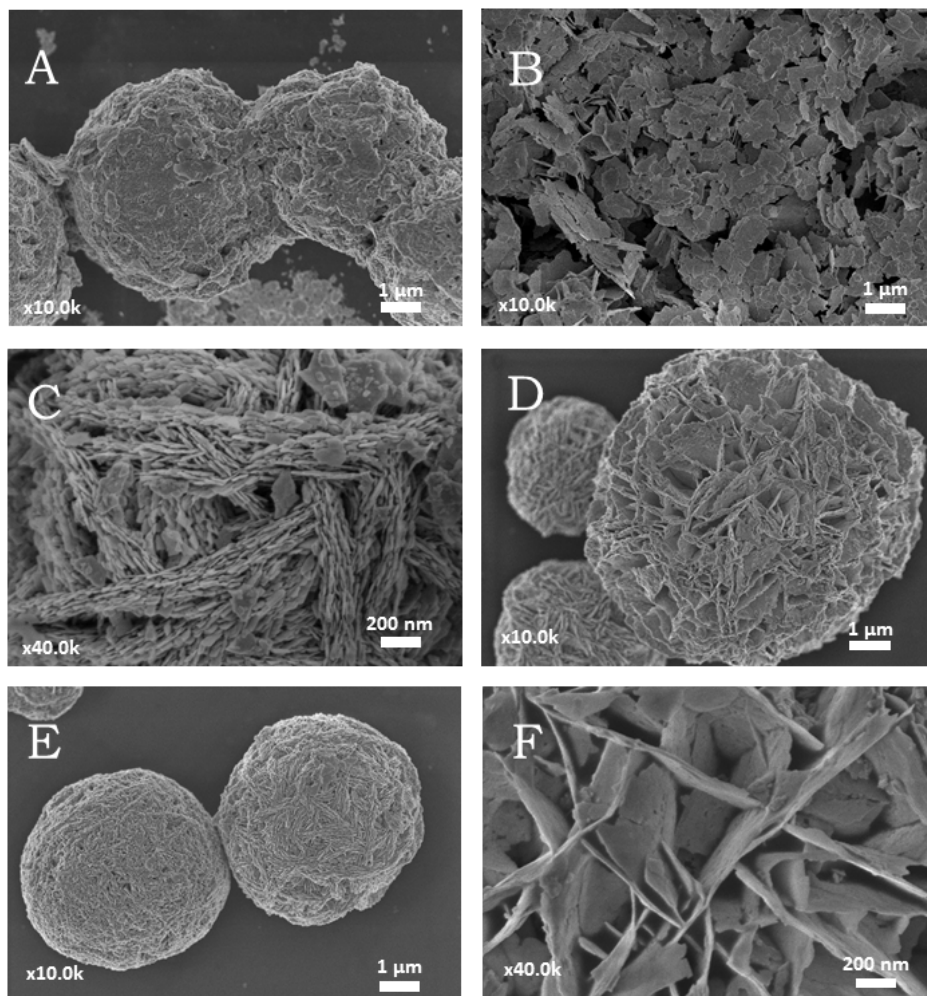


Figura 4.7. Espectros de reflectancia difusa de los materiales preparados a pH 2 (A) y 9 (B).

Las morfologías de las muestras BW-2 y BW-9 se presentan en la Figura 4.8. De manera general, puede verse que el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  es un material con forma laminar y tamaño de partícula relativamente grande. El pH de preparación tiene influencia importante en la morfología final;

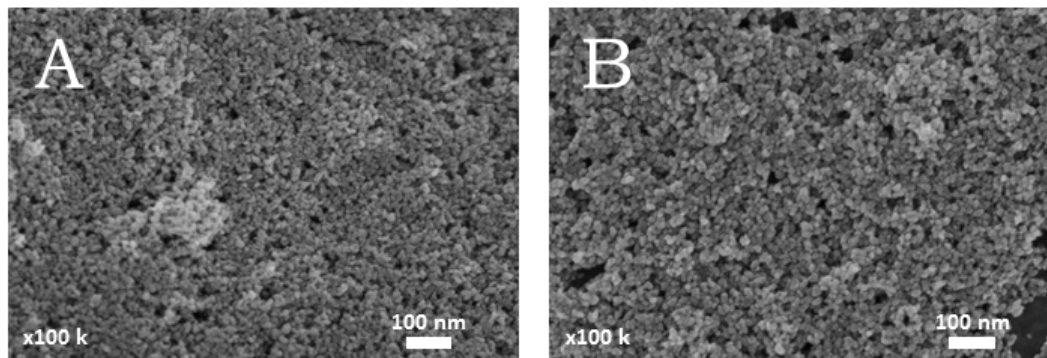
de esta manera, en las partes A, B y C de la figura, correspondientes al BW-2, se ve una ligera tendencia a la formación de estructuras organizadas (Figura 4.8 A y C), en mezcla con nanoláminas libres de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  que aparecen mayoritariamente. Cuando el pH de síntesis se incrementa a un valor de 9 (Figura 4.8 D, E y F), se favorece la formación de superestructuras jerarquizadas a partir de las partículas laminares. Estas estructuras 3D presentan radios grandes (superiores a las 3  $\mu\text{m}$ ) y están constituidos por dos tipos fundamentales de organizaciones: un tipo de superestructura abierta (como en la Figura 4.8 F) y un tipo en que las superestructuras esféricas tienen superficies cerradas.



**Figura 4.8.** Imágenes de SEM del BW-2 (A), (B), (C) y BW-9 (D), (E), (F).

En el caso del  $\text{TiO}_2$  obtenido en el laboratorio, el pH de preparación tuvo menos influencia sobre sus propiedades morfológicas. En la Figura 4.9 se muestran dos micrografías de estas muestras, donde se puede observar que este material está conformado por nanopartículas con tamaño y forma homogéneos. Las partículas se ven redondeadas y tienen diámetros menores a los 20 nm, bajo ambas condiciones de síntesis. Es evidente que la morfología del  $\text{TiO}_2$

contrasta considerablemente con la de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , y que las diferencias en los tamaños justifican también las de los valores de  $S_{\text{BET}}$  de ambos tipos de fotocatalizadores.



**Figura 4.9.** Imágenes de SEM del  $\text{TiO}_2$  preparado en el laboratorio a pH 2 (A) y 9 (B).

Por su parte, algunas imágenes de las heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  se incluyen en la Figura 4.10. De manera general, se puede afirmar que la incorporación de  $\text{TiO}_2$  cambia dramáticamente la morfología de los materiales, hecho que resulta evidente al observar que no hay formación de superestructuras jerarquizadas como en el caso del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  intrínseco. Con apenas un 5% molar de  $\text{TiO}_2$ , los materiales TBW5-2 (Figura 4.10 A, B y C) y TBW5-9 (Figura 4.10 D y E) ya muestran variaciones en su morfología: las partículas son de menor tamaño que en el caso del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , conservando la morfología de tipo laminar, y no hay autoensamblaje, lo que pone de manifiesto que las muestras preparadas a pH 9 se ven afectadas más severamente y, en comparación con las heteroestructuras obtenidas a pH 2, presentan una mayor reducción en el tamaño de partícula.

El aumento en el contenido de  $\text{TiO}_2$ , asimismo, produce una disminución en los tamaños de partícula, como se ve en las muestras TBW10-2 (Figura 4.10 F), TBW50-2 (Figura 4.10 G) y TBW50-9 (Figura 4.10 H), aunque se conserva la morfología laminar.

Como ya se ha mencionado, el estudio y control de la morfología ha sido ampliamente estudiada en fotocatalizadores de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . El mecanismo de crecimiento de nanoláminas de este compuesto en condiciones de pH neutro ha sido propuesto por Zhang y Zhu, tal y como se muestra en la Figura 4.11.

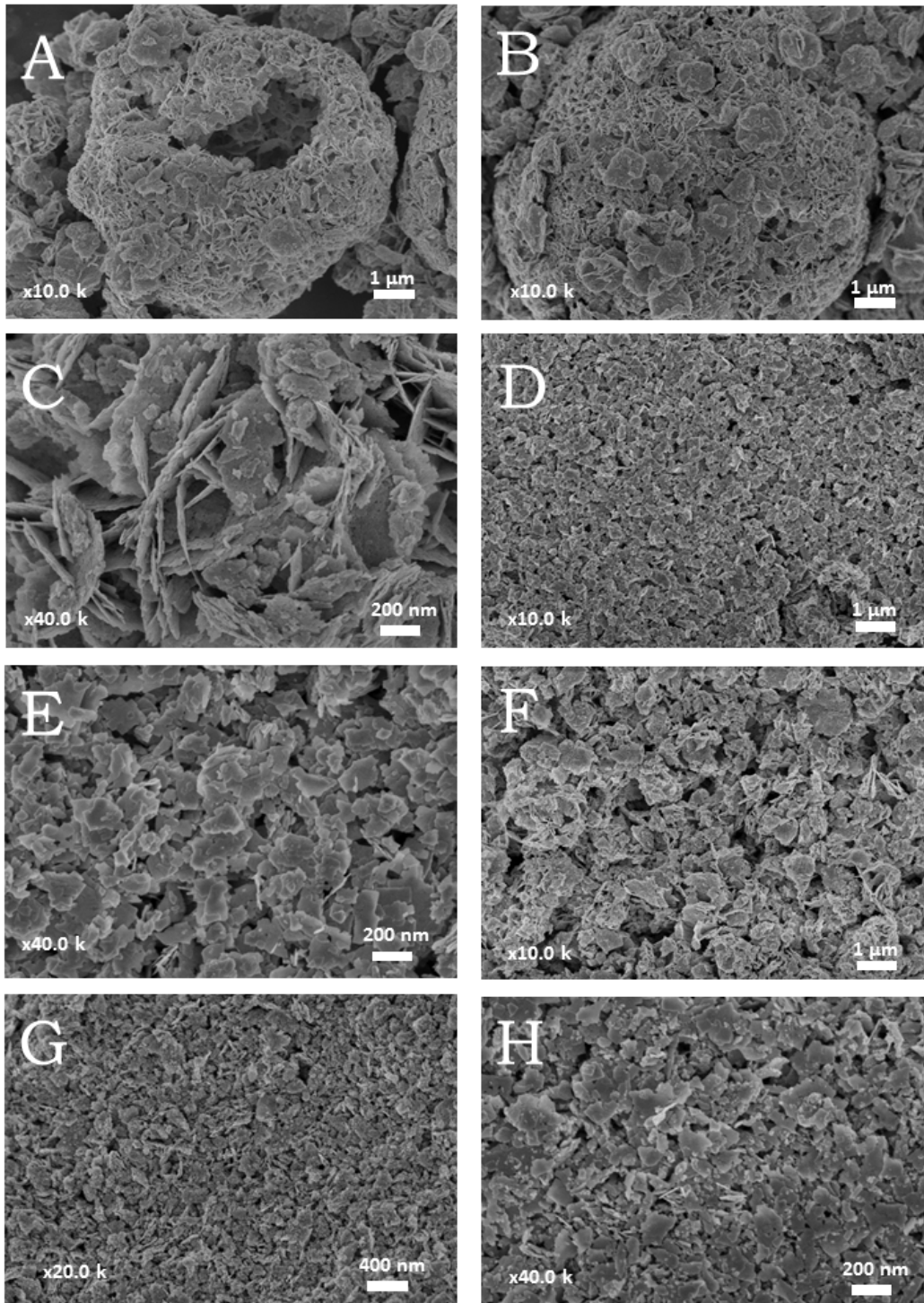


Figura 4.10. Imágenes de SEM de algunas heteroestructuras. TBW5-2 (A), (B) y (C); TBW5-9 (D) y (E); TBW10-2 (F); TBW50-2 (G) y TBW50-9 (H).

Según lo indicado, una estructura cristalina de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  se forma a partir de pequeñas partículas amorfas, gracias al proceso de maduración hidrotérmica típico, en el cual inicialmente se forman pequeños núcleos cristalinos en el medio supersaturado. Debido a la diferencia de solubilidad entre las partículas grandes y las pequeñas (de acuerdo con la ley de Gibbs-

Thomson), se favorece el crecimiento de las primeras a costo de la disolución de las segundas. Este crecimiento tiende a ser anisotrópico y paralelo a la capa de octaedros  $\text{WO}_6$  y ha sido explicado como consecuencia de las características estructurales intrínsecas de los tungstanatos, asociadas con los potenciales químicos de algunas caras sobre las que subyacen las cadenas octaédricas distorsionadas  $[\text{WO}_4]^{2-}$  [10, 26].

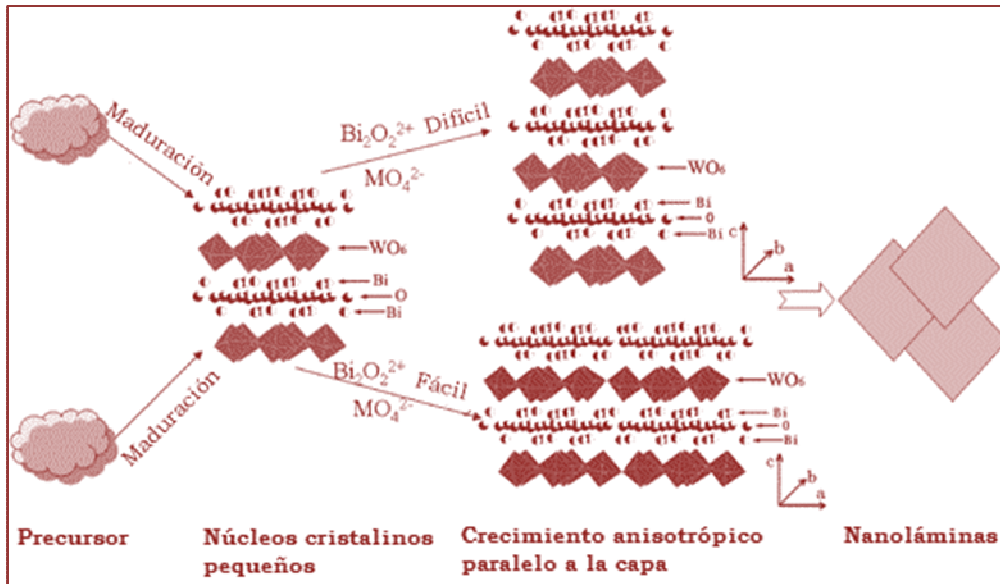


Figura 4.11. Mecanismo de crecimiento de nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (extraído de la referencia [10]).

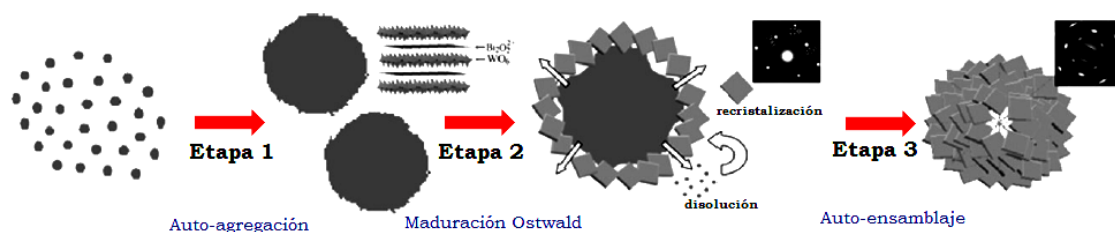
La influencia del pH de síntesis sobre la estructura de este tipo de materiales ha sido explicada a través de dos efectos: por una parte, una relación entre las concentraciones de los iones en el sistema durante el proceso de envejecimiento, influyendo sobre la proporción de una especie a otra y, por otra, la posible formación de oxoaniones  $[\text{WO}_4]^{2-}$  o polianiones de otras especies como consecuencia de la presencia de iones  $\text{OH}^-$ , que podría dar lugar a impurezas de tipo  $\text{M}_x\text{O}_y$ . En relación con la preparación de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , algunos autores han observado formación de impurezas cristalinas de  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  usando un procedimiento de preparación basado en tratamiento hidrotérmal en presencia de CTAB (como surfactante) y a condiciones de pH de 9 y 11 [27].

Como ya se mostró en la Figura 4.1, es evidente que hay una profunda dependencia de la morfología con el método y condiciones de preparación, aun en el caso de procedimientos llevados a cabo mediante síntesis hidrotérmal. Por esta razón, no es de sorprender que, a diferencia de lo indicado anteriormente, en este trabajo se hayan obtenido superestructuras mejor definidas a pH 9 sin evidencia de formación de especies secundarias además del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,

mientras que a pH 2 apenas haya habido una cierta tendencia al autoensamblaje, con una estructura claramente laminar.

La formación de superestructuras ha sido explicada mediante procesos de maduración tipo Ostwald [28]. Este mecanismo está basado en la coalescencia de partículas en la que, por transferencia de masa desde las pequeñas a las grandes, se reduce la energía libre asociada al área en la interfase partícula-matriz. Ya que las especies en la superficie son menos estables energéticamente que las que están bien ordenadas en el interior, las partículas grandes (con menor relación superficie a radio) presentan un menor estado energético, viéndose termodinámicamente favorecidas a expensas de las partículas pequeñas. En el caso de las superestructuras 3D de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , Wang *et al.* [29] llevaron a cabo un estudio por síntesis hidrotermal a diferentes tiempos y observaron su influencia en la formación de diversas morfologías, explicando el proceso por un mecanismo de maduración Ostwald, como se muestra en la Figura 4.12. Inicialmente, los precursores están presentes como partículas pequeñas con tamaños de algunos nanómetros. Estos precursores tienden a agregarse para dar lugar a micropartículas esféricas de mayor tamaño, transcurrido cierto tiempo de envejecimiento. Después, los cristalitos más pequeños en las micropartículas esféricas se disuelven gradualmente y recrystalizan en la superficie, en sitios con alta energía donde se favorece el crecimiento cristalino. Este proceso corresponde a la maduración tipo Ostwald y se lleva a cabo hasta completa difusión del núcleo de las microesferas y formación de nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (favorecidas por el crecimiento anisotrópico), si el tiempo de tratamiento hidrotermal es suficiente. La distribución de las nanoláminas en las superestructuras puede dar lugar a la curvatura y autoensamblaje en diversas morfologías como la tipo flor [29].

Es importante destacar que superestructuras con distribuciones 3D con diferentes morfologías han sido obtenidas también mediante el uso de surfactantes y plantillas, en procesos que corresponden a mecanismos de otro tipo. Por ejemplo, mediante el uso de surfactante *Pluronic* P123, es posible suprimir el crecimiento anisotrópico y la formación de las nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . En este caso, el elemento constituyente son estructuras en bloque que se conectan por efectos electrostáticos, dada la diferencia de polaridad en las partes superior e inferior de cada uno [4].



**Figura 4.12.** Mecanismo de formación de las superestructuras de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  mediante maduración Ostwald (extraído de la referencia [28]).

En cierta manera, se puede observar una relación entre la cristalinidad y la formación de superestructuras. A partir de este hecho, es posible asociar el crecimiento y obtención de sistemas 3D jerarquizados en los materiales obtenidos a pH 9, con su mayor tamaño de dominio cristalino. No obstante, el que también haya una organización incipiente en la morfología de la muestra BW-2, sugiere que en nuestro caso el pH influye en la velocidad del mecanismo de cristalización, aunque tratamientos hidrotermales más prolongados en este sistema a pH 2, podrían igualmente dar lugar a la formación de superestructuras.

Con el objetivo de observar la influencia del pH de síntesis sobre algunas de las propiedades físicoquímicas relacionadas principalmente con la estructura, morfología y comportamiento fotocatalítico, algunas muestras adicionales fueron preparadas a dos condiciones intermedias de pH: 5 y 7. Para ello, se sintetizaron las muestras intrínsecas  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{TiO}_2$  y la heteroestructura TBW5-p, siguiendo la misma metodología de preparación que en las que fueron preparadas con otros valores de pH.

La Figura 4.13 resume algunas de las propiedades más importantes de estos materiales bajo las cuatro condiciones de pH. En primer lugar, es evidente que hay una dependencia significativa del tamaño de dominio cristalino en el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con relación al pH de síntesis. Tal y como se había visto, a pH neutro o básico (7 y 9) hay un aumento considerable en la cristalinidad, que ya se observa cuando el pH se incrementa de 2 a 5. Este hecho se puede explicar por la adición de TEA: la preparación de compuestos como el  $\text{TiO}_2$  en presencia de aminas como controladores de forma ha mostrado que hay una influencia entre el tipo de amina y la morfología de las partículas, debido a la afinidad que pueden tener ciertos grupos amino con algunos planos cristalinos. En este caso, sin embargo, se ha visto que las aminas terciarias como la trimetilamina y la trietilamina (TEA) tienen un rol de otro tipo, actuando

como agente complejante y promoviendo el crecimiento más que ejerciendo control sobre la forma de la partícula [30].

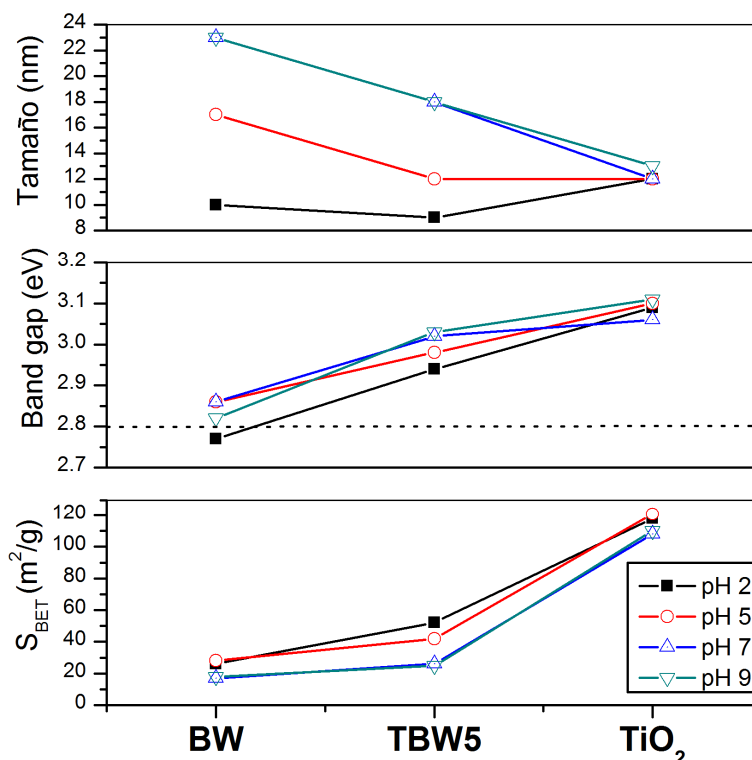


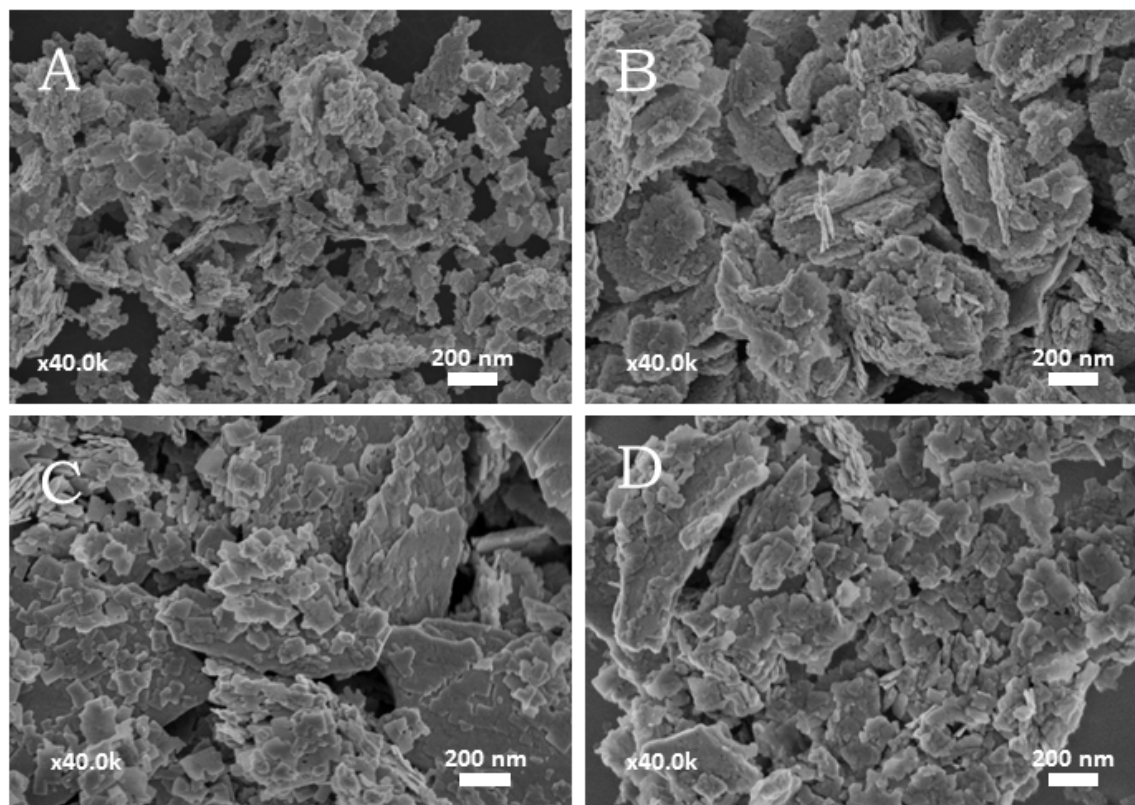
Figura 4.13. Comparación de algunas propiedades fisicoquímicas de los materiales BW-p, TBW5-p y TiO<sub>2</sub>-p, preparados a pH 2, 5, 7 y 9.

La presencia de TiO<sub>2</sub> en las heteroestructuras, no obstante, disminuye el efecto de crecimiento causado por la adición de TEA y los materiales con TiO<sub>2</sub> preparados a pH 5, 7 y 9 sufren disminuciones más notorias en los tamaños. De la misma manera, considerando la íntima relación que hay entre el tamaño y la superficie S<sub>BET</sub>, el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> a pH ácido exhibe mayor área, así como las heteroestructuras TBW5-2 y TBW5-5, en comparación con las muestras a pH neutro o básico. La incorporación de TiO<sub>2</sub> incrementa la S<sub>BET</sub> en todos los casos. En general, todas las muestras BW-p tienen valores de *band gap* próximos al teórico (2.8 eV) con cierta independencia del pH, mientras que la incorporación de Ti<sup>4+</sup> supone en todos los casos un incremento en menor o mayor grado similar para todas las heteroestructuras. Se puede destacar, sin embargo, que tanto el BW-2 como el TBW5-2 muestran los valores de *band gap* más bajos de toda la serie.

El TiO<sub>2</sub>, por su parte, no presenta cambios importantes en ninguna de sus propiedades como consecuencia de variaciones en el pH de preparación.



Las morfologías de las muestras a pH intermedio se presentan en las micrografías de SEM de la Figura 4.14. En todos los casos, los materiales consisten de nanoláminas con una cierta tendencia a la agregación, sin dar lugar a formación de algún tipo de superestructura 3D. En los sistemas TBW5-5 y TBW5-7 tampoco hay evidencia de alguna modificación significativa en la forma, como consecuencia de la presencia de  $\text{Ti}^{4+}$ , a pesar de las variaciones que se observaron por DRX en la cristalinidad de estos materiales.



**Figura 4.14.** Imágenes de SEM de los materiales obtenidos a valores de pH intermedios. BW-5 (A), TBW5-5 (B), BW-7 (C) y TBW5-7 (D).

Además de la influencia del pH sobre las propiedades que se han presentado, también se observó un efecto sobre las características texturales de las muestras, en particular sobre las distribuciones de tamaños de poro que se muestran en la Figura 4.15. Como ya se había indicado antes, hay diferencias evidentes entre los materiales de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  obtenidos a valores extremos de pH, 2 y 9. Mientras que, entre el BW-7 y el BW-9 no hay variaciones apreciables, ya con un aumento de pH 2 a 5, el BW-2 y el BW-5 difieren de manera significativa: al incrementarse el pH, se incrementa la presencia de poros en el rango de 10 a 100 nm, con predominancia de un tamaño promedio de 30 nm. Dicho de otra forma, cuando se agrega TEA durante la síntesis del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , hay una tendencia por pasar de estructuras

predominantemente microporosas a superficies mesoporosas con tamaños de hasta 100 nm. En cuanto al  $\text{TiO}_2$ , el efecto del pH es menos marcado, como ya se había observado sobre otras propiedades físicas. Si bien, con el aumento del pH se produce un ligero desplazamiento en el rango de diámetros de poro y el tamaño promedio, en general, los valores se mantienen entre 7-15 nm y los volúmenes son relativamente altos, comparados con los de los materiales BW-p.

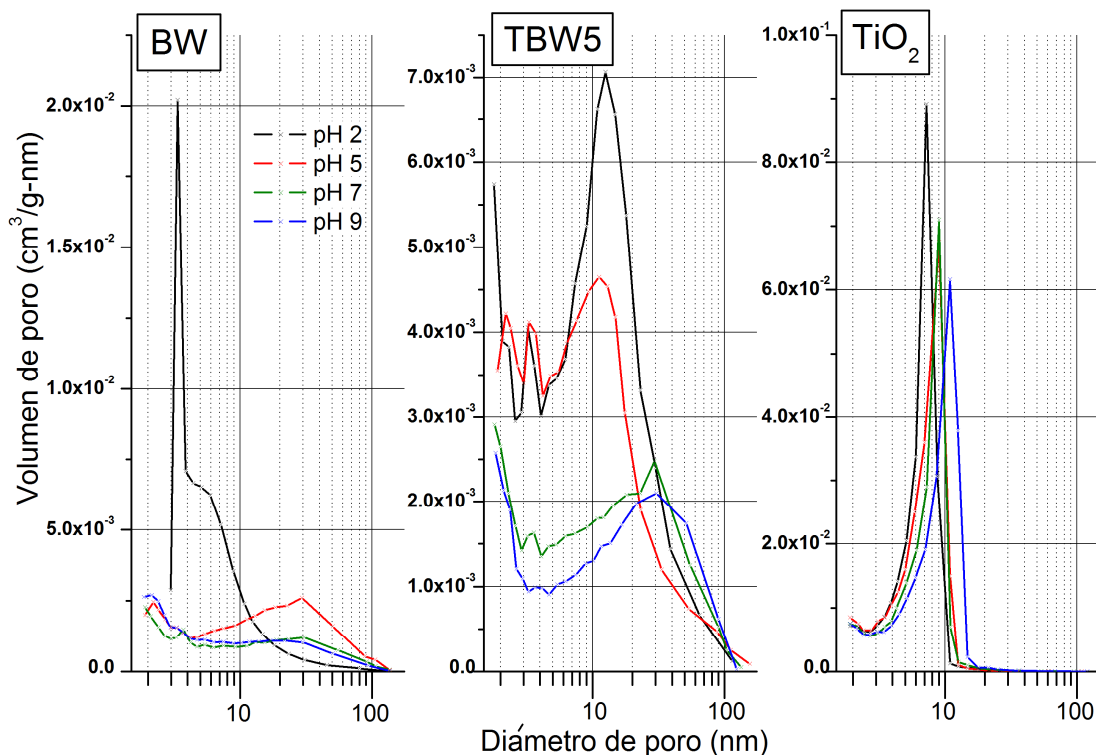


Figura 4.15. Distribución de poros en los sistemas BW-p, TBW5-p y  $\text{TiO}_2$ -p obtenidos a pH 2, 5, 7 y 9.

Las heteroestructuras TBW5-p se ven afectadas tanto por el pH como por la adición de  $\text{TiO}_2$ . Por una parte, los dos materiales sintetizados a condiciones ácidas (TBW5-2 y TBW5-5), muestran un mayor volumen de poro y tienen un diámetro promedio entre 11-13 nm; por otra, los dos preparados a condiciones neutras o básicas (TBW5-7 y TBW5-9) tienen distribuciones más amplias, con menores volúmenes y un tamaño promedio cercano a los 30 nm. Aunque para las cuatro muestras el rango es amplio, se puede afirmar que a pH ácido la porosidad es más próxima a la del  $\text{TiO}_2$ , mientras que a pH neutro o básico, prevalece la del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

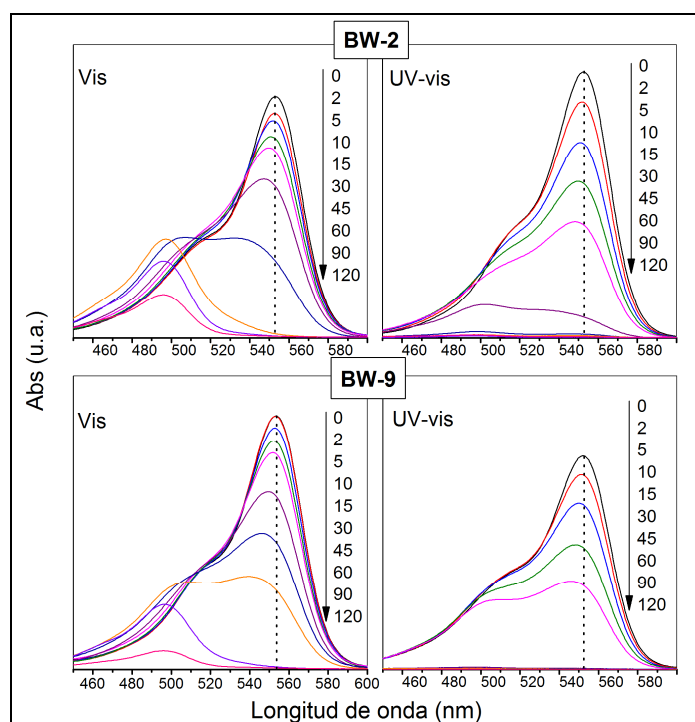
Resulta particularmente interesante que la muestra TBW5-9 en comparación con la BW-9, no se haya visto muy afectada por la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en su superficie  $S_{\text{BET}}$  y en la

distribución de poros, a pesar de los cambios dramáticos en su morfología, en relación a la inhibición del autoensamblaje en superestructuras jerarquizadas.

#### 4.3.2. Evaluación fotocatalítica

Como ya se indicó previamente, en estos estudios se han llevado a cabo varios ensayos de degradación fotocatalítica con las muestras intrínsecas  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{TiO}_2$  y con las heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  con diferentes contenidos de  $\text{TiO}_2$ . Para ello, se ha elegido inicialmente la RhB como sustrato. Los ensayos se han realizado bajo irradiación UV-vis (solar simulada) y vis (solo visible).

En principio, las muestras BW-2 y BW-9 han sido eficientes en la fotodegradación de la RhB bajo ambas condiciones de iluminación, tal y como se muestra en la Figura 4.16.



**Figura 4.16.** Evolución de los perfiles de absorción de la RhB ( $C_0=5\text{ppm}$ ) durante los ensayos fotocatalíticos con las muestras BW-2 y BW-9, bajo irradiación UV-vis y vis.

Mientras que tras 15 min, ya no hay presencia de ninguna banda asociada a la RhB con el BW-9, con el BW-2 ocurre la desaparición casi completa después de 30 min, cuando son irradiadas con luz UV-vis. Cuando se filtra la radiación con  $\lambda < 400$  nm, es decir, bajo solo luz visible, se observan cambios importantes en el proceso tal y como era de esperar. Dado que bajo estas

condiciones la intensidad de la radiación es reducida aproximadamente en un 50%, el proceso con ambos materiales se ralentiza: con el BW-2, el pico ubicado a 553 nm (asociado a la RhB) desaparece después de 60 min y, con el BW-9, apenas después de 90 min. Más allá de esto, se evidencia un desplazamiento del máximo de absorción hacia el azul por un efecto hipsocrómico que, tal y como ya se había indicado, es característico del mecanismo a través de N-deetilaciones sucesivas. Este desplazamiento está presente en los ensayos bajo las dos condiciones de irradiación; no obstante, es más notorio en las pruebas hechas solo con luz visible y puede estar relacionado con procesos de fotosensibilización. Transcurridos 120 min, en los ensayos en visible persisten señales con máximos en ca. 498 nm y la solución mantiene cierta coloración, lo que indica un menor grado de mineralización.

Las curvas de conversión de RhB que se muestran en la Figura 4.17 permiten comparar los comportamientos de los materiales intrínsecos BW-p con las heteroestructuras y con el TiO<sub>2</sub>.

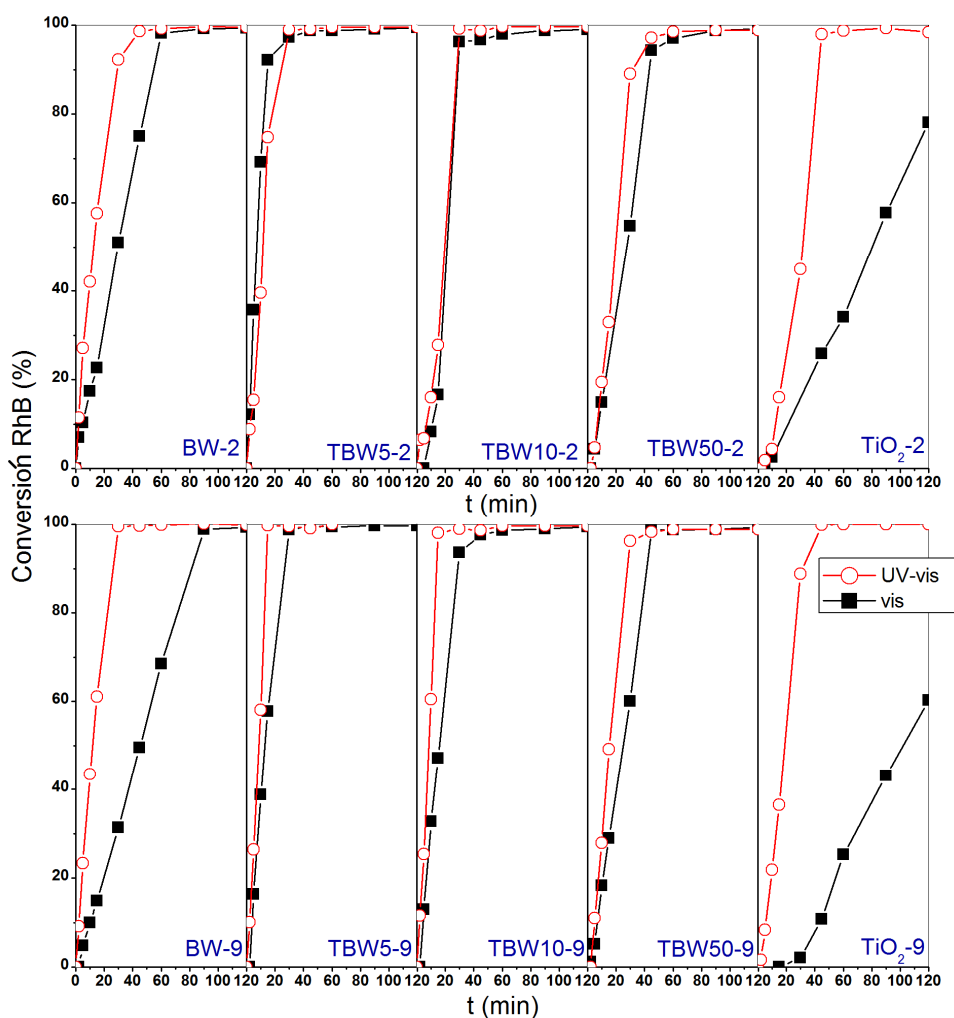


Figura 4.17. Evolución la conversión de RhB ( $C_0=5\text{ppm}$ ) durante los ensayos fotocatalíticos con las muestras BW-p, TBWx-p y TiO<sub>2</sub>-p, preparadas a pH 2 y 9, bajo irradiación UV-vis y vis.

Como resulta evidente, la incorporación de Ti<sup>4+</sup> al Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> en las heteroestructuras mejora el comportamiento fotocatalítico bajo ambas condiciones de iluminación. Particularmente en los sistemas preparados a pH 2, disminuyen las diferencias entre las curvas de conversión en UV-vis y en vis, lo que sugiere un efecto sinérgico entre los semiconductores intrínsecos Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y TiO<sub>2</sub>. En casi todos los casos con las muestras TBW5-p y TBW10-p, la RhB es convertida completamente en menos de 20 min, dando una idea de la eficiencia del proceso. Un aspecto adicional por destacar es el importante grado de conversión de la RhB observado en el ensayo bajo iluminación vis con el TiO<sub>2</sub>-p. Este hecho puede ser explicado de dos maneras: por una parte, el efecto fotosensibilizador de la RhB, por el cual puede sufrir N-deetilaciones sucesivas hasta cierto punto y, por otra, la contribución mínima de radiación UV-A (0.15 W/m<sup>2</sup>) que no es filtrada por la película de poliéster que podría ser suficiente para fotoactivar el TiO<sub>2</sub>. La evolución por la vía fotosensibilizada debe verse afectada por la hipsocromía asociada a la pérdida de grupos N-etilo, haciendo que, a medida que la RhB evoluciona hacia los intermedios N-deetilados, estos absorban menos eficientemente la radiación visible. Por esta razón, se esperan grados de mineralización bajos a través de este mecanismo.

La mayor eficiencia de las heteroestructuras Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> se ve confirmada por los cálculos de las velocidades iniciales de degradación, como se muestran en la Figura 4.18. En particular, la muestra TBW5-2 presenta una fotoactividad mejorada, con una mayor velocidad inicial bajo irradiación vis, que bajo UV-vis. Asimismo, los materiales preparados a pH 9, TBW5-9 y TBW10-9, tienen comportamientos similares y exhiben buenas propiedades fotocatalíticas en los ensayos con iluminación UV-vis. En general, observando las velocidades obtenidas únicamente bajo irradiación visible, la alta eficiencia en los sistemas acoplados sugiere que un efecto mixto de fotoactividad y fotosensibilización mejora su comportamiento, en comparación con los materiales simples.

Las gráficas de la derecha en la Figura 4.18 recogen los valores de velocidad normalizados por unidad de S<sub>BET</sub> de cada material; de esta manera, se pretende observar la fotoactividad asociada a las características de cada sistema independientes de su superficie específica. En este caso, es clara la influencia positiva de la presencia del TiO<sub>2</sub> en los sistemas a pH 9, al menos en relaciones de hasta un 10% nominal. Ya que estos materiales sufrieron modificaciones significativas en su morfología, habiendo inhibición en el crecimiento de superestructuras 3D y presentándose incrementos menores en su área superficial, el mejor comportamiento de las muestras TBW5-9 y TBW10-9, con respecto al BW-9 y al TiO<sub>2</sub>-9, tanto en UV-vis como en vis, sugieren más un efecto sinérgico entre el TiO<sub>2</sub> y el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. En el TiO<sub>2</sub>-h

preparado a ambas condiciones de pH destaca una disminución considerable en la velocidad inicial normalizada; esto indica que gran parte de la eficiencia observada en la degradación de RhB en UV-vis viene asociada a la superficie específica elevada de este fotocatalizador.

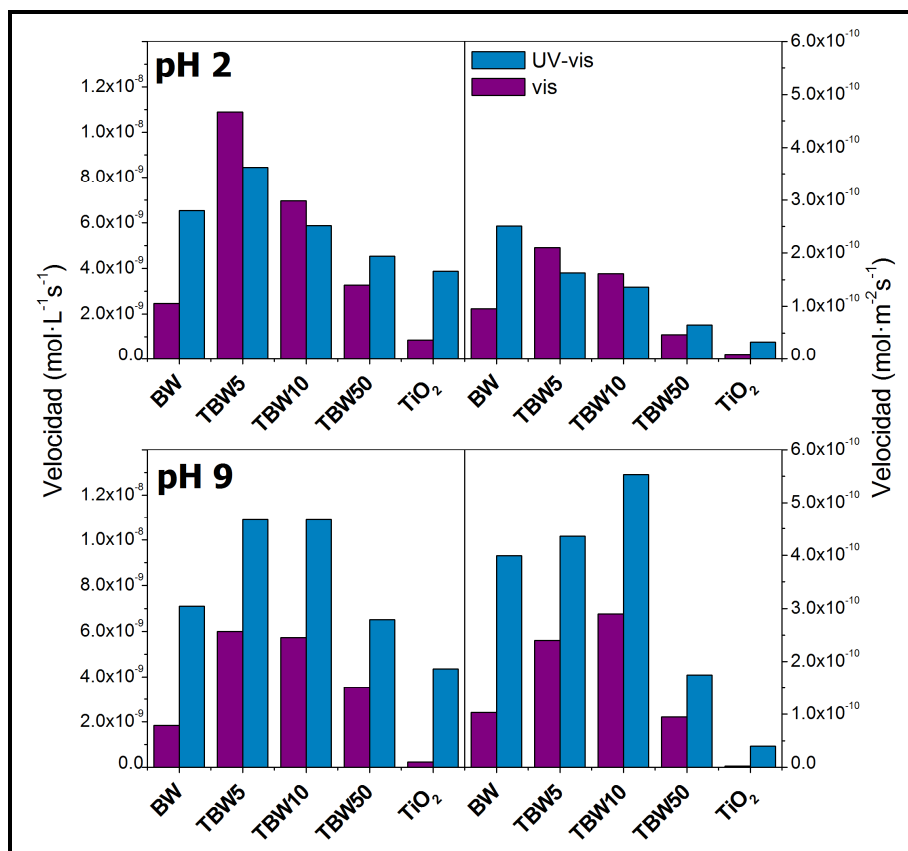


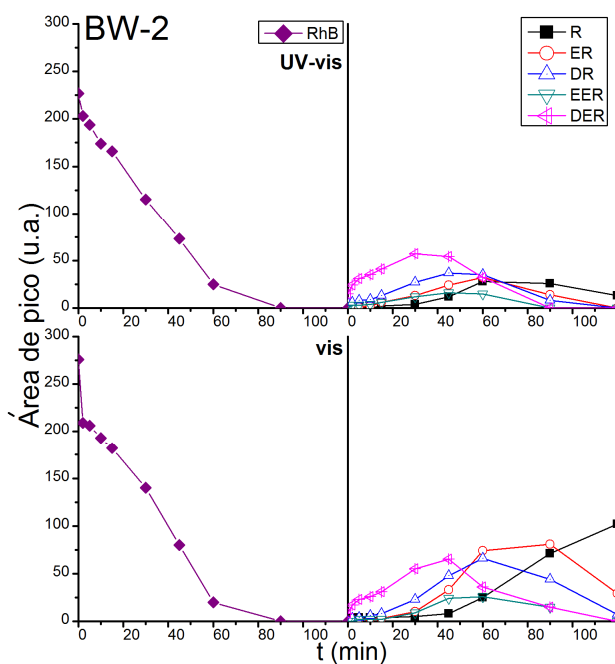
Figura 4.18. Velocidades iniciales de degradación de RhB ( $C_0=5\text{ppm}$ ) durante los ensayos fotocatalíticos con las muestras BW-p, TBWx-p y  $\text{TiO}_2$ -p, preparadas a pH 2 y 9, bajo irradiación UV-vis y vis. En la derecha, se muestran las velocidades normalizadas por área  $S_{\text{BET}}$  de fotocatalizador.

De cualquier manera, vistos los resultados anteriores, se puede observar que el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  es un material fotoactivo en visible y que puede ser usado en la fotodegradación de la RhB de una manera eficiente. La preparación de heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  con bajas relaciones nominales (en particular, con una relación molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  de 5%) es una buena alternativa para la obtención de fotocatalizadores mejorados, gracias a un efecto sinérgico entre los compuestos simples, por un mecanismo que se propondrá más adelante.

Una vez determinada la relación nominal óptima en los sistemas mixtos, algunos ensayos adicionales con soluciones de RhB ( $C_0=10\text{ ppm}$ ) fueron hechos usando los materiales BW-p y TBW5-p. El análisis de la evolución del proceso se hizo a partir del seguimiento mediante cromatografía líquida HPLC. Para ello, se identificaron cinco picos relacionados con los

intermedios N-deetilados ya descritos ( $\text{RhB} < \text{DER} < \text{EER} < \text{DR} < \text{ER} < \text{R}$ , en orden del menos al más N-deetilado), además de la RhB.

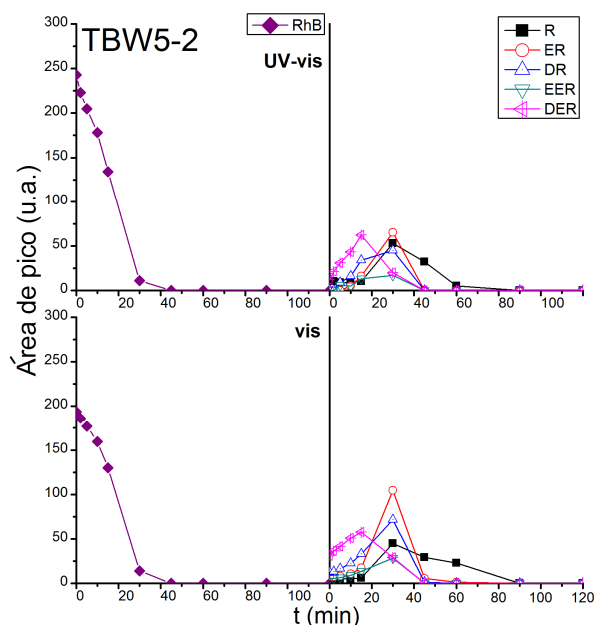
En las Figuras 4.19 y 4.20, se presenta la evolución de las áreas de pico correspondientes a la RhB y a los intermedios N-deetilados, en los ensayos con las muestras BW-2 y TBW5-2, bajo irradiación UV-vis y vis.



**Figura 4.19. Evolución de las áreas de pico de la RhB [ $C_0=10$  ppm] y de los intermedios N-deetilados, en los ensayos bajo iluminación UV-vis (solar simulada) y vis, con el BW-2.**

En principio, la desaparición de la RhB con el BW-2, usando ambas condiciones de iluminación, ocurre dentro de los primeros 90 min aunque, como se puede observar en la Figura 4.19, ya a 60 min el área de pico correspondiente a este compuesto está cercana a la desaparición. Sin embargo, la evolución de los intermedios N-deetilados sugiere que los procesos ocurren por diferentes mecanismos en cada condición. Mientras que en UV-vis, el primer intermedio N-deetilado (DER) tiene una intensidad máxima en el rango de los 30-45 min y desaparece después de 90 min (igual que la RhB), en el ensayo bajo solo luz visible, este compuesto apenas desaparece al final del ensayo, a los 120 min. De la misma manera, observando los demás intermedios, se puede ver que en UV-vis todos los intermedios tienen un máximo de formación entre los 45-60 min y que posteriormente tienden a desaparecer de una manera más o menos simultánea. Esto sugiere que hay un mecanismo mixto vía N-deetilaciones sucesivas, que da lugar a la formación de dichos intermedios, y vía ruptura del cromóforo, haciendo que

estos desaparezcan rápidamente. En visible, en cambio, la aparición de los máximos de los compuestos N-deetilados es progresiva: DER a 45 min, EER y DR a 60 min y ER a 90 min, mientras que el más N-deetilado (R) sigue incrementándose al final del ensayo, a los 120 min. El hecho de que el aumento en cada intermedio esté asociado con el decremento del pico del inmediatamente anterior (en términos de grupos N-etilo), hace evidente el predominio de una vía a través de N-deetilaciones.



**Figura 4.20. Evolución de las áreas de pico de la RhB [ $C_0=10$  ppm] y de los intermedios N-deetilados, en los ensayos bajo iluminación UV-vis (solar simulada) y vis, con el TBW5-2.**

Los resultados correspondientes a la muestra TBW5-2 se muestran en la Figura 4.20. En este caso, con el uso de esta heteroestructura, las diferencias entre la evolución de los picos bajo ambas condiciones de irradiación son menos notorias. Tanto con irradiación UV-vis como con solo vis, la RhB desaparece dentro de los primeros 30 min. En el caso de los intermedios, hay una formación inicial del intermedio DER, con un máximo a 15 min y, posteriormente, hay aparición de los picos correspondientes a intermedios más N-deetilados, con áreas máximas a 30 min y desaparición completa a 90 min. Aunque bajo luz visible los picos de los intermedios ER y DR en los máximos son mayores que bajo UV-vis, sugiriendo que un porcentaje más elevado del sustrato inicial (RhB) pasa por esta vía de formación.

En consecuencia, con el TBW5-2 persisten las dos vías de fotodegradación (N-deetilaciones y ruptura del cromóforo) con las dos condiciones de iluminación; habiendo una variación en su

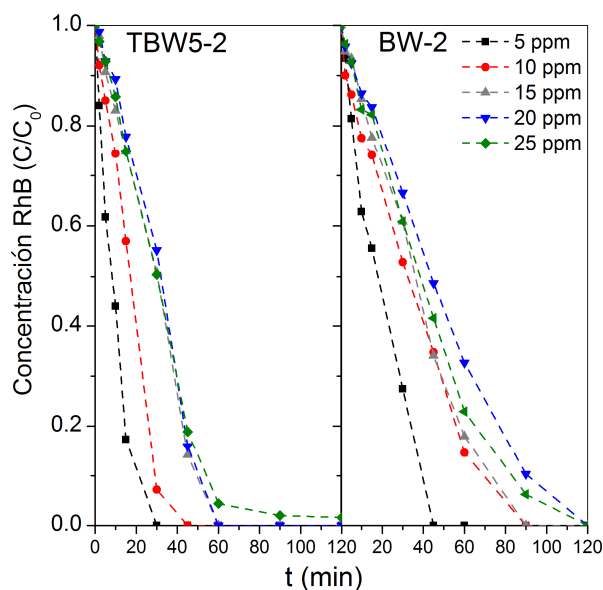


contribución según el intervalo de radiación: en visible, se favorece un proceso inicial de N-deetilaciones sucesivas, mientras que en UV-vis, puede haber ruptura del cromóforo de forma simultánea, haciendo que no toda la RhB pase por los intermedios ER y R.

A partir de los resultados anteriores, es claro que la presencia del  $\text{TiO}_2$  en la heteroestructura TBW5-2 mejora considerablemente las propiedades fotocatalíticas de degradación del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  intrínseco (BW-2). Algunos ensayos con diferentes concentraciones iniciales de RhB fueron realizados bajo luz UV-vis (solar simulada), con el objetivo de observar la influencia y el comportamiento en soluciones más concentradas.

La evolución de las concentraciones de RhB con el tiempo se presenta en la Figura 4.21; en ella se observa que, en todos los casos, existe cierta independencia en la velocidad inicial respecto a la concentración  $C_0$  en la heteroestructura TBW5-2, para valores de  $C_0$  de 15 a 25 ppm. En general, con concentraciones entre 10 y 25 ppm, hay degradación casi completa de la RhB en un lapso de 60 min. Con el BW-2, el aumento en la concentración supone mayores tiempos de degradación e, incluso, en el caso de soluciones con 20 y 25 ppm, la desaparición de la RhB se produce apenas después de 120 min; al final de los ensayos con mayores concentraciones iniciales, aún hay cantidades remanentes de intermedios N-deetilados.

En la tabla que se presenta a la derecha de la Figura 4.21 se recogen las medidas finales de TOC en solución, después de 120 min. A partir de estos resultados, se puede destacar que con ambos materiales se obtienen grados de mineralización de RhB relativamente importantes, indicando que hay un proceso fotocatalítico de oxidación total y no solo un mecanismo fotosensibilizado de decoloración. El BW-2 se ve más severamente afectado por la concentración inicial de la solución: así, con aumentos de apenas 5 ppm (de RhB), los valores finales de TOC en muchos casos se duplicaron, indicando la presencia de intermedios de degradación sin oxidar, como puede preverse en la prueba llevada a cabo con la solución más concentrada (25 ppm). La heteroestructura TBW5-2, en cambio, al menos hasta una concentración de 20 ppm, mantiene valores de TOC finales bajos, menores de 2 ppm. Esto, sumado a unas velocidades iniciales de degradación mayores, evidencia que el sistema mixto es más fotoactivo que el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  intrínseco, destacando el efecto positivo de la incorporación del  $\text{TiO}_2$ .



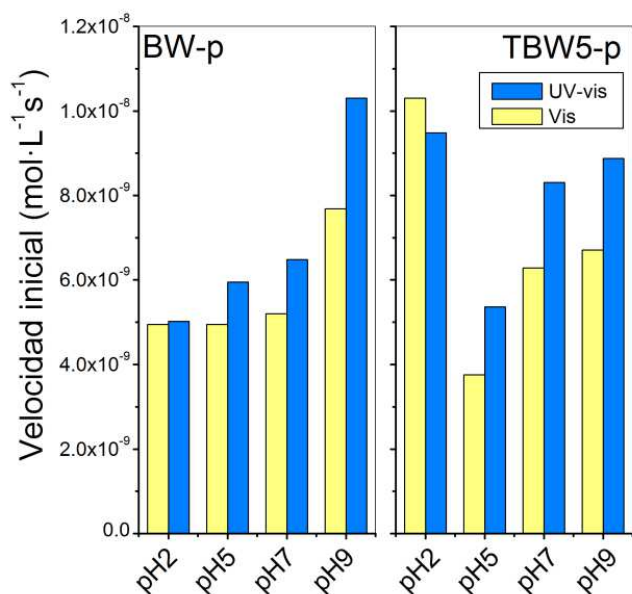
$C_0$ RhB (ppm)	BW-2	TBW5-2
5	0.91	0.75
10	1.91	1.52
15	4.91	1.59
20	6.96	1.67
25	12.83	4.09

**Figura 4.21.** Evolución de las concentraciones de RhB en los ensayos con diferentes concentraciones iniciales, con el TBW5-2 y el BW-2 bajo irradiación UV-vis. A la derecha, una tabla con los valores (ppm) de TOC finales (después de 120 min).

Una vez observado el comportamiento del BW-2 intrínseco en comparación con la heteroestructura TBW5-2, se evaluó la influencia del pH de síntesis en la degradación de soluciones de RhB [ $C_0=10$  ppm] con los sistemas BW-p y TBW5-p, bajo las dos condiciones de irradiación. Los resultados concernientes a las velocidades iniciales se presentan en la Figura 4.22. En principio, es clara la evolución de la fotoactividad con el incremento del pH de preparación. Particularmente el material BW-9 presenta la velocidad inicial más alta en condiciones de luz UV-vis y la mejor respuesta en solo visible, entre los materiales de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  intrínseco. Aunque no se han hecho estudios sistemáticos de la adsorción de la RhB sobre estos materiales preparados a diferentes valores de pH, la comparación entre la concentración de la solución y la concentración después de los primeros minutos de adsorción-desorción a oscuras, muestra una mayor tendencia de la molécula de RhB por adsorberse sobre muestras obtenidas a pH alto. Si adicionalmente se considera que en la muestra BW-9 hay formación de superestructuras jerarquizadas, se puede explicar y prever su eficiencia superior, al menos en la decoloración de la solución de RhB en estos ensayos. Ya algunos autores han indicado que en sistemas con estructuras 3D formadas por nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , hay combinación de mesoporos y macroporos que pueden constituirse en caminos de transporte. Así, en estas superestructuras se favorece el transporte de las moléculas reactantes hacia sitios activos en la superficie del fotocatalizador [4].

Por otra parte, solo en los materiales TBW5-2 y TBW5-7, la incorporación de Ti<sup>4+</sup> para formar heteroestructuras tiene un efecto positivo en las velocidades en los ensayos bajo ambas condiciones de iluminación. Particularmente, el TBW5-2 es el material más fotoactivo en visible, con muy poca diferencia respecto a la velocidad obtenida en el ensayo bajo UV-vis. La influencia negativa sobre el TBW5-9 puede comprenderse fácilmente a partir de la destrucción de la morfología jerarquizada, lo que influye en las propiedades de adsorción de este material, en comparación con el BW-9.

Aunque en principio los resultados de velocidades iniciales sugieren que el BW-9 es el mejor fotocatalizador en condiciones UV-vis, las medidas de TOC que se muestran en la tabla a la derecha de la Figura 4.22 indican mayor concentración de TOC remanente con esta muestra que con el BW-2. Este hecho evidencia la importancia de comprobar que haya un proceso de mineralización del contaminante y no únicamente la decoloración de la solución, en el caso de ensayos realizados con colorantes. En general, con casi todas las muestras BW-p y TBW5-p se obtienen concentraciones bajas de TOC al finalizar los ensayos, siendo menores las que consiguen con irradiación UV-vis. La heteroestructura TBW5-2 destaca por presentar el mejor grado de mineralización.



Muestra	TOC (ppm)	
	UV-vis	Vis
BW-2	1.907	3.068
BW-5	3.609	5.801
BW-7	3.120	4.455
BW-9	2.929	2.159
TBW5-2	1.527	4.49
TBW5-5	2.592	2.829
TBW5-7	2.994	4.979
TBW5-9	3.296	3.101

Figura 4.22. Velocidades iniciales de degradación de RhB en los ensayos bajo irradiación UV-vis y vis, usando los materiales BW-p y TBW5-p preparados a diferentes valores de pH. A la derecha, una tabla con los valores (ppm) de TOC finales (después de 120 min).

Dada la mejora en la fotoactividad obtenida en la heteroestructura TBW5-2 tanto en condiciones de iluminación solar simulada como solo bajo componente visible, algunos procesos electrónicos entre los óxidos simples son propuestos, tal como se muestra en la Figura 4.23. En ellos, se muestra la posibilidad de un comportamiento sinérgico que favorece la separación de cargas.

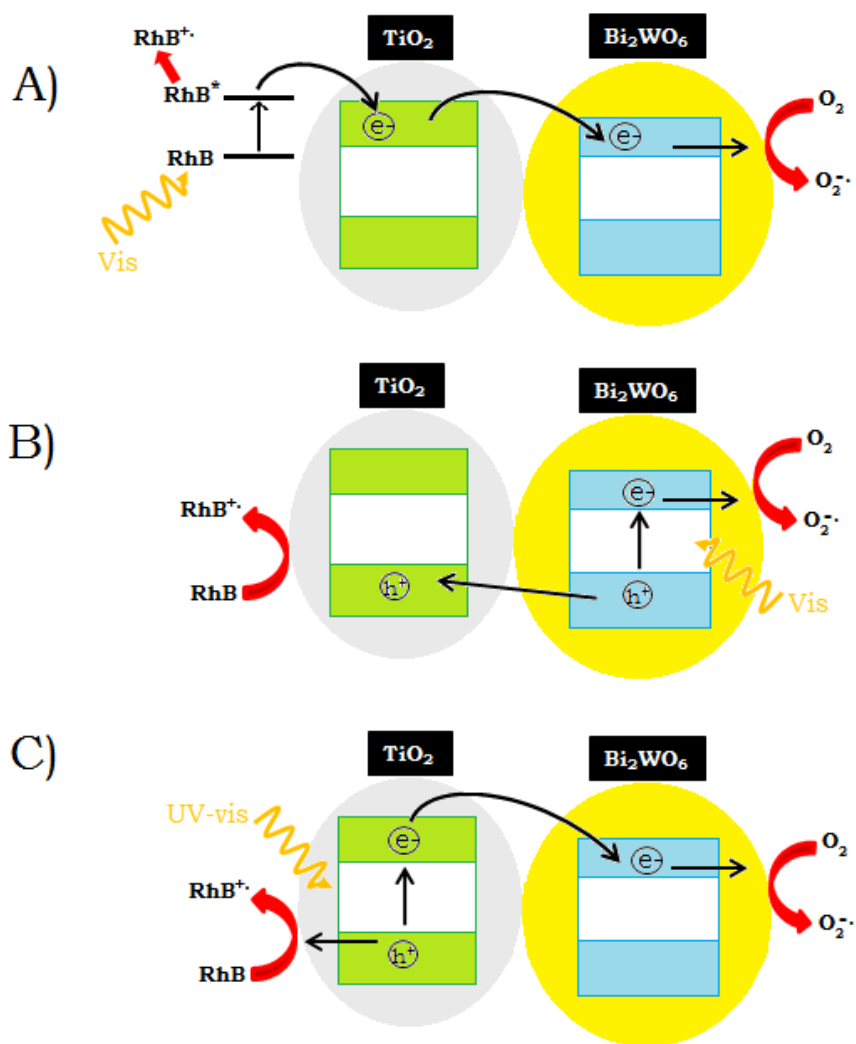


Figura 4.23. Esquemas de los mecanismos de degradación fotocatalítica de RhB con las heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  bajo irradiación vis y UV-vis.

En la región visible, la degradación de la RhB ocurre a través de la combinación de dos mecanismos simultáneos:

a) Un proceso fotosensibilizado, ilustrado en la parte A) de la Figura 4.23, en el cual la propia molécula de RhB, al ser fotoexcitada, inyecta un electrón a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . Mediante esta vía, la molécula en estado excitado  $\text{RhB}^*$  se oxida y el electrón se transfiere

eficientemente al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  donde, finalmente, puede ocurrir la formación de radicales superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) por reducción del  $\text{O}_2$  adsorbido en superficie. Estos radicales, a su vez, son capaces de oxidar especies en solución a través de un mecanismo indirecto, lo que, en cierta forma, podría mejorar la eficiencia de degradación de la RhB. Es importante tener en cuenta, sin embargo, que dada la naturaleza hipsocrómica de la oxidación de la RhB como consecuencia del mecanismo a través de N-deetilaciones sucesivas, en cierta medida es de esperar que la eficiencia del proceso fotosensibilizado disminuya conforme se degrada la molécula de colorante. Por esta razón, no se espera que la mineralización obtenida por esta vía sea alta.

b) El segundo mecanismo de degradación bajo luz visible se ilustra en la parte B) de la misma figura. En este caso, el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , que presenta absorción en un cierto rango de radiación ( $\lambda \leq 450$  nm), puede ser fotoexcitado. Luego, el par electrón-hueco que se fotogeneran, pueden separarse de forma más eficiente dada la diferencia en las posiciones relativas de las bandas de valencia y de conducción del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . En este sentido, mientras el electrón en la banda de conducción del segundo puede generar el radical superóxido por la presencia de  $\text{O}_2$  adsorbido en superficie, el hueco se transfiere a la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ , donde puede dar lugar a la oxidación directa de la molécula de RhB. Asimismo, y aunque no se muestra en el esquema, los huecos pueden interactuar con moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  o con iones  $\text{OH}^-$  adsorbidos, formando radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). A través de las especies radicalarias también pueden ocurrir procesos simultáneos de oxidación indirecta, lo que en definitiva puede mejorar la eficiencia de degradación hasta especies  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

El proceso bajo irradiación UV-vis (radiación solar simulada) puede transcurrir principalmente por un mecanismo como el que se propone en la parte C) de la Figura 4.23 (aunque también pueden darse los de las partes A y B). En este caso, el  $\text{TiO}_2$  en el sistema mixto es fotoexcitado por la componente UV-A de la radiación, generando el par electrón-hueco. Como consecuencia del acoplamiento y de las diferencias en las posiciones de las bandas entre los dos materiales, el electrón fotogenerado tiende a transferirse a la banda de conducción del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , mientras que el hueco en la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  migra a la superficie donde puede oxidar directamente la molécula de RhB adsorbida. Tal y como en los procesos descritos anteriormente, las cargas electrón-hueco también pueden generar radicales  $\text{O}_2^{\cdot-}$  y  $\text{OH}\cdot$ , capaces de oxidar indirectamente especies en solución dentro del sistema.

Otros tipos de heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  que han sido propuestos en la literatura han mostrado igualmente mejoras significativas en la fotoactividad en procesos de degradación bajo luz visible. Wang *et al.*, por ejemplo, prepararon heteroestructuras 3D jerarquizadas  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ , consistentes en un sistema tipo malla de  $\text{TiO}_2$  con fase anatasa, sobre cuyas fibras crecieron menores cantidades de nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  cristalino [17]. Patzke *et al.*, por su parte, prepararon microesferas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  recubiertas con  $\text{TiO}_2$  a través de síntesis hidrotermal, llevando a cabo el crecimiento de nanopartículas de anatasa sobre el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  obtenido a través de un tratamiento previo [18]. En ambos trabajos, las proporciones de los óxidos simples implicaron contenidos molares de  $\text{TiO}_2$  como compuesto mayoritario y las mezclas presentaron estructuras muy específicas, lo que hace que difieran considerablemente con las heteroestructuras aquí presentadas. No obstante, se evidencian algunos aspectos comunes que pueden servir para explicar el comportamiento fotocatalítico potenciado en sistemas mixtos:

- La diferencia de tamaños de dominio de fase russelita entre el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple y el de las heteroestructuras, implica que la presencia de  $\text{TiO}_2$  durante el crecimiento cristalino de las nanoláminas hace disminuir el tamaño de partícula. Esto implica un crecimiento en la superficie específica.
- El aumento de la porosidad, vista como un incremento en el volumen de poros con diámetros promedio mayores, confiere al sistema de caminos de transporte no solo de las especies en solución sino también de los fotones hacia sitios activos en la superficie del fotocatalizador.
- El acoplamiento de dos semiconductores con diferentes propiedades de absorción, siendo uno de ellos activo en una cierta zona del visible, permite extender el rango de activación, por un efecto sinérgico. Adicionalmente, dada la situación de su estructura de bandas, se puede favorecer la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados, con lo que se disminuyen los procesos de recombinación.

#### 4.4. Conclusiones

El estudio desarrollado en el presente capítulo puede dividirse en dos tipos de sistemas fundamentales: las muestras de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple y las heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ .

Respecto al óxido ternario simple, la síntesis hidrotermal ha evidenciado ser un método útil, sencillo y flexible para la preparación de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Dada la estructura de tipo laminar de este

compuesto, se favorece el crecimiento anisotrópico y la formación predominante de nanoláminas y, bajo ciertas condiciones, puede ocurrir un proceso de maduración tipo Ostwald, por el cual se forman superestructuras 3D jerarquizadas. El pH de preparación, en este caso, especialmente a condiciones extremas, tiene influencia significativa sobre la morfología del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. La adición de TEA supone un mayor crecimiento cristalino del material y, a pH 9, el autoensamblaje de las nanoláminas se ve favorecido, dando lugar a una organización 3D de tipo flor. Otras propiedades fisicoquímicas, además de la morfología, son afectadas por el pH de preparación: el mayor tamaño de dominio cristalino a pH 9 supone una disminución en el área  $S_{\text{BET}}$ , mientras que el autoensamblaje conlleva a variaciones en la estructura porosa, ampliando el rango de diámetros de poro. Por otra parte, aunque el valor de *band gap* es próximo a 2.8 eV con cierta independencia del pH de síntesis, a pH 2 se observa un ligero aumento en la absorción de longitudes de onda de hasta 450 nm, lo que pone de hecho su fotoactivación en visible.

En general, el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> es un fotocatalizador efectivo en la degradación de la RhB, siendo más eficiente bajo irradiación solar simulada (UV-vis). Aunque con ambas condiciones de irradiación tienen lugar los dos mecanismos de degradación a través de N-deetilaciones sucesivas y ruptura directa del cromóforo, en procesos llevados a cabo solo bajo luz visible es predominante la contribución del primer mecanismo, mientras que con luz UV-vis, después de unas etapas iniciales de N-deetilaciones, tanto los intermedios N-deetilados como la RhB parecen sufrir ruptura, lo que en definitiva mejora la eficiencia de degradación. La muestra preparada a pH 9 exhibe las mayores velocidades iniciales en vis y UV-vis, sin embargo, los resultados de TOC indican que el material obtenido a pH 2 también conduce a grados importantes de mineralización.

Respecto a las heteroestructuras Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>, en primer lugar, la incorporación de Ti<sup>4+</sup> al Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> conduce a la obtención de materiales mixtos con mejores propiedades fotocatalíticas en casi todos los casos. Sin embargo, se observa que hay una dependencia de la fotoactividad con el contenido molar de TiO<sub>2</sub>: así, un porcentaje bajo entre 5-10% conlleva a los mejores resultados en la fotodegradación de RhB. Este hecho viene asociado a cambios en las propiedades físicas que, a su vez, dependen de sus características estructurales. Tal y como se evidenció anteriormente, en estas heteroestructuras es posible que el Ti<sup>4+</sup> se ubique en el interior de la estructura del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, entre las capas WO<sub>6</sub> (de tipo perovskita) y los poliedros (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>, hasta un contenido máximo después del cual hay segregación de la fase anatasa. Por una parte, esto supone cambios importantes en la morfología, que se hacen más evidentes en

las muestras preparadas a pH 9, habiendo pérdida de la superestructura 3D jerarquizada. Asimismo, la presencia del  $\text{TiO}_2$  retrasa el crecimiento cristalino y, en consecuencia, se produce un aumento en los valores de superficie  $S_{\text{BET}}$  y hay cambios en la distribución de tamaños de poro.

Respecto a estos materiales resalta la heteroestructura TBW5-2. En comparación con el BW-2, mientras que la disminución del tamaño de rúselita no es tan marcada, el valor de superficie específica se duplica y el rango de diámetros de poro se amplía considerablemente. Estas variaciones en las propiedades físicas implican una mayor posibilidad de las especies en solución y de los fotones de alcanzar los sitios activos del fotocatalizador, lo que puede derivar, en principio, en una mayor fotoactividad. Por otra parte, la presencia del  $\text{TiO}_2$  supuso ligeros desplazamientos hacia el azul con aumentos en el band gap de las heteroestructuras, aunque presentando valores más próximos a los del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple.

Este fotocatalizador mostró ser eficiente en la degradación de soluciones de RhB con concentraciones de hasta 25 ppm, obteniéndose altos grados de mineralización en pruebas bajo iluminación solar simulada.

La eficiencia fotocatalítica mejorada del sistema mixto (especialmente del TBW5-2) puede ser adscrita a varios factores: por una parte, la sinergia de dos materiales con distintos rangos de absorción da lugar a un mecanismo conjunto bajo ambas condiciones de radiación, a través de las dos vías propuestas de degradación de la RhB; por otra, el acoplamiento mejora la eficiencia de separación de cargas. Adicionalmente, el aumento de la superficie específica y del tamaño promedio de poros puede influir positivamente sobre los procesos de adsorción y sobre la exposición de sitios activos.

Los valores de TOC sugieren tendencias importantes hacia la oxidación completa, lo que indica la predominancia de mecanismos fotocatalíticos. De cualquier manera, es importante considerar que simultáneamente y, sobre todo en los ensayos bajo irradiación visible, tiene lugar un proceso fotosensibilizado. Este aspecto será considerado en más detalle en el Capítulo 7.

## Referencias

1. K. Maeda, K. Domen, New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7851-7861.



2. A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1534-1539.
3. W.F. Yao, H.Wang, X.H. Xu, J.T. Zhou, X.N. Yang, Y. Zhang, S.X. Shang, M. Wang, Sillenites materials as novel photocatalysts for methyl orange decomposition, *Chem. Phys. Lett.* 377 (2003) 501-506.
4. L.S. Zhang, H.L. Wang, Z.G. Chen, P.K. Wong, J.S. Liu,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  micro/nano-structures: synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications, *Appl. Catal., B* 106 (2011) 1-13.
5. M.M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J.C. Lavalley, On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts, *Appl. Catal., A* 145 (1996) 1-48.
6. A. Kudo, S. Hiji,  $\text{H}_2$  or  $\text{O}_2$  evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of  $\text{Bi}^{3+}$  with  $6s^2$  configuration and  $d^0$  transition metal ions, *Chem. Lett.* 1999 (1999) 1103-1104.
7. H.H. Li, K.W. Li, H. Wang, Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of bismuth molybdate materials, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 134-142.
8. C. Belver, C. Adán, M. Fernández-García, Photocatalytic behavior of  $\text{Bi}_2\text{MO}_6$  polymetalates for rhodamine B degradation, *Catal. Today* 143 (2009) 274-281.
9. Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 17790-17797.
10. C. Zhang, Y.F. Zhu, Synthesis of square  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3537-3545.
11. J.W. Tang, Z.G. Zou, J.H. Ye, Photocatalytic decomposition of organic contaminants by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  under visible light irradiation, *Catal. Lett.* 92 (2004) 53-56.
12. L.S. Zhang, K.H. Wong, H.Y. Yip, C. Hu, J.C. Yu, C.Y. Chan, P.K. Wong, Effective Photocatalytic Disinfection of *E. coli* K-12 Using AgBr-Ag- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Nanojunction System Irradiated by Visible Light: The Role of Diffusing Hydroxyl Radicals, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1392-1398.
13. Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, X.K. Tan, Photocatalytic degradation of methylene blue over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  composite under visible light irradiation, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1247-1253.
14. F. Duan, Y. Zheng, M.Q. Chen, Flowerlike  $\text{PtCl}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  composite photocatalyst with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 1972-1978.
15. S.B. Zhu, T.G. Xu, H.B. Fu, J.C. Zhao, Y.F. Zhu, Synergetic effect of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  photocatalyst with C-60 and enhanced photoactivity under visible irradiation, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6234-6239.
16. Y. Zhou, K. Vuille, A. Heel, G.R. Patzke, Studies on nanostructured  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : convenient hydrothermal and  $\text{TiO}_2$ -coating pathways, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009) 1848-1855.
17. M. Shang, W.Z. Wang, L. Zhang, S.M. Sun, L. Wang, L. Zhou, 3D  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  Hierarchical Heterostructure: Controllable Synthesis and Enhanced Visible Photocatalytic Degradation Performances, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14727-14731.
18. Y. Zhou, F. Krumeich, A. Heel, G.R. Patzke, One-step hydrothermal coating approach to photocatalytically active oxide composites, *Dalton Trans.* 39 (2010) 6043-6048.

19. L. Zhang, W.Z. Wang, M. Shang, S.M. Sun, J.H. Xu, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>@carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres: Preparation, growth mechanism and application in water treatment, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1193-1197.
20. J. Ren, W.Z. Wang, S.M. Sun, L. Zhang, J. Chang, Enhanced photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> loaded with Ag nanoparticles under visible light irradiation, *Appl. Catal., B* 92 (2009) 50-55.
21. T. Takizawa, T. Watanabe, K. Honda, Photocatalysis through excitation of adsorbates. 2. A comparative study of rhodamine B and methylene blue on cadmium sulfide, *The Journal of Physical Chemistry* 82 (1978) 1391-1396.
22. X.F. Hu, T. Mohamood, W.H. Ma, C.C. Chen, J.C. Zhao, Oxidative decomposition of rhodamine B dye in the presence of VO<sub>2</sub><sup>+</sup> and/or Pt(IV) under visible light irradiation: N-deethylation, chromophore cleavage, and mineralization, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 26012-26018.
23. K. Yu, S.G. Yang, H. He, C. Sun, C.G. Gu, Y.M. Ju, Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO<sub>3</sub>: Pathways and Mechanism, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10024-10032.
24. Z. He, C. Sun, S.G. Yang, Y.C. Ding, H. He, Z.L. Wang, Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1477-1486.
25. M.C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Catal. Today* 129 (2007) 50-58.
26. S.H. Yu, B. Liu, M.S. Mo, J.H. Huang, X.M. Liu, Y.T. Qian, General synthesis of single-crystal tungstate nanorods/nanowires: a facile, low-temperature solution approach, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 639-647.
27. Y. Tian, G.M. Hua, W. Xu, N.A. Li, M. Fang, L.D. Zhang, Bismuth tungstate nano/microstructures: Controllable morphologies, growth mechanism and photocatalytic properties, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 724-730.
28. L. Ratke, P.W. Voorhess, *Growth and coarsening: Ostwald ripening in materials processing*, Springer, Berlin, 2002.
29. L.S. Zhang, W.Z. Wang, Z.G. Chen, L. Zhou, H.L. Xu, W. Zhu, Fabrication of flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2526-2532.
30. T. Sugimoto, X.P. Zhou, A. Muramatsu, Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel-sol method 4. Shape control, *J. Colloid Interface Sci.* 259 (2003) 53-61.

# PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ CON $\text{TiO}_2$ -P25

“Las fortalezas están en nuestras diferencias no en nuestras similitudes”.  
Stephen Covey

## 5.1. Introducción

En los capítulos previos se ha hecho hincapié en el uso extendido del  $\text{TiO}_2$  en fotocatalisis heterogénea [1-4]. Como se ha mencionado, aspectos como su alta estabilidad [4] y su estructura de bandas, con posiciones que favorecen la evolución de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  del agua y la oxidación de una amplia variedad de compuestos de forma directa o indirecta, a través de la formación de radicales con elevado carácter oxidativo [5, 6], prácticamente han hecho de este semiconductor un sinónimo de fotocatalizador. Asimismo, también se han mencionado sus principales limitaciones asociadas con su rango de absorción y con la necesidad de mejorar los mecanismos de separación de cargas para potenciar su eficiencia fotocatalítica. Esto ha llevado a la modificación del  $\text{TiO}_2$  a través de diversas estrategias entre las que destacan el dopaje aniónico y catiónico [7], a la preparación de sistemas acoplados con otros semiconductores [8], a la deposición de metales en superficie [3, 4, 9-11] o al desarrollo de otros materiales con diferentes propiedades que, eventualmente, puedan constituirse en alternativas para sustituir al  $\text{TiO}_2$  [12, 13]. Sin embargo, aunque algunos de estos nuevos materiales presentan actividad en visible, el comportamiento que exhiben muchos de ellos no alcanza a superar el de la referencia comercial de  $\text{TiO}_2$ , Degussa-P25, tanto en situaciones de iluminación combinadas de las zonas UV y visible del espectro (es decir, simulando la radiación solar) [14] como solo bajo radiación visible [15]. Adicionalmente, es común encontrar ensayos en los que se comparan las actividades únicamente en visible, lo que constituye una clara desventaja para el  $\text{TiO}_2$ .

En el Capítulo 4, se ha hecho referencia expresa al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  como uno de los materiales más recientemente estudiados en la literatura especializada [16, 17]. Dada la configuración electrónica  $ns^2$  del  $\text{Bi}^{3+}$ , algunos compuestos basados en este elemento han mostrado propiedades interesantes para aplicaciones fotocatalíticas [18]. En el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , la hibridación de orbitales O  $2p$  y Bi  $6s$  en la banda de valencia, produce un elevamiento de la misma y, con ello,

una disminución en el ancho de la banda prohibida, lo que deriva en una extensión en el rango de absorción hacia el visible. Igualmente, siendo un miembro de la familia Aurivillius, la estructura cristalina derivada de las perovskitas puede favorecer los procesos de separación de cargas en la capa octaédrica  $\text{WO}_6$  [19]. Un tercer aspecto que ha despertado reciente interés en el estudio de este óxido ternario es el control relativamente fácil que puede ejercerse sobre la morfología, para obtener superestructuras con diseños específicos y fotoactividad mejorada [20, 21], considerando la dependencia de las propiedades de los materiales con su estructura [22-24].

En vista de lo anterior, además del creciente desarrollo de sistemas basados en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , la posibilidad de mejorar su comportamiento a través del acoplamiento con otros materiales también ha surgido como alternativa [25]. Tal y como se planteó en el Capítulo 4, la síntesis de heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  puede dar lugar a la obtención de fotocatalizadores mixtos con mejores propiedades que las del óxido simple  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [26, 27]. En ese caso, se usaron cantidades muy bajas de  $\text{TiO}_2$  preparado en el laboratorio por síntesis sol-gel, y se obtuvieron materiales por incorporación “in situ” a través de tratamiento hidrotermal, con alta eficiencia en la degradación fotocatalítica de Rodamina B (RhB). A partir de los estudios de caracterización, se ha propuesto que estos sistemas con bajo contenido de  $\text{Ti}^{4+}$ , presentan una estructura en la que las especies de  $\text{TiO}_2$  se ubican en el interior de la estructura del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , entre las capas octaédrica  $\text{WO}_6$  y la  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)$ , provocando variaciones en los parámetros de celda. Adicionalmente, se producen cambios en las características fisicoquímicas: morfología, superficie específica y configuración electrónica y se da lugar a mecanismos mejorados de separación de los pares electrón-hueco.

A partir del estudio anterior, en el presente capítulo se aborda la posibilidad de obtener sistemas mixtos por simple mezcla física de nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa-P25. De esta manera, se evalúa el efecto del acoplamiento por un método diferente al usado previamente y se determina la influencia de un material con otras propiedades.

El  $\text{TiO}_2$  Degussa-P25 es un óxido comercial al que se le reconoce una actividad fotocatalítica alta, siendo utilizado frecuentemente como referencia en estudios de fotocatalisis heterogénea [28]. Este material está constituido por una mezcla de las fases anatasa y rutilo en proporción aproximada 80:20, formando agregados primarios más que partículas aisladas [29]. A pesar de no presentar una superficie específica particularmente elevada ( $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ ), se le ha adscrito una fotoactividad superior como consecuencia del acoplamiento entre las dos fases cristalinas. En el trabajo de Bickley *et al.* [30] se ha propuesto por primera vez la

existencia de una correlación entre la estructura acoplada del TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 y su alta eficiencia, al encontrarse la coexistencia de las fases cristalinas con una fase amorfa y la aparición de partículas de anatasa recubiertas por capas delgadas de rutilo. Inicialmente se relacionó la alta eficiencia con la separación mejorada de cargas por el contacto cercano entre la anatasa y el rutilo: dado que, termodinámicamente, la banda de conducción de anatasa tiene una posición energética por encima de la de rutilo, la anatasa podría ser fotoestimulada y los electrones fotoexcitados podrían ser transportados a la banda de conducción del rutilo, mientras que este podría transferir huecos hacia la fase anatasa. En estudios posteriores realizados por Hurum *et al.* [31] se ha encontrado que la situación contraria puede tener lugar, es decir, que los electrones migren del rutilo a los sitios de captura de menor energía de la fase anatasa, que están a 0.8 eV por debajo de la banda de conducción de anatasa y 0.6 eV de la de rutilo [32]. Igualmente, el efecto sinérgico entre las dos fases cristalinas deriva en la presencia de sitios de captura de electrones en la interfase, formando sitios activos con propiedades únicas [33]. Por esta razón, además de ser el fotocatalizador más usado como referencia, el TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 constituye en sí un ejemplo del efecto positivo del acoplamiento de dos semiconductores.

A pesar de lo expuesto anteriormente, incluso suponiendo que el rutilo podría activar al TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 en la región de longitudes de onda más próxima al visible, la limitación asociada al rango de absorción del TiO<sub>2</sub> también se refleja en el valor de *band gap* de este óxido comercial (ca. 3.2 eV). Considerando que el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> es un material fotoactivo en visible y aprovechando la alta eficiencia del TiO<sub>2</sub> Degussa-P25, la preparación de sistemas mixtos con ambos compuestos podría ser una alternativa interesante para la obtención de fotocatalizadores con actividad extendida a otras regiones del espectro y con propiedades fotocatalíticas mejoradas. Por ello, dos tipos de materiales mixtos han sido preparadas en el presente estudio: mezclas físicas con diferentes relaciones entre los óxidos simples y una muestra por incorporación “in situ” del TiO<sub>2</sub>-P25 al Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, como se indica adelante.

## 5.2. Metodología

### 5.2.1. Preparación de las mezclas físicas

Para la preparación de las mezclas físicas, previamente se llevó a cabo la síntesis del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> a pH 2, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2. del Capítulo 2. En resumen,

partiendo de soluciones de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en ácido acético (HAc) y  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en agua (como precursores de  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{W}^{6+}$ ), se obtuvo una suspensión que fue sometida a tratamiento hidrotermal a  $140^\circ\text{C}$  durante 20 h. Al final, se obtuvo un material en forma de polvo que fue calcinado a  $300^\circ\text{C}$  por 4 h. Este material ha sido identificado como BW-2, para mantener la nomenclatura de los capítulos anteriores.

De otra parte, se usó  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa-P25 ( $\text{TiO}_2$ -P25), tal y como fue suministrado, sin someterlo a algún tipo de tratamiento.

De esta manera, partiendo de los óxidos simples, se prepararon mezclas  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ -P25 con diferentes relaciones en peso, mediante un procedimiento sencillo de mezcla mecánica y macerado en un mortero de ágata. Las relaciones  $\text{TiO}_2$ -P25/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  evaluadas fueron 5, 10 y 50%wt. Los sistemas obtenidos de esta manera fueron identificados con la nomenclatura BiWO-Px, donde x hace referencia al porcentaje en peso  $\text{TiO}_2$ -P25/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

### 5.2.2. Preparación del sistema “in situ”

Aparte de las mezclas físicas, un sistema adicional fue obtenido por incorporación “in situ” del  $\text{TiO}_2$ -P25 al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , con el objeto de determinar la influencia del método de preparación. Para ello, se adicionó el peso necesario de  $\text{TiO}_2$ -P25 (para una relación  $\text{TiO}_2$ -P25/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  de 50%wt) a la suspensión precursora de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  antes del tratamiento hidrotermal y, tras un tiempo de aproximadamente 1 h en ultrasonido y agitación, se siguió el mismo procedimiento usado para la síntesis del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , con tratamiento hidrotermal a  $140^\circ\text{C}$  durante 20 h y calcinación a  $300^\circ\text{C}$  por 4 h. La nomenclatura de esta muestra es BiWO-P50i, donde i hace referencia a la obtención “in situ”.

### 5.2.3. Caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.4 del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas.

Por su parte, los fotocatalizadores fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de soluciones ( $C_0=10\text{ppm}$ ) de Rodamina B (RhB), usando el sistema que se describió en la sección 2.5 del Capítulo 2. Las condiciones de irradiación fueron UV-vis (radiación solar simulada) y vis,

con el objetivo de determinar el comportamiento de cada semiconductor en cada rango de longitudes de onda.

### 5.3. Resultados

#### 5.3.1. Caracterización

Los espectros de DRX de los sistemas mixtos y simples se recogen en la Figura 5.1. Como se había visto en el capítulo anterior, el BW-2 presenta una estructura cristalina con picos que pueden ser indexados como  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  en su fase ortorrómbica, ruselita (JCPDS 39-0256). Por su parte, el  $\text{TiO}_2$  comercial (P25) muestra picos relacionados con las dos estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ , anatasa y rutilo, tal y como es de esperar (JCPDS 21-1272 y 21-1276, respectivamente), siendo más intensos los picos de la primera dada su proporción mayoritaria en este óxido. Las mezclas físicas  $\text{BiWO-Px}$ , con las menores relaciones nominales  $\text{TiO}_2$ -P25/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (5-10% wt), conservan la estructura del BW-2, sin que haya evidencia importante de algún pico asociado al  $\text{TiO}_2$ .

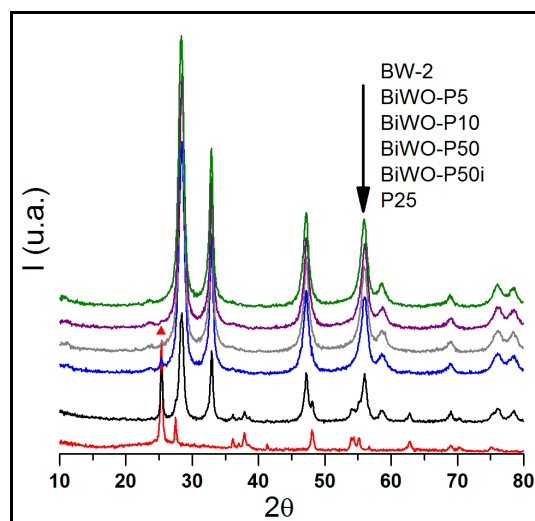


Figura 5.1. Diagramas de DRX de los diferentes materiales.

Solo en el caso de la muestra con mayor contenido (50% wt) se consigue observar una mínima señal correspondiente al pico (1 0 1) de anatasa (que se indica en la figura con el símbolo  $\Delta$ ). Por su parte, la mezcla con incorporación "in situ" presenta un difractograma completamente diferente, con los picos relacionados a las fases ruselita y anatasa en proporciones más

próximas, y una estructura intermedia entre los óxidos simples, en las que incluso se pueden observar las señales de la fase rutilo, con menor intensidad.

Estos resultados pueden asociarse con los obtenidos para las heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  con un precursor de  $\text{Ti}^{4+}$  preparado en el laboratorio, que fueron presentadas en el Capítulo 4. No obstante, es importante considerar que las cantidades difieren considerablemente, si se tiene en cuenta que en el presente capítulo las relaciones hacen referencia a proporciones en peso. De cualquier manera, es posible que se establezca con el  $\text{TiO}_2$ -P25 una relación similar a aquella observada en las heteroestructuras previas. En ese caso, se propuso una situación en la que el  $\text{TiO}_2$  (preparado en el laboratorio) estaría siendo incorporado a la estructura laminar del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , entre las capas  $\text{WO}_6$  perovskita y las láminas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , lo que producía una disminución en el volumen de celda, hasta un contenido límite después del cual se veía segregación de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Una situación de este tipo parece tener lugar en las mezclas físicas, como también puede verse confirmado por los resultados de SEM que se presentan más adelante.

Los tamaños de dominio cristalino de la fase ruselita fueron determinados a través de la ecuación de Scherrer. Para todos los materiales, los valores fueron próximos a los 10 nm, habiendo una ligera disminución hasta aproximadamente 9 nm en el material BiWO-P50. Por otro lado, una comparación entre esta muestra y la obtenida por incorporación "in situ" BiWO-P50i, muestra diferentes relaciones entre las intensidades y los dominios de las fases ruselita y anatasa. De esta manera, mientras que en la primera puede calcularse un tamaño de anatasa de ca. 11 nm, en la "in situ", el tamaño se incrementa hasta cerca de los 24 nm. Este tamaño es más próximo al que fue calculado para el  $\text{TiO}_2$ -P25 simple (ca. 23 nm).

En la Figura 5.2, se representan los espectros de espectrofotometría UV-vis por reflectancia difusa. En general, se observan los comportamientos esperados para estos materiales. En primer lugar, hay una diferencia importante en los espectros de los óxidos simples: mientras que la muestra BW-2 muestra un rango de absorción extendido hacia el visible (con valores de  $\lambda \leq 450$  nm), el borde de absorción del  $\text{TiO}_2$ -P25 aparece a partir de los 400 nm, lo que concuerda con su absorción típica en la zona del UV-A. Las mezclas físicas con diferentes relaciones  $\text{TiO}_2$ -P25/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  muestran ligeros desplazamientos hacia el azul, con respecto al BW-2, con cierta influencia del contenido de  $\text{TiO}_2$ -P25: mientras que con un 5% wt prácticamente no se desplaza, cuando se incrementa a 50% wt, la banda intrínseca se aproxima un poco más a la del  $\text{TiO}_2$ -P25, aunque en ambos casos se mantiene una cierta absorción entre los 400-450 nm, como se puede observar en el recuadro de la figura.



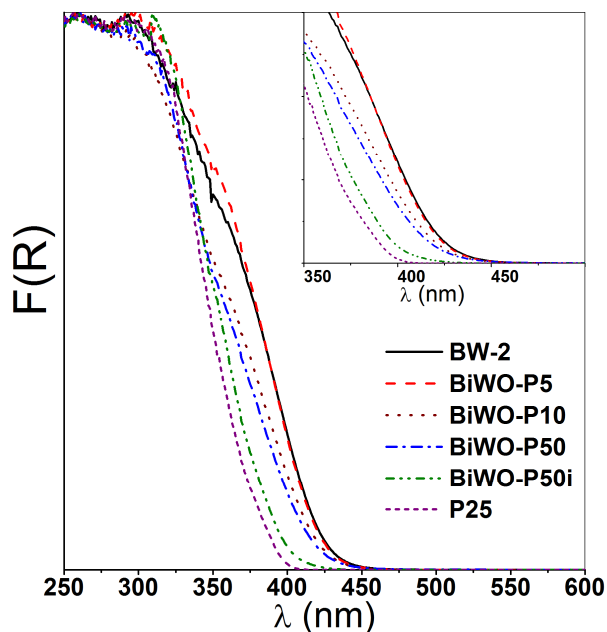


Figura 5.2. Espectros de reflectancia difusa expresados como  $F(R)$  de los diferentes materiales simples y mixtos. En el recuadro en la parte superior derecha, un zona ampliada.

La muestra  $\text{BiWO-P50i}$ , preparada mediante incorporación “in situ”, revela también un comportamiento intermedio entre los óxidos simples; sin embargo, el espectro tiende a aproximarse más al del  $\text{TiO}_2$ -P25, con poca absorción en el rango de los 400-425 nm.

Los cálculos de los valores de *band gap* obtenidos por el método de Tandon y Gupta para los distintos materiales, se representan en la Figura 5.3. En este sentido, hay concordancia con los espectros presentados: de una forma general, tanto el BW-2 como las mezclas físicas  $\text{BiWO-Px}$  tienen valores cercanos a 2.8 eV, aproximados al valor teórico del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

Para el  $\text{TiO}_2$ -P25 se estimó un *band gap* cercano a los 3.0 eV, ligeramente menor al valor esperado de 3.1 eV. Por otro lado, el *band gap* del sistema mixto por incorporación “in situ”,  $\text{BiWO-Ti50i}$ , se ubica entre los valores estimados para los óxidos simples, siendo de 2.9 eV.

Igualmente, en la Figura 5.3, se presenta la superficie específica  $S_{\text{BET}}$  de los sistemas simples y mixtos (en azul), observándose, en este caso, comportamientos similares a los ya obtenidos para las demás propiedades. La comparación entre las áreas superficiales de los compuestos simples, BW-2 y  $\text{TiO}_2$ -P25, muestra que el primero tiene una  $S_{\text{BET}}$  de apenas la mitad de la del segundo ( $\sim 25$  y  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente). Esto supone la posibilidad de un mejor comportamiento fotocatalítico por parte del  $\text{TiO}_2$ -P25, dada la influencia significativa que tiene la superficie específica sobre la eficiencia del proceso. Por su parte, la mezcla física de los

óxidos simples no da lugar a un aumento en la  $S_{\text{BET}}$  de los compuestos mixtos, salvo por un ligero incremento observado en el BiWO-P10. Incluso en la muestra BiWO-P50 parece haber una pequeña disminución, lo que puede explicarse a partir de los resultados de SEM que se muestran más adelante. Otra situación tiene lugar en el BiWO-P50i, para el cual se obtuvo un valor de superficie de ca.  $41 \text{ m}^2/\text{g}$ , más cercano al del  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  que al del BW-2, lo que puede indicar que hay una mayor sinergia entre los compuestos simples tal y como indican sus propiedades, cuando se usa este método de preparación.

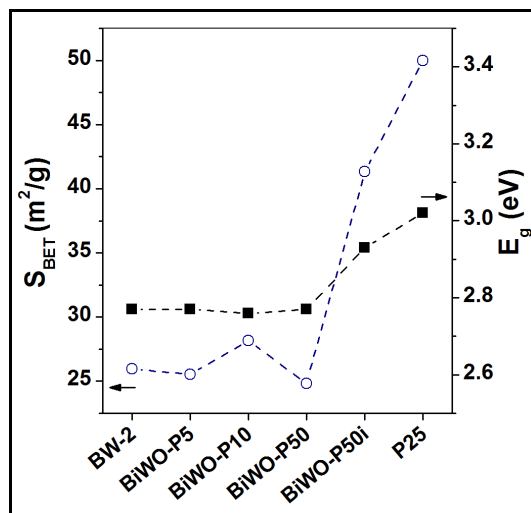


Figura 5.3. Valores de *band gap* (eV) y de  $S_{\text{BET}}$ , en azul ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), de los diferentes materiales simples y mixtos.

Las morfologías de estos materiales han sido observadas a través de SEM, revelando ciertas características que pueden explicar mejor los resultados obtenidos en la determinación de sus otras propiedades. Algunas microfotografías de las muestras simples se presentan en la Figura 5.4. La muestra BW-2 presenta una morfología de tipo laminar, típica del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , con una tendencia importante hacia el autoensamblaje y formación de superestructuras 3D jerarquizadas, tal como se puede observar en las Figuras 5.4A y 5.4B. Varios tipos de estructuras pueden encontrarse simultáneamente: nanoláminas libres de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (Figura 5.4C), superestructuras bien formadas con una superficie abierta y algunas superestructuras con una formación incipiente (Figura 5.4D), menor organización y superficies que se parecen más cerradas. Esto es lo que ya se había visto en el capítulo anterior, donde las mejores superestructuras se obtenían con el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  preparado a pH 9, por adición de TEA, mientras que a pH 2 había un menor grado de autoensamblaje.

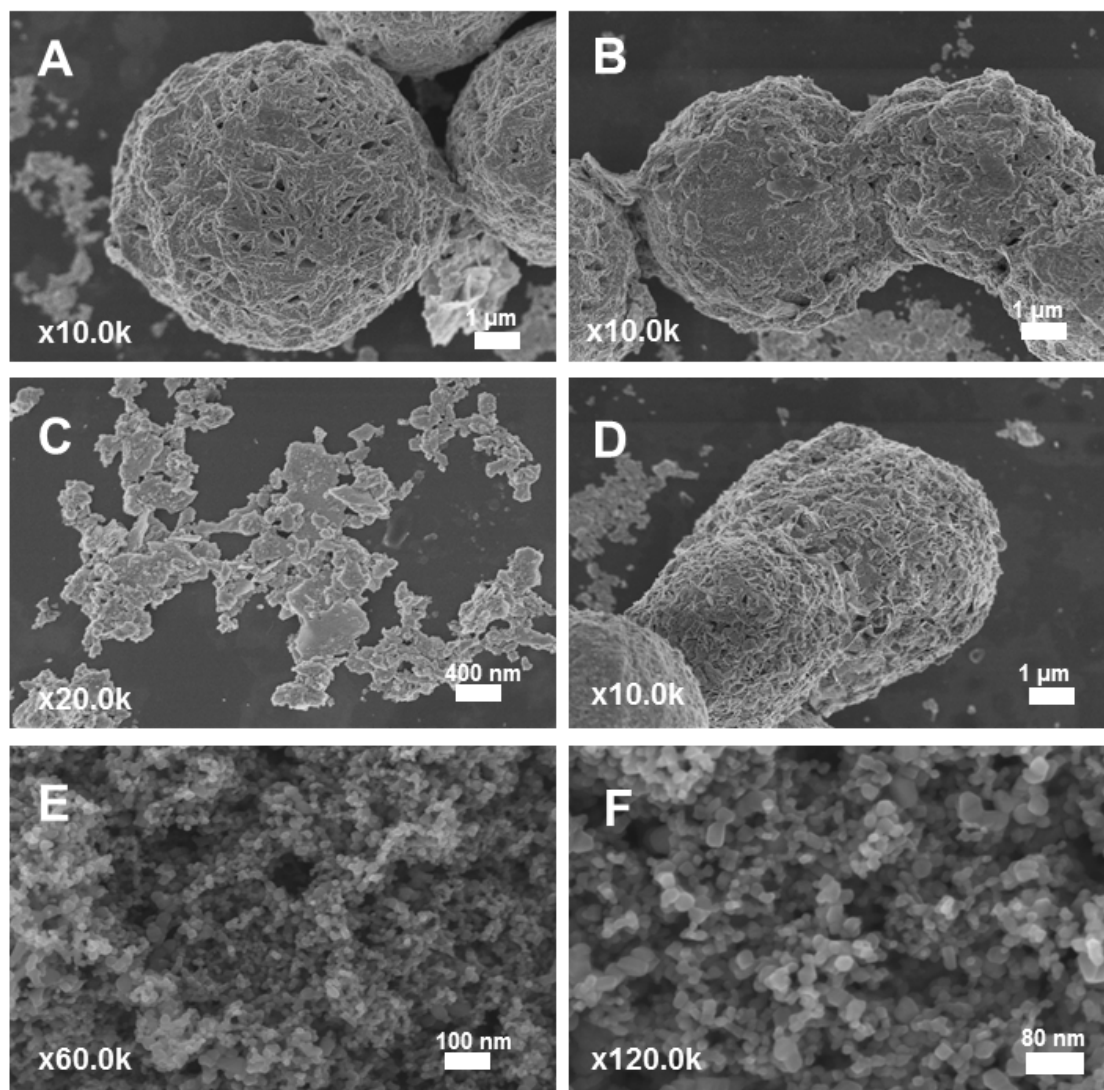
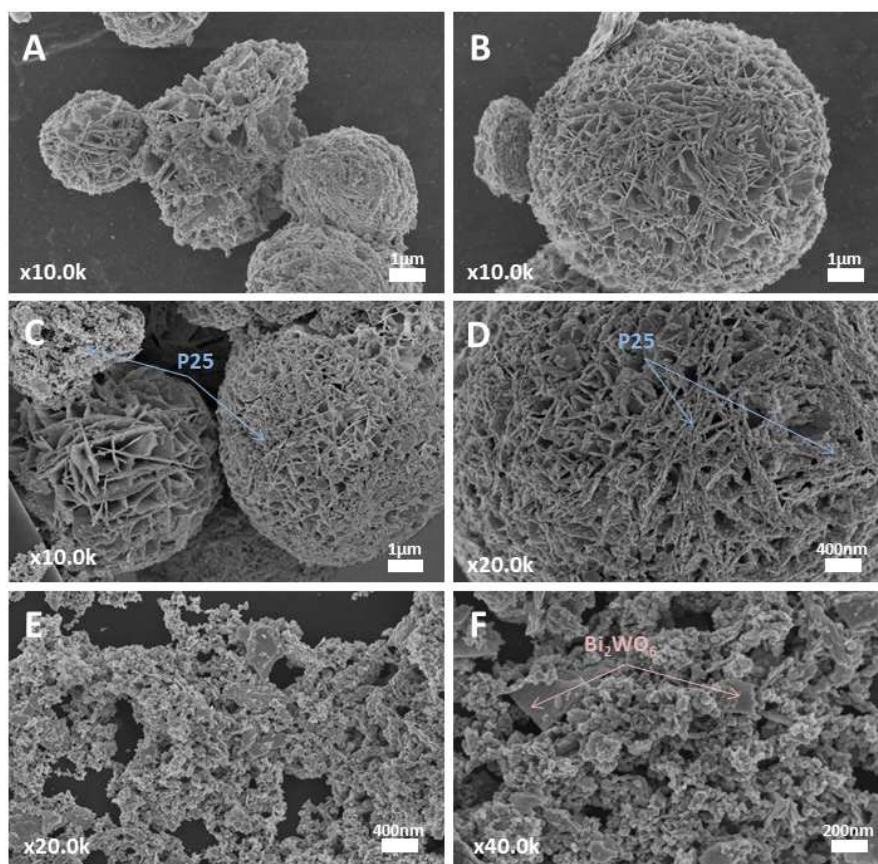


Figura 5.4. Imágenes de SEM de los óxidos simples: BW-2 (A), (B), (C) y (D) y  $\text{TiO}_2$ -P25 (E) y (F).

El  $\text{TiO}_2$ -P25 está formado, tal y como se muestra en las imágenes de la Figura 5.4E y F, por una mezcla irregular nanopartículas de diferentes tamaños en el rango de los 20-80 nm, con forma más o menos redondeada. Esto concuerda con lo que se ha indicado en la literatura, acerca de tamaños promedios de partícula de 21 nm, con un 90% de las partículas en un rango de 9-38 nm y una forma de tipo cúbica con los bordes redondeados [29]. La heterogeneidad de diámetros de partícula puede ser explicada por el hecho de que este compuesto esté constituido por una mezcla de las fases anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$ .

La morfología de las mezclas físicas  $\text{BiWO}_6$ -Px muestra una evolución con el aumento en la relación  $\text{TiO}_2$ -P25/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Como se puede ver en la Figura 5.5, la muestra  $\text{BiWO}_6$ -P5 en las partes A y B, presenta el mismo tipo de estructura que el BW-2 simple, con una tendencia a la formación de superestructuras 3D a partir de nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Sobre estos sistemas

autoensamblados, se alcanza a notar en superficie la presencia de algunas nanopartículas dispersas de  $\text{TiO}_2$ -P25.



**Figura 5.5.** Imágenes de SEM de mezclas físicas: BiWO-P5 (A) y (B); BiWO-P10 (C) y (D), y BiWO-P50 (E) y (F).

Al aumentar la relación en peso a 10%wt, tal y como se ve en las imágenes de las partes C y D de la figura, se hace más evidente la presencia de partículas de  $\text{TiO}_2$ -P25 sobre las nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y, en algunas zonas, hay aparición de aglomerados aislados. Es probable que la aparición de estas aglomeraciones explique el aumento aparente de la superficie  $S_{\text{BET}}$  en este sistema. Por otra parte, para la relación más alta, en la muestra BiWO-P50, hay un colapso de la superestructura jerarquizada, como se aprecia en las Figuras 5.5E y F, dando lugar a un recubrimiento casi completo de las láminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Por su parte, la pérdida del autoensamblaje puede justificar la ligera disminución en el área superficial.

Las imágenes de SEM correspondientes al sistema preparado por incorporación “in situ”, se muestran en la Figura 5.6. En este material no hay formación de superestructuras, ni hay una distinción clara entre los óxidos simples, aunque se alcanza a percibir la formación de ciertas estructuras laminares de menor tamaño que las observadas en los otros sistemas para el

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y nanopartículas redondeadas que pueden corresponder al  $\text{TiO}_2$ -P25. En general, los tamaños de partícula parecen menores en esta muestra que en la mezcla física con la misma relación, lo que sugiere que la presencia del  $\text{TiO}_2$ -P25 durante el tratamiento hidrotérmal inhibe el crecimiento de la estructura laminar del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y, en consecuencia, también desfavorece el autoensamblaje. Esto explica el aumento importante en la superficie  $S_{\text{BET}}$ .

Es importante destacar que, en todos los casos, parece haber una asociación entre los compuestos individuales; es decir, no hay presencia de partículas segregadas formando aglomerados. Como también se confirmó por EDX (no se muestra), las nanopartículas en superficie están más asociadas al  $\text{TiO}_2$ -P25, mientras que las láminas corresponden al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

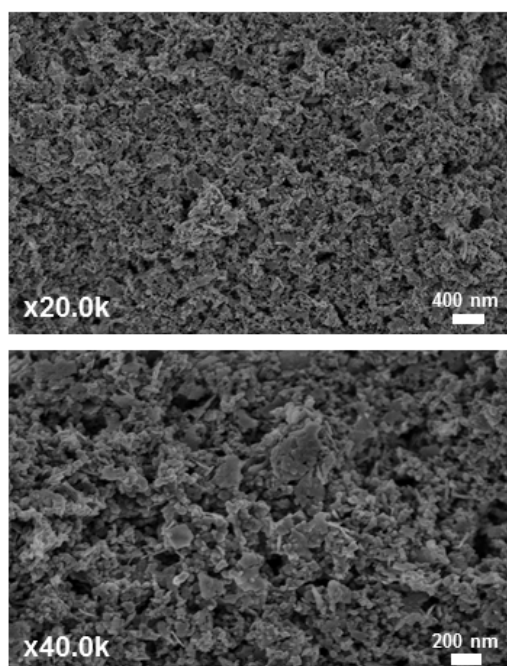


Figura 5.6. Imágenes de SEM del sistema  $\text{BiWO-P50i}$ , preparado por incorporación “in situ”.

Las distribuciones de diámetros de poros de los distintos materiales, obtenidas con el método BJH a partir de los resultados de fisisorción, están representadas en la Figura 5.7. Como ya se había visto en el Capítulo 4, el BW-2 tiene una distribución estrecha con un volumen considerable de poros de diámetro promedio entre 3-4 nm y una disminución significativa de aquellos con tamaño superior a los 10 nm. La distribución para el  $\text{TiO}_2$ -P25, por su parte, presenta una mayor variedad de diámetros, con volúmenes importantes en la zona de los microporos (menores a 3 nm) y mayor cantidad de mesoporos que el BW-2, en el rango entre los 10-100 nm. En general, las mezclas físicas mantienen comportamientos similares a los del BW-2 simple; no obstante, se puede observar una ligera variación al aumentar la relación  $\text{TiO}_2$ -

P25/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, de tal manera que en la muestra BiWO-P50 hay disminuciones en el volumen de poros de 3-10 nm de diámetro (lo que podría estar asociado con la pérdida de la superestructura 3D), mientras que se observa un pequeño incremento en la zona entre 10-70 nm. Los cambios más evidentes en la distribución tienen lugar en el material con incorporación “in situ”, BiWO-Ti50i. Como se puede ver, este sistema presenta volúmenes de poro en todo el rango de tamaños. Aunque con un volumen mucho menor, hay presencia de microporos con diámetro menor a 3 nm, como en el caso del TiO<sub>2</sub>-P25; asimismo, hay un aumento importante de mesoporos con un tamaño entre 30-40 nm, superando incluso el volumen de poros en este rango que se observa en los óxidos simples.

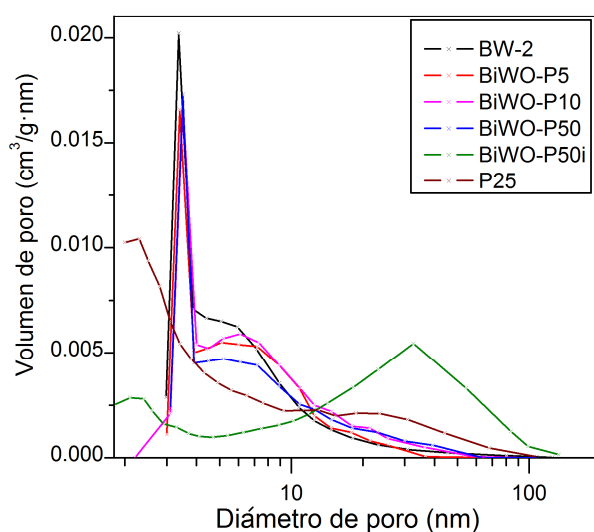


Figura 5.7. Distribución de diámetro de poro de los diferentes sistemas simples y mixtos.

### 5.3.2. Evaluación fotocatalítica

La evaluación de la fotoactividad de estos sistemas fue llevada a cabo en la degradación fotocatalítica de RhB bajo las dos condiciones de irradiación ya especificadas: UV-vis (radiación solar simulada) y vis. La evolución de la conversión en los ensayos con los fotocatalizadores simples (BW-2 y TiO<sub>2</sub>-P25) se muestra en la Figura 5.8. El TiO<sub>2</sub>-P25 es muy eficiente en la degradación de la RhB bajo luz UV-vis, tal como era de esperar. De esta manera, se obtiene una conversión próxima al 100% cuando apenas han transcurrido 15 min, mientras que el uso del BW-2 requiere tiempos cercanos a los 60 min.

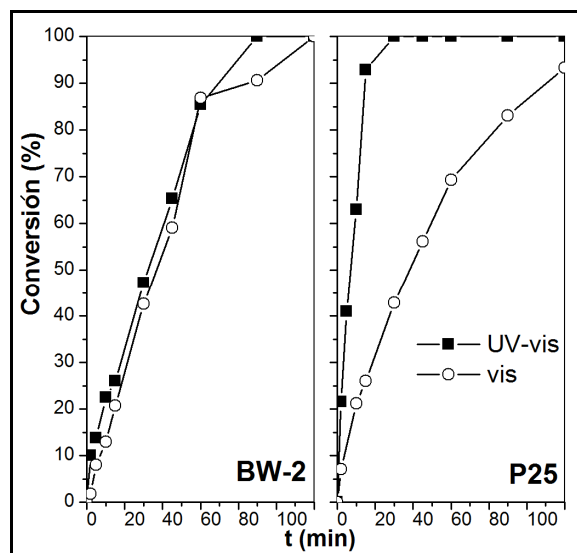


Figura 5.8. Perfiles de conversión de la RhB en los ensayos con los óxidos simples bajo irradiación UV-vis y vis.

Sin embargo, cuando el ensayo se lleva a cabo solo con radiación visible, los comportamientos varían considerablemente. Mientras que la evolución de la conversión con el BW-2 es similar en ambas condiciones de irradiación, el TiO<sub>2</sub>-P25 se ve severamente afectado en visible, ya que su rango de absorción está limitado a longitudes de onda en el UV-A, como se ha dicho antes. Por este motivo, llama la atención, sin embargo, que haya una aparente degradación de la RhB bajo estas condiciones con el TiO<sub>2</sub>-P25. Esta decoloración puede ser adscrita a la influencia de un mecanismo fotosensibilizado por parte de la propia molécula de RhB, así como a un mínimo de radiación en el UV que no es filtrado ( $\sim 0.15 \text{ W/m}^2$ ) en las condiciones experimentales utilizadas.

De una forma general, con la mezcla física de los compuestos simples, los sistemas mixtos que se obtienen presentan comportamientos intermedios entre el TiO<sub>2</sub>-P25 y el BW-2, que se puede ver en la Figura 5.9. Bajo irradiación UV-vis, hay una mejora en la conversión con respecto a la observada en el BW-2 simple, siendo en todos los casos superior al 80% en solo 45 min. La misma afirmación puede hacer en los ensayos bajo luz visible, cuando se comparan los sistemas mixtos con el TiO<sub>2</sub>-P25. En este caso, la presencia del BW-2, que es activo en este rango, mejora la conversión de la RhB bajo dichas condiciones de irradiación. No obstante, se puede resaltar el efecto negativo que tiene el aumento de la cantidad de TiO<sub>2</sub>-P25 presente en el sistema sobre la fotoactividad en visible. Por ejemplo, el comportamiento de la muestra BiWO<sub>6</sub>-P50 se aproxima más a la del TiO<sub>2</sub>-P25 y al final del ensayo no hay conversión total de la RhB (95%).

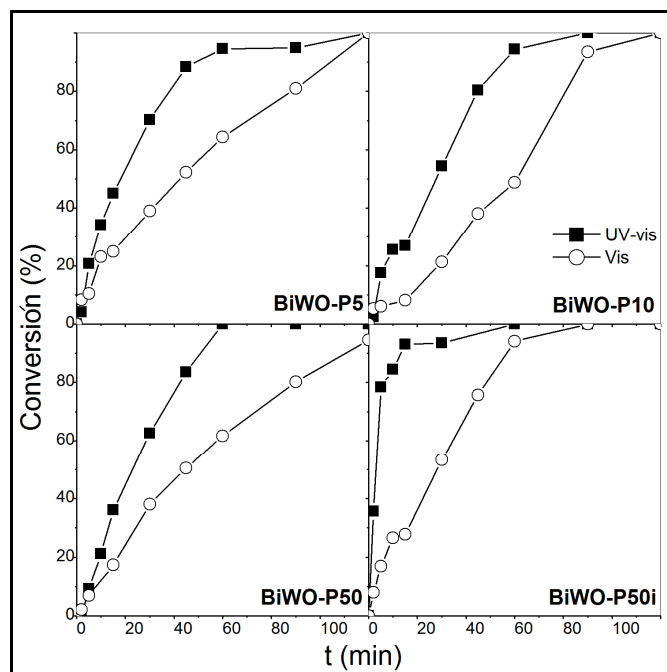


Figura 5.9. Perfiles de conversión de la RhB en los ensayos con los sistemas mixtos bajo irradiación UV-vis y vis.

Mientras que las mezclas físicas presentan fotoactividad intermedia, la muestra BiWO-P50i preparada por incorporación “in situ”, exhibe un comportamiento sinérgico entre los óxidos simples. Tal y como se observa en la Figura 5.9, en el ensayo con iluminación UV-vis, la conversión de la RhB aumenta rápidamente durante los primeros minutos de reacción. En este caso, apenas transcurridos 5 min, ya se encuentra una conversión cercana al 80%, que supera la obtenida con el TiO<sub>2</sub>-P25 simple. Aun más, en el ensayo solo bajo luz visible, la fotoactividad potenciada resulta más evidente: tras 60 min, se observa una desaparición casi completa de la RhB, lo que indica un comportamiento mejorado respecto al TiO<sub>2</sub>-P25 (como es de esperar) y respecto al BW-2, que sí es fotoactivo en visible.

A pesar de lo anterior, se hace igualmente necesario analizar la evolución de los intermedios N-deetilados, con el objetivo de conocer mejor el mecanismo de degradación en estos sistemas, así como de determinar en qué medida la desaparición de la RhB supone también la oxidación de los otros compuestos formados a través de la ruta fotocatalítica, especialmente en los ensayos solo bajo luz visible. En la Figura 5.10 y 5.11 se muestran los resultados de la evolución de los picos asociados a la RhB y a las intermedios, del menos al más N-deetilado ( $DER < DR < EER < ER < R$ ), en los ensayos con radiación visible.



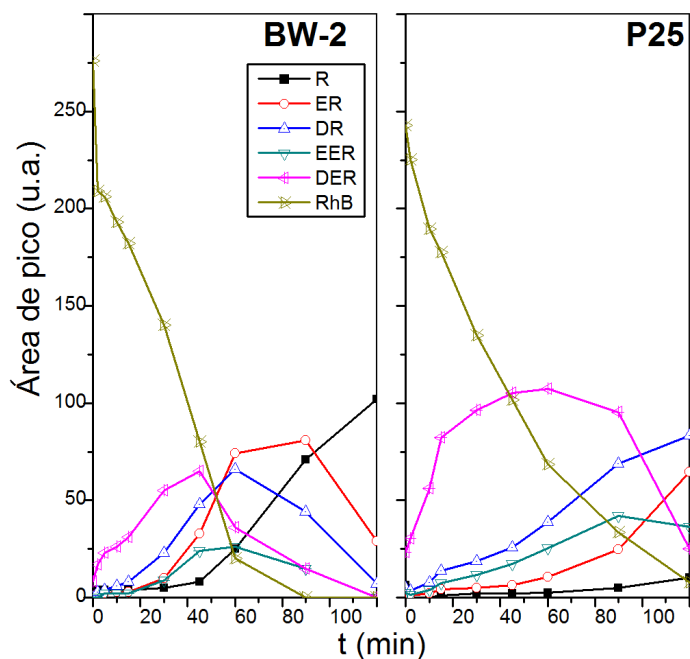


Figura 5.10. Evolución de los picos correspondientes a la RhB y a los intermedios N-deetilados (por HPLC), durante los ensayos con los óxidos simples bajo irradiación vis.

En principio, la degradación de la RhB con el BW-2 y el TiO<sub>2</sub>-P25 tiene lugar a través de la ruta de N-deetilaciones sucesivas, a partir de lo que se observa en la Figura 5.10. En ambos casos, la desaparición de la RhB viene asociada con la aparición progresiva de picos identificados como intermedios N-deetilados, cuyas áreas comienzan a decrecer conforme avanza la reacción, para producir un incremento en otros con mayor pérdida de los grupos N-etilo. Este mecanismo se identifica mejor en el ensayo con BW-2, considerando que en este caso el proceso ocurre más eficientemente; mientras que la RhB se degrada completamente entre los 60 y 90 min, después de 2 h, hay desaparición de los primeros intermedios N-deetilados (*DER*, *EER* y *DR*), dejando ciertas cantidades remanentes de los dos restantes (*ER* y *R*); en este punto, se ve una disminución en el intermedio *ER* a expensas de un incremento en el pico del más N-deetilado, que permanece en solución al finalizar el ensayo. Con el TiO<sub>2</sub>-P25, en un mecanismo atribuido a un proceso fotosensibilizado por la propia molécula de RhB, se prevé una ruta de degradación similar; no obstante, dada la velocidad menor en este ensayo, después de 120 min, apenas hay desaparición de la RhB y una disminución del primer intermedio N-deetilado (*DER*), con un aumento consecutivo de las demás especies.

La evolución de los intermedios y de la RhB parece ocurrir por un proceso similar en los ensayos realizados con las mezclas físicas. En la Figura 5.11 puede verse que la degradación también transcurre vía N-deetilaciones sucesivas, con formación y desaparición consecutivas

de los diferentes intermedios hacia los más N-deetilados. En los tres sistemas obtenidos por mezcla física, hacia el final de los ensayos, apenas se observa el máximo del intermedio *ER* en 90 min de reacción y posteriormente, tiende a degradarse hacia el más N-deetilado (*R*), que aún después de 2 h de reacción sigue en aumento. La comparación entre estos sistemas muestra que el material BiWO-P10 tiene un comportamiento ligeramente mejor que el de las mezclas físicas con 5 y 50%wt: con este fotocatalizador, tanto la RhB como los dos primeros intermedios, *DER* y *EER*, desaparecen casi completamente en 90 min. Esto puede ser adscrito al valor de  $S_{BET}$  un poco incrementado en este fotocatalizador.

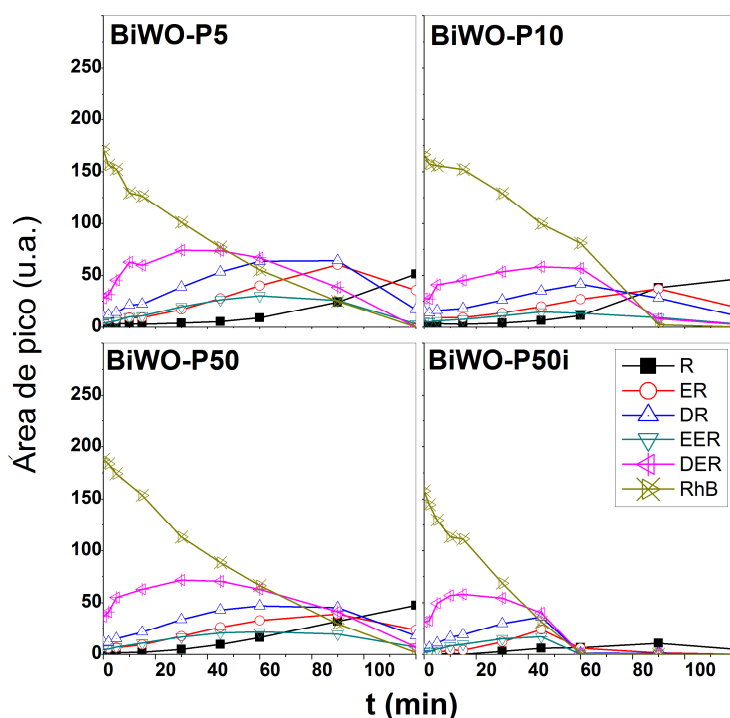


Figura 5.11. Evolución de los picos correspondientes a la RhB y a los intermedios N-deetilados (por HPLC), durante los ensayos con los sistemas mixtos bajo irradiación vis.

El proceso de degradación de la RhB obtenido con el fotocatalizador BiWO-P50i evidencia un mecanismo que transcurre mucho más eficientemente. Por una parte, además de la evolución que tiene lugar a mayor velocidad, las áreas de los picos correspondientes a los intermedios N-deetilados son menores que con los demás sistemas mixtos. Esto da la idea de que simultáneamente a las N-deetilaciones sucesivas esté ocurriendo la ruptura directa del cromóforo, ya que no toda la RhB degradada estaría formando estos intermedios. Igualmente, el hecho de que tenga lugar la desaparición de casi todos los compuestos N-deetilados (*DER*, *EER*, *DR* y *ER*) en 45 min, sugiere la influencia de la vía a través de la ruptura. A diferencia de los ensayos con los demás fotocatalizadores, con esta muestra también hay desaparición del intermedio más N-deetilado (*R*), lo que puede redundar en un mayor grado de mineralización.

A partir del cálculo de las velocidades de degradación iniciales de los fotocatalizadores es posible determinar las diferencias de una manera más clara en las fotoactividades y comportamientos de cada uno de ellos. La comparación entre las velocidades puede observarse en la Figura 5.12.

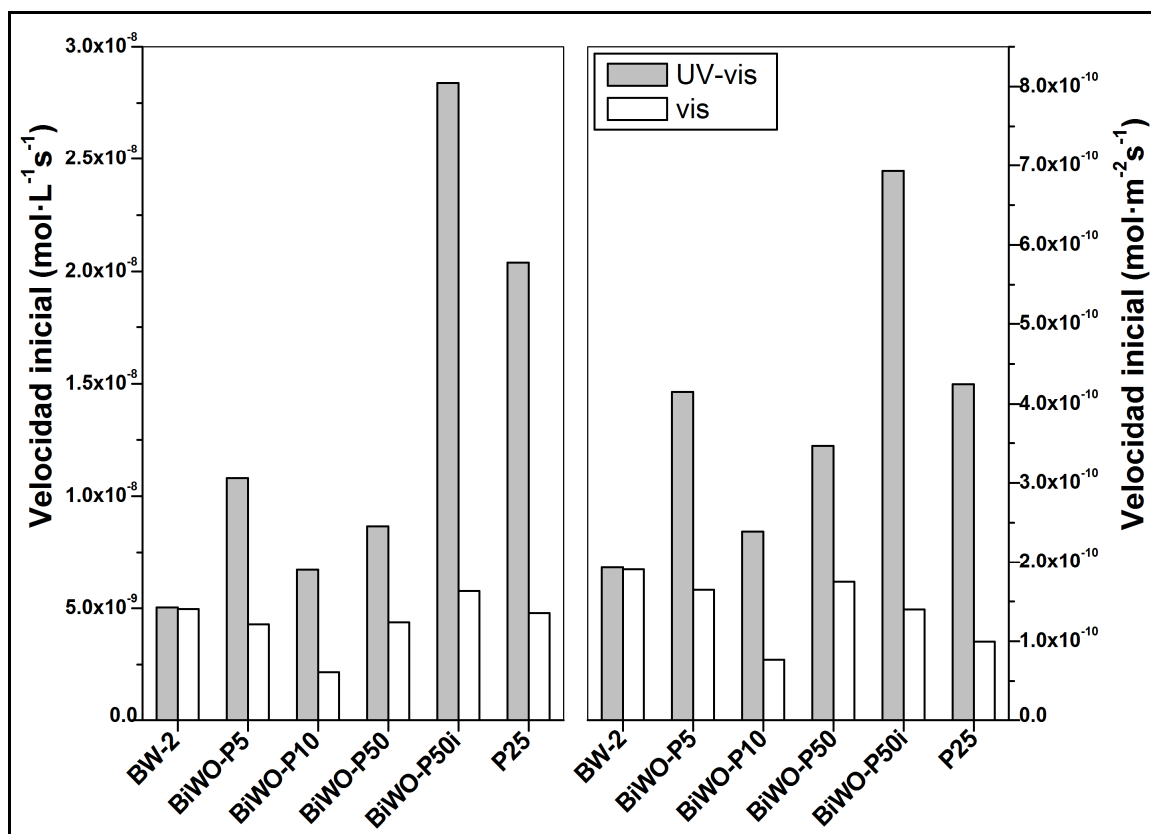


Figura 5.12. Velocidades iniciales de degradación de la RhB con los materiales simples y mixtos, en los ensayos bajo irradiación UV-vis y vis. Las velocidades en la gráfica de la derecha están normalizadas por unidad de área  $S_{\text{BET}}$  de cada material.

En principio, en todos los ensayos bajo irradiación UV-vis, la fotoactividad de los compuestos con TiO<sub>2</sub>-P25 supera la del BW-2 simple. Sin embargo, hay claras diferencias entre las mezclas físicas y el fotocatalizador con incorporación "in situ": mientras que las primeras presentan velocidades intermedias entre el BW-2 y el TiO<sub>2</sub>-P25, la muestra BiWO-P50i supera considerablemente al TiO<sub>2</sub>-P25, sugiriendo un efecto sinérgico entre los compuestos simples.

En visible, las diferencias en las velocidades con los distintos materiales son menos notorias. Por una parte, el BW-2 presenta una fotoactividad muy próxima a la obtenida bajo luz UV-vis, lo que, en principio, podría sugerir que esta muestra sí es fotoactiva en un rango de radiación de longitud de onda superior a los 400 nm. A pesar de esto, destaca el hecho de que con el TiO<sub>2</sub>-P25 también se encuentre una velocidad inicial apreciable y en cierta medida comparable

a la del BW-2, aun tratándose de un material que no es fotoactivo en visible. Si este hecho se explica a partir de un mecanismo fotosensibilizado por efecto de la propia RhB, se puede pensar que el proceso de degradación en visible durante los primeros minutos viene marcado por la fotosensibilización, lo que explicaría que las velocidades iniciales de los dos óxidos sean más o menos próximas (aunque siendo mayor la del BW-2). A medida que transcurre el ensayo, la vía fotocatalítica determinaría la evolución del proceso, dando lugar a las importantes diferencias en conversión de RhB y de intermedios N-deetilados que sí se observan entre ambos materiales.

En el caso de las mezclas físicas, hay disminuciones en la fotoactividad en visible con respecto a los óxidos simples, mientras que, el material BiWO-P25i presenta una velocidad superior a la de ambos.

La parte derecha de la Figura 5.12 presenta los resultados de las velocidades normalizadas por unidad de área BET de las muestras. Con esto se pretende determinar la influencia de la superficie específica sobre la variación de la fotoactividad. De manera comparativa, como es evidente, se observa que las diferencias entre el BW-2 y el TiO<sub>2</sub>-P25 bajo UV-vis decrecen, mientras que solo en visible, la fotoactividad del primero prácticamente duplica la del segundo; esto pone de manifiesto que el BW-2 también degrada la RhB por un mecanismo fotocatalítico sumado al fotosensibilizado que, en cambio, justifica la actividad del TiO<sub>2</sub> en este rango. En este caso también es importante observar que la fotoactividad bajo UV-vis de la muestra BiWO-P5, que es la más activa entre las mezclas físicas, se hace muy próxima a la del TiO<sub>2</sub>-P25 e, incluso, llega a superarla en el ensayo bajo irradiación vis. De la misma manera, los fotocatalizadores BiWO-P50 y BiWO-P50i exhiben fotoactividades mejoradas en visible con relación al TiO<sub>2</sub>-P25 simple. En la muestra obtenida por incorporación "in situ", evidentemente, hay una importante influencia del aumento en la superficie  $S_{BET}$  sobre la actividad mejorada respecto a los óxidos individuales. Sin embargo, aunque el incremento relativo es menor en términos de velocidad por unidad de superficie, el comportamiento de este material sigue superando al de los otros sistemas bajo irradiación UV-vis.

Para determinar la eficiencia del proceso de mineralización fotocatalítica de la RhB, se hicieron medidas del carbono orgánico total (TOC) remanente en solución al finalizar los ensayos. Las concentraciones de TOC final se presentan en la Figura 5.13; en este caso, una menor concentración supone un mayor grado de mineralización y, por lo tanto, un proceso de degradación más eficiente. En general, con todos los materiales se observa una evolución importante hacia la oxidación completa, habiéndose visto valores inferiores a 5 ppm (salvo en

el caso de los ensayos en visible con las muestras BiWO-P10 y TiO<sub>2</sub>-P25). En términos de TOC, los fotocatalizadores más eficientes son el TiO<sub>2</sub>-P25 y el BiWO-P50i bajo iluminación UV-vis. En visible, sin embargo, se presenta la situación inversa, en que el BiWO-P50i seguido del BW-2 es la muestra que da menores valores de TOC. Esto confirma que los dos óxidos simples son fotoactivos en rangos diferentes de radiación. Por su parte, las mezclas físicas BiWO-P5 y BiWO-P50 tienen comportamientos intermedios en visible, aunque en UV-vis los valores de TOC sean ligeramente superiores a los obtenidos con el BW-2 simple.

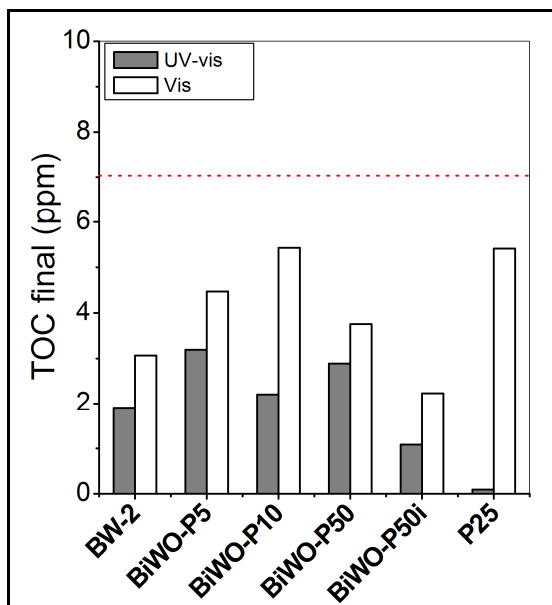


Figura 5.13. Concentraciones finales de TOC en los ensayos con los sistemas simples y mixtos, bajo irradiación UV-vis y vis.

#### 5.4. Discusión

Con base en los resultados anteriores, se observa que hay una influencia significativa del método de preparación de los sistemas mixtos sobre sus características finales.

En cuanto a las mezclas físicas, se puede observar que aunque la incorporación de TiO<sub>2</sub>-P25 al BW-2 tiene un efecto importante sobre la morfología, en términos generales, las propiedades se mantienen más próximas a las del BW-2. Bajos contenidos nominales suponen la aparición de partículas de TiO<sub>2</sub>-P25 sobre las superestructuras y nanoláminas del BW-2, lo que en el caso de la muestra con un 10%wt, implica un aumento aparente en la superficie específica  $S_{BET}$ , mientras que con un contenido del 50%wt, se destruye la superestructura, lo que produce una disminución en el área superficial, y hay un cierto nivel de aglomeración de estas partículas sobre las nanoláminas de BW-2. Estos materiales exhiben fotoactividades intermedias entre

los compuestos simples. Así, se observa que son mejores que el TiO<sub>2</sub>-P25 en visible (en términos de velocidad inicial por área y de valores finales de TOC), lo que en cierta medida ya es un resultado interesante, y mejores que el BW-2 cuando también está presente la componente UV, en los ensayos bajo radiación solar simulada. A pesar de ello, el hecho de que el TiO<sub>2</sub>-P25 sea por sí mismo más fotoactivo en UV-vis, es una desventaja notoria para las mezclas físicas. Particularmente, bajo este método de preparación los sistemas mixtos obtenidos no muestran un comportamiento sinérgico entre los óxidos, sino más una situación en la que cada uno actúa separadamente. Incluso resulta notorio que un aumento en el contenido nominal de TiO<sub>2</sub>-P25 da lugar a desmejoras en el comportamiento fotocatalítico, que pueden explicarse por el efecto sobre la morfología.

Una de las razones que ha justificado la alta eficiencia de algunos fotocatalizadores acoplados, como es el caso del propio TiO<sub>2</sub>-P25, radica en la íntima asociación entre las distintas fases. Para este compuesto se ha observado la presencia de rutilo cristalino rodeando las partículas de anatasa; este tamaño inusual de las partículas de rutilo (que normalmente son mucho mayores que las de anatasa) permite que haya un contacto cercano, lo que en últimas conlleva a la formación de puntos activos en la interfase [31]. Según lo anterior, la preparación a través de un método que suponga una mayor interacción entre el TiO<sub>2</sub>-P25 y el BW-2 sí puede dar lugar a un comportamiento mejorado, como se ha encontrado en los resultados de la mezcla por incorporación “in situ”. Este sistema que, a diferencia de las mezclas físicas, exhibe propiedades fisicoquímicas intermedias entre las del BW-2 y el TiO<sub>2</sub>-P25, presenta mayor superficie  $S_{BET}$  y aumentos en el diámetro de poros y *band gap*, lo que sugiere una mejor interacción entre los compuestos simples. Con este material hay un comportamiento sinérgico que supone mayores fotoactividades que las de los óxidos independientes. Aunque la velocidad por área en visible es ligeramente inferior a la del BW-2, lo que se puede esperar por el desplazamiento hacia el azul producido por la presencia del TiO<sub>2</sub>-P25, el TOC final es menor o, lo que es lo mismo, hay un mayor grado de mineralización. Bajo iluminación UV-vis, por otro lado, este compuesto es mucho más fotoactivo que el TiO<sub>2</sub>-P25, lo que supone una ventaja importante en procesos con luz solar.

## 5.5. Conclusiones

En el presente capítulo se han presentado los resultados relativos a la preparación de sistemas mixtos Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> con TiO<sub>2</sub> comercial Degussa-P25. El objetivo de estos sistemas ha sido el de

obtener materiales fotocatalíticos con propiedades mejoradas, aprovechando las características complementarias de los óxidos simples. De esta manera, se prepararon tres materiales con diferentes contenidos en peso por un procedimiento sencillo de mezcla física. Se ha observado la influencia del contenido de TiO<sub>2</sub>-P25: inicialmente, hay una incorporación de las nanopartículas de titania en el interior de las superestructuras 3D de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>; al aumentar la relación, empiezan a aparecer agregados de TiO<sub>2</sub>-P25 en la superficie, hasta que, una mayor cantidad produce el colapso de la superestructura y se observan nanoláminas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> cubiertas casi totalmente por el TiO<sub>2</sub>-P25. Estos procesos, sin embargo, no han mostrado tener influencia significativa sobre las propiedades de los sistemas; en todos los casos, las mezclas físicas presentaron características más próximas a las del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> simple. A partir de los resultados de degradación fotocatalítica de RhB, se observó cómo este hecho conlleva a fotoactividades intermedias en cada rango de radiación. Aunque el mejor comportamiento entre estos sistemas lo muestra la mezcla con apenas un 5%wt de TiO<sub>2</sub>-P25, en general, se puede afirmar que estos tres fotocatalizadores se comportan mejor que el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> bajo irradiación UV-vis y mejor que el TiO<sub>2</sub>-P25 con solo luz visible (salvo por la muestra con 10%wt). Esto, además, pone de manifiesto la actividad de cada compuesto intrínseco en cada rango del espectro.

Un hecho adicional que puede también resaltarse es la influencia del mecanismo fotosensibilizado, causado por la propia molécula de RhB. Este proceso hace que incluso con el TiO<sub>2</sub>-P25, que es activo en la zona UV-A, haya un grado significativo de decoloración de la solución incluso bajo solo luz visible. La extensión de este mecanismo es limitado y, como lo confirman los resultados finales de TOC, no hay oxidación completa de la molécula colorante.

Por otra parte, también fue preparada una muestra por incorporación “in situ”, agregando el TiO<sub>2</sub>-P25 (50%wt) a la mezcla precursora de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, antes del tratamiento hidrotermal. Por este procedimiento se obtuvo un material con características diferentes a las de las mezclas físicas: mayores S<sub>BET</sub>, volumen de poro y *band gap*, sugiriendo una variación de las propiedades hacia las del TiO<sub>2</sub>-P25. En principio, estos cambios están asociados a una estructura con mejor acoplamiento de los óxidos simples, lo que está justificado por los cambios en la morfología, en la que la presencia del TiO<sub>2</sub>-P25 produjo una inhibición del crecimiento y autoensamblaje de las nanoláminas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. Dadas estas propiedades, este fotocatalizador ha exhibido un comportamiento fotocatalítico mejorado que ha sido adscrito a un efecto sinérgico de los dos óxidos, superándolos en la degradación de RhB en ambas condiciones de iluminación.

Este capítulo pone de manifiesto la influencia del método de preparación, además de la cantidad y tipo de  $\text{TiO}_2$  (preparado en laboratorio o comercial), sobre la obtención de sistemas acoplados  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ . Es probable que la simple mezcla física de los compuestos intrínsecos no dé lugar al contacto íntimo necesario para que se potencien los procesos de transferencia y separación de los pares electrón-hueco. Por esta razón, el tratamiento hidrotérmal constituye una alternativa interesante para la preparación de este tipo de fotocatalizadores mixtos.

Asimismo, resulta destacable la obtención de un compuesto con alta eficiencia fotocatalítica en condiciones de iluminación solar simulada, incluso superior a la del fotocatalizador más usado como referencia ( $\text{TiO}_2$ -P25). Este material puede ser preparado mediante un procedimiento relativamente sencillo, ofreciendo también la posibilidad de desarrollar mejoras a través de tratamientos posteriores. Igualmente, constituye una alternativa muy interesante para sustitución del  $\text{TiO}_2$  en diversos procedimientos que, incluso, pueden ir más allá de la degradación de compuestos orgánicos, como ya se verá en capítulos posteriores.

## Referencias

1. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol.*, C 1 (2000) 1-21.
2. J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.
3. A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, Jr, Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: Principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-758.
4. M. Anpo, M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Catal.* 216 (2003) 505-516.
5. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
6. S. Usseglio, A. Damin, D. Scarano, S. Bordiga, A. Zecchina, C. Lamberti,  $(\text{I}_2)_n$  Encapsulation inside  $\text{TiO}_2$ : A way to tune photoactivity in the visible region, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2822-2828.
7. T.L. Thompson, J.T. Yates, Jr, Surface science studies of the photoactivation of  $\text{TiO}_2$ —New photochemical processes, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4428-4453.
8. Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, Photocatalytic activity of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunctions, *Catal. Today* 101 (2005) 315-321.
9. M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Effect of sulfate pretreatment on gold-modified  $\text{TiO}_2$  for photocatalytic applications, *J. Phys. Chem. C* 2009 (113) 12840-12847.



10. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33-177.
11. M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, Recent developments in titanium dioxide-based photocatalysts, *Appl. Catal., A* 325 (2007) 1-14.
12. M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1231-1257.
13. H.G. Kim, P.H. Borse, J.S. Jang, E.D. Jeong, O.S. Jung, Y.J. Suh, J.S. Lee, Fabrication of CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bulk heterojunction for enhanced visible light photocatalysis, *Chem. Commun.* 39 (2009) 5889-5891.
14. Y.X. Zhou, H.B. Yao, Q. Zhang, J.Y. Gong, S.J. Llu, S.H. Yu, Hierarchical FeWO<sub>4</sub> microcrystals: Solvothermal synthesis and their photocatalytic and magnetic properties, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1082-1090.
15. Y. Zhou, F. Krumeich, A. Heel, G.R. Patzke, One-step hydrothermal coating approach to photocatalytically active oxide composites, *Dalton Trans.* 39 (2010) 6043-6048.
16. L.S. Zhang, H.L. Wang, Z.G. Chen, P.K. Wong, J.S. Liu, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> micro/nano-structures: synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications, *Appl. Catal., B* 106 (2011) 1-13.
17. C. Zhang, Y.F. Zhu, Synthesis of square Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3537-3545.
18. A. Kudo, S. Hiji, H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of Bi<sup>3+</sup> with 6s<sup>2</sup> configuration and d<sup>0</sup> transition metal ions, *Chem. Lett.* 1999 (1999) 1103-1104.
19. C. Belver, C. Adán, M. Fernández-García, Photocatalytic behavior of Bi<sub>2</sub>MO<sub>6</sub> polymetalates for rhodamine B degradation, *Catal. Today* 143 (2009) 274-281.
20. F. Amano, K. Nogami, B. Ohtani, Visible light-responsive bismuth tungstate photocatalysts: effects of hierarchical architecture on photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1536-1542.
21. L.S. Zhang, W.Z. Wang, Z.G. Chen, L. Zhou, H.L. Xu, W. Zhu, Fabrication of flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2526-2532.
22. J.Q. Hu, Y. Bando, J.H. Zhang, D. Golberg, Fabrication of silica-shielded Ga-ZnS metal-semiconductor nanowire heterojunctions, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1964-1969.
23. X.C. Wang, J.C. Yu, C.M. Ho, Y.D. Hou, X.Z. Fu, Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania, *Langmuir* 21 (2005) 2552-2559.
24. Q. Wan, M. Wei, D. Zhi, J.L. MacManus-Driscoll, M.G. Blamire, Epitaxial growth of vertically aligned and branched single-crystalline tin-doped indium oxide nanowire arrays, *Adv. Mater.* 18 (2006) 234-238.
25. Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, X.K. Tan, Photocatalytic degradation of methylene blue over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite under visible light irradiation, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1247-1253.

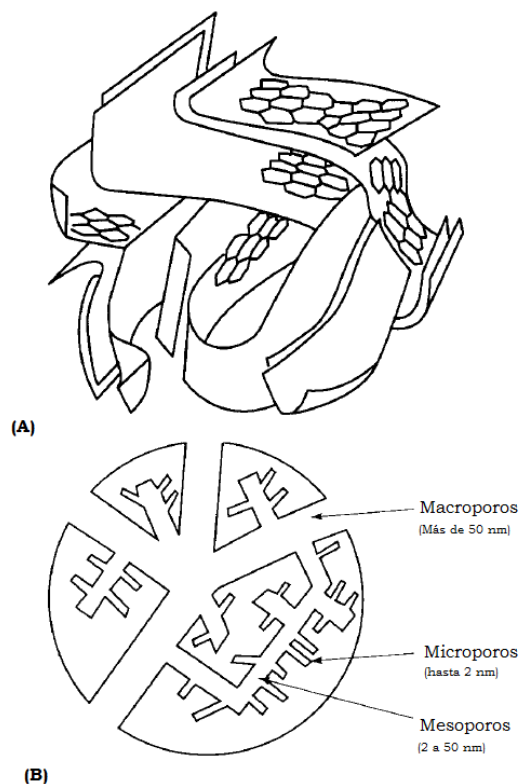
26. M. Shang, W.Z. Wang, L. Zhang, S.M. Sun, L. Wang, L. Zhou, 3D Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> Hierarchical Heterostructure: Controllable Synthesis and Enhanced Visible Photocatalytic Degradation Performances, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14727–14731.
27. S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, G. Colón, Novel Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-TiO<sub>2</sub> heterostructures for Rhodamine B degradation under sunlike irradiation, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1425-1434.
28. T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, *J. Catal.* 203 (2001) 82-86.
29. A. Mills, S.L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol., A* 108 (1997) 1-35.
30. R.I. Bickley, T. González-Carreño, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 178-190.
31. D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO<sub>2</sub> using EPR, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4545-4549.
32. S. Leytner, J.T. Hupp, Evaluation of the energetics of electron trap states at the nanocrystalline titanium dioxide/aqueous solution interface via time-resolved photoacoustic spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000) 231-236.
33. G. Li, L. Chen, M.E. Graham, K.A. Gray, A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid–solid interface, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 275 (2007) 30-35.

# PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE SISTEMAS BASADOS EN $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ACOPLADOS CON CARBÓN ACTIVADO

## 6.1. Introducción

Como se ha mencionado inicialmente, la fotocatalisis heterogénea parte de los mismos principios que fundamentan los procesos puramente catalíticos. Desde este punto de vista, algunos aspectos como el uso de sistemas basados en carbón utilizados como soportes apropiados para aplicaciones catalíticas en la industria, podrían reproducirse o ponerse de manifiesto en la obtención de sistemas en fotocatalisis heterogénea.

Dentro de la amplia gama de materiales de carbón que son posibles soportes catalíticos (grafito, negro de carbón, carbón activado, grafito, carbón pirolítico, fullerenos y nanotubos de carbono, entre otros), el carbón activado de alta superficie específica y el negro de carbón son dos de los más comúnmente utilizados [1]. Los carbones activados son materiales obtenidos a partir de la pirólisis de un precursor, para eliminar así heteroátomos como oxígeno, hidrógeno y nitrógeno en forma de productos gaseosos volátiles, de manera que los átomos de carbono elemental se apilan de forma aleatoria como láminas de aromáticos planos interconectados. Este arreglo irregular les confiere porosidades características en los rangos de los micro, meso y macroporos, haciéndolos excelentes materiales adsorbentes. En los esquemas de la Figura 6.1, extraídos de las referencias [1, 2] se representan la estructura del carbón activado y se muestran los tipos de porosidades que puede haber en un gránulo, incluyendo los diámetros promedios usuales para cada intervalo.



**Figura 6.1. Esquemas representativos de la estructura del carbón activado (A) y de los distintos tipos de poros que se encuentran usualmente en un gránulo de este material (B). Extraídos de las referencias [1, 2].**

Es evidente la enorme variedad de carbones activados que pueden ser obtenidos, incluso a partir de un mismo precursor. Las propiedades de adsorción, asimismo, no solo dependen de características físicas como la distribución de poros o el área superficial (en términos generales la alta porosidad de los carbones activados les confiere de altas superficies específicas), sino de aspectos como la presencia de heteroátomos residuales (como oxígeno o hidrógeno), responsables de sus propiedades ácido-base y redox, que pueden dar lugar a la creación de sitios activos [1]. Estos sitios pueden ser útiles, por ejemplo, para la deposición de metales [3]. Por esta razón, estos materiales han resultado de interés en catálisis heterogénea, aprovechando sus áreas superficiales elevadas, su estructura porosa y la posibilidad de diseñar superficies con propiedades químicas particulares. Así, en la literatura se encuentra un buen número de trabajos relacionados con catalizadores metálicos dispersos sobre soportes de carbones activados para diversas reacciones [3-7].

Además de su uso como soportes en el desarrollo de sistemas catalíticos, los carbones activados tienen una amplia gama de aplicaciones que van desde la remoción de olor, recuperación de solventes, purificación de gases de escape, decoloración y filtración, hasta el

tratamiento de aguas residuales. Esta última es una de las aplicaciones más convencionales, aprovechando sus propiedades adsorbentes para la remoción de contaminantes como colorantes, compuestos fenólicos o metales pesados [8-10]. En este sentido, en países en vía de desarrollo, la obtención de carbones activados no convencionales, es decir, diferentes a los de tipo comercial que son más sofisticados y costosos, puede ser tecnológicamente viable, a través del uso de precursores disponibles como madera o desperdicios de la agricultura [11, 12].

De cualquier manera, tanto a partir de las aplicaciones catalíticas como en el uso de los carbones en procesos ambientales de descontaminación, la posibilidad de diseñar sistemas que aprovechan las propiedades de estos materiales también se ha trasladado a la fotocatalisis heterogénea. En un artículo recientemente publicado por Leary y Westwood [13], se puede encontrar una recopilación general de los principales resultados obtenidos acerca del uso de compuestos de carbón con  $\text{TiO}_2$ , para aplicaciones fotocatalíticas. Partiendo de las limitaciones asociadas al uso del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador que han sido ampliamente mencionadas en capítulos previos, la preparación de estos sistemas mixtos con compuestos de carbón también ha surgido como una alternativa para la obtención de fotocatalizadores mejorados. Tal y como plantean estos autores [13], considerando la diversidad de alternativas que ofrece la síntesis de materiales mixtos de  $\text{TiO}_2$  con compuestos basados en carbón, es importante hacer una distinción entre los tipos de modificaciones, dado que cada uno hace referencia a un mecanismo particular.

Por una parte, el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con carbón es una alternativa análoga a la del dopaje con otras especies no metálicas (siendo más estudiados el nitrógeno y el azufre). En este sentido, estas preparaciones hacen referencia a bajos contenidos de carbón y a la sensibilización del  $\text{TiO}_2$  en el rango del visible [14] por mecanismos que aún no son claros y que están íntimamente ligados con el método de síntesis. Entre los mecanismos propuestos, se pueden mencionar: la introducción de impurezas de carbono que pueden generar estados localizados en el interior de la banda prohibida, la sustitución aniónica por formación de enlaces de tipo Ti-C y la formación de centros de color como consecuencia de los defectos relacionados con la presencia de vacancias de oxígeno en el *bulk* [13, 15].

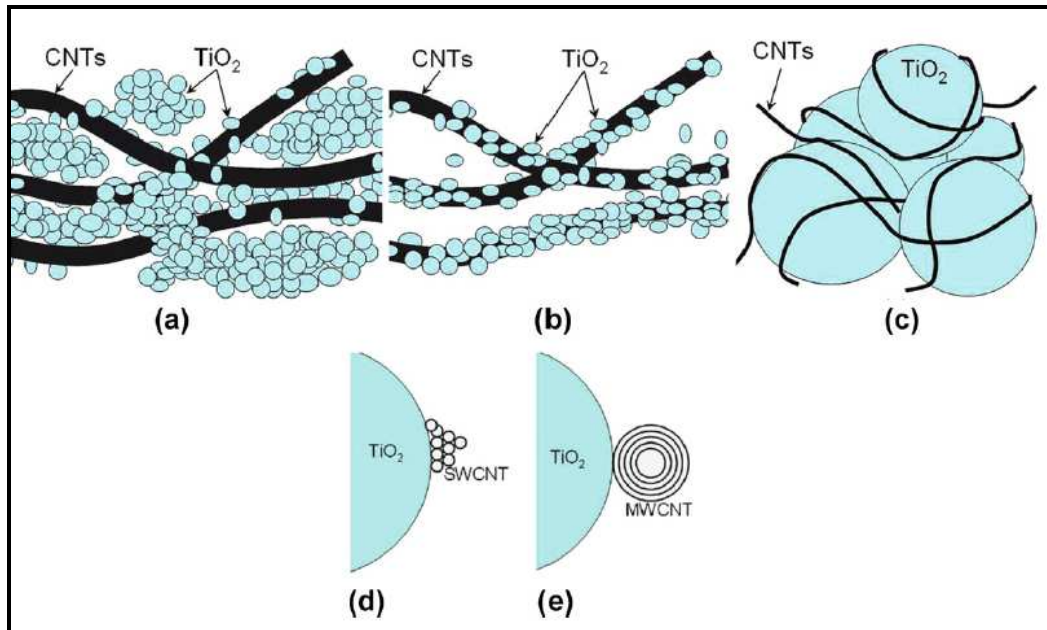
Otra alternativa de modificación más directamente asociada con el uso de carbones en catálisis, es el soporte del fotocatalizador sobre compuestos como carbón activado (AC). Esto, por supuesto, no es algo reciente: en un trabajo publicado en 1993 por Yoneyama *et al.* [16] ya

se había propuesto que el soporte de  $\text{TiO}_2$  sobre distintas cantidades de AC podría dar lugar a un proceso fotocatalítico mejorado en la mineralización de un compuesto orgánico contaminante (propizamida). Este hecho fue atribuido al efecto adsorbente del AC, que puede dar lugar a una concentración de especies dispersas en solución (con las concentraciones típicas en procesos fotocatalíticos estando en el orden de las ppm), en las proximidades de la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Para ello, tal y como plantearon el autor y colaboradores, es necesario que haya un soporte del  $\text{TiO}_2$  sobre el AC, como comprobaron al comparar la fotoactividad de este sistema con otros que involucran una simple mezcla entre ambos compuestos [17].

Aunque en principio, estos primeros trabajos relacionados con sistemas soportados  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  indicaban una mejora sobre el proceso fotocatalítico por un efecto sinérgico asociado principalmente con las características adsorbentes del AC [18], algunos estudios posteriores han puesto de manifiesto una mayor complejidad de la interacción entre los dos materiales, lo que puede influir sobre otras de las propiedades del sistema acoplado. En un trabajo detallado de Araña *et al.* [19], llevado a cabo en la obtención de materiales de  $\text{TiO}_2$  comercial sobre distintos porcentajes de AC, se ha propuesto que, además del evidente aumento en el área superficial y de variaciones en las propiedades ácido-base, el soporte sobre AC cambia las propiedades de absorción óptica del sistema mixto, confiriéndole fotoactividad hacia el visible, y cambia el comportamiento catalítico en reacciones específicas al influir en la interacción de algunas moléculas con la superficie del material [19<sup>b</sup>]. Asimismo, se habla de algunos aspectos relacionados con el contenido de AC, en donde relaciones muy elevadas AC/ $\text{TiO}_2$ , conducen a distribuciones de tamaño de partícula más heterogéneas por tendencia a la agregación de los compuestos simples, lo que resulta negativo para la capacidad de decantación del material. Diversos trabajos relacionando las propiedades del carbón activado y las características de los sistemas acoplados  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  con su comportamiento fotocatalítico en la degradación de compuestos orgánicos, especialmente fenol, se pueden encontrar en la literatura [10, 20-23].

El uso de otros tipos de sistemas de carbón, además de los carbones activados, y el gran número de posibilidades relacionadas con la proporción de un material a otro (fotocatalizador respecto a carbón), han dado lugar a una importante variedad de compuestos mixtos con diferentes estructuras. En la actualidad puede encontrarse un número considerable de referencias en la literatura acerca de sistemas complejos en los que se combinan diferentes tipos de materiales como nanotubos de carbono (CNT) [24], fulerenos [25, 26], grafeno [27, 28] o carbón a partir de precursores poliméricos u orgánicos [29, 30] y su acoplamiento con semiconductores con actividad fotocatalítica. Por dar un ejemplo acerca de la gama de

posibilidades, en la figura 6.2 extraída de la referencia [13] se muestran algunos de los tipos de sistemas acoplados de CNT/ $\text{TiO}_2$  que han sido publicados.



**Figura 6.2.** Ejemplos de morfologías de sistemas acoplados CNT/ $\text{TiO}_2$  en arreglos como: mezclas aleatorias de los dos materiales (a), recubrimiento de los CNT con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (b), recubrimiento de nanopartículas grandes de  $\text{TiO}_2$  con CNT (c), e interacciones del  $\text{TiO}_2$  con SWCNT (CNT monocapa) (d) o con MWCNT (CNT multicapa) (e). Extraída de la referencia [13].

Además de la influencia positiva de la preparación de estos sistemas acoplados, con los aspectos que ya han sido mencionados acerca de la extensión del rango de absorción hacia el visible, del aumento del área superficial, del mecanismo de adsorción mejorado y de la influencia sobre la química en la superficie, también se han adscrito a estos sistemas procesos de transferencia electrónica de un material al otro, facilitando la separación de los pares electrón-hueco y disminuyendo el efecto de recombinación [24, 31, 32].

En vista del desarrollo más reciente de nuevos materiales con configuraciones electrónicas diferentes a las del  $\text{TiO}_2$ , pensados como alternativas en aplicaciones fotocatalíticas bajo iluminación solar, como es el caso de ciertos óxidos ternarios basados en bismuto sobre los cuales se ha profundizado en los capítulos anteriores, también en la literatura se ha descrito la preparación de sistemas acoplados de estos materiales con compuestos de carbón. Tal es el caso de fotocatalizadores de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  modificado con fullereno  $\text{C}_{60}$  [33] y compuestos acoplados C/ $\text{BiVO}_4$  [34].

En el caso del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , un cierto número de estudios sobre sistemas mixtos con estructuras de carbón de tipo fullereno, grafito y grafeno han sido publicados. El trabajo de Zhu *et al.* [35] es uno de los primeros en relación con estos compuestos. En su estudio, estos autores prepararon fotocatalizadores de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  recubiertos con una capa no cristalina de fullereno  $\text{C}_{60}$ , en proporciones bajas  $\text{C}_{60}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (entre 0.65-3% en peso). Estos materiales mantuvieron el borde de absorción intrínseco del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , aunque aumentaron su absorción óptica en todo el intervalo de radiación visible. Por otra parte, los autores no encontraron variaciones en el área superficial ni en la distribución de poros, en comparación con el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple y, en general, los valores de superficie BET fueron muy bajos (entre los 8-9  $\text{m}^2/\text{g}$ ). A pesar de ello, sus estudios revelaron la existencia de un contacto íntimo entre las fases y, a través de sus estudios de espectroscopía de fotoluminiscencia y de ensayos fotocatalíticos en la degradación de RhB y de azul de metileno, concluyeron que la presencia del  $\text{C}_{60}$  en superficie ayuda a disminuir los efectos recombinatorios, por un mecanismo mejorado de transferencia de electrones desde la banda de conducción del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hacia el  $\text{C}_{60}$ . Adicionalmente, encontraron que la cantidad de  $\text{C}_{60}$  en superficie resulta ser un factor importante y que para contenidos mayores a 1.25% en peso, las fotoactividades decrecen. Unos resultados similares han sido también publicados por Li *et al.* [36], quienes prepararon nanoestructuras de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  modificado con carbón, obtenidas por la adición y calcinación de glucosa en la superficie del óxido. Además de alguna influencia sobre la morfología, las propiedades de absorción óptica y los valores de superficie específica, estos autores encontraron que con una carga óptima de glucosa (4% en peso), mejoran las propiedades de adsorción y fotodegradación de RhB en visible.

Las microesferas de carbón (CMS) recubiertas por  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  son otro tipo de estructuras que han sido estudiadas por Chen *et al.* [37]. En estos sistemas, que fueron eficientes en la degradación fotocatalítica de benceno en fase gas, además de la potenciación del mecanismo de transferencia de carga, se observó que la curvatura de las CMS puede inhibir el crecimiento cristalino del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con la temperatura, aumentando el área superficial.

La preparación de fotocatalizadores acoplados con grafeno (G) es una alternativa más compleja, dado que su obtención implica una etapa de obtención del óxido de grafeno (GO) a partir de grafito y su reducción posterior a grafeno. Algunos estudios de sistemas G- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , GO- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  acoplado con  $\text{C}_3\text{N}_4$  con estructura tipo grafito han sido publicados más recientemente [38-41].



A pesar del interés en la obtención de este tipo de sistemas mixtos con  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , ningún estudio ha sido publicado acerca de la preparación de fotocatalizadores acoplados con carbón activado. Por esta razón, en el presente capítulo se aborda el desarrollo de fotocatalizadores de tipo  $\text{AC}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{AC}/\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$  (a partir de la heteroestructura que presentó más fotoactiva, como se concluye de los resultados obtenidos en el Capítulo 4, TBW5-2), con el fin de mejorar su actividad fotocatalítica.

## 6.2. Metodología

### 6.2.1. Pretratamiento del carbón activado

El carbón activado (AC) utilizado en los materiales acoplados, es un carbón de tipo comercial Darko® KB suministrado por Aldrich-Sigma. Este carbón fue sometido a un pretratamiento con el objetivo de eliminar impurezas. Para ello, se preparó una mezcla de AC en agua destilada (1 g/L) y se puso en ultrasonido durante 15 min. Posteriormente, la suspensión fue iluminada por 1 h con irradiación UV-vis en presencia de un flujo de oxígeno constante, después de lo cual fue filtrada y secada a  $140^\circ\text{C}$ , para obtener el AC pretratado (AC-pre).

### 6.2.2. Preparación de los sistemas $\text{AC}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

Para la preparación de los sistemas acoplados  $\text{AC}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , se siguió un procedimiento análogo al que se ha descrito en la sección 2.2. del Capítulo 2. Para ello, partiendo de soluciones  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en ácido acético (HAc) y  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en agua (como precursores de  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{W}^{6+}$ ), se obtuvo una suspensión a la que se agregó la cantidad necesaria de AC-pre, para obtener tres relaciones en peso  $\text{AC}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (2, 13 y 25%wt). Esta mezcla fue puesta en ultrasonido por 15 min y mantenida en agitación durante el mismo tiempo. Posteriormente, se siguió el procedimiento estándar, sometiéndola a tratamiento hidrotermal a  $140^\circ\text{C}$  por 20 h, filtrando, lavando, secando y calcinando a  $300^\circ\text{C}$ .

La elección de las relaciones  $\text{AC}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , en particular la del 13%wt, está justificada con base en los resultados presentados en la referencia [19<sup>a</sup>], en la cual, durante la preparación de materiales  $\text{AC}/\text{TiO}_2$ , los porcentajes superiores a 13%wt daban lugar a la agregación del  $\text{TiO}_2$  y del AC separadamente, lo que derivaba en un menor contacto entre las fases. En este estudio,

el porcentaje óptimo de carbón estuvo entre un 7-13%wt, obteniéndose mejores distribuciones y comportamientos fotocatalíticos en los materiales bajo estas condiciones.

La nomenclatura que se ha usado para estos materiales es BW-ACx, donde x especifica la relación en peso AC/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

### *6.2.3. Preparación de los sistemas AC/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-TiO<sub>2</sub>*

La preparación de las heteroestructuras acopladas con AC se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento que se ha planteado en la preparación de las heteroestructuras con TiO<sub>2</sub> sol-gel, descrito en el Capítulo 4. A continuación se describe el método de síntesis:

i/ Se obtuvo la suspensión blanca por mezcla de las soluciones con los precursores de Bi<sup>3+</sup> y W<sup>6+</sup>, tal como en la preparación del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

ii/ Siguiendo la metodología especificada en la sección de 2.3. del Capítulo 2, se preparó el sol de Ti<sup>4+</sup>, dejando envejecer por una semana.

iii/ A la suspensión blanca precursora del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, se añadió el volumen necesario de sol de Ti<sup>4+</sup> para obtener heteroestructuras con una relación molar TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> de 5%. Esta mezcla se dejó en agitación durante 15 min.

iiii/ Se agregó la cantidad necesaria de AC-pre para obtener diferentes relaciones en peso AC/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-TiO<sub>2</sub> (2 y 13%) y se dejó en agitación la mezcla durante 15 min, después de los cuales se siguió el mismo procedimiento de tratamiento hidrotérmico a 140°C y calcinación del material en polvo a 300°C.

Estos materiales han sido identificados con la nomenclatura TBW5-ACx, donde x especifica la relación en peso AC/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-TiO<sub>2</sub>. Las muestras que no fueron acopladas con AC, se han llamado BW y TBW5, para mantener la concordancia con capítulos anteriores.

### *6.2.4. Caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales*

La caracterización de los materiales se ha llevado a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.4 del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas.

Además de las técnicas especificadas, se han realizado medidas de análisis elemental de carbono en un instrumento LECO modelo CHNS 932 equipado con una microbalanza Sartorius MSP. De esta manera se ha podido determinar el contenido cuantitativo de este elemento en los materiales estudiados.

Los fotocatalizadores fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de soluciones de RhB ( $C_0=10$  ppm) usando el sistema que se describió en la sección 2.5 del Capítulo 2. Los ensayos han sido realizados bajo dos condiciones: irradiación UV-vis (iluminación solar-simulada) y solo visible (vis). El seguimiento de las concentraciones de RhB y de los intermedios N-deetilados se ha hecho a través de cromatografía líquida (HPLC).

Adicionalmente se llevaron a cabo algunos ensayos de adsorción del sustrato (RhB) a oscuras, sobre los diferentes materiales, para determinar la influencia del AC sobre las propiedades de adsorción de los sistemas acoplados. De la misma manera, se realizaron algunos ensayos previos sobre el propio AC-pre, incluyendo un análisis de la influencia de la temperatura sobre la adsorción de RhB.

## 6.3. Resultados

### 6.3.1. Caracterización

De los espectros de DRX que se presentan en la Figura 6.3, es posible determinar una asociación de los picos obtenidos con la fase ruselita del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (JPCDS 39-0256, correspondiente al grupo ortorrómbico *Pbca*). En ninguno de los casos hubo aparición de señales que pudieran estar relacionadas con fases cristalinas de compuestos de carbón. Asimismo, tampoco se observan picos que correspondan con alguna de las fases del  $\text{TiO}_2$  en las heteroestructuras, ni en la TBW5, ni en los sistemas TBW5-ACx, tal y como ya se había observado en la preparación de los sistemas con menor contenido de  $\text{Ti}^{4+}$  en el Capítulo 4.

Los tamaños de dominio cristalino estimados a partir de la ecuación de Scherrer, por su parte, están próximos al valor del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  intrínseco, siendo en todos los casos de ca. 10 nm.

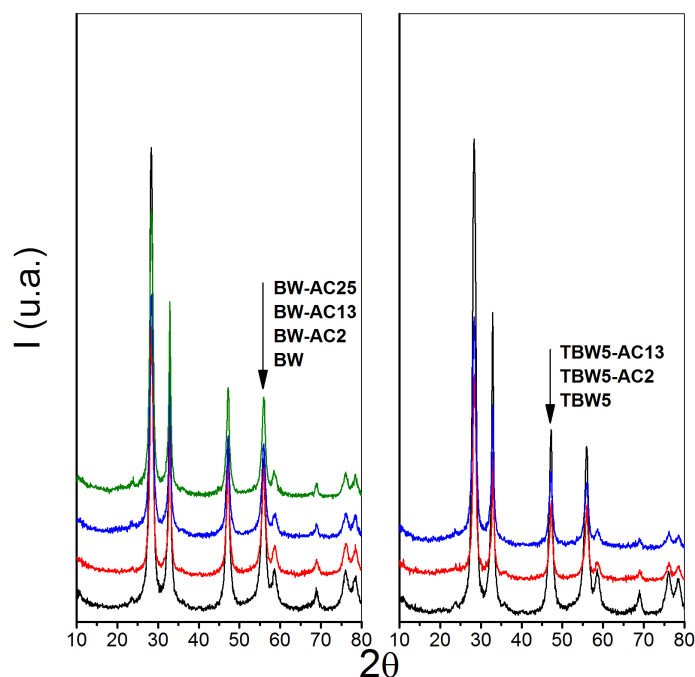


Figura 6.3. Diagramas de DRX de los materiales BW, TBW5 y de los sistemas acoplados con AC.

Los contenidos de carbono en los materiales acoplados se han determinado para las muestras después de la calcinación, a través de análisis químico elemental. Estos valores se presentan en la Tabla 6.1. Como se puede observar, después de la preparación y del tratamiento térmico a 300°C, la pérdida de AC en todos los casos está en un intervalo entre 40-50% respecto al contenido nominal, sin que haya diferencias significativas entre los materiales con y sin  $\text{TiO}_2$ , lo que indica que no hay mayor influencia por la presencia de esta especie en la incorporación de AC. Por otro lado, estas medidas indican que, después de la calcinación, todos los materiales presentan un contenido importante de carbono remanente.

Los valores de superficie BET han sido relacionadas con el contenido de AC, tal como se muestra en la Figura 6.4. En el caso de los sistemas BW-ACx es posible observar que con la adición de apenas un 2%wt de AC (contenido nominal), ya hay un incremento evidente en el área BET. A medida que se incrementa este contenido, se mantiene una tendencia lineal en el aumento de la superficie específica, hasta tener un valor cercano a los 45  $\text{m}^2/\text{g}$  en la muestra con un mayor porcentaje de AC. Si se tiene en cuenta que el AC-pre presenta una superficie específica muy elevada, con un valor de  $S_{\text{BET}}$  de ca. 1178  $\text{m}^2/\text{g}$ , resulta evidente que el área de los sistemas se mantiene más próxima a la del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

**Tabla 6.1. Resultados de análisis elemental de carbono en los materiales BW-ACx y TBW5-ACx, después de calcinación.**

Muestra	Réplica	% C	%C promedio	Pérdida AC (%)
BW-AC2	1	1.08	1.07	46.48
	2	1.07		
	3	1.07		
BW-AC13	1	6.42	6.42	50.62
	2	6.40		
	3	6.43		
BW-AC25	1	12.87	12.87	48.51
	2	12.86		
	3	12.89		
TBW5-AC2	1	1.19	1.20	39.90
	2	1.20		
	3	1.22		
TBW5-AC13	1	6.13	6.08	53.20
	2	6.09		
	3	6.04		

Otro aspecto que es importante resaltar es la conservación de la superficie con el tratamiento térmico como consecuencia de la adición de AC, tal como se presenta en el diagrama que se ha insertado a la derecha de la Figura 6.4. En él, se muestra la evolución de los valores de  $S_{BET}$  en los sistemas BW-ACx antes y después de la calcinación a 300°C, en cuyo caso es evidente que las diferencias entre las muestras sin calcinar y las calcinadas son menores cuando el contenido nominal de AC es más elevado.

Por otra parte, los sistemas TBW5-ACx exhiben una superficie específica más alta que aquellos sin TiO<sub>2</sub>. Tal como se había observado en relación con las muestras BW y TBW5, este hecho puede atribuirse en principio a la presencia del TiO<sub>2</sub>. En este sentido, la adición de AC no produce incrementos importantes en el área de estos sistemas acoplados. Incluso en el caso

del TBW5-AC2 se observa una ligera disminución, que puede ser justificada con el incremento en el tamaño de dominio cristalino.

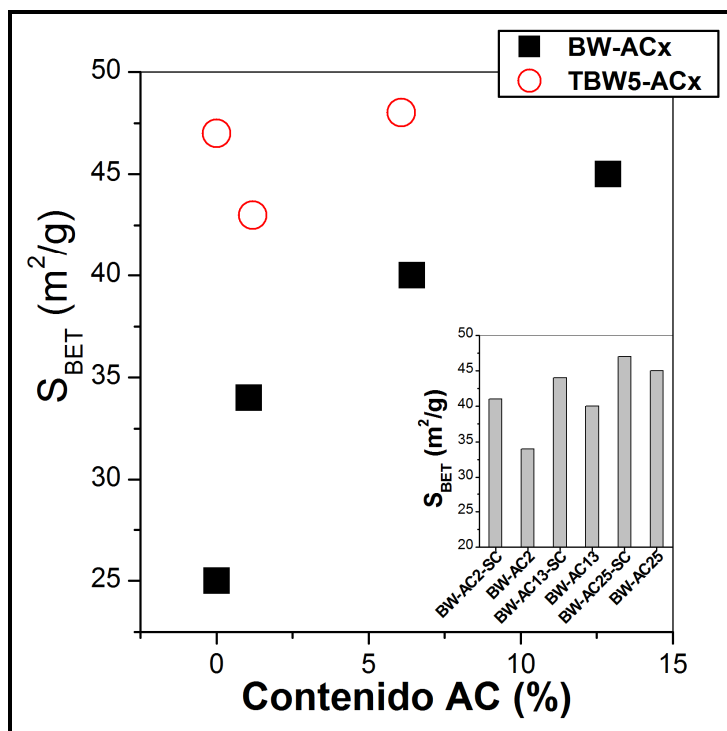
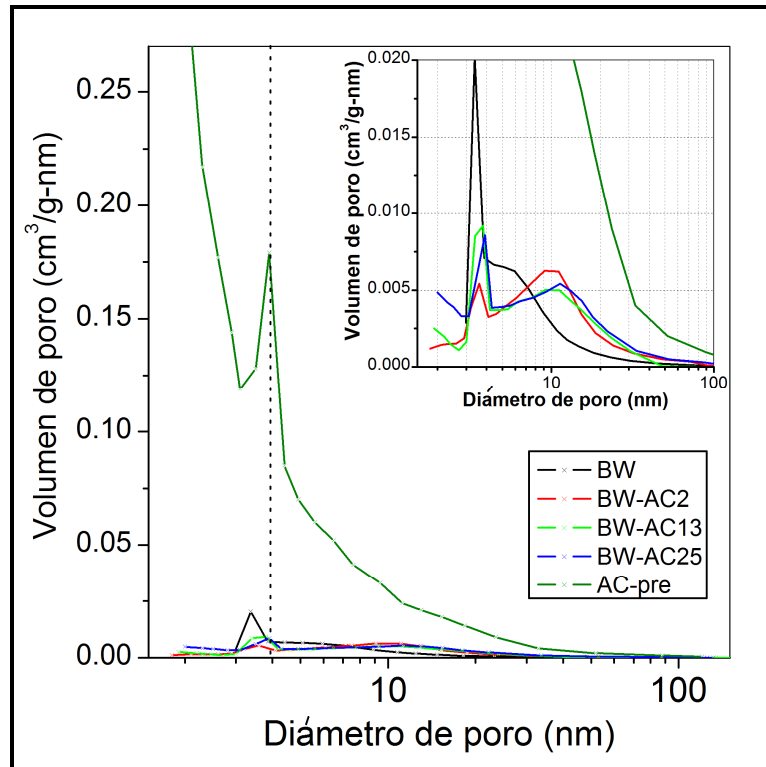


Figura 6.4. Relación de los valores de  $S_{BET}$  con el contenido de AC en los materiales BW-ACx y TBW5-ACx.

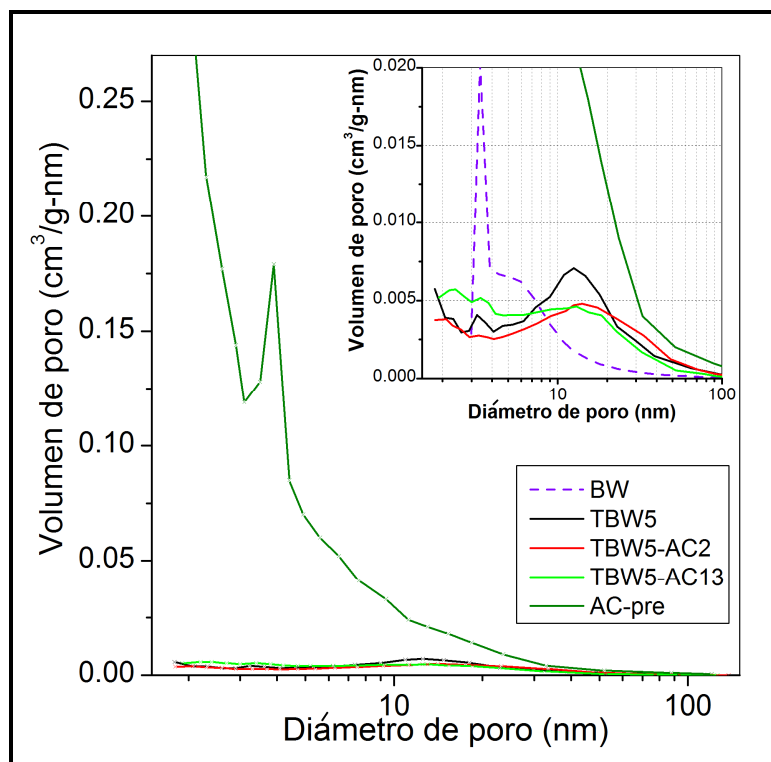
Las distribuciones de tamaños de poro tanto de los sistemas BW-ACx, como del BW y del propio AC-pre, se presentan en la Figura 6.5. Por una parte, son evidentes las diferencias en los volúmenes de poro entre el AC-pre y las demás muestras, como es de esperar para un carbón activado. Este material exhibe un volumen importante de poros con un diámetro promedio de 4 nm, con presencia significativa en rangos de mayor tamaño hasta prácticamente los 100 nm. Sin embargo, además del contenido de mesoporos, el incremento progresivo en el volumen para diámetros menores a 1 nm, sugiere una presencia considerable de microporosidades. El BW, como ya se había encontrado anteriormente, tiene un volumen importante de poros en el rango de los 3-4 nm y un cierto contenido de tamaños de hasta 10-20 nm. Por otra parte, en los sistemas acoplados con contenidos nominales de 2 y 13%wt, se observa una distribución intermedia, más relacionada con la del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: en el BW-AC2 hay un incremento importante en los poros con diámetro promedio de 10 nm y en un intervalo de tamaños mayores, en comparación con el BW. En el BW-AC13, aunque también se da este aumento en los volúmenes de poro de mayor diámetro, se mantiene asimismo la familia en el rango de los 3-4 nm, que se observa en el BW simple. En la muestra BW-AC25, por su parte, dadas la tendencia

creciente en diámetros menores a 1 nm y el ligero desplazamiento del grupo de poros más importante a un tamaño promedio de 4 nm (como se indica con la línea punteada), es posible pensar que hay una mayor asociación con la distribución presentada por el AC-pre. En este sentido, es posible suponer que en la muestra con mayor contenido, se producen la segregación y la formación de agregados de las fases individuales.



**Figura 6.5.** Distribuciones de diámetros de poro de las muestras BW-AC<sub>x</sub> y de los materiales simples BW y AC-pre.

Las distribuciones de diámetros de poro de las heteroestructuras se presentan en la Figura 6.6, incluyendo en la línea punteada la del BW, para comparación. Anteriormente, en el Capítulo 4, se había indicado el efecto sobre la porosimetría causado por la adición del  $\text{TiO}_2$  al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . En ese sentido, se evidenció una disminución significativa en las porosidades de entre 3-4 nm, y se observa un aumento importante en los poros con diámetros promedio entre 10-20 nm e incluso con tamaños mayores. En comparación con la muestra TBW5, los sistemas acoplados TBW5-AC2 y TBW5-AC13 no exhiben variaciones muy evidentes por la presencia del AC-pre. En el TBW5-AC2, hay un aumento muy ligero en el volumen en los poros entre 20-50 nm, mientras que en el TBW5-AC13, más próximo al BW, el aumento se observa en los diámetros entre 2-6 nm. En ambos casos se ve reducida la fracción de poros de 10 nm.



**Figura 6.6.** Distribuciones de diámetros de poro de las muestras TBW5-ACx y de los materiales simples BW, TBW5 y AC-pre.

El anterior comportamiento viene justificado por las morfologías observadas a través de microscopía electrónica, tal como se encuentran en las imágenes de SEM en la Figura 6.7. El BW simple, como ya se había visto en los capítulos precedentes, presenta una morfología de tipo lámina (Figura 6.7A) con cierta tendencia a la organización, pudiendo formar algunas estructuras jerarquizadas de tipo 3D. La incorporación de apenas 2%wt nominal de AC-pre favorece de forma evidente la formación de estas superestructuras (Figuras 6.7B y C), a partir de las nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . En esta muestra, apenas hay evidencia de la presencia de carbón libre, lo que en principio sugiere una interacción íntima entre las fases individuales.

Cuando el contenido nominal de AC se incrementa, como en el caso de la muestra BW-AC13 (Figuras 6.7D, E y F), hay una tendencia evidente hacia la destrucción de la superestructura y se hace notoria la aglomeración de las partículas de AC-pre en la superficie de las láminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , en cierta manera, obstruyendo los poros de mayor tamaño formados por el autoensamblaje. A partir de este hecho, pueden ser explicados los resultados de porosimetría. De esta manera, es claro que la adición de contenidos de AC-pre mayores al 13%wt dan lugar a la formación de aglomerados de los compuestos individuales, como ya se había afirmado por Araña *et al.* [19<sup>a</sup>].



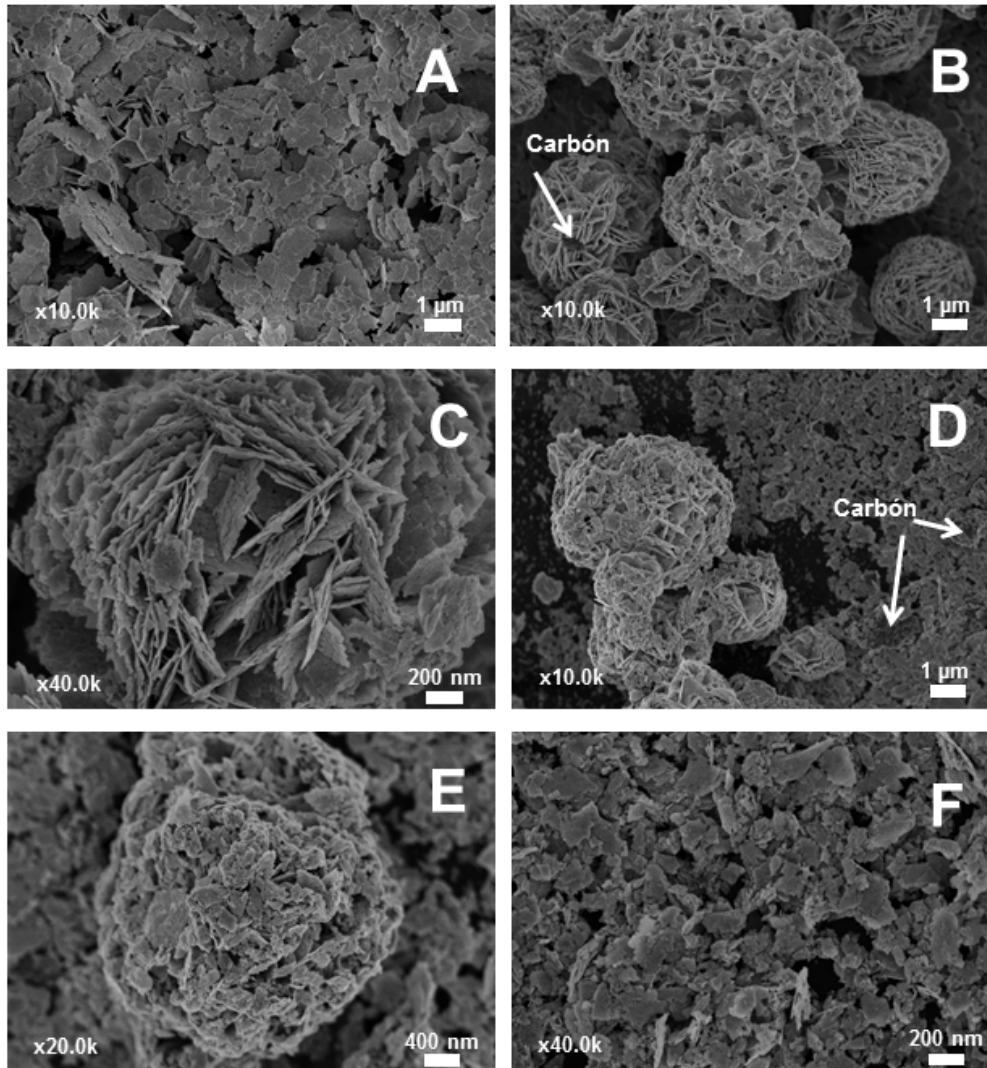
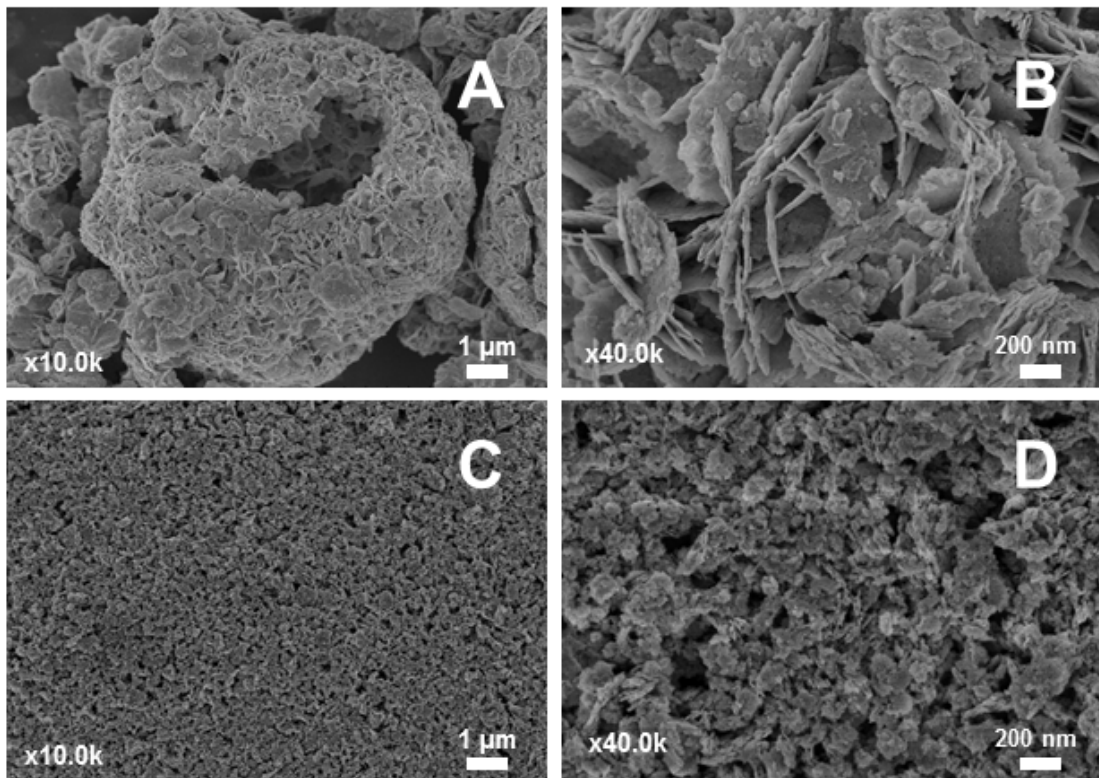


Figura 6.7. Imágenes de SEM del BW intrínseco (A) y de los sistemas acoplados, BW-AC2 (B), (C) y BW-AC13 (D), (E) y (F).

Las micrografías de SEM de las heteroestructuras se presentan en la Figura 6.8. La muestra TBW5, como se ha visto en el Capítulo 4, exhibe una morfología laminar en la que no hay formación de superestructuras 3D (Figuras 6.8A y B), dada la inhibición en el tamaño de dominio cristalino que supone la incorporación del  $\text{TiO}_2$  en el interior de la estructura del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [42].

La presencia de un 2%wt nominal de AC-pre produce una disminución significativa en el tamaño de partícula de la muestra TBW5-AC2 (Figuras 6.8C y D). Aunque en principio se mantiene una tendencia hacia el crecimiento anisotrópico, dando lugar a una morfología laminar, las nanoláminas presentan tamaños muchos menores y no hay autoensamblaje. En

estos sistemas, no se observa la aparición de partículas que puedan asociarse al AC-pre en superficie.



**Figura 6.8.** Imágenes de SEM de la heteroestructura TBW5 (A) y (B) y del sistema acoplado TBW5-AC2 (C) y (D).

Como bien es sabido, el carbón es un material con elevadas propiedades de absorción óptica de la radiación [43], a pesar de lo cual ha sido ampliamente utilizado en la preparación de sistemas acoplados en fotocatalisis, como se he mencionado anteriormente. Más aún, muchos estudios sobre la preparación de este tipo de sistemas han mostrado una influencia significativa del carbón en la sensibilización óptica de semiconductores como el  $\text{TiO}_2$ , hacia longitudes de onda en el visible [13, 14, 19<sup>a</sup>, 26, 30]. En la Figura 6.9, se muestran los espectros de reflectancia difusa de los diversos materiales acoplados y simples.

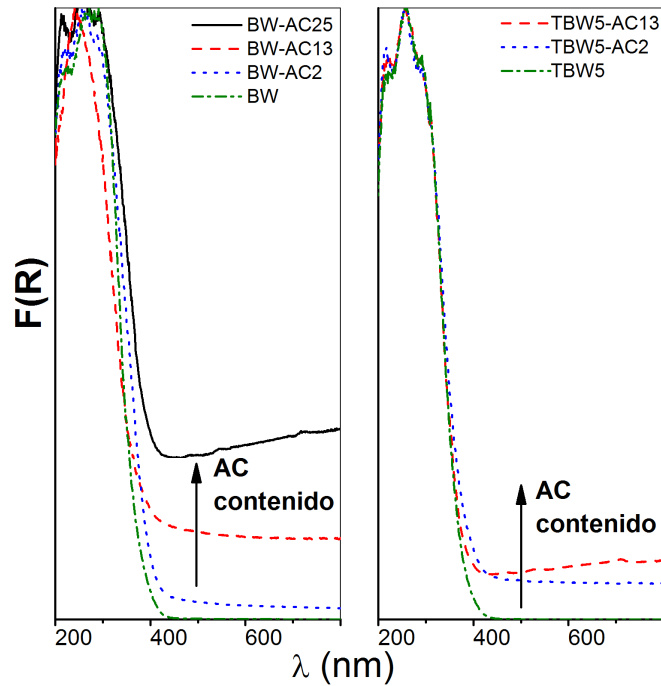
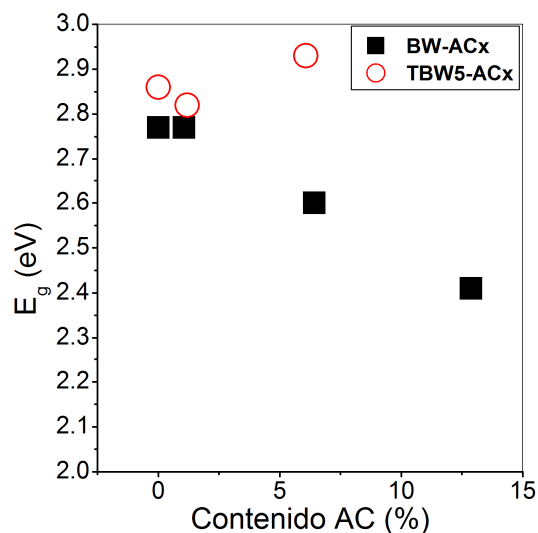


Figura 6.9. Espectros de reflectancia difusa de los materiales simples BW y TBW5 y de los sistemas acoplados BW-ACx y TBW5-ACx.

Como se puede observar, la presencia del AC en los sistemas acoplados induce un aumento en la absorción óptica en todo el rango del visible, con cierta dependencia en el contenido de carbón remanente después del tratamiento térmico. Las muestras BW-AC2 y TBW5-AC2, con contenidos reales de apenas ca. 1 y 1.2%wt, respectivamente, exhiben un aumento importante en la absorción de longitudes de onda mayores a los 450 nm con respecto a las muestras sin carbón. Al incrementar el contenido remanente de carbono hasta 6.4 y 6.1%wt en los materiales BW-AC13 y TBW5-AC13, la banda de absorción aumenta significativamente y, al final, la muestra BW-AC25, que presenta el mayor contenido, también exhibe la banda con mayor intensidad en el rango del visible. Estos espectros, asimismo, se corresponden con los colores observados en los materiales, que varían desde un amarillo claro en el BW, hasta ciertas tonalidades de grises en los sistemas acoplados con contenidos más altos de AC-pre.

Los valores de *band gap* calculados siguiendo el procedimiento de Tandon y Gupta, han sido representados en la Figura 6.10 con respecto a los contenidos reales de carbono.



**Figura 6.10.** Valores de *band gap* de los materiales simples y acoplados con relación al contenido real en peso de carbono.

Por una parte, tanto las muestras simples BW y TBW5 como las muestras acopladas con menores contenidos de AC-pre, BW-AC2 y TBW5-AC2, presentan valores de *band gap* próximos a los 2.8 eV, correspondiente al valor reportado para el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  en la literatura [44]. Aunque las heteroestructuras en general sufren un desplazamiento hacia el azul como consecuencia de la incorporación de  $\text{TiO}_2$ , la adición de un 2%wt nominal de carbón supone una pequeña disminución en el *band gap*. Por otra parte, el aumento del contenido remanente de carbono en las muestras BW-AC13 y BW-AC25 da lugar a disminuciones importantes en los valores, siguiendo una tendencia lineal. De esta manera, el material BW-AC25, con un contenido real cercano al 13%wt, presenta un *band gap* de ca. 2.4 eV. En el caso de la heteroestructura con mayor contenido de carbono, aunque la banda en el visible es más intensa, el borde de absorción se desplaza ligeramente y el valor de *band gap* sufre un incremento hasta los 2.9 eV, lo que en cierto sentido puede suponer una mayor evidencia del efecto del  $\text{TiO}_2$  en la estructura.

### 6.3.2. Ensayos de adsorción

Como se ha mencionado anteriormente, la mayor parte de los estudios acerca del uso de sistemas acoplados semiconductor/AC en aplicaciones de fotocatalisis heterogénea, han evidenciado diversos roles desempeñados por el AC, entre los cuales destaca el aumento de las propiedades de adsorción de las moléculas orgánicas en solución, siendo uno de los efectos fundamentales a los que se adscribe el aumento en la eficiencia de degradación fotocatalítica.

Además de la influencia del carbón activado en este sentido, en dos estudios publicados recientemente por Velasco y coautores [21, 43] se han encontrado comportamientos particulares en distintos tipos de carbones activados, en procesos fotoquímicos de degradación de fenol. Estos comportamientos han evidenciado la posible interacción del carbón con la radiación fotónica, en las cuales se pueden generar transportadores de carga que pueden difundirse a través de las láminas de grafeno. Las características de estas láminas gráficas pueden ayudar a minimizar los efectos recombinatorios, por medio de la transferencia electrónica a moléculas adsorbidas como fenol o agua e, incluso, según lo propuesto por los autores, pueden dar lugar a la formación de especies oxidantes (OH· y O<sub>2</sub><sup>2-</sup>), ya que tienen el potencial redox suficiente. Esta respuesta de ciertos carbones activados, que implica mayores rendimientos cuánticos que los obtenidos en ensayos de fotólisis bajo las mismas condiciones, evidentemente son mucho menores que las obtenidas con semiconductores como el TiO<sub>2</sub>, aunque representan en sí resultados muy interesantes por cuanto es la primera vez en que se atribuye “fotoactividad” a compuestos puramente carbonosos.

Como consecuencia del interés despertado por el trabajo de estos autores, en el presente estudio, algunos ensayos previos de adsorción y/o posible “fotoactividad” sobre el carbón AC-pre con RhB y Fenol han sido realizados, tal como se muestra a continuación. En ellos, a soluciones con concentraciones iniciales de 10 y 50 ppm, respectivamente, se agregaron cantidades de 1g/L de AC-pre. Inicialmente, cada suspensión fue puesta en ultrasonido a oscuras, durante 10 min. A continuación, fueron transferidas al mismo sistema de reacción usado en los ensayos fotocatalíticos, y puestas en agitación y bajo flujo de oxígeno. En estas condiciones, durante etapas sucesivas de oscuridad e iluminación UV-vis, varias alícuotas de la suspensión fueron obtenidas y analizadas mediante cromatografía HPLC.

En el caso del ensayo con RhB (C<sub>0</sub>=10 ppm), como se observa en la Figura 6.11, a partir del tiempo cero, después de 10 min de tratamiento a oscuras en ultrasonido, la totalidad de la RhB es adsorbida sobre el AC-pre y la solución se decolora. Posteriormente, la suspensión ha sido transferida al reactor en oscuridad con agitación y flujo constante de oxígeno, sin que se haya encontrado algún tipo de desorción tras 2 h bajo estas condiciones. Después, se encendió la lámpara y se dejó durante 1 h más, en la que tampoco ha habido aparición de algún tipo de intermedio de degradación. Estos resultados evidencian la alta capacidad de adsorción del carbón activado comercial que se ha utilizado en estos estudios; pero manifiesta que no hay algún tipo de “auto” actividad fotocatalítica, al menos bajo estas condiciones experimentales.

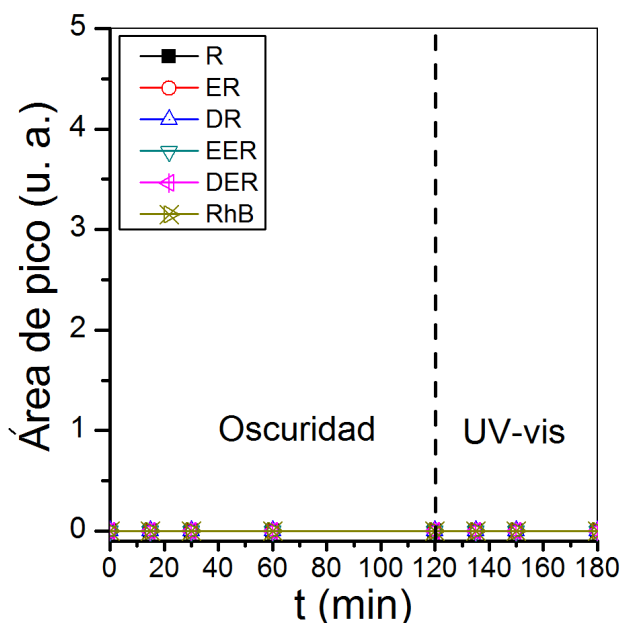


Figura 6.11. Evolución con el tiempo de los picos de la RhB y de los intermedios N-deetilados en el ensayo de adsorción sobre AC-pre en oscuridad, seguida de irradiación UV-vis.

Por su parte, los resultados con fenol han mostrado un comportamiento diferente, como se muestra en los diagramas de la Figura 6.12. En principio, el ensayo llevado a cabo con una solución de fenol ( $C_0=50$  ppm) sobre AC-pre, dio lugar a resultados que resultan llamativos: después de una adsorción inicial elevada durante el tratamiento en ultrasonido por 10 min, se observa un proceso lento de desorción de fenol en oscuridad, que se incrementa cuando se ilumina la suspensión. Este hecho se confirma en dos etapas subsiguientes de oscuridad-iluminación, en los que el fenol parece readsorberse sobre el AC-pre a oscuras y vuelve a ser desorbido cuando se ilumina. Inicialmente, se pensó que este efecto podía estar asociado con procesos electrónicos en el carbón activado y, para analizar la influencia de procesos térmicos, un ensayo adicional sin luz, con una etapa de calentamiento y enfriamiento, se ha realizado. Los resultados de este ensayo se recogen en la parte derecha de la Figura 6.12. En ellos, es posible observar la influencia significativa de la temperatura sobre las propiedades de adsorción de fenol sobre el AC-pre: el calentamiento de la suspensión desde 30 hasta 55°C induce la desorción del fenol desde la superficie del AC-pre en al menos 10 ppm, mientras que el enfriamiento posterior hasta cerca de la temperatura inicial, produce la readsorción de la molécula. De esta manera, es posible asociar la variación en los resultados de adsorción de fenol sobre AC-pre a efectos térmicos inducidos por la propia lámpara durante la irradiación. En el caso de la RhB, no obstante, como ya se ha visto, no ha habido procesos de desorción, evidenciando el importante grado de afinidad entre esta molécula y el carbón activado.

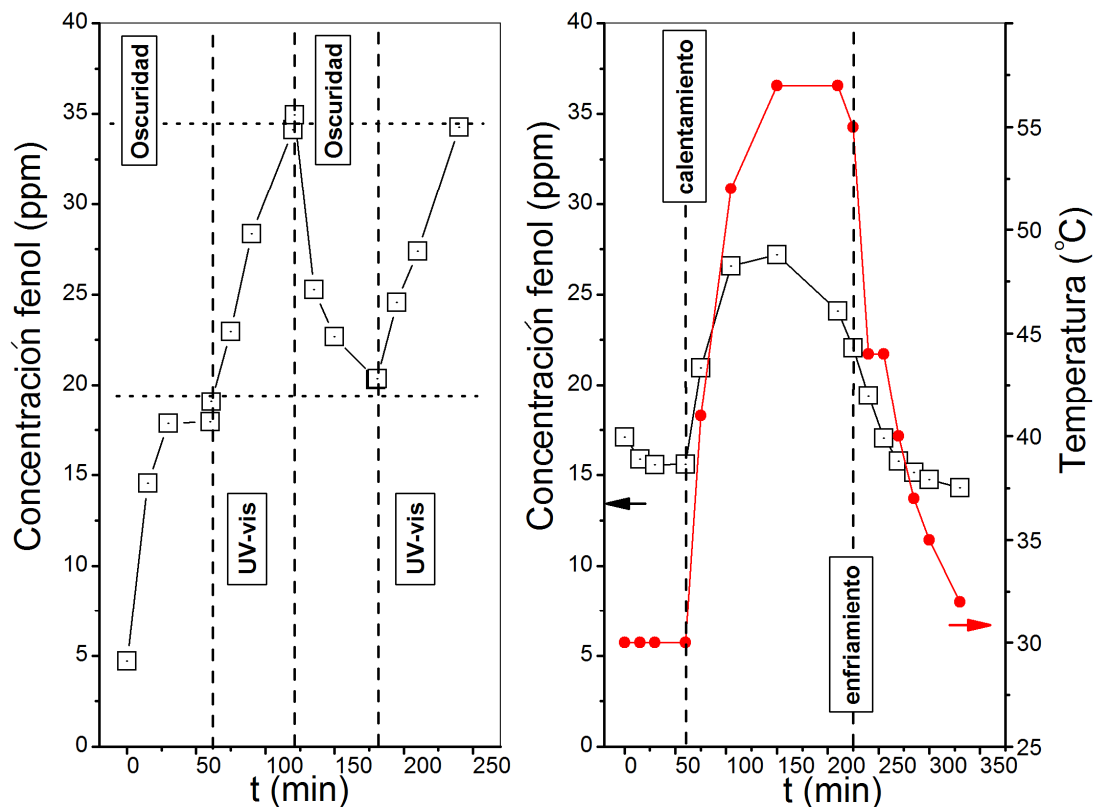


Figura 6.12. A la izquierda, variación de la concentración de fenol con el tiempo, en el ensayo de adsorción con AC-pre, en etapas sucesivas en oscuridad y con iluminación UV-vis. A la izquierda, evolución de fenol y temperatura en el ensayo térmico.

Los ensayos de adsorción de RhB sobre los materiales sin acoplar BW y TBW5 y sobre las muestras acopladas se presentan en la Figura 6.13. En relación con los sistemas BW y BW-ACx, no es posible observar una dependencia directa de la capacidad de adsorción con el contenido nominal de AC-pre. Durante los primeros 15 min, en los cuales se someten las suspensiones a tratamiento en ultrasonido para mejorar la dispersión, se producen adsorciones rápidas de la RhB, más evidentes en las muestras con mayor contenido de carbón, aunque se observe un comportamiento opuesto entre los materiales BW-AC13 y BW-AC25. En términos generales, en estas muestras, tras la agitación en presencia de oxígeno, se establece un equilibrio adsorción-desorción en donde las concentraciones de RhB en solución se aproximan a las 6 ppm. En el caso del BW, la adsorción presenta inicialmente una tendencia lineal que se mantiene hasta después de 15 min de agitación con flujo de oxígeno. De cierta forma, esto da cuenta de un proceso de un equilibrio más lento, hacia el final del cual se evidencia alguna desorción de la RhB hasta unas 7 ppm en promedio. En el sistema BW-AC2, por su parte, es posible afirmar que se presenta una situación intermedia: hay un proceso de adsorción inicial lento (y menos

marcado que en los materiales con mayor contenido de AC-pre), en el que se alcanza lentamente el equilibrio, con una concentración final de RhB hacia los 120 min, también próxima a las 7 ppm.

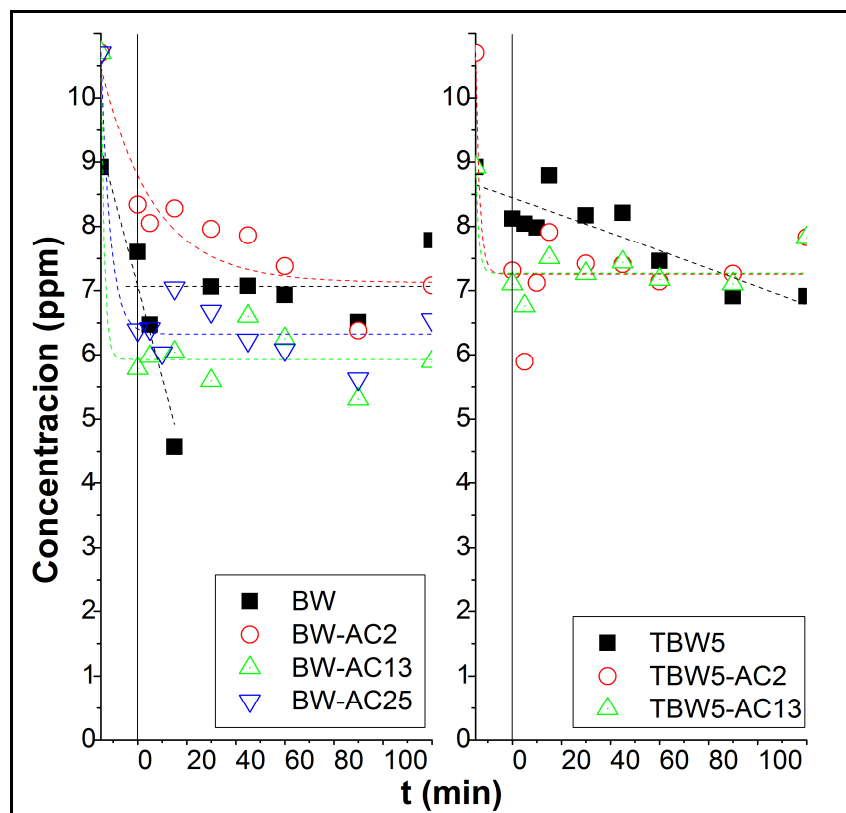


Figura 6.13. Evolución de la concentración de RhB en los ensayos de adsorción sobre los distintos materiales, en oscuridad.

De alguna manera, los anteriores resultados dan idea de la rapidez con que ocurren los mecanismos de adsorción sobre los sistemas con AC, lo que concuerda con lo observado inicialmente en la adsorción de RhB sobre AC-pre solo.

En el caso de las heteroestructuras simple y acopladas, se encuentran resultados similares. Sobre la muestra sin carbón TBW5, se observa un progreso relativo de adsorción de la RhB, que continúa hasta finalizar el ensayo. Por su parte, en los sistemas TBW5-AC2 y TBW5-AC 13 unas adsorciones iniciales rápidas (hasta los primeros 5 min de agitación con oxígeno) son seguidas de mecanismos de adsorción-desorción próximos al equilibrio, con concentraciones finales de RhB en solución cercanas a las 7 ppm.

### 6.3.2. Evaluación fotocatalítica



En la Figura 6.14, se presenta la variación de la conversión de RhB en los ensayos fotocatalíticos con los diferentes materiales, bajo irradiación UV-vis (solar simulada) y vis.

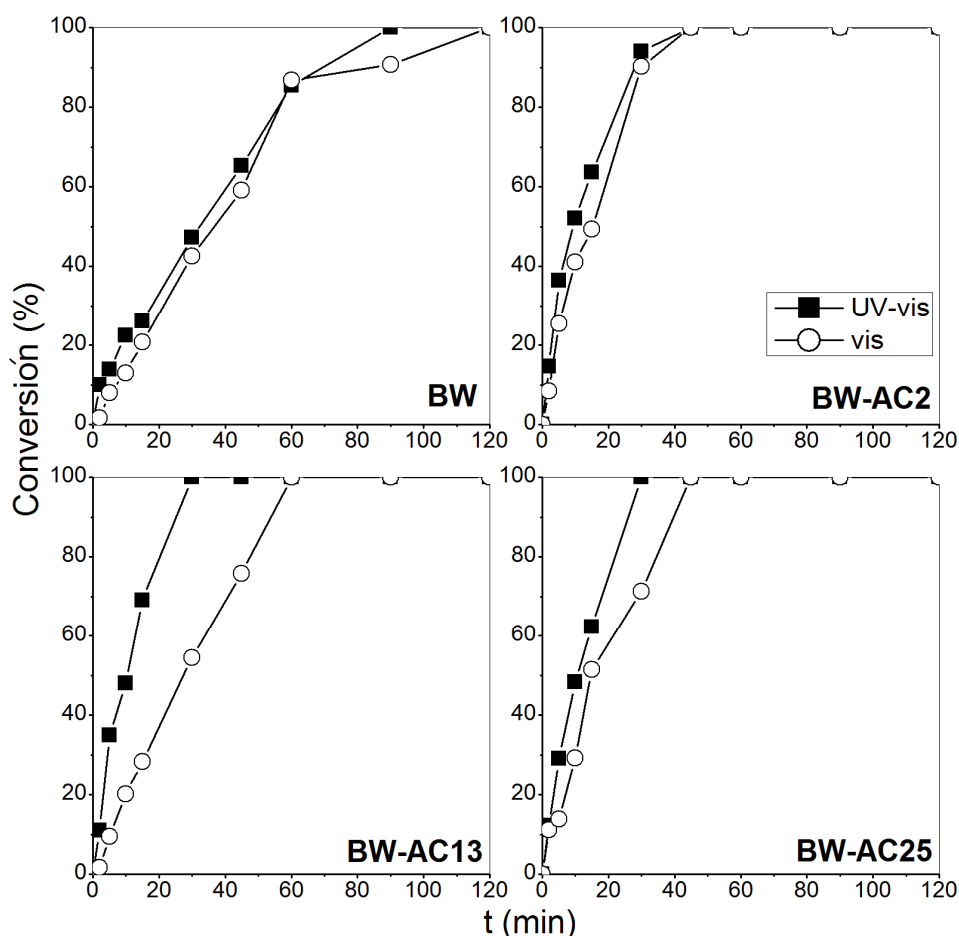


Figura 6.14. Evolución de la conversión de RhB con el tiempo, en los ensayos fotocatalíticos con los materiales BW y BW-ACx, bajo iluminación UV-vis y vis.

Como resulta evidente, el acoplamiento con AC-pre supone en todos los casos una mejora en la conversión de RhB bajo luz UV-vis y vis. Una conversión cercana al 100% es obtenida con el BW en un tiempo aproximado de 90 min, siendo muy próxima la evolución bajo las dos condiciones de iluminación. Con el BW-AC2 se obtiene una conversión superior al 90% en apenas 30 min en ambos intervalos de radiación, mientras que con las muestras BW-AC13 y BW-AC25, hay una mayor diferencia entre los resultados obtenidos con luz UV-vis y vis, siendo menos eficientes en comparación con el BW-AC2 en visible, aunque aún mejores que el BW.

La evolución de las áreas de pico de la RhB y de los intermedios, desde el más hasta el menos N-deetilado ( $R > ER > DR > EER > DER > RhB$ ) durante los ensayos bajo irradiación UV-vis, se presenta en la Figura 6.15.

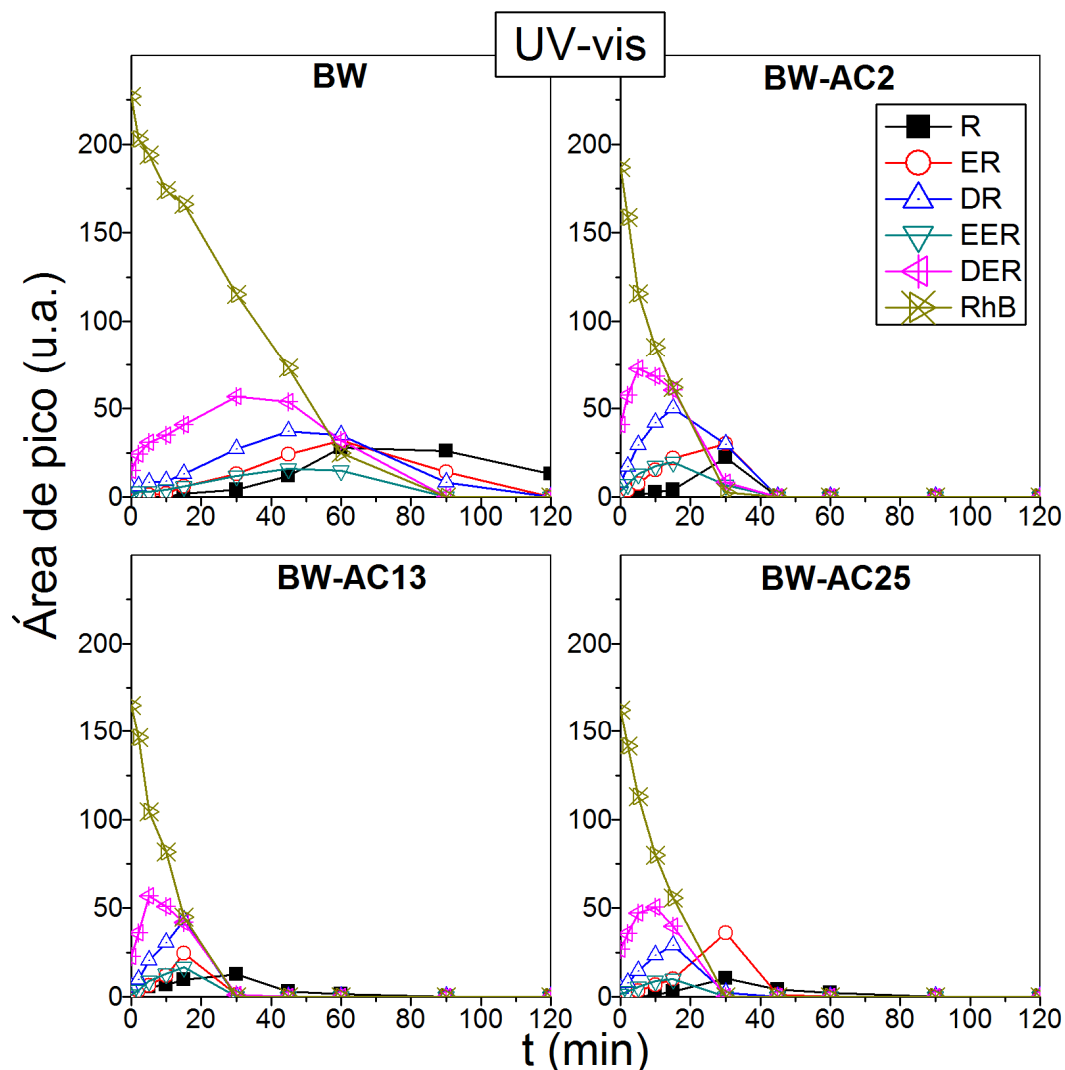
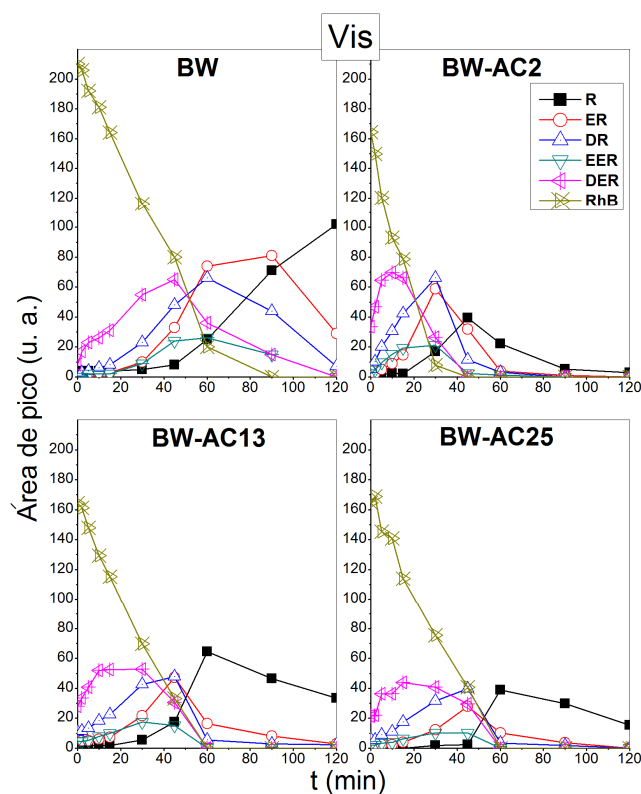


Figura 6.15. Evolución de las áreas de pico de la RhB y de los intermedios N-deetilados, en los ensayos fotocatalíticos con los materiales BW y BW-ACx, bajo iluminación UV-vis.

Como resulta evidente, la degradación de la RhB con el BW sin acoplar ocurre más lentamente, en comparación con los materiales acoplados con AC-pre. Bajo estas condiciones, como se había indicado en los capítulos precedentes, la RhB es fotodegradada a través de un mecanismo mixto de N-deetilaciones y de ruptura del cromóforo, como sugiere el hecho de que se forme inicialmente el intermedio menos N-deetilado (*DER*) y que, posteriormente, los siguientes alcancen su máxima concentración después de 60 min y vayan desapareciendo progresivamente. Si se compara esta evolución con la de la muestra BW-AC2, es posible observar una mayor formación del intermedio *DER*, en apenas 5 min, lo que sugiere que la RhB es N-deetilada al inicio. Seguidamente, hay un aumento en las concentraciones de los siguientes más N-deetilados (*EER* y *DR*), siendo en su caso también un poco mayor la del primero en relación con la que se forma con otros fotocatalizadores, y hacia el final, en 30 min

se alcanzan los máximos de los siguientes intermedios, cuando ya ha desaparecido la RhB. La degradación sobre las muestras BW-AC13 y BW-AC25 tiene lugar de una forma similar, aunque en el caso de la segunda, tras la formación del intermedio *ER*, parece ocurrir la ruptura directa del grupo cromóforo, sin que haya aumento en la concentración del más N-deetilado (*R*).

La fotodegradación de la RhB con los materiales bajo solo iluminación visible, en términos generales, sigue un mecanismo de N-deetilaciones sucesivas que es más evidente. Esta evolución puede observarse en la Figura 6.16. En todos los casos, se observa la aparición consecutiva de los diferentes intermedios, siendo el más N-deetilado el último en aparecer. Además de la evidente ralentización en la evolución de las diferentes especies sobre el BW, hay una mayor formación del intermedio *R*, con una concentración remanente elevada en este y en los intermedios *ER* y *DR*, después de 120 min.



**Figura 6.16.** Evolución de las áreas de pico de la RhB y de los intermedios N-deetilados, en los ensayos fotocatalíticos con los materiales BW y BW-ACx, bajo iluminación vis.

La degradación con los materiales acoplados con carbón presenta comportamientos fotocatalíticos mejorados. En particular, con la muestra BW-AC2, se eliminan rápidamente la RhB y el primer intermedio N-deetilado (*DER*) entre los 30 y 45 min, a costa de los cuales aparecen los siguientes más N-deetilados (*EER*, *DR* y *ER*) en sus puntos máximos. Finalmente,

tras la eliminación de estos intermedios, el último intermedio (R) alcanza el máximo con una concentración más baja que en las muestras BW y BW-AC13, y se degrada rápidamente hacia los 90 min de iluminación.

En la Figura 6.17 se hace una comparación de la evolución de las conversiones en los sistemas BW-ACx y TBW-ACx bajo las dos condiciones de iluminación, con el objeto de determinar la influencia del TiO<sub>2</sub> en las heteroestructuras cuando están acopladas con AC-pre.

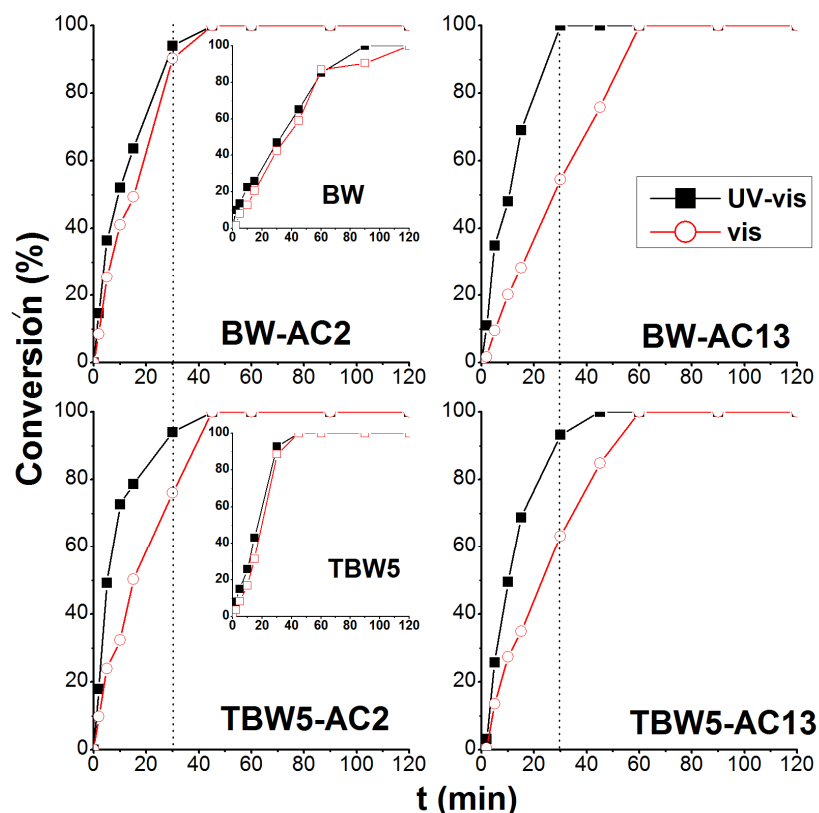


Figura 6.17. Evolución de las conversiones de RhB con los materiales BW, TBW5 y TBW5-ACx, bajo iluminación UV-vis y vis.

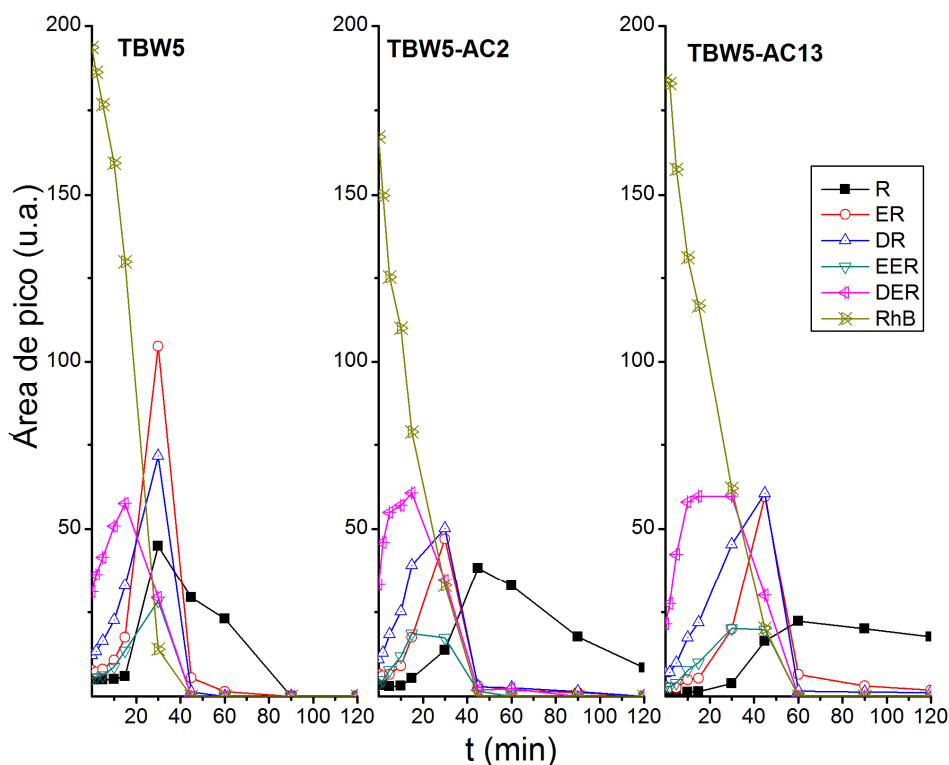
Como se evidencia en los recuadros y ya se ha indicado en el Capítulo 4, la incorporación del TiO<sub>2</sub> al Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> en la muestra TBW5 mejora la fotoactividad tanto en UV-vis como en visible. Cuando simultáneamente el sistema se acopla con una baja cantidad de carbón, como en el caso de la muestra TBW5-AC2, la velocidad de conversión de la RhB se incrementa: bajo UV-vis, mientras que con la muestra TBW5, se ha alcanzado un 40% de conversión en 15 min, en la que tiene carbón, es cercana al 80%. En comparación con la muestra BW-AC2, también hay una evolución más rápida en el fotocatalizador TBW5-AC2, aunque con ambas se alcanzan conversiones cercanas al 100% en 30 min.

En el visible, por otra parte, en esta muestra hay una mayor diferencia en la curva de conversión con respecto a la obtenida bajo luz UV-vis. Aunque inicialmente la conversión parece transcurrir más rápidamente en el TBW5-AC2 que en el TBW5, en 30 min, la RhB se ha degradado casi completamente en el segundo (así como en la muestra BW-AC2), mientras que en la heteroestructura con carbón apenas se aproxima al 80%. La adición de un mayor contenido nominal de AC-pre tiene un efecto negativo en la heteroestructura. Mientras que en UV-vis no hay una diferencia importante en la degradación con las muestras TBW5-AC13 y TBW5-AC2, en el visible se observa una ligera disminución al comparar, por ejemplo, las conversiones a 30 min. En este caso, con el TBW5-AC13 se obtiene una conversión próxima al 60%, mientras que con el TBW5-AC2 se acerca al 80%.

De una forma muy general, es posible afirmar que en el caso de las heteroestructuras es deseable un bajo contenido de carbón y que su influencia básicamente pone de manifiesto el rol de los óxidos individuales,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{TiO}_2$ ; es decir, que por la presencia del  $\text{TiO}_2$  sumada a la del AC-pre, se potencia la actividad en UV-vis del fotocatalizador mixto, con una disminución en su comportamiento en el visible.

La evolución de las áreas de pico de la RhB y de los intermedios N-deetilados durante los ensayos en visible con las heteroestructuras, se presentan en la Figura 6.18. En particular, hay una diferencia importante entre el material TBW5 y las dos muestras TBW5-ACx. Como se puede observar, en el TBW5, con la desaparición de la RhB y del primer intermedio N-deetilado (*DER*) en 30 min, se da la aparición simultánea de los picos de los demás intermedios (*EER*, *DR*, *ER* y *R*) con intensidades elevadas, lo que sugiere una primera etapa de N-deetilaciones. Posteriormente, ocurre la disminución simultánea de todos los intermedios (siendo un poco más lenta la del más N-deetilado, *R*), lo que da a entender que tiene lugar un proceso de ruptura del cromóforo.

Por otro lado, en los fotocatalizadores con carbón, tras la desaparición de los primeros intermedios N-deetilados, hay evolución y aumento del último intermedio *R*, del cual se encuentra cierta concentración remanente al finalizar los ensayos. En este sentido, la fotodegradación de la RhB parece transcurrir en los sistemas TBW5-ACx bajo solo luz visible, a través de la vía de N-deetilaciones, lo que supone un cambio en el mecanismo como consecuencia de la adición de AC-pre a los sistemas.



**Figura 6.18.** Evolución de las áreas de pico de la RhB y de los intermedios N-deetilados, durante los ensayos fotocatalíticos con las heteroestructuras TBW5 y TBW5-ACx, bajo iluminación UV-vis y vis.

A partir de los resultados anteriores, se han calculado las velocidades iniciales en los ensayos con el BW y los materiales BW-ACx y se han normalizado por unidad de área BET de cada fotocatalizador, tal como se muestra en la Figura 6.19. Como es posible observar en la parte de la izquierda de la figura, la adición de AC-pre induce mejoras en la fotoactividad del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  en todos los casos. No obstante, el aumento en las velocidades iniciales es más notorio en los ensayos bajo irradiación UV-vis. En solo visible, resulta claro que hay un efecto importante del contenido de carbón, siendo más positiva la influencia cuando se tienen bajos contenidos (2% wt).

Como ya se había encontrado anteriormente, la muestra con un contenido nominal de AC-pre del 13%wt presenta diferencias significativas entre las velocidades en UV-vis y vis, siendo esta última muy inferior a las obtenidas con los materiales BW-AC2 y BW-AC25. En la parte derecha de la figura es posible observar la influencia del aumento en la superficie específica. El fotocatalizador con el menor contenido remanente de carbono, BW-AC2, destaca sobre los demás mostrando velocidades superiores bajo ambas condiciones de irradiación. En este caso, se hace evidente que el mejor comportamiento fotocatalítico de este sistema no responde únicamente a un efecto sobre la superficie específica, lo que hace pensar en un mecanismo

sinérgico entre el óxido  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y carbón activado. Por su parte, en UV-vis, se puede observar una dependencia de la fotoactividad con el contenido de AC-pre.

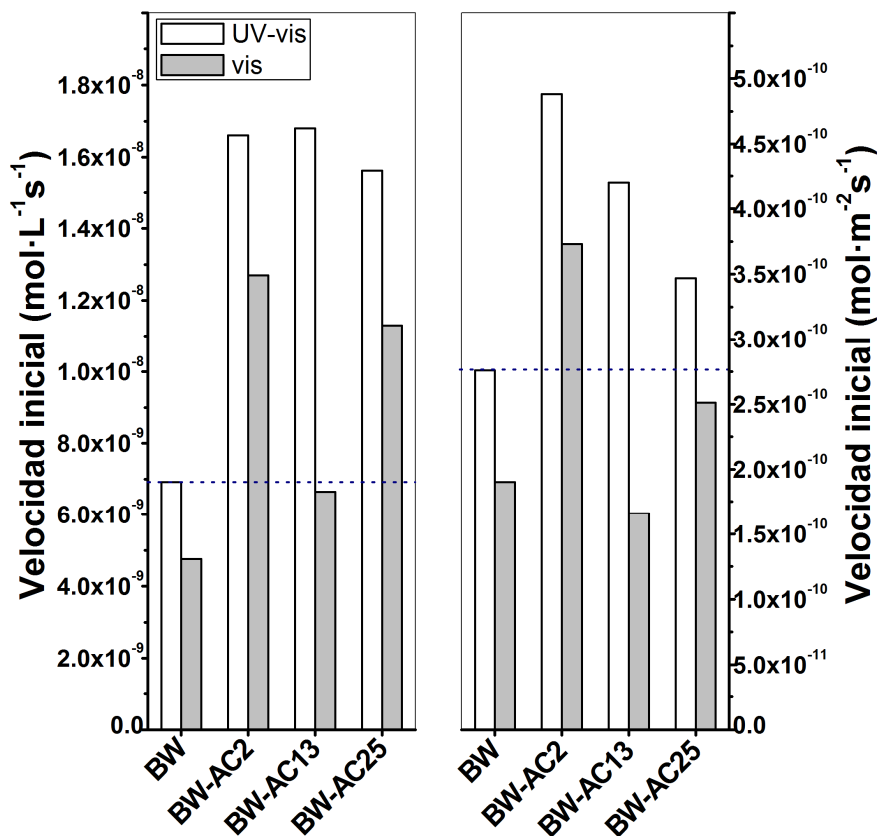
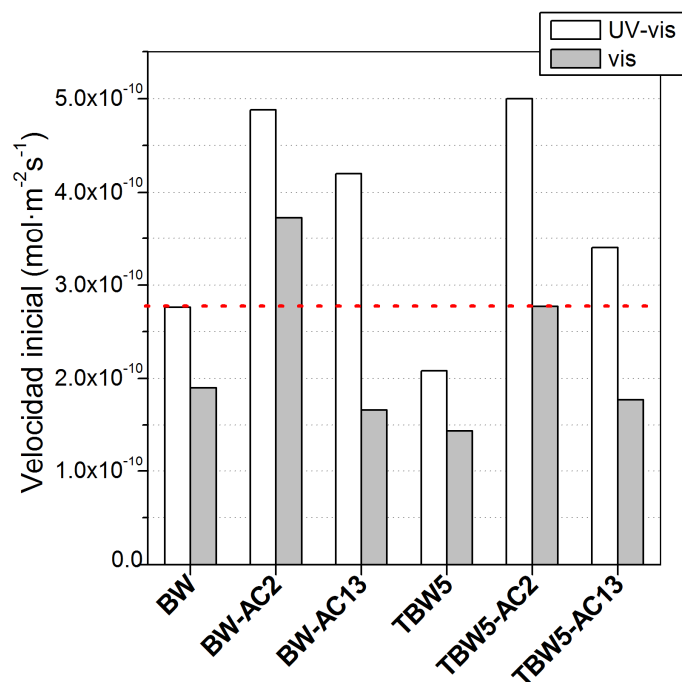


Figura 6.19. Velocidades iniciales de degradación de RhB en los ensayos fotocatalíticos con los materiales BW y BW-ACx. A la derecha, velocidades normalizadas por unidad de  $S_{\text{BET}}$ .

Por otro lado, las velocidades iniciales por unidad de área en las heteroestructuras se representan en la Figura 6.20, de una forma comparativa con las de los sistemas BW-ACx. En este sentido, en términos generales la incorporación simultánea de  $\text{TiO}_2$  y AC-pre al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  no tiene un efecto positivo marcado. Mientras en UV-vis, los sistemas TBW5-AC2 y BW-AC2 presentan velocidades normalizadas muy cercanas, hay diferencias significativas en visible, donde es más eficiente el material sin  $\text{TiO}_2$ .

A pesar de lo anterior, es importante destacar que la adición de AC-pre a la heteroestructura TBW5 sí induce mejoras en las fotoactividades en ambos rangos de iluminación, a pesar del efecto despreciable sobre características físicas como el área superficial, en cuyo caso, incluso, hay una ligera disminución en la muestra con 2%wt de carbono nominal.



**Figura 6.20.** Velocidades iniciales de degradación de RhB en los ensayos fotocatalíticos con algunos materiales (BW, TBW5, BW-ACx y TBW5-ACx), normalizadas por unidad de  $S_{BET}$ .

Para hacer un seguimiento de los grados de mineralización de las soluciones de RhB obtenidos al finalizar los ensayos fotocatalíticos con los distintos materiales, se han realizado medidas de carbono orgánico total (TOC). Durante los ensayos bajo UV-vis, se han determinado las concentraciones después de 60 min de irradiación (salvo en el caso de los sistemas sin acoplar, BW y TBW5, en los que las medidas corresponden a 2 h), mientras que en los ensayos vis, dado que han mostrado una evolución más lenta, los valores están referidos a tiempos de 2 h. Estos resultados se presentan en la Tabla 6.2. Como resulta evidente, se obtienen mayores grados de mineralización en la fotodegradación bajo luz UV-vis; en estas condiciones, casi todos los materiales presentan valores superiores al 70% (salvo por la muestra BW-AC13, que exhibe la mayor concentración remanente de TOC). Si se considera que la mineralización obtenida sobre los fotocatalizadores sin acoplar, BW y TBW5, en 120 min son similares a los de los que presentaron los sistemas con AC-pre en apenas 60 min, se evidencia la fotoactividad superior de estos últimos.

Los resultados en visible, por otra parte, a pesar de los menores porcentajes de mineralización obtenidos, muestran la alta eficiencia de las muestras BW-AC2 y BW-AC25, superando la que se obtiene con el BW simple. En el caso de las heteroestructuras TBW5-ACx, además de las mejoras en las velocidades iniciales, la adición de AC-pre también da lugar a mejores



resultados en la mineralización de la RhB en visible, aunque la presencia simultánea del TiO<sub>2</sub> sigue resultando negativa en comparación con los sistemas BW-ACx.

**Tabla 6.2. Valores finales de TOC y grados de mineralización obtenidos con los distintos materiales. Los valores marcados con (\*) corresponden a valores a 120 min, bajo iluminación UV-vis.**

TOC final	UV-vis (60 min)		vis (120 min)	
	Concentración (ppm)	Grado de mineralización (%)	Concentración (ppm)	Grado de mineralización (%)
<b>BW</b>	1.907*	73*	3.068	56
<b>BW-AC2</b>	2.011	71	2.622	62
<b>BW-AC13</b>	3.583	49	4.462	36
<b>BW-AC25</b>	1.838	74	2.098	70
<b>TBW5</b>	1.527*	78*	4.490	36
<b>TBW5-AC2</b>	1.978	72	3.871	45
<b>TBW5-AC13</b>	2.077	70	3.175	55

Además de lo anterior, estos resultados ponen de manifiesto la eficiencia de este tipo de fotocatalizadores en la degradación de RhB en visible y aún más en condiciones de radiación solar simulada.

#### 6.4. Discusión

A partir de los resultados obtenidos, algunos aspectos fundamentales respecto a la preparación de sistemas acoplados con carbón activado pueden destacarse.

Por una parte, la presencia del AC-pre durante la síntesis del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> tiene influencia importante sobre algunas propiedades fisicoquímicas, tal como se había expuesto anteriormente en la literatura. En primer lugar, la adición de apenas un 2%wt nominal

favorece el autoensamblaje en superestructuras jerarquizadas 3D, a partir de las nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Aunque en la muestra BW preparada a pH ácido también se había observado una tendencia hacia la organización para dar lugar a estas morfologías, el presente estudio ha evidenciado la influencia positiva del AC-pre en la formación de dichas estructuras, particularmente en la muestra BW-AC2. Sin embargo, este efecto depende de manera significativa del contenido nominal de AC-pre: al incrementarse a un 13%wt, se encuentra una mezcla de superestructuras 3D y de nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  más o menos dispersas y, lo que es más destacable, empieza a haber aparición de agregados de AC-pre remanente en superficie. En este sentido, se espera un efecto más marcado en el material con porcentaje nominal más alto (25%wt), si se tiene en cuenta que el análisis químico elemental de carbono ha mostrado pérdidas de carbón aproximadamente constantes como consecuencia del tratamiento térmico a 300°C por 4 h, lo que, dicho de otra forma, implica que los materiales presentan contenidos reales de carbón proporcionales a los valores nominales. La formación de estructuras jerarquizadas, como se ha especificado en el Capítulo 4, viene asociada con el crecimiento cristalino por un mecanismo tipo Ostwald [45, 46]; esto justifica el hecho de que haya tamaños de dominio ligeramente menores en los materiales con mayor contenido de carbón.

Lo anterior influye sobre los sistemas BW-ACx en dos sentidos: además del efecto sobre la morfología, hay un efecto sobre la preservación de la superficie específica con el tratamiento térmico, observándose una tendencia lineal en los valores de  $S_{\text{BET}}$  respecto al contenido real (y nominal) de carbono.

Además de la influencia sobre el área superficial, las propiedades de absorción óptica también se ven afectadas por la presencia del carbón. En este aspecto, como se ha dicho anteriormente, la extensión del rango de absorción hacia longitudes de onda en el visible ha sido uno de los objetivos de diversos trabajos alrededor de sistemas acoplados con compuestos carbonosos. De la misma manera como se ha visto una tendencia lineal del área superficial respecto al contenido real de carbono en los materiales BW-ACx, los valores de *band gap* disminuyen progresivamente con el aumento en el contenido. No obstante, es de destacar que en la muestra con 2%wt de contenido nominal, que ha dado lugar a los resultados más interesantes, prácticamente no hay variación respecto al *band gap* del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , por la baja cantidad de AC-pre remanente.

Todos estos aspectos tienen influencia sobre las propiedades fotocatalíticas de estos sistemas acoplados. Por una parte, en términos generales la presencia de AC-pre mejora las

propiedades de adsorción de la RhB, siendo mayor en los materiales con contenidos más elevados (13 y 25%wt). En UV-vis, la muestra BW-AC2 es la más fotoactiva, superando considerablemente al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple. El aumento en el contenido de carbón conlleva a una disminución en la velocidad por área con una tendencia lineal. De esta manera, del más al menos fotoactivo, los materiales tienen la siguiente secuencia: BW-AC2>BW-AC13>BW-AC25>BW. En el comportamiento bajo irradiación visible más o menos se mantiene la tendencia, aunque la muestra BW-AC13 presenta una disminución evidente respecto a los demás fotocatalizadores. De una manera general es posible afirmar que la adición de AC al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  en los sistemas mixtos, da lugar a un comportamiento sinérgico más allá del simple aumento en la superficie específica. El hecho de que los bajos contenidos conlleven a mejores resultados es justificable desde el siguiente punto de vista: cuando aumenta la cantidad de carbón remanente (como en el caso del 13%wt), se ha observado aparición y aglomeración de carbón en la superficie de las nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , que se suma a la pérdida de la superestructura 3D jerarquizada. Ya que se ha comprobado que el carbón activado usado en este estudio no presenta por sí mismo actividad fotocatalítica, es de suponer que este carbón en superficie pueda bloquear sitios activos del fotocatalizador o que haya efectos de dispersión y absorción de la radiación UV-vis en la capa de AC. Este efecto ya ha sido indicado en la literatura [47]. Al aumentar hasta un 25%wt, puede aumentar la tendencia a la segregación y aglomeración de los materiales individuales, lo que en últimas afecta negativamente el efecto sinérgico del acoplamiento. No obstante, el efecto que tiene en la disminución del valor de *band gap*, justifica que haya un comportamiento mejorado en la muestra BW-AC25 (con un valor de 2.4 eV) bajo luz visible, respecto a los sistemas BW y BW-AC13.

En los esquemas de la Figura 6.21 se presentan dos posibles mecanismos responsables de la actividad fotocatalítica mejorada en los sistemas mixtos, particularmente en la muestra BW-AC2. Por una parte, como ya ha sido postulado por diversos autores [35-41], la presencia de compuestos carbonosos en la superficie del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  puede disminuir el proceso de recombinación a través de un mecanismo mejorado de separación de cargas, como se ilustra en la Figura 6.12A. En este caso, el AC puede actuar como pozo de electrones de forma análoga a como sucede en la deposición de metales nobles en superficie [13, 23, 48], dando lugar a un proceso en el cual, tras la fotoexcitación del propio  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  por incidencia de radiación UV-vis o vis, los electrones se transfieren al AC en superficie.

En el segundo mecanismo, esquematizado en la Figura 6.21B, el AC puede actuar como un fotosensibilizador sólido, capaz de extender el rango de absorción hacia el visible. En esta situación, asumiendo que el carbón es un semiconductor de banda muy estrecha, puede haber generación de portadores de carga como consecuencia de la incidencia de radiación visible. A partir de este proceso, el AC puede transferir un electrón a la banda de conducción del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y dar lugar a reacciones de reducción en superficie. Este mecanismo ha sido propuesto tentativamente en otros sistemas mixtos de tipo  $\text{CNT-TiO}_2$  y en sistemas de  $\text{TiO}_2$  dopado con C [13, 49].

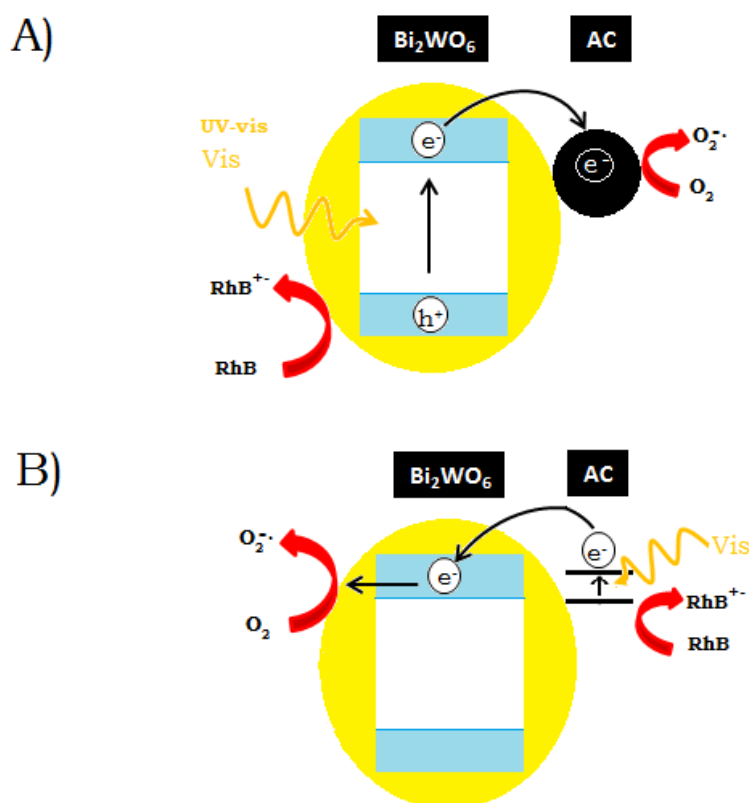


Figura 6.21. Esquemas de los posibles mecanismos causantes de la fotoactividad mejorada en los sistemas acoplados BW-ACx, bajo radiación UV-vis y vis, con el AC actuando como pozo de electrones (A) y como fotosensibilizador sólido (B).

El caso de las heteroestructuras  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  acopladas con AC ha dado lugar a resultados de otro tipo, en los que se dificulta determinar la influencia de cada compuesto simple sobre el propio sistema acoplado. En primer lugar, no hay un efecto claro sobre las propiedades fisicoquímicas como superficie BET o *band gap*: mientras que los valores de ambas propiedades disminuyen cuando se incorpora 2%wt de AC, un contenido nominal de 13wt% tiene un efecto opuesto, haciendo que incrementen. De alguna forma esto puede dar a entender que una mayor cantidad de carbón en la heteroestructura, conlleva a un menor

acoplamiento entre el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y el  $\text{TiO}_2$ , considerando que las propiedades de la muestra TBW5-AC13 son ligeramente más próximas a las del  $\text{TiO}_2$  simple (mayores  $S_{\text{BET}}$  y *band gap*). Esto concuerda, asimismo, con una menor actividad en visible por parte de este material, en comparación con el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  intrínseco. El TBW5-AC2, por otro lado, tiene un mejor comportamiento fotocatalítico que el BW y el TBW5 sin carbón. Respecto a la heteroestructura, dado que la muestra con carbón sufre una ligera reducción en el área BET (a pesar de una disminución notoria en los tamaños de partícula), la mejora no puede ser adscrita a efectos superficiales, lo que una vez más indica que se produce una interacción de tipo sinérgico entre las distintas fases. No obstante, ya que en comparación con la muestra BW-AC2, el sistema TBW5-AC2 es menos eficiente, especialmente en radiación visible, se puede considerar que la presencia simultánea de  $\text{TiO}_2$  en el acoplamiento del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con AC tiene un efecto global adverso. Dicho de otra forma, la sinergia que se establece en los sistemas binarios, entre el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y el  $\text{TiO}_2$  o el AC, no se obtiene en los fotocatalizadores ternarios.

Adicionalmente, lo anterior puede desempeñar un rol en el mecanismo de degradación de la RhB. Mientras que la adición de  $\text{TiO}_2$  al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  en la heteroestructura TBW5 da lugar a un proceso de fotodegradación a través de las dos vías: N-deetilaciones sucesivas y ruptura directa del cromóforo, la presencia del AC no modifica el mecanismo basado fundamentalmente en las N-deetilaciones, que prima sobre el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

## 6.5. Conclusiones

En el presente capítulo se han presentado los resultados relacionados con la preparación de sistemas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  acoplados con bajos contenidos de carbón activado (AC) en superficie. Diversos fotocatalizadores con comportamientos mejorados han sido obtenidos, gracias a un efecto sinérgico entre el óxido fotocatalizador y el carbón remanente, además de la influencia de este último sobre propiedades fisicoquímicas como el rango de absorción óptica y el *band gap* y la superficie específica. De esta manera, se ha sintetizado un sistema mixto con baja cantidad de carbón (contenido real cercano al 1% en peso), en cuyo caso se ha favorecido la formación de superestructuras 3D jerarquizadas y se ha aumentado el área BET. Este material ha presentado fotoactividades mejoradas respecto al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  intrínseco, tanto en irradiación UV-vis como solo visible, por mecanismos que pueden estar asociados a un proceso potenciado de separación de cargas, a través de la transferencia de electrones desde el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$

hasta el AC en superficie. Igualmente, se puede proponer un mecanismo de mejora de estos sistemas basados en la actuación del carbón como fotosensibilizador sólido.

La adición de altos contenidos de AC tiene un efecto adverso sobre los fotocatalizadores. Por una parte, se favorecen la segregación y la aglomeración de los compuestos simples, lo que disminuye el acoplamiento e inhibe el autoensamblaje de las nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  para la formación de superestructuras, y por otro lado, el exceso de AC en superficie puede aumentar la dispersión de la radiación incidente y puede bloquear sitios activos, lo que deriva en una disminución en la fotoactividad.

En otro sentido, la preparación de sistemas ternarios AC- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ / $\text{TiO}_2$  basados en las heteroestructuras que se han presentado en el Capítulo 4, han mostrado que, aunque la adición de AC mejora el comportamiento respecto a los sistemas BW y TBW5, la presencia simultánea de  $\text{TiO}_2$  inhibe el efecto sinérgico que se establece entre el AC y el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , particularmente para contenidos de AC mayores.

Finalmente, se ha comprobado que la preparación de fotocatalizadores acoplados con compuestos carbonosos es una alternativa interesante para la obtención de materiales más fotoactivos, con rangos extendidos de absorción óptica. La gran versatilidad de los compuestos de carbón, tanto en sus propias características y tipos de estructuras, como en la fuente de obtención, da un mayor interés a su uso en sistemas fotocatalíticos para aplicaciones tecnológicas.

## Referencias

1. F. Rodríguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36 (1998) 159-175.
2. H.F. Stoeckli, Microporous carbons and their characterization: the present state of art, *Carbon* 28(1) (1990) 1-6.
3. L. Prati, A. Villa, A.R. Lupini, G.M. Veith, Gold on carbon: one billion catalysts under a single label, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2969-2978.
4. E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, Carbons as supports for industrial precious metal catalysts, *Appl. Catal., A* 173 (1998) 259-271.
5. R.G. Heidenreich, J.G.E. Krauter, J. Pietsch, K. Köhler, Control of Pd leaching in Heck reactions of bromoarenes catalyzed by Pd supported on activated carbon, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 181-182 (2002) 499-509.

6. Z.K. Sun, B. Sun, M.H. Qiao, J. Wei, Q. Yue, C. Wang, Y.H. Deng, S. Kaliaguine, D.Y. Zhao, A General Chelate-Assisted Co-Assembly to Metallic Nanoparticles-Incorporated Ordered Mesoporous Carbon Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 17653–17660.
7. M.O. Guerrero-Pérez, J.M. Rosas, R. López-Medina, M.A. Bañares, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, On the Nature of Surface Vanadium Oxide Species on Carbons, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 20396–20403.
8. D. Mohan, K.P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste, *Water Res.* 36 (2002) 2304-2318.
9. A. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.
10. G. Mezohegyi, F.P. van der Zee, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon, *J. Environ. Manage.* 102 (2012) 148-164.
11. C. Namasivayam, D. Kavitha, Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes Pigm.* 54 (2002) 47-58.
12. P.K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes Pigm.* 56 (2003) 239-249.
13. R. Leary y A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Carbon* 49 (2011) 741-772.
14. W.J. Ren, Z.H. Ai, F.L. Jia, L.Z. Zhang, X.X. Fan, Z.G. Zou, Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal., B* 69 (2007) 138-144.
15. C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Theory of carbon doping of titanium dioxide, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6656-6665.
16. H. Uchida, S. Itoh, H. Yoneyama, Photocatalytic decomposition of propylamide using TiO<sub>2</sub> supported on activated carbón, *Chem. Lett.* Issue 12 (1993) 1995-1998.
17. T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda, H. Yoneyama, Effect of activated carbon content in TiO<sub>2</sub>-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane, *J. Photochem. Photobiol., A* 103 (1997) 153-157.
18. J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon, *Appl. Catal., B* 18 (1998) 281-291.
- 19 a) J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Carriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrea-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support. Part I. Surface characterisation and decantability study, *Appl. Catal., B* 44 (2003) 161-172.  
b) J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Carriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrea-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support. Part II. Photoreactivity and FTIR study, *Appl. Catal., B* 44 (2003) 153-160.
20. J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania, *J. Catal.* 200 (2001) 10-20.

21. L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5254-5258.
22. C. Gomes Silva, W. Wang, J.L. Faria, Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation, *J. Photochem. Photobiol., A* 181 (2006) 314-324.
23. L. Youji, Z. Xiaoming, C. Wei, L. Leiyong, Z. Mengxiong, Q. Shidong, S. Shuguo, Photodecolorization of Rhodamine B on tungsten-doped TiO<sub>2</sub>/activated carbon under visible-light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 227-228 (2012) 25-33.
24. K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, Photocatalytic carbon-nanotube-TiO<sub>2</sub> composites, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2233-2239.
25. W.C. Oh, A.R. Jung, W.B. Ko, Characterization and relative photonic efficiencies of a new nanocarbon/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst designed for organic dye decomposition and bactericidal activity, *Mater. Sci. Eng., C* 29 (2009) 1338-1347.
26. Z.D. Meng, L. Zhu, J.G. Choi, M.L. Chen, W.C. Oh, Effect of Pt treated fullerene/TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of MO under visible light, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7596-7603.
27. J.J. Guo, S.M. Zhu, Z.X. Chen, Y. Li, Z.Y. Yu, Q.L. Liu, J.B. Li, C.L. Feng, D. Zhang, Sonochemical synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene for use as photocatalyst, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 1082-1090.
28. T.D. Nguyen-Phan, V.H. Pham, E.W. Shin, H.D. Pham, S. Kim, J.S. Chung, E.J. Kim, S.H. Hur, The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 226-232.
29. T. Tsumura, N. Kojitani, I. Izumi, N. Iwashita, M. Toyoda, M. Inagaki, Carbon coating of anatase-type TiO<sub>2</sub> and photoactivity, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1391-1396.
30. C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W.F. Maier, Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst, *Appl. Catal., B* 32 (2001) 215-227.
31. Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R.M. Lueptow, K.A. Gray, Photoreactive TiO<sub>2</sub>/Carbon nanotube composites: synthesis and reactivity, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4952-4957.
32. W.D. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a modified sol-gel method, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 235 (2005) 194-199.
33. X. Zhao, H.J. Kiu, Y.L. Shen, J.H. Qu, Photocatalytic reduction of bromate at C60 modified Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> under visible light irradiation, *Appl. Catal., B* 106 (2011) 63-68.
34. D.K. Lee, I.S. Cho, S. Lee, S.T. Bae, J.H. Noh, D.W. Kim, K.S. Hong, Effects of carbon content on the photocatalytic activity of C/BiVO<sub>4</sub> composites under visible light irradiation, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 106-111.
35. S.B. Zhu, T.G. Xu, H.B. Fu, J.C. Zhao, Y.F. Zhu, Synergetic effect of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalyst with C-60 and enhanced photoactivity under visible irradiation, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6234-6239.
36. Y.Y. Li, J.P. Liu, X.T. Huang, J.G. Yu, Carbon-modified Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanostructures with improved photocatalytic activity under visible light, *Dalton Trans.* 39 (2010) 3420-3425.



37. Y.L. Chen, X.X. Cao, J.D. Kuang, Z. Chen, J.L. Chen, B.Z. Lin, The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene over visible-light-driven Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>@C microspheres, *Catal. Commun.* 12 (2010) 247-250.
38. E. Gao, W.H. Wang, M. Shang, J.H. Xu, Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 2887-2893.
39. Y.L. Min, K. Zhang, Y.C. Chen, Y.G. Zhang, Enhanced photocatalytic performance of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> by graphene supporter as charge transfer channel, *Sep. Purif. Technol.* 86 (2012) 98-105.
40. Y. Wang, X.J. Bai, C.S. Pan, J. He, Y.F. Zhu, Enhancement of photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hybridized with graphite-like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11568-11573.
41. L. Ge, C.C. Han, J. Liu, Novel visible light-induced g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange, *Appl. Catal., B* 108-109 (2011) 100-107.
42. S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, G. Colón, Novel Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-TiO<sub>2</sub> heterostructures for Rhodamine B degradation under sunlike irradiation, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1425-1434.
43. L.F. Velasco, I.M. Fonseca, J.B. Parra, J.C. Lima, C.O. Ania, Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation, *Carbon* 50 (2012) 249-258.
44. C. Belver, C. Adán, M.Fernández-García, Photocatalytic behaviour of Bi<sub>2</sub>MO<sub>6</sub> polymetalates for rhodamine B degradation, *Catal. Today* 143 (2009) 274-281.
45. L. Ratke, P.W. Voorhess, *Growth and coarsening: Ostwald ripening in materials processing*, Springer, Berlin, 2002.
46. L.S. Zhang, W.Z. Wang, Z.G. Chen, L. Zhou, H.L. Xu, W. Zhu, Fabrication of flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2526-2532.
47. M. Inagaki, Carbon coating for enhancing the functionalities of materials, *Carbon* 50 (2012) 3247-3266.
48. M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Photocatalytic properties of surface modified platinised TiO<sub>2</sub>: Effects of particle size and structural composition, *Catal. Today* 129 (2007) 43-49.
49. P. Zabek, J. Eberl, H. Kisch, On the origin of visible light activity in carbon-modified titania, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 264-269.



# APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS EN SÍNTESIS QUÍMICA. USO DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Y DE SISTEMAS METALIZADOS.

“Es ese estancamiento, ese así sea, esa sospechosa carencia de excepciones. Yo no sé, che, habría que intentar otro camino”.  
Julio Cortázar, Rayuela.

“The gray dust of evil spells and the cobwebs of enchantment thickly cloaked the old electric arc furnace, and the jars of exotic rhodium and sinister cadmium and stalwart bismuth”.  
Jonathan Franzen, The corrections.

## 7.1. Introducción

El presente capítulo aborda un conjunto de estudios relacionados con el uso de algunos de los materiales que han presentado buenos resultados en los capítulos previos, aplicados esta vez en un área de la fotocatalisis heterogénea que va más allá de la oxidación total (fotodegradación) de contaminantes: la síntesis química.

Como se ha indicado en el capítulo introductorio, el propio proceso fotocatalítico da lugar a un conjunto muy amplio de posibles reacciones redox a partir de la generación del par electrón-hueco, lo que implica, asimismo, que su rango de aplicaciones es elevado. Al menos dos grandes áreas de investigación alrededor de la fotocatalisis heterogénea han sido mencionadas en los capítulos anteriores: la producción de hidrógeno a partir de la fotólisis del agua [1, 2] y la degradación fotocatalítica de sustancias contaminantes en aire y en medio acuoso [3]. Esta última, involucra el desarrollo tecnológico en el que más se ha avanzado, enmarcada dentro del conjunto de Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO). Este tipo de tecnologías, como ya se ha dicho, implica procesos oxidativos de los compuestos contaminantes a través de la generación de radicales de alto poder oxidante o bien, como también ocurre en el caso de la fotocatalisis heterogénea, por mecanismos de oxidación directos a través de los huecos. De esta manera, existe una característica implícita que

condiciona la eficiencia del proceso de degradación y que ha sido asociada usualmente al  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador por excelencia: la baja selectividad. Gracias a ello, una gran variedad de compuestos orgánicos pueden ser oxidados fotocatalíticamente por el  $\text{TiO}_2$  hasta mineralización completa, dando lugar a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y aniones inorgánicos inocuos [4].

Lo anterior justifica que, inicialmente, la mayor parte de los estudios de fotocatalisis heterogénea hayan estado dirigidos hacia procesos de oxidación total, más que hacia reacciones de oxidación selectiva. No obstante, la posibilidad de mejorar la selectividad para aprovechar el potencial redox del proceso fotocatalítico en síntesis química, se ha ido desarrollando recientemente con buenos resultados [4]. El aspecto más interesante concerniente a estas tres áreas de aplicación de los procesos fotocatalíticos es el hecho de que todas puedan ser enmarcadas dentro del concepto de “química verde” [5].

La fotocatalisis aplicada en síntesis química pretende aprovechar la alta energía de un fotocatalizador excitado electrónicamente por acción de la luz, para superar la alta energía de activación implicada en procesos químicos bajo condiciones moderadas; en otras palabras, se busca dar lugar a reacciones químicas que tradicionalmente se llevan a cabo por procesos de catálisis térmica en condiciones elevadas de presión y temperatura, en condiciones más suaves, con la posibilidad de mejorar el control de intermedios de reacción y aumentar factores fundamentales como el rendimiento y la selectividad.

La oxidación selectiva de hidrocarburos, por ejemplo, ha sido una de las aplicaciones en la que más se ha evaluado la fotocatalisis, como alternativa a baja temperatura de otros procesos menos amigables medioambientalmente. Los primeros trabajos en la oxidación fotocatalítica de hidrocarburos, que pueden remontarse a hace más de tres décadas, en pleno auge de estos procesos, pusieron de manifiesto la aparición de ciertos compuestos de interés durante el mecanismo de mineralización hacia  $\text{CO}_2$ . Por ejemplo, en 1980, Izumi *et al.* [6], encontraron la formación de bajas cantidades de compuestos hidroxilados (alcoholes) a partir de la foto-oxidación de alquenos con fotocatalizadores de tipo  $\text{Pt/TiO}_2$ . En el mismo año, Djechri y Teichner [7] llevaron a cabo un estudio sobre el mecanismo de oxidación fotocatalítica de 2-metilbutano, en el cual observaron que el mecanismo de foto-oxidación de alcanos involucraba la formación intermedia de alcoholes y olefinas, que pueden ser oxidados parcialmente a cetonas y aldehídos. Posteriormente, Sakata *et al.* [8] en 1984, también encontraron que la oxidación secuencial de hidrocarburos alifáticos da lugar a la formación alcoholes, aldehídos y ácidos carboxílicos, antes de la descomposición total a  $\text{CO}_2$ , sobre diferentes fotocatalizadores. En los años posteriores, se desarrolló significativamente el

estudio de los mecanismos de oxidación de numerosos compuestos orgánicos por vía fotocatalítica. En 1999, González *et al.* [9] estudiaron la oxidación directa de alquenos hacia sus respectivos compuestos oxigenados, usando un sistema de fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  en fase acuosa y bajo condiciones ambiente. En este estudio, concluyeron que este procedimiento es una alternativa viable en procesos de oxidación selectiva de tolueno, etilbenceno, ciclohexano y metilciclohexano. Más recientemente, en un trabajo de Herrmann *et al.* [10] se analizan algunos aspectos de la “química verde” desde el punto de vista de la fotocátalisis. Por un parte, se destaca el rol importante que puede tener el proceso fotocatalítico con el uso del  $\text{TiO}_2$ , en reacciones como: a) oxidación selectiva de alcoholes primarios y secundarios en sus respectivos aldehídos y cetonas, con selectividades próximas al 100%; b) oxidación de alcanos ligeros y cicloalcanos tanto en fase líquida como gas a temperatura ambiente; c) reacciones de oxidación o deshidrogenación de alcoholes con sistemas  $\text{Pt-TiO}_2$ , para dar lugar a aldehídos y cetonas con selectividades del 100%, además de la obtención de  $\text{H}_2$ , lo que constituye una forma de “almacenamiento químico de la energía lumínica”. Por otra parte, estos autores justifican la asociación de las aplicaciones fotocatalíticas con los principios que definen la “química verde” según la referencia [11]. En el mismo sentido, un estudio destacado por Palmisano *et al.* [12] recoge las principales aplicaciones en síntesis química, en procesos “verdes” a partir de fotocátalisis con diferentes materiales incluyendo el  $\text{TiO}_2$ . Algunas de las reacciones oxidativas son: la hidroxilación de aromáticos (como la obtención de fenol a partir de benceno, con hidroquinona y catecol como coproductos), la oxidación de hidrocarburos y alcoholes y la epoxidación de alquenos. Además de estas reacciones, algunas aplicaciones por reducción fotocatalítica también han sido exploradas; en este tipo de reacciones, destacan la reducción de nitro-aromáticos como el nitrobenzeno y la reducción de  $\text{CO}_2$ . Esta última, junto a la oxidación selectiva de etanol y la epoxidación de propileno, son los tres tipos de reacciones que forman parte del estudio del presente capítulo, por lo que serán abordados a continuación.

#### 7.1.1. Oxidación selectiva de etanol mediante fotocátalisis heterogénea

La oxidación fotocatalítica de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, que se ha mencionado anteriormente, constituye un claro ejemplo de una de las diferencias fundamentales entre la aplicación de la fotocátalisis en procesos de degradación, en los cuales

se busca la oxidación total de los compuestos orgánicos hacia  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , con procesos en síntesis química, en los que se busca la obtención específica de ciertos compuestos.

El mecanismo de oxidación fotocatalítica en fase gas de etanol sobre  $\text{TiO}_2$  ha sido estudiado por varios autores. Los principales intermedios de reacción identificados han sido acetaldehído, ácido acético, formaldehído y ácido fórmico [13]. El acetaldehído es el principal intermedio gaseoso y se forma durante los primeros instantes, por oxidación del etanol adsorbido sobre el  $\text{TiO}_2$ , una vez se ilumina con radiación UV. A partir de dicha etapa, la evolución hacia los demás intermedios y, finalmente, hacia  $\text{CO}_2$  viene marcada por diferentes condiciones. Un esquema del mecanismo general extraído de la referencia [13] se presenta en la Figura 7.1.

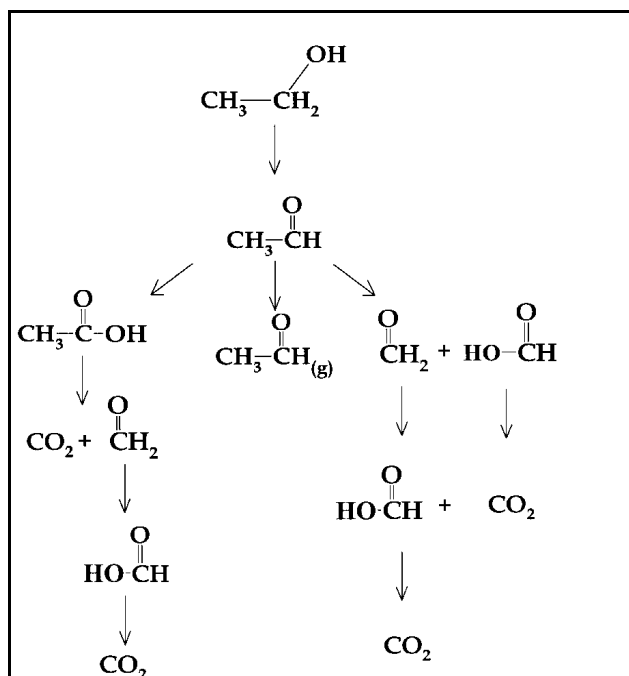


Figura 7.1. Mecanismo general de oxidación fotocatalítica de etanol en fase gas sobre  $\text{TiO}_2$ . Extraído de la referencia [13].

El acetaldehído puede desorberse como intermedio gaseoso; sin embargo, el que queda puede reaccionar por dos vías paralelas hacia ácido acético o hacia una mezcla de formaldehído y ácido fórmico. Estos compuestos, a su vez, pueden seguir oxidándose hasta  $\text{CO}_2$ .

La presencia de acetaldehído en centros de adsorción fuerte sobre la superficie del fotocatalizador puede inhibir la reactividad de los otros intermedios; por esta razón, el envenenamiento de estos centros podría dar lugar a fotocatalizadores con alta selectividad hacia acetaldehído, disminuyendo la tendencia hacia la oxidación completa y, con ello, la

formación de CO<sub>2</sub> [14]. Este hecho, manifiesta de qué manera, los dos diferentes procesos pueden llevarse a cabo en un mismo sistema, dependiendo del objetivo final, a través del control de ciertas condiciones.

Una cierta variedad de estudios relacionados con la oxidación fotocatalítica de etanol en fase gas se puede encontrar en la literatura [13-18]. Para ello, se han usado sistemas tanto tipo *batch* como sistemas continuos, fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> simple o materiales acoplados y/o metalizados, y diversas condiciones de temperatura y humedad y varias relaciones de alimentación, entre otras.

De esta manera, en este punto es necesario analizar la oxidación fotocatalítica de etanol en fase gas desde dos puntos de vista. De una parte, vista desde la purificación de aire, tanto el etanol como su principal intermedio de oxidación, el acetaldehído, son considerados compuestos contaminantes, cuya degradación puede llevarse a cabo a través de procesos fotocatalíticos enmarcados dentro de las TAOs, capaces de degradar una amplia gama de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [16, 19]. Por otra parte, desde el punto de vista de la síntesis química, la obtención de acetaldehído a través de la oxidación selectiva de etanol es una alternativa interesante.

El acetaldehído es un compuesto alifático de considerable importancia en la industria química, ya que es usado como materia prima en la producción de una gran variedad de productos como ácido acético, anhídrido acético, acetato de etilo, crotonaldehído, piridina, ácido peracético y vinilacetato, entre otros [20]. Industrialmente, el acetaldehído es obtenido por varios métodos. El proceso de obtención tradicional y de mayor importancia en la industria química, conocido como proceso Wacker, es un proceso basado en un mecanismo de catálisis homogénea durante el cual se lleva a cabo la oxidación directa de etileno con oxígeno en medio acuoso, en presencia de un catalizador de PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>. Este mecanismo conlleva, no obstante, a problemas de ingeniería relacionados con el propio proceso en fase líquida, desde la utilización y recuperación poco eficiente del catalizador hasta problemas asociados con la corrosión [21], así como la obtención de residuos clorados que pueden representar un problema ambiental [22]. Otro procedimiento comercial involucra la oxidación catalítica de etanol con un catalizador de óxido de plata, a una temperatura de 480°C, lo que supone una desventaja por la alta temperatura de reacción y el costo del catalizador [20]. Por esta razón, el desarrollo de un proceso fotocatalítico en la oxidación selectiva de etanol para la obtención de acetaldehído es una alternativa de interés, por la posibilidad de usar condiciones más

moderadas y materiales no tóxicos como el  $\text{TiO}_2$ . Es claro que el desarrollo tecnológico no es tarea sencilla, considerando las diferencias en los volúmenes de producción entre un proceso en escala laboratorio y uno industrial. No obstante, se han desarrollado algunos esfuerzos en el estudio de este proceso, fundamentalmente en uno de los aspectos más importantes: la preparación de un material fotocatalizador con el cual se puedan obtener buenos resultados de conversión y selectividad, siendo necesario aclarar que el número de publicaciones en esta área son considerablemente menores que las que se pueden encontrar en la otras aplicaciones.

La mayor parte de los estudios enfocados en la foto-oxidación de etanol en fase gas han sido desarrollados a partir del uso de  $\text{TiO}_2$  con diversas características. Masih *et al.* [23], por ejemplo, han publicado un trabajo sobre la obtención de  $\text{TiO}_2$  dopado con vanadio, en el que se evidencia el rol que desempeña el agente dopante (en este caso,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ) sobre la selectividad hacia ácido acético en lugar de acetaldehído; asimismo, indican que hay una mayor tendencia hacia un mecanismo de deshidratación de etanol en un fotocatalizador V- $\text{TiO}_2$  mesoporoso. En el mismo sentido, algunos estudios de Sannino y co-autores [22, 24, 25] han mostrado buenos resultados en la deshidrogenación fotocatalítica de etanol en fase gas hacia acetaldehído, en un reactor continuo de lecho fluidizado. Durante este proceso, estos autores han evaluado fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  acoplado con especies  $\text{VO}_x$  [24] y sistemas de  $\text{TiO}_2$  metalizado con Pt [22]. La presencia de metales nobles en superficie ha mostrado tener una influencia significativa sobre las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$ . Estos autores proponen que no solo la fotodeposición de Pt en superficie mejora el rendimiento hacia acetaldehído, por un mecanismo conjunto de mejora en la conversión y en la selectividad, sino que las condiciones de preparación tienen una influencia determinante sobre ese comportamiento, ya que condicionan las características de las nanopartículas metálicas depositadas en aspectos como el tamaño y la distribución. En su estudio sobre la oxidación selectiva de etanol a acetaldehído, Sannino y co-autores [22] alcanzaron un rendimiento de acetaldehído próximo al 80% a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , con un material de Pt- $\text{TiO}_2$  con una carga en el metal del 1%wt.

Vorontsov *et al.* [14], en un estudio con sistemas Pt- $\text{TiO}_2$ , enfocado en la influencia de la platinización sobre la selectividad en la oxidación fotocatalítica de etanol en fase gas, han encontrado también una mayor formación de acetaldehído en el material metalizado. No obstante, más que a la influencia sobre la selectividad, han justificado tal aumento, en el incremento evidente de la fotoactividad. A pesar de ello, han encontrado también algunas variaciones en la distribución de productos de reacción, al observar que, a diferencia del  $\text{TiO}_2$



simple, en el óxido metalizado no hay formación de CO y, en cambio, se favorece la formación de ácido acético.

Esta relación entre la catálisis con metales (Pt, Pd, Rh), ampliamente utilizada en la industria química, y los posibles mecanismos fotocatalíticos con materiales bifuncionales de tipo M-TiO<sub>2</sub> ha sido planteada en la literatura por Herrmann [26]. El uso de sistemas Pt-TiO<sub>2</sub>, en particular, ha resultado de amplio interés en diversos procesos fotocatalíticos. En su publicación, el autor destaca la doble funcionalidad de este material en reacciones como la deshidrogenación de etanol en fase líquida para la obtención de H<sub>2</sub> (otra de las grandes áreas de interés de la fotocatalisis heterogénea), indicando la existencia de un proceso mixto. Según el autor, existe un límite de conversión en el TiO<sub>2</sub> simple después de un determinado tiempo de irradiación, que se alcanza cuando todos los sitios fotosensibilizados se agotan; esto hace que se alcance un “plateau” en este proceso que, en presencia de Pt en la superficie del fotocatalizador, puede superarse, dado que el metal puede regenerar dichos sitios activos y hacer que el proceso sea verdaderamente catalítico.

En cualquier caso, no se ha determinado de forma clara la influencia que tiene el metal en fotocatalizadores Pt-TiO<sub>2</sub>, en procesos de oxidación selectiva en fase gas, aunque sí ha resultado clara la influencia del método de preparación del material metalizado sobre sus propiedades fotocatalíticas finales.

Adicionalmente, además del número limitado de estudios asociados a esta posible aplicación de la fotocatalisis, destaca que, hasta ahora, ningún tipo de publicación plantea el uso de materiales alternativos al TiO<sub>2</sub>. Por esta razón, en el curso del presente trabajo, ha resultado de interés la evaluación de sistemas basados en Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y, más allá de esto, la platinización como alternativa para mejorar el desempeño de estos sistemas en este tipo de reacción.

### *7.1.2. Epoxidación de propileno mediante fotocatalisis heterogénea*

La epoxidación selectiva de alquenos (especialmente de etileno y propileno) para la obtención de epóxidos es otro proceso de gran interés en la industria química, debido al uso frecuente de estos compuestos como intermedios comerciales en otros procesos industriales. Por esta razón, hay una demanda constante de un mecanismo industrial eficiente, considerando que se trata de un proceso difícil de llevar cabo con los resultados deseados de conversión y selectividad [27]. Tal es el caso del óxido de propileno (PO), un compuesto usado en la

obtención de resinas como el poliuretano, de sustancias como el propilenglicol y de compuestos usados como fumigantes, lo que justifica su crecimiento como intermedio industrial importante, producido globalmente en cantidades de varios millones de toneladas anuales [28, 29].

La obtención industrial de PO tradicionalmente se realiza a través de dos procesos: el proceso clorhidrina y el de peroxidación [30], usando hidroperóxidos o ácido peracético. Estos procesos implican, en el primer caso, la generación de  $\text{CaCl}_2$  y de compuestos orgánicos clorados tóxicos, y la generación de grandes cantidades de co-productos como el estireno, si se tiene en cuenta la obtención equimolar de PO y de alcoholes y ácidos orgánicos [31]. En ambos casos, estos compuestos suponen un problema, ya sea por el manejo ambiental de sustancias tóxicas o porque la demanda comercial de los co-productos es mucho menor que la del propio PO. Algunos procesos catalíticos con un menor impacto medioambiental se han venido desarrollando recientemente, con el uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  o de mezclas de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ . Así, en un trabajo publicado por Huang *et al.* [31], se ha llevado a cabo la epoxidación indirecta de olefinas alílicas con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en presencia de un catalizador de silicalita de titanio (TS-1), obteniendo agua como único co-producto. A pesar de ello, este proceso plantea problemas de costo por el uso del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , si se piensa en un desarrollo de tipo industrial. Otra alternativa planteada por estos y por otros autores, han demostrado que la preparación de catalizadores bimetálicos soportados con Pd y Pt o de sistemas de Au dispersado sobre  $\text{TiO}_2$ , permite generar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  *in situ*, a partir de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$  [31-33].

Incluso con estos esfuerzos, el mecanismo deseado para la obtención de estos epóxidos sigue siendo la vía directa. En el caso particular de la epoxidación directa de propileno (PR) en la síntesis de óxido de propileno (PO) con oxígeno molecular, el proceso está lejos de alcanzar la eficiencia necesaria para pensar en un desarrollo tecnológico. Por ejemplo, aunque algunos catalizadores basados en Ag soportada sobre  $\alpha$ -alúmina han probado ser efectivos en la epoxidación directa de etileno, su aplicación en olefinas de mayor tamaño como el propileno, no ha dado buenos resultados [26] por problemas asociados con la selectividad hacia PO.

El gran interés en el desarrollo de un proceso directo en condiciones moderadas ha sido también planteado en el área de la fotocatalisis heterogénea. El primer trabajo en relación a este proceso fue publicado por Pichat *et al.* [34], hace varias décadas. Básicamente, en este estudio los autores llevaron a cabo la oxidación de propileno con una serie de óxidos semiconductores diferentes, en un fotorreactor de lecho fijo bajo irradiación UV. Al finalizar los ensayos, encontraron una fuerte dependencia de la selectividad con el tipo de óxido

fotocatalizador: mientras que en  $\text{TiO}_2$  solo obtuvieron productos de oxidación completa ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), en óxidos como el  $\text{SnO}$  y el  $\text{ZrO}_2$ , hubo formación de productos de oxidación parcial, como etanal, acroleína, acetona y pequeñas cantidades de PO. Estos resultados han hecho que se excluya al  $\text{TiO}_2$  simple para este proceso.

Por otra parte, el uso de sistemas basados en silica se ha desarrollado como alternativa desde el momento en que fue demostrada la posibilidad de llevar a cabo la epoxidación de PR con  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO-SiO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  bajo irradiación UV en presencia de oxígeno, en una publicación de Yoshida y co-autores [35, 36]. Esta fue la base de un trabajo posterior [37], en la evaluación de cerca de cincuenta tipos diferentes de óxidos metálicos soportados en silica, para el mismo proceso de oxidación selectiva de propileno, por parte de los mismos autores. En este estudio, encontraron que los materiales soportados basados en Ti, Zr y Bi dieron lugar a los rendimientos de PO más elevados.

A partir de entonces, todos los estudios recientes en la epoxidación fotocatalítica de PR, se han basado en el uso de distintos óxidos soportados sobre  $\text{SiO}_2$  [38-42], sobre varios tipos de configuraciones. La mayor parte de ellas, en fotorreactores *batch* y con rendimientos que, al menos desde un punto de vista industrial, siguen siendo insuficientes.

Considerando que, hasta ahora, todos los trabajos desarrollados en esta reacción fotocatalítica se han centrado en sistemas de  $\text{TiO}_2$  soportados sobre  $\text{SiO}_2$  (o en otros óxidos metálicos), en el presente capítulo también se ha desarrollado un estudio sobre la evaluación de fotocatalizadores basados en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y sistemas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  metalizados, para esta aplicación. Asimismo, se han llevado a cabo algunas preparaciones adicionales de materiales soportados sobre esferas de vidrio y silica.

### 7.1.3. Reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$ a $\text{CH}_4$

La aplicación de los procesos fotocatalíticos como alternativas para la transformación de la energía solar en combustibles es un área de interés muy importante. Como ya se ha mencionado anteriormente, el desarrollo de la fotocatalisis heterogénea centrada en el  $\text{TiO}_2$ , surgió a partir del creciente interés en la búsqueda de combustibles alternativos. Esto, en principio, despertó la atención en el trabajo de Fujishima y Honda, en la fotohidrólisis del agua, como alternativa para la obtención de  $\text{H}_2$  como combustible, en una época afectada por la primera crisis del petróleo [43].

Inherente a este proceso, la reducción por vía fotocatalítica del  $\text{CO}_2$  hacia hidrocarburos se constituye en la otra alternativa para el aprovechamiento de la energía lumínica del sol como fuente de energía renovable, a través de su conversión en energía química [44]. Adicionalmente, si al interés que despierta la reducción de  $\text{CO}_2$  desde el punto de vista energético, se suma el hecho de que éste sea uno de los gases que más han contribuido al continuo proceso de calentamiento global, y se destaca la preocupación creciente por desarrollar mecanismos para su utilización y fijación, resulta más evidente el impacto que tendría un proceso tecnológico de reducción de  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos como el metanol o el metano [45].

Considerando el aumento creciente en las emisiones atmosféricas de  $\text{CO}_2$  como consecuencia de los procesos industriales, del uso de combustibles fósiles en transporte y de actividades como la ganadería y la deforestación, se sobreentiende su importante contribución al efecto invernadero. Aunados a los esfuerzos por la disminución en la cantidad de emisiones (a pesar de los cuales aún se está lejos de los objetivos deseados para revertir o siquiera controlar los efectos inminentes del calentamiento global), algunos procesos relacionados con la captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  y numerosos estudios sobre su reciclaje y conversión se han llevado a cabo [44] en diversas áreas.

En la Figura 7.2 se presenta un esquema extraído de la referencia [46], en el que se incluyen los diferentes productos que pueden ser obtenidos a partir de la reducción del  $\text{CO}_2$  a través de la adición de  $\text{H}_2$ . La otra alternativa a estos procesos, son aquellos en los cuales hay transferencia electrónica.

En términos generales, un número considerable de procesos catalíticos y de catalizadores han sido evaluados en este proceso, en tecnologías que van desde la electrocatálisis y la fotoelectrocatalálisis, pasando por la catálisis térmica con catalizadores heterogéneos y la catálisis homogénea [45-47]. Al igual que en otros procesos de los cuales se ha hablado anteriormente, los mecanismos térmicos y electroquímicos suponen ciertas desventajas asociadas con la necesidad de altas temperaturas o de altos potenciales externos, lo que implica costos asociados con el consumo energético [44, 45]. Por su parte, el mecanismo fotocatalítico implica las mismas ventajas relacionadas con unas condiciones moderadas que se han indicado antes y, fundamentalmente, en concordancia con su planteamiento como alternativa para el almacenamiento de energía solar, podría establecerse como un proceso similar al de propio de la fotosíntesis natural.

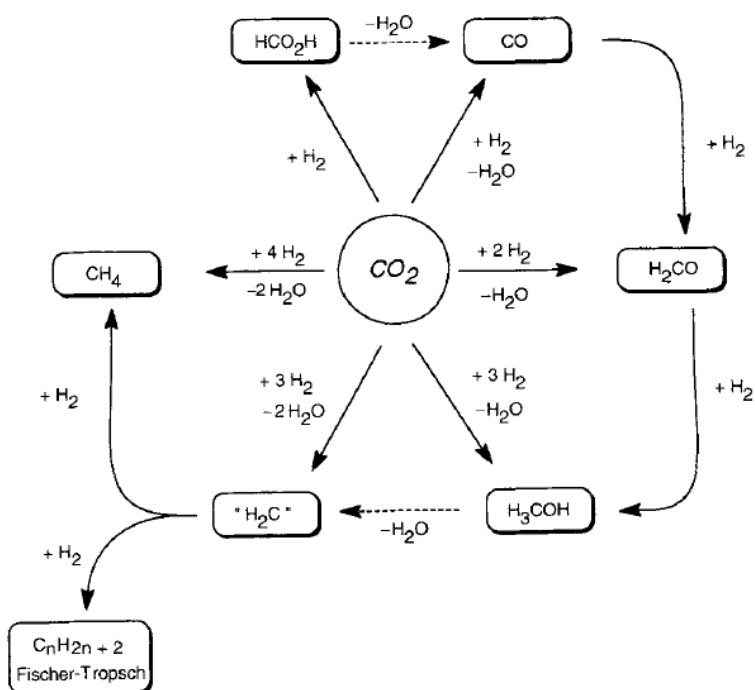


Figura 7.2. Esquema general con los posibles productos que se pueden obtener a partir de la reducción del  $\text{CO}_2$ . Extraído de [46].

El uso de un material como fotocatalizador para la reducción del  $\text{CO}_2$ , de la misma forma como puede plantearse para el proceso de fotólisis del agua, depende, en principio, de los potenciales redox de los procesos químicos implícitos. De esta manera, partiendo de las reacciones que se plantean la Tabla 7.1, se observa que, teóricamente, para la reducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ , se requiere un semiconductor con energía de *band gap* mínima de  $\sim 1.05$  eV, y para  $\text{CH}_3\text{OH}$ , de al menos 1.23 eV. Aunque en términos generales este no es un requisito difícil de cumplir, otro aspecto importante por tener en cuenta es la posición de las bandas del material. De cualquiera manera, comparativamente, la fotorreducción del  $\text{CO}_2$  resulta más difícil que la fotólisis del agua, si se tiene en cuenta que requiere de 2 a 8 electrones por cada mol de  $\text{CO}_2$  para su reducción a  $\text{CH}_4$ , lo que en términos generales implica la necesidad de procesos de separación de generación y separación de cargas más eficientes [44].

Un cierto número de materiales con diversas características ha sido evaluado en la fotorreducción de  $\text{CO}_2$ , encontrándose en la literatura numerosas publicaciones con distintos tipos de sistemas [12, 48]. Además de los procesos en fase gas, algunos estudios en fase líquida han sido publicados, a partir de la captura inicial de  $\text{CO}_2$  en solución alcalina y de la fotorreducción del carbonato acuoso, o a través de la saturación de una solución acuosa de 2-

propanol con CO<sub>2</sub> a alta presión, usando TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 platinizado y sin platinizar, respectivamente [12, 45].

**Tabla 7.1. Potenciales químicos (eV vs NHE) para algunas de las reacciones redox involucradas en el proceso de fotorreducción del CO<sub>2</sub>.**

Conversión de CO <sub>2</sub>	Potencial químico (eV vs. NHE)
$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+1.23
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	-1.49
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.19
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.19
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.06
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+0.03
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+0.18

En el mismo sentido, con el uso del TiO<sub>2</sub>-P25 dopado con Cu en un procedimiento en fase gas, una corriente de CO<sub>2</sub> saturado con agua ha sido fotorreducida hacia CH<sub>3</sub>OH, con una eficiencia mejorada, gracias a un mecanismo de captura de electrones por parte del CuO [9]. La presencia de otras especies como el Ru (disperso y en forma de óxido), Pd [49], Ag [50], y Pt [51] sobre TiO<sub>2</sub> ha dado lugar también a cierta fotoactividad en la reducción de CO<sub>2</sub> a metanol [44, 47].

Otro tipo de sistemas con formas específicas basados en TiO<sub>2</sub>, son las láminas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, capaces de fotorreducir CO<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub>O, a CH<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>OH; los fotocatalizadores en forma de *pellet*, en los que, además de la formación de CH<sub>4</sub>, se indica la obtención de CO y H<sub>2</sub> como co-productos [12, 52]; el recubrimiento de cables de fibra óptica con láminas de Cu/TiO<sub>2</sub>, en un fotorreactor con mejores características de transmisión de la luz, resulta ser más eficiente en comparación con el tradicional reactor de lecho fijo para la reducción de CO<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>OH [53]; así como los nanotubos de TiO<sub>2</sub> con nanopartículas ultrafinas de Pt [54]. En asociación con el mismo tipo de estructuras basadas en Ti soportado sobre materiales porosos de sílica, otros autores han estudiado el mecanismo de formación de

hidrocarburos a partir de  $\text{CO}_2$ , con un sistema de tipo Ti-SBA-15. En dicho estudio, se ha observado que la formación de CO y formaldehído es un paso importante en la reducción del  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  [55]. Por su parte, otros autores han encontrado un efecto sinérgico en fotocatalizadores  $\text{Cu/TiO}_2\text{-SiO}_2$ , con un comportamiento mejorado por efecto de las especies  $\text{Cu}_2\text{O}$  y por el aumento en la superficie específica como consecuencia del soporte sobre sílica, en la fotorreducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  y CO [56].

La evaluación de cristales solos de rutilo  $\text{TiO}_2$ , en comparación con los sistemas policristalinos, ha sido llevada cabo por Anpo *et al.* [57]. En este caso, la superficie (100) ha mostrado un buen rendimiento en la formación de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ , en comparación con la superficie (110) y con materiales policristalinos.

Otro óxido que ha presentado fotoactividad en la reducción de  $\text{CO}_2$ , ha sido el  $\text{MgO}$ , con un cierto rendimiento hacia la formación de CO a temperatura ambiente y bajo condiciones fuertes de irradiación UV [12]. En relación con el uso de materiales diferentes al  $\text{TiO}_2$ , un estudio sobre varios semiconductores en polvo, en suspensiones acuosas saturadas con  $\text{CO}_2$  y bajo irradiación con lámpara de Xe, ha mostrado la formación de compuestos como ácido fórmico, formaldehído,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ , con materiales como GaP, ZnO, CdS, SiC y  $\text{WO}_3$ , y ha evidenciado que la conversión de  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos, sigue una vía de múltiples etapas de reacción [44]. De la misma manera, evolución de  $\text{CO}_2$  a CO ha sido obtenida en un fotocatalizador de  $\text{ZrO}_2$  y de  $\text{Cu-ZrO}_2$ ; ácido fórmico, formaldehído y  $\text{CH}_3\text{OH}$ , en una solución acuosa saturada con  $\text{CO}_2$ , usando un material de tipo  $\text{SrTiO}_3$ ; y se ha detectado  $\text{CH}_4$  en un sistema en fase gas, en presencia de baja cantidad de agua, con dos compuestos de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  tipo *bulk* y mesoporoso [44].

A pesar del número significativo de publicaciones y sistemas propuestos, tanto en el tipo de fotocatalizador como en la configuración, las conversiones máximas de  $\text{CO}_2$  son del orden de las micromoles por hora [44]. Esto pone de manifiesto que la eficiencia del proceso en la etapa de desarrollo actual aún es extremadamente baja, sin mencionar que aún se desconocen aspectos fundamentales del mecanismo de reacción. Otro aspecto evidente por considerar es el hecho de que los sistemas que han sido planteados son sistemas fotoactivos en el rango UV, lo que evidencia el amplio curso que habrá que seguir antes de que sea posible desarrollar una tecnología que aproveche directamente la radiación solar. Desde estos puntos de vista, es claro que el avance en el área de la fotorreducción de  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos está muy por detrás

del que se ha alcanzado en otras áreas de aplicación de la fotocatalisis heterogénea, incluyendo la de producción de H<sub>2</sub>.

Recientemente, con el interés que ha surgido en los fotocatalizadores de óxidos ternarios basados en bismuto, también es posible encontrar publicaciones sobre la evaluación de estos materiales en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>. Liu *et al.* [58] han observado la formación selectiva de etanol, a partir de la fotorreducción de CO<sub>2</sub> sobre BiVO<sub>4</sub> monoclinico bajo irradiación UV-vis y solo en visible, con una disminución significativa en la eficiencia, en el segundo caso. Siguiendo la misma línea, más recientemente, Mao *et al.* [59] han publicado un trabajo sobre la obtención de metanol con otro fotocatalizador de BiVO<sub>4</sub> monoclinico, bajo luz visible. Estos dos estudios, en particular, han sido llevados a cabo en sistemas *batch* y en fase líquida, por saturación de una suspensión acuosa con CO<sub>2</sub>. En el segundo, adicionalmente, los autores probaron la influencia de la adición de NaOH a la solución, para mejorar la disolución del CO<sub>2</sub> gaseoso.

En relación con fotocatalizadores basados en Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, se pueden encontrar pocos trabajos relacionados con esta aplicación. Por un lado, Zou *et al.* [60] han llevado a cabo la preparación de láminas ultradelgadas nanométricas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, con exposición preferencial de las caras {001}. Estos sistemas presentan un comportamiento mejorado en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en visible, por un mecanismo que se explica a partir de la separación de cargas dada la geometría ultradelgada, y por una cierta afinidad entre las caras expuestas y el CO<sub>2</sub>. Por otro lado, en una comunicación reciente de Cheng *et al.* [61], se indica la preparación de microesferas huecas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, a las que se atribuyen procesos de adsorción mejorada de CO<sub>2</sub>, como consecuencia del aumento de la superficie específica y de la presencia de mesoporos. Estas microesferas exhiben fotoactividad en la reducción de CO<sub>2</sub> a metanol, bajo irradiación visible, en un proceso *batch* en fase líquida. Estas publicaciones, sin embargo, han estado más enfocadas en aspectos relacionados con la síntesis del fotocatalizador, más que en la determinación de la configuración y de las condiciones en el proceso de fotorreducción en sí. Por esta razón, el estudio que se ha llevado a cabo en el presente capítulo resulta de importancia, por el uso y evaluación de una configuración en continuo, que puede ser mayor interés desde el punto de vista tecnológico, y que, comparativamente, plantea un reto mayor que el de los sistemas tipo *batch*.

Una característica particular que se puede observar en la revisión general del estado del arte relacionado con las aplicaciones anteriores, es el uso frecuente de materiales con metales en superficie. Por esta razón, además de la evaluación en los procesos de síntesis fotocatalítica



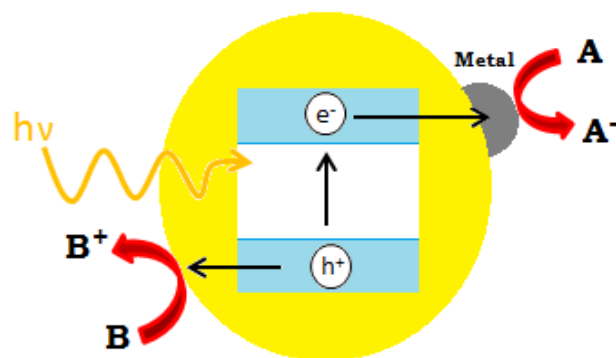
que ya se han mencionado, este capítulo incluye la platinización de los fotocatalizadores basados en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  que han presentado mejores características, con el objetivo de estudiar la influencia de la fotodeposición de Pt (y por extensión, de otras especies metálicas), como alternativa para mejorar el desempeño de estos materiales. A continuación se incluye una breve revisión de este asunto.

#### *7.1.4. Fotodeposición de platino en superficie*

El desarrollo histórico de la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ , como bien se ha mencionado, despegó a raíz de los primeros trabajos de Fujishima y Honda [5] (aunque algunos de sus principios ya se habían planteado con anterioridad), en los que se demostró la posibilidad de descomponer el agua en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ , en un sistema constituido por un electrodo de rutilo  $\text{TiO}_2$  y un contraelectrodo de Pt, desde el que se observaba la generación y el flujo de fotocorriente por un circuito externo, cuando el  $\text{TiO}_2$  era irradiado con luz UV. Este principio, que dio pie tanto a los primeros desarrollos en fotocatalisis, centrados en la fotólisis del agua, y que contribuyó al establecimiento del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador clásico, también justifica el rol significativo que ha tenido el Pt en asociación con el óxido semiconductor, en un número considerable de estudios fotocatalíticos.

En general, el desarrollo de materiales fotocatalíticos dopados o parcialmente cubiertos con metales nobles y de transición es un tema ampliamente tratado en la literatura. Dentro de estos, el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con Pt ha dado lugar a catalizadores más fotoactivos [62], especialmente en el campo de la fotólisis del agua [63]. Uno de los primeros trabajos relacionados con este tipo de sistemas ha sido el de Kraeutler y Bard [64]; en él, describieron el uso de  $\text{TiO}_2$  platinizado en la descomposición fotocatalítica de ácido acético, lo que constituye otro tipo de aplicación. Asimismo, más importante aún, estos autores propusieron un método de deposición del metal sobre  $\text{TiO}_2$  en polvo (haciéndolo extensible a otros sustratos), a través de un proceso fotocatalítico, en el que los electrones fotogenerados por el propio semiconductor son capaces de reducir un complejo metálico, mientras que los huecos oxidan, en su caso, el acetato. Este método permite obtener alta dispersión de las nanopartículas metálicas, por lo que ha servido de base para el desarrollo de otros procesos de fotodeposición.

El efecto sobre el mecanismo fotocatalítico de la adición de metales nobles al semiconductor, ha sido explicado, generalmente, como consecuencia de un cambio en las propiedades superficiales del fotocatalizador, lo que puede tener influencia tanto en el rendimiento o en la velocidad de reacción, como en la distribución de productos en determinados procesos. En la Figura 7.3, se presenta un esquema del mecanismo que tiene lugar en un semiconductor metalizado. Bajo irradiación, el electrón fotogenerado se transfiere eficientemente hacia la partícula metálica depositada en superficie, por efecto del alineamiento de los niveles de Fermi entre el semiconductor y el metal y la formación de una barrera tipo Schottky. De esta manera, mientras el metal actúa como pozo de electrones sobre el cual pueden tener lugar las reacciones de reducción, el hueco puede oxidar especies en la superficie del semiconductor. Dicho de otra manera, la presencia del metal afecta la distribución electrónica en el sistema [65], lo que en muchos casos conlleva a la disminución del mecanismo de recombinación de cargas y mejora la eficiencia del proceso.



**Figura 7.3. Esquema del mecanismo de fotoexcitación y separación de cargas en un semiconductor metalizado, por efecto de la irradiación.**

La fotodeposición es una de las técnicas más utilizadas dado que puede dar buenos resultados, en comparación con otros métodos [66]. La metodología para ello consiste, por lo general, en una variación del método de Kraeutler y Bard [63, 64, 67]. No obstante, tanto el método, las condiciones y el propio soporte tienen influencia importante sobre las propiedades finales del sistema, porque determinan las características de las partículas metálicas como el tamaño, la distribución y el estado de oxidación [68]. De esta manera, aunque un cierto número de trabajos relacionados con la aplicación en procesos fotocatalíticos o con el estudio de los fundamentos que explican el mecanismo mejorado pueden encontrarse en la literatura [19, 22, 67, 69], también hay publicaciones en las que se indica que la metalización puede tener un efecto contrario [70].

La deposición de otros metales, además del platino, también ha sido evaluada [71, 72], con aplicaciones en diversos procesos. El dopaje con Ag, por ejemplo, ha probado tener un efecto positivo sobre el  $\text{TiO}_2$  en procesos como la reducción de  $\text{CO}_2$  [50]. En el caso particular de la metalización de materiales alternativos al  $\text{TiO}_2$ , como el  $\text{BiVO}_4$  y, especialmente, el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , hay pocas publicaciones hasta ahora. Para ambos materiales se ha publicado la preparación de sistemas acoplados con  $\text{PtCl}_4$ , con un comportamiento mejorado en la degradación de RhB [73, 74]. Según los autores, la transferencia electrónica se puede ver favorecida hacia el  $\text{PtCl}_4$ , que actúa como pozo de electrones reduciéndose de  $\text{Pt(IV)Cl}_4$  a  $\text{Pt(III)Cl}_4$  y oxidando rápidamente especies de  $\text{O}_2$  adsorbidas en superficie. No obstante, en el caso de sistemas  $\text{PtCl}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , los autores indican que por encima de un contenido máximo de  $\text{PtCl}_4$  (0.8%wt), el exceso de Pt puede favorecer la recombinación o bloquear sitios activos en la superficie del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [74]. El mismo efecto ha sido propuesto en fotocatalizadores de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  metalizados con Ag; estos materiales, que han sido preparados por una técnica de fotodeposición, presentan mejores eficiencias en la degradación de RhB y en la desulfurización de tiofeno [75]. Por su parte, en un trabajo reciente, Yu *et al.* [76] contradicen de alguna manera este efecto. En su preparación de sistemas acoplados  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , estos autores afirman que la reducción por transferencia electrónica al oxígeno no es posible en el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple ni en los sistemas con metales como Au y Ag, dado que la posición de su banda de conducción tiene un potencial más positivo (+0.3V vs SHE) que el de la reducción del  $\text{O}_2$  por un electrón ( $\text{O}_2/\text{HO}_2$  -0.046V vs SHE). Sin embargo, indican que, a través de los procesos multielectrónicos que da lugar a la formación de un co-catalizador Ag-Ag<sub>2</sub>O sobre el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , los mecanismos de reducción de oxígeno por dos o cuatro electrones, que tienen potenciales más positivos, sí pueden ocurrir en el Ag-Ag<sub>2</sub>O/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

Como resulta evidente, la preparación de materiales basados en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con metales en superficie apenas si ha sido tratada en la literatura, a pesar del creciente número de trabajos relacionados con este óxido ternario y de la abundante cantidad de publicaciones relacionadas con fotocatalizadores Pt-TiO<sub>2</sub>. Por esta razón, y aprovechando la experiencia de nuestro propio grupo de investigación en la síntesis de sistemas metalizados, en el presente capítulo se incluyen algunas preparaciones de compuestos de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  platinizados, evaluados en algunas de las reacciones de síntesis química por fotocatalisis que se han mencionado anteriormente.

## 7.2. Metodología

### 7.2.1. Preparación de los sistemas platinizados

La fotodeposición de Pt se llevó a cabo sobre tres de los materiales que han sido sintetizados, caracterizados y evaluados en capítulos anteriores: el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple; la heteroestructura  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ , preparada con 5% mol de sol  $\text{Ti}^{4+}$ ; y la mezcla “in situ”  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ -P25, obtenida por la adición “in situ” de 50%wt de  $\text{TiO}_2$ -P25. Las nomenclaturas utilizadas son las mismas que en los Capítulos 4 y 5, en los que además se explican los procedimientos de preparación detallados:  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , TBW5 y BiWO-P50i, respectivamente.

Sobre estos tres fotocatalizadores, la fotodeposición de Pt se realizó siguiendo un procedimiento similar el descrito en la referencia [66], basado en diversos estudios previos que se han realizado en nuestro grupo y que parten de los mismos principios del método descrito por Kraeutler y Bard [64].

Para ello, se preparó una solución acuosa con isopropanol (IprOH) como agente de sacrificio (con concentración final de 0.3M) y se agregó la cantidad necesaria de ácido hexacloroplatínico(IV) como precursor metálico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Aldrich 99.9%) para obtener cargas nominales de 0.5%wt de Pt. La selección de este contenido nominal de metal también se realizó con base en los estudios previos [69] donde se optimizaron las condiciones. A continuación, se agregó el peso necesario de catalizador ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , TBW5 o BiWO-P50i) a esta solución, para obtener una suspensión que, posteriormente, fue iluminada en presencia de un flujo constante de  $\text{N}_2$  para evitar la re-oxidación. La fotodeposición se llevó a cabo usando el mismo sistema que se había venido utilizando durante los ensayos fotocatalíticos, que consiste en una lámpara Osram Ultra-Vitalux como fuente de iluminación, con un espectro de emisión en el rango UV-vis (línea principal a 365 nm). La intensidad de la radiación para estas preparaciones fue de  $60 \text{ W/m}^2$  y el tiempo de iluminación, 120 min. Pasado este tiempo, las suspensiones fueron filtradas y lavadas con agua destilada para la eliminación de cloruros y el material en polvo fue secado a  $110^\circ\text{C}$  durante toda la noche. La nomenclatura para los tres sistemas metalizados será Pt-BW, Pt-TBW5 y Pt-BiWO-P50i.

Además de estos materiales con y sin Pt, en los estudios que se presentan en este capítulo, dos fotocatalizadores acoplados con carbón activado (AC) han sido incluidos. Estas dos muestras corresponden con el sistema AC- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y con la heteroestructura AC- $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ , con el menor contenido de AC (2%wt), que se han presentado en el Capítulo 6. Para evitar

confusiones, se mantienen aquí las nomenclaturas que fueron usadas previamente, BW-AC2 y TBW5-AC2.

### 7.2.2. Preparación de los sistemas soportados

Durante los estudios relacionados con la epoxidación fotocatalítica de propileno (PR) que se han llevado a cabo, se han evaluado, además de algunos de las muestras indicadas anteriormente, dos tipos de sistemas soportados.

En el primer tipo, se prepararon sistemas soportados de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y BiWO-P50i sobre esferas de vidrio comerciales (EV) suministradas por *Lampugnani Sandblasting HI-TECH* (tamaño de grano de entre 70-110  $\mu\text{m}$ ), con una relación en peso fotocatalizador/EV de 0.11.

En el segundo tipo, se preparó un fotocatalizador de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  soportado sobre sílica (Sil), usando un precursor comercial de sílica gel (Aldrich, 450  $\text{m}^2/\text{g}$ ) que fue previamente calcinado a 400°C por 2 h. En este caso, se usó una relación en peso fotocatalizador/Sil de 0.08.

Para ello, se siguió un procedimiento similar al que se ha planteado para la síntesis de estos dos materiales, llevando a cabo el tratamiento hidrotérmal en presencia del soporte. Descrito brevemente, a la solución con el precursor de  $\text{W}^{6+}$  se agregaron las cantidades necesarias de esferas de vidrio (EV) o de sílica (Sil), después de lo cual se agregó la solución de precursor de  $\text{Bi}^{3+}$ . Posteriormente, se dejó la mezcla resultante en agitación (y en el caso del sistema BiWO-P50i, se agregó la cantidad necesaria de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ) y se sometió a tratamiento hidrotérmal a 140°C por 20 h, se filtró y se calcinó a 300°C por 4 h. La nomenclatura para estos materiales ha sido BW/EV, BiWO-P50i/EV y BW/Sil.

### 7.2.3. Caracterización de los materiales

La caracterización de las muestras platinizadas y de los materiales soportados se ha llevado a cabo mediante las técnicas descritas en la sección 2.4 del Capítulo 2, usando las condiciones general especificadas para cada una de ellas.

Además de estas técnicas, en el caso de una de los materiales, se ha usado la microscopía electrónica de transmisión (TEM), fundamentalmente, con el objetivo de observar la presencia de nanopartículas de Pt en superficie, que no pudieron visualizarse por SEM. Para ello, se

utilizó un microscopio Phillips CM 200 con una resolución nominal de ca. 0.25 nm, que trabaja a 200 kV. La preparación de las rejillas de cobre fue similar a la que ya se ha descrito para la observación por SEM.

#### 7.2.4. Oxidación selectiva de etanol por fotocatalisis heterógena

Tanto para la evaluación de los materiales en la foto-oxidación selectiva de etanol como en los otros procesos que se estudiaron en este capítulo, se usó un reactor continuo como el descrito en la referencia [25]. Un esquema simplificado del mismo se presenta en la Figura 7.4.

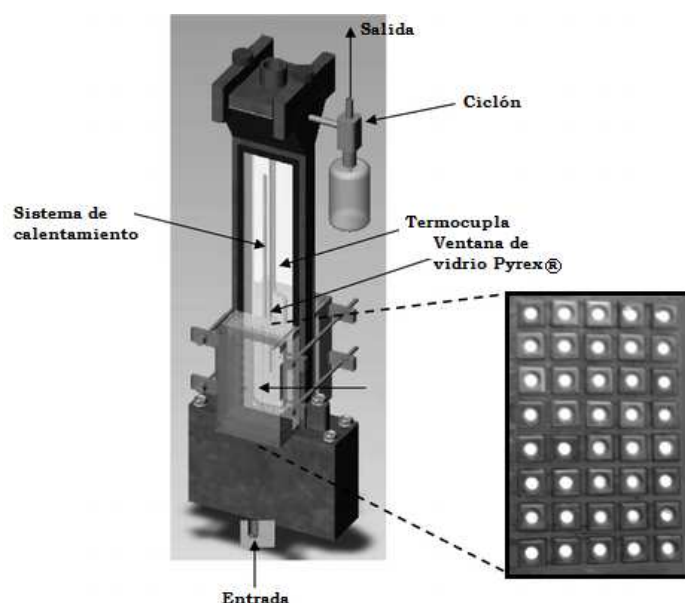


Figura 7.4. Esquema general del reactor de lecho fluidizado usado en los ensayos de síntesis química.

En detalle, el sistema de reacción consiste en un reactor de lecho fluidizado de dos dimensiones, con paredes de vidrio Pyrex®, un filtro de bronce (diámetro promedio de poros de 5µm) por el que se alimenta el gas de entrada uniformemente y una sección expandida en la parte superior y un ciclón, para disminución del transporte de partículas a la salida. El reactor está equipado con un sistema eléctrico de calentamiento interno y un controlador PID inmersos dentro del lecho catalítico para control de la temperatura de reacción. Como fuente de iluminación, dispone de dos módulos de LEDs de 40 piezas cada uno (Nichia Corporation), con una banda de emisión en el UVA (a 365±38 nm) y un sistema de control eléctrico de la intensidad incidente que, para los diferentes ensayos, fue fijada en 90 mW/cm<sup>2</sup>.

Además del reactor, se usó todo un sistema de laboratorio para el control y análisis de los gases de entrada y salida, como el que se muestra en la Figura 7.5. La identificación y la

medición de las concentraciones de los reactivos y de los productos fueron hechas mediante un espectrómetro de masas (MS) (Espectrómetro de Transformada de Fourier de resonancia iónica ciclotrónica Quantra, Siemens) y un analizador de gases NDIR (Uras 10, Hartmann & Braun).

Las reacciones se llevaron a cabo a 1 atm y a diferentes temperaturas en el intervalo de los 30-100°C. Durante los ensayos de foto-oxidación selectiva, se alimentó un flujo de 30 L/h (STP) de una mezcla de gases con 0.2 %v de etanol, 0.4%v de O<sub>2</sub> y He como diluyente y como gas de transporte de etanol vaporizado, desde un saturador a temperatura controlada.

En los ensayos de deshidrogenación catalítica, no se alimentó O<sub>2</sub> al sistema.

El lecho catalítico dentro del reactor, en todos los casos, estuvo compuesto por una mezcla de 1.2 g de fotocatalizador con 20 g de esferas de vidrio (EV), para mejorar la fluidización. Asimismo, para cada ensayo se llevó a cabo una prueba en oscuridad hasta alcanzar el equilibrio adsorción-desorción, antes de encender los LED e iniciar la prueba propiamente fotocatalítica.

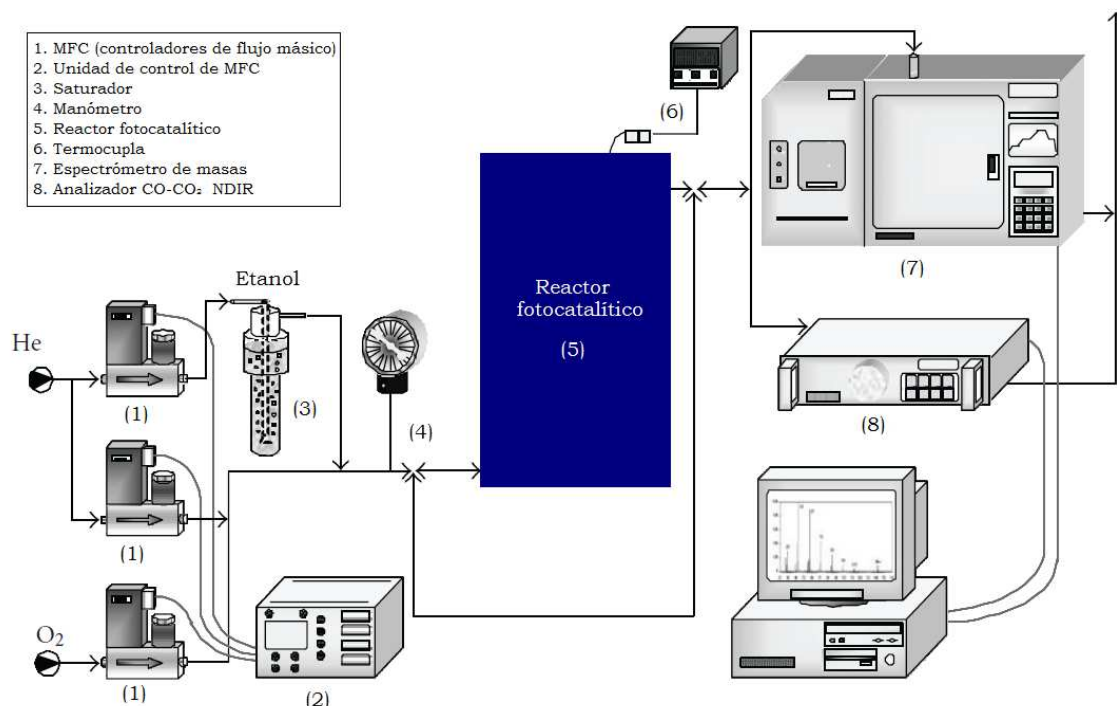


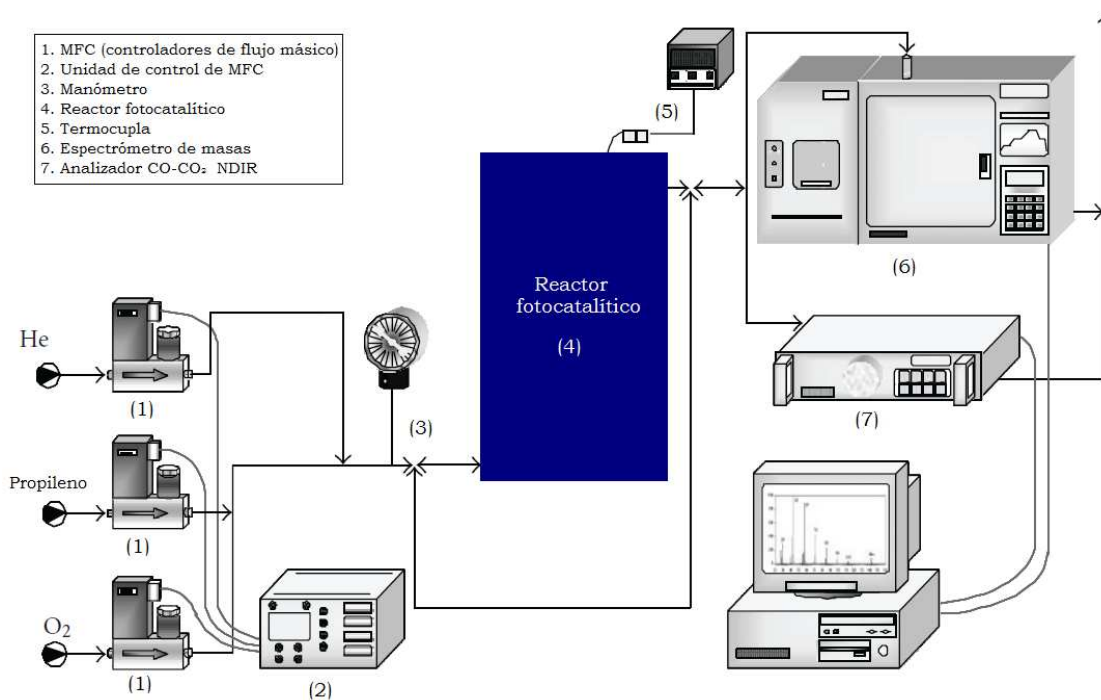
Figura 7.5. Diagrama del sistema de laboratorio completo, usado en la foto-oxidación selectiva de etanol en fase gas.

### 7.2.5. Epoxidación de propileno por fotocatalisis heterógena

Para los ensayos en la epoxidación fotocatalítica de propileno (PR) a óxido de propileno (PO) se usó el mismo sistema que se ha descrito anteriormente, como se puede observar en la Figura 7.6. En esta reacción, se alimentó una corriente de gases al reactor con un flujo de 30 L/h (STP), compuesta por 4000 ppm de PR y O<sub>2</sub> alimentado con una relación inicial PR/O<sub>2</sub> de 2. Asimismo, se usó un flujo de He entre los diferentes ensayos, para limpieza del reactor y de las líneas del sistema. Adicionalmente, dos relaciones PR/O<sub>2</sub> más fueron evaluadas (1 y 4), para determinar la influencia de la concentración de ambos reactivos.

Dos temperaturas de reacción (80 y 100°C) fueron evaluadas inicialmente. Sin embargo, también se llevó a cabo un ensayo adicional a 60°C con uno de los materiales.

Para esta reacción, además de las muestras sin soportar que fueron usadas para las otras dos reacciones, se probaron los tres materiales soportados adicionales, preparados sobre esferas de vidrio (EV) y sílica (Sil). En el caso de los fotocatalizadores sin soportar, el lecho catalítico consistió en la mezcla de 3.2 g de catalizador y 20 g de EV; mientras que, en los ensayos con los materiales soportados, se usaron 20 g de las muestras BW/EV y BiWO-P50i/EV y apenas 8 g de la BW/Sil, para garantizar la fluidización.



**Figura 7.6. Diagrama del sistema de laboratorio completo, usado en la epoxidación fotocatalítica de propileno en fase gas.**



### 7.2.6. Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en fase gas

La evaluación de los materiales en la fotorreducción de CO<sub>2</sub> en fase gas, se llevó a cabo en el mismo sistema que se ha presentado anteriormente. En la Figura 7.7 pueden verse dos diagramas del montaje, en los que se representan las dos configuraciones fundamentales que fueron utilizadas: la primera de ellas, como se observa en la Figura 7.7A, consistió en la alimentación directa de una corriente de CO<sub>2</sub>, pasando a través de un saturador con H<sub>2</sub>O a temperatura controlada. Para estas condiciones, definidos un caudal total de 30 L/h (STP) y una concentración inicial de H<sub>2</sub>O (40000 y 20000 ppm), la alimentación de CO<sub>2</sub> quedaba fija. Por otro lado, bajo la otra configuración, como se muestra en la Figura 7.7B, se hizo pasar una corriente adicional de He por el saturador con H<sub>2</sub>O, mientras que el CO<sub>2</sub> se alimentó por una línea independiente. De esta manera, fue posible controlar las relaciones CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O para evaluar su influencia.

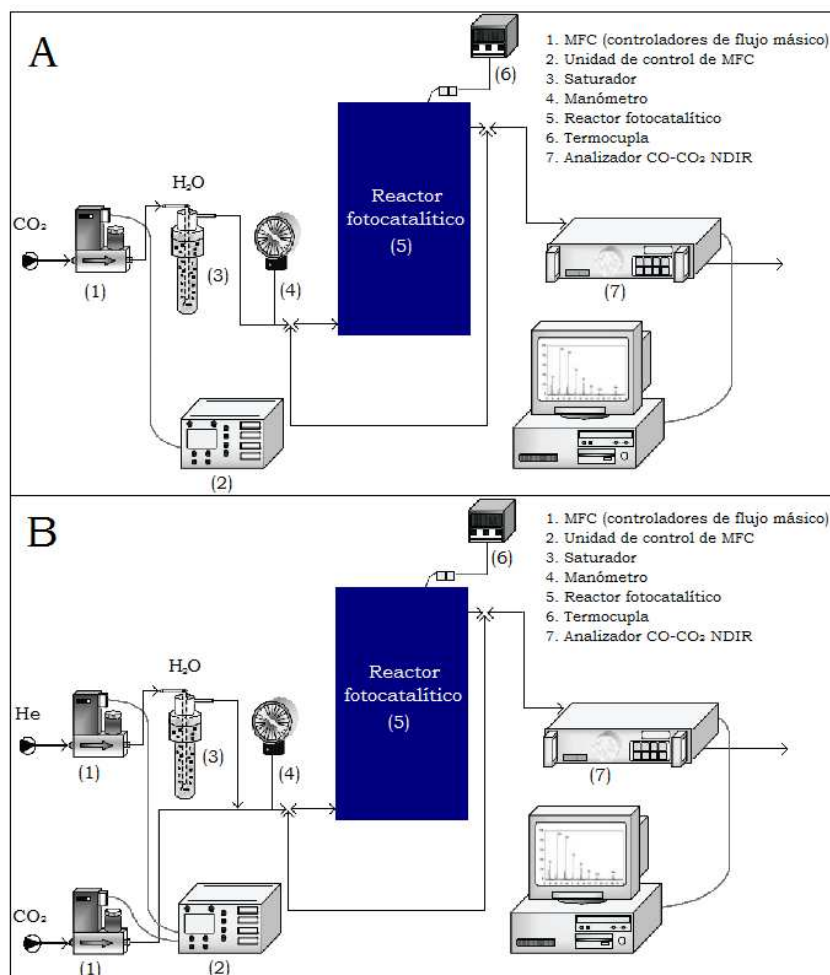


Figura 7.7. Diagrama del sistema usado en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en fase gas, bajo dos configuraciones: alimentación de CO<sub>2</sub> por el saturador (A) y alimentación con una corriente adicional de He (B).

El seguimiento de la reacción se hizo inicialmente mediante análisis cuantitativo de los gases con un analizador CO-CO<sub>2</sub> NDIR.

### 7.3. Resultados y discusión

#### 7.3.1. Caracterización de los materiales metalizados

Los espectros de DRX de los materiales platinizados se presentan en la Figura 7.8. Como se puede observar, no hay aparición de alguna fase cristalina adicional que pueda ser asociada con el Pt metálico. En general, todas los fotocatalizadores con Pt conservan su relación con los que no han sido metalizados. En este sentido, todos los picos cristalinos corresponden con la ruselita Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (JCPDS 39-0256, grupo ortorrómbico *Pbca*), salvo por la aparición de un pico identificado por ( $\Delta$ ) en la muestra Pt-BiWO-P50i, que está asociado con la fase anatasa en el TiO<sub>2</sub>-P25, que también se había observado en el material BiWO-P50i que se ha presentado en el Capítulo 5.

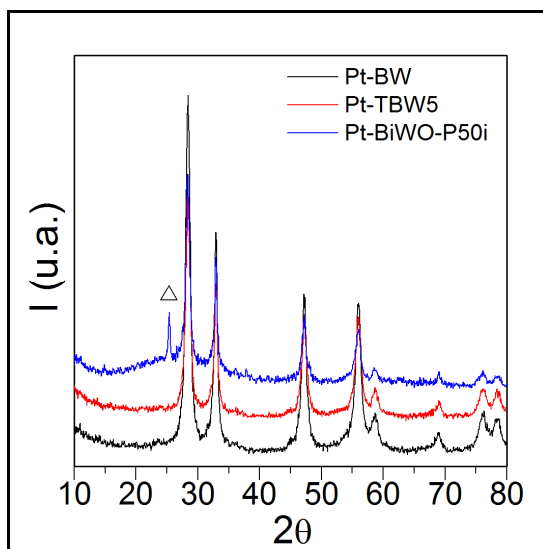


Figura 7.8. Diagramas de DRX de los materiales platinizados. El pico identificado como ( $\Delta$ ) corresponde a la fase anatasa.

Los tamaños de dominio cristalino que fueron calculados a partir de la ecuación de Scherrer se incluyen en la Tabla 7.2. Como se puede observar, todos los materiales metalizados presentan valores próximos, en un intervalo de 10-12 nm de tamaño de ruselita, sin que haya variaciones significativas respecto a los valores obtenidos en las muestras sin platinizar.

**Tabla 7.2. Propiedades fisicoquímicas de las muestras metalizadas y sin metalizar.**

Muestra		Tamaño de dominio cristalino (nm)	Band gap (eV)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Materiales sin platinizar	BW	10	2.77	25
	TBW5	9	2.94	52
	BiWO-P50i	12	2.93	41
Materiales platinizados	Pt-BW	11	2.47	24
	Pt-TBW5	10	2.90	36
	Pt-BiWO-P50i	12	2.91	40

La presencia de las especies de Pt, por otro lado, se puede apreciar en los espectros de reflectancia difusa que se presentan en la Figura 7.9. Al comparar los espectros de las muestras sin platinizar con los de las muestras platinizadas, resulta evidente la aparición de una banda en el visible ( $\lambda > 450$  nm), asociada con las especies de Pt en superficie. Este efecto de absorción relacionado con la presencia de partículas metálicas, ha sido adscrito en la literatura a transiciones de baja energía entre la banda de valencia del semiconductor y los niveles localizados introducidos por los clústeres de metal; estas señales están ligadas íntimamente al tamaño de las nanopartículas metálicas [72].

Es interesante observar que la presencia de Pt en el material Pt-BW tiene mayor influencia sobre las propiedades de absorción óptica, que sobre los otros dos materiales. En la Tabla 7.2 se presentan los valores estimados de *band gap*, siguiendo el método de Tandon y Gupta. Al comparar estos valores con los de las muestras sin platinizar, en el Pt-BW hay una reducción más significativa respecto al BW ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple), de  $\sim 2.77$  a 2.47 eV. Esta importante variación tanto en el espectro de absorción como en el *band gap*, ya había sido encontrada por Duan *et al.* [74] en sus materiales tipo  $\text{PtCl}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . En las otras dos muestras, por su parte, la presencia de  $\text{TiO}_2$  (a partir del sol de  $\text{Ti}^{4+}$  y del  $\text{TiO}_2$ -P25) aumenta ligeramente el *band gap* respecto al del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple, y la platinización no induce mayores cambios, a pesar de la evidente formación de la banda asociada a las especies de Pt.

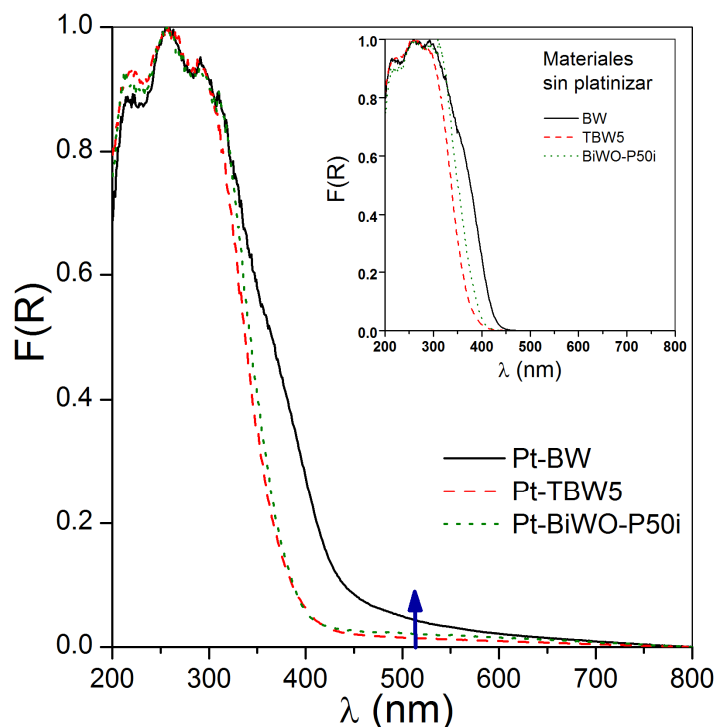


Figura 7.9. Espectros de reflectancia difusa de los materiales metalizados y sin metalizar.

Como se observa en los valores de  $S_{BET}$  en la Tabla 7.2, la fotodeposición de Pt en superficie no parece modificar la superficie BET de los materiales Pt-BW y Pt-BiWO-P50i. Este hecho puede ser justificado por la baja cantidad de Pt nominal y sugiere, además, que las partículas de Pt que puede haber en superficie son muy pequeñas. En el caso de la muestra Pt-TBW5 hay una disminución importante en el área superficial, lo que concuerda con la variación en la porosimetría que se presenta en la Figura 7.10. En este caso, la comparación de los materiales metalizados y sin metalizar, en términos generales, revela que, aunque se mantienen las familias de poros, la platinización produce una disminución en los volúmenes para algunos diámetros de poro. El sistema Pt-TBW5, en particular, es el que resulta más afectado, decreciendo la cantidad de poros en el intervalo desde los 2-40 nm, en comparación con el TBW5. Es posible que las nanopartículas metálicas también se estén fotodepositando en el interior de las porosidades (especialmente en aquellas con diámetros menores a los 20 nm), generando cierta obstrucción de los poros y disminución de la superficie específica.

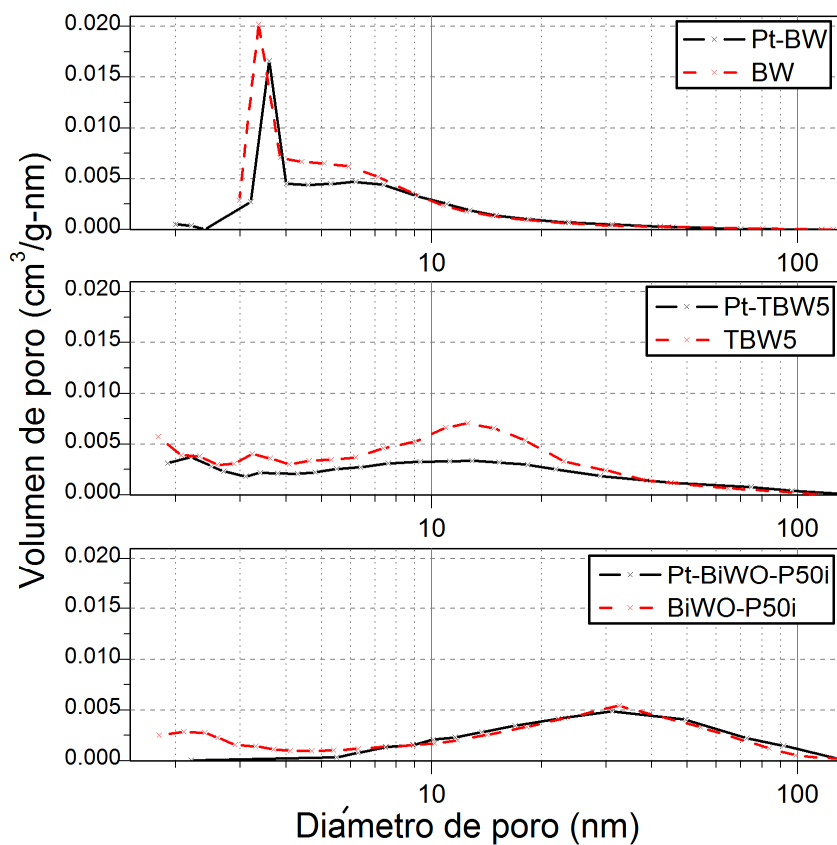


Figura 7.10. Distribución de diámetro de poro de las diferentes muestras metalizadas y sin metalizar.

Las micrografías de TEM de los materiales BiWO-P50i y Pt-BiWO-P50i se incluyen en las Figuras 7.11 y 7.12, respectivamente.

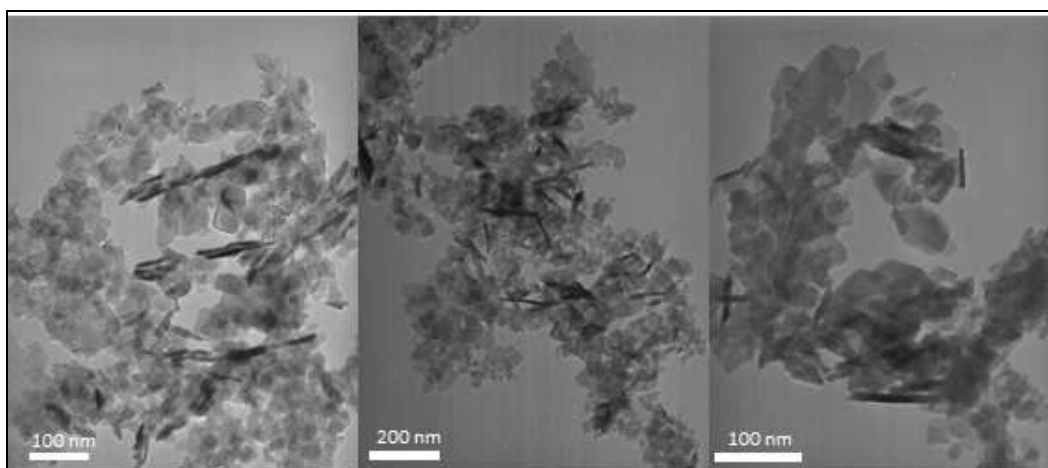
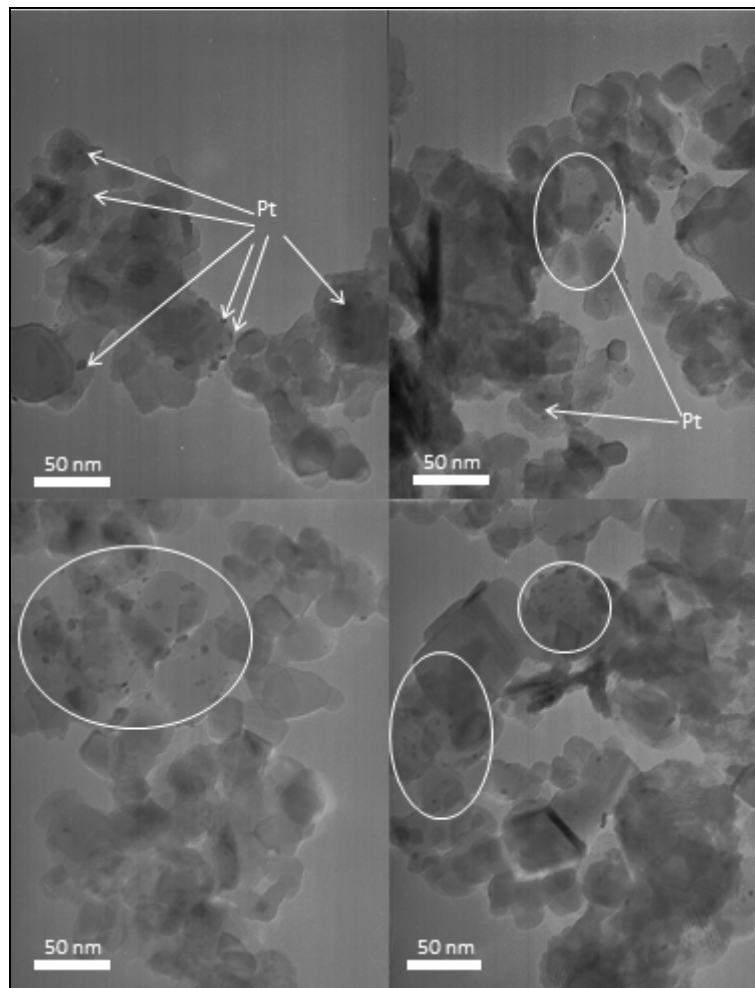


Figura 7.11. Imágenes de TEM de la muestra BiWO-P50i.

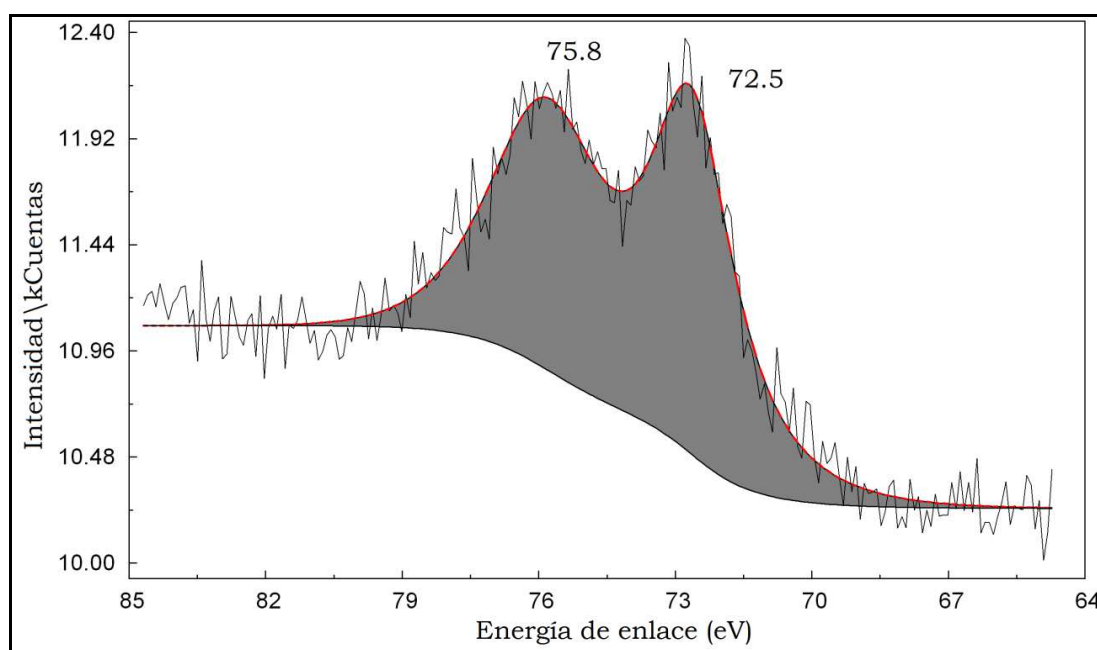
En la Figura 7.11 se puede observar que, en la muestra BiWO-P50i hay dos tipos fundamentales de estructuras, en las que se pueden diferenciar unas partículas de tipo laminar, con longitudes que pueden superar los 100 nm. Estas estructuras podrían estar asociadas al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , que presenta un crecimiento de tipo epitaxial. Resulta notable que, en este sistema mixto, parece haber un verdadero contacto entre los óxidos simples, lo que puede explicar el comportamiento sinérgico que se ha mencionado en el Capítulo 4.



**Figura 7.12.** Imágenes de TEM de la muestra Pt-BiWO-P50i.

Después de la platinización, se puede observar en la Figura 7.12 la aparición de partículas metálicas nanométricas con tamaños más o menos uniformes, pudiendo apreciarse algunas en un intervalo de 2.5-5 nm. A pesar de ello, la distribución no es completamente homogénea, lo que puede ser consecuencia tanto del bajo contenido de Pt, de un proceso incompleto de fotodeposición y del hecho de que, al tratarse de un sistema mixto de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-P25}$ , haya mayor afinidad por ciertas zonas específicas del material.

Estos resultados, no obstante, contrastan con los obtenidos por XPS. En particular, el análisis de la superficie mediante esta técnica, muestra en el Pt-BiWO-P50i (no se muestra) que las señales asociadas con especies de Pt son muy bajas y, de hecho, no ha sido posible llevar a cabo su deconvolución. En la muestra Pt-BW, el análisis de la zona del espectro relacionada con el Pt  $4f$  se presenta en la Figura 7.13. La deconvolución de los picos en esta zona, revela la presencia de un doblete que concuerda con especies de  $Pt^{2+}$ . En este sentido, es posible afirmar que la fotodeposición sobre  $Bi_2WO_6$  simple bajo las condiciones utilizadas en este estudio, no conduce a la reducción completa del  $Pt^{+4}$  a  $Pt^0$ . La justificación de este hecho puede explicarse a partir de un bajo potencial reductor del  $Bi_2WO_6$ , dada la posición de su banda de conducción [76]. Asimismo, puede estar relacionado con una mejor fotoactividad en comparación con otros semiconductores como el  $TiO_2$ .



**Figura 7.13. Deconvolución del espectro de XPS en la zona del Pt  $4f$  para la muestra Pt-BW.**

En el estudio sobre la influencia de las condiciones de fotodeposición sobre el estado de oxidación del Pt sobre  $TiO_2$ , Lee *et al.* [70] han encontrado también que la cantidad de especies donadoras de electrones (en su caso,  $lprOH$ ) condiciona la reducción completa de  $Pt^{4+}$  a  $Pt^0$ . Para soluciones con deficiencia de donador o en ausencia completa del mismo, incluso con tiempos largos de fotodeposición, la reducción apenas alcanza a formar especies de  $Pt^{2+}$ . Estas especies oxidadas de Pt, aunque conducen a sistemas menos fotoactivos que aquellos con Pt metálico, pueden tener igualmente influencia positiva sobre la actividad, en comparación con

el material sin metalizar. Su rol, en este caso, viene dado por procesos de reducción/oxidación consecutivo durante los ensayos fotocatalíticos.

Por otra parte, en el Pt-TBW5 no se ha detectado alguna señal correspondiente a especies de Pt (no se muestra), a pesar del cambio de color en la muestra y de la formación de una banda en visible, observada por las medidas de espectrofotometría en reflectancia difusa. Una posible explicación se podría dar a partir de la evidente disminución en el volumen de poros y en el área BET en el material metalizado, lo que sugiere que la reducción y fotodeposición del Pt podría estar ocurriendo en el interior de las porosidades, en sitios no detectables por XPS.

### 7.3.2. Caracterización de los materiales soportados

La caracterización de los materiales soportados sobre esferas de vidrio (EV) y sílica (Sil), se ha llevado a cabo mediante algunas técnicas. Como se muestra en la Figura 7.14, los espectros de DRX evidencian cambios importantes en la cristalinidad de estas muestras soportadas.

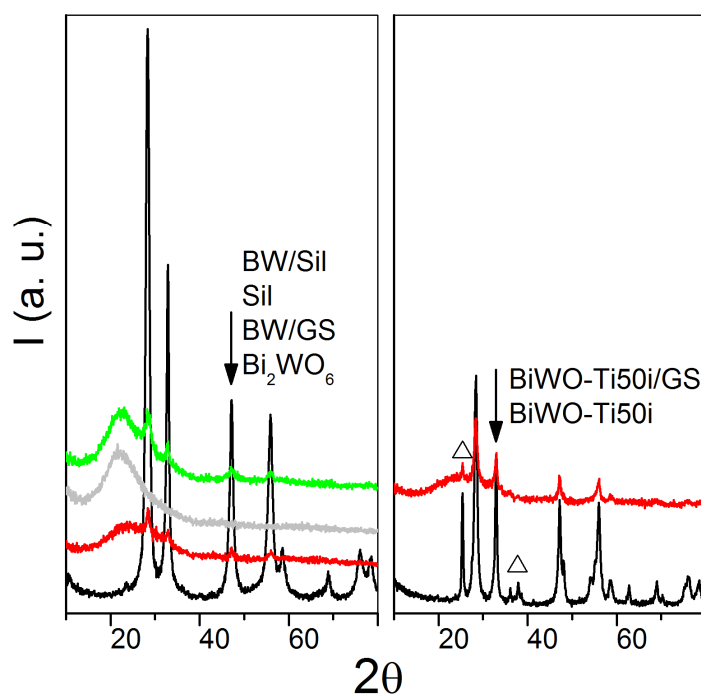


Figura 7.14. Espectro de DRX de los materiales soportados sobre EV y Sil.

Por una parte, en la parte izquierda de la figura se presentan los espectros de los materiales basados en Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>; en estos sistemas, únicamente hay formación de picos asociados con la fase del rusecita Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, más la presencia de un señal ancha de material amorfo o parcialmente cristalizado. En el sistema BW/Sil es de esperar que, después del tratamiento



previo de la sílica gel a 400°C por 2h, haya formación del óxido SiO<sub>2</sub>, como se observa en el espectro en gris, correspondiente a la muestra Sil sola, calcinada. Resulta evidente, sin embargo, que la preparación del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> en presencia del soporte, de alguna manera inhibe su crecimiento cristalino. Una situación análoga se encuentra en el sistema mixto BiWO-P50i/EV, aunque en su caso, sigue observándose el pico más importante de anatasa del TiO<sub>2</sub>.

La superficie BET en los materiales soportados también está afectada significativamente, como se evidencia en la Tabla 7.3. Por un lado, el soporte sobre las esferas de vidrio, da lugar a la pérdida casi completa del área superficial en las muestras BW/EV y BiWO-P50i/EV, siendo algo menos evidente la segunda, ya que, en su caso, el BiWO-P50i sin soportar tiene una mayor superficie que el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. Esto se explica por el elevado tamaño de partícula de las esferas (entre 70-110 μm). En el caso de la muestra BW/Sil, por otro lado, hay un aumento considerable de la superficie específica, lo que concuerda con el valor elevado de área BET de la sílica comercial.

**Tabla 7.3. Valores de S<sub>BET</sub> de los materiales sin soportar y soportados sobre EV y Sil.**

Muestras	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	25
BW/EV	~0.05
BW/Sil	398
BiWO-P50i	41
BiWO-P50i/EV	~2

En las micrografías de SEM que se presentan en la Figura 7.15, puede observarse la morfología de la muestra BW/EV. En este caso, se puede observar poca adhesión de las partículas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sobre las esferas de vidrio, por lo que se encuentran separadamente zonas con nanoláminas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> con tendencia al autoensamblaje y a la formación de superestructuras 3D jerarquizadas.

A pesar de ello, al analizar en detalle algunas de las esferas, también es posible encontrar algunos agregados de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> en su superficie, de menor tamaño de partícula y sin que haya crecimiento claro de las nanoláminas. De esta manera, es posible afirmar que este material

consiste de partículas independientes sueltas y de un cierto grado de recubrimiento de las EV por parte del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Esto puede explicar los resultados de DRX, en los que, más que una baja cristalinidad del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , el espectro presenta una mezcla de dos señales: una parte de la fase ruselita y otra, de material amorfo de las EV como compuesto mayoritario.

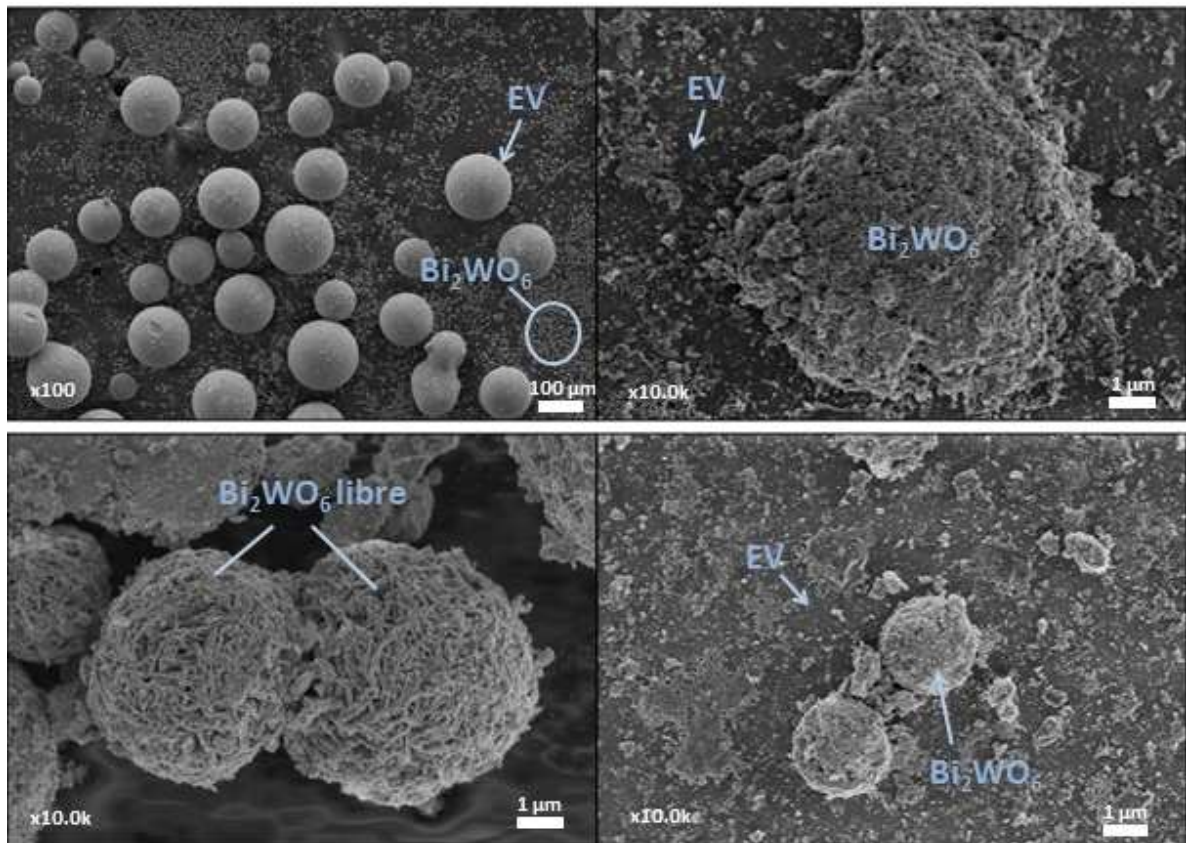


Figura 7.15. Imágenes de SEM del material BW/EV ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sobre esferas de vidrio).

Una situación diferente se encuentra en las imágenes de SEM de la muestra BiWO-P50/EV que se presentan en la Figura 7.16. Para este sistema, prácticamente no hay presencia de material libre; la mayor parte del BiWO-P50i aparece recubriendo la superficie de las esferas de vidrio. Como ya se había visto para el material sin soportar, en este sistema mixto no hay formación de superestructuras por un efecto de inhibición causado por el  $\text{TiO}_2$ -P25. Este hecho puede justificar que haya una mayor facilidad de este compuesto para adherirse al soporte.

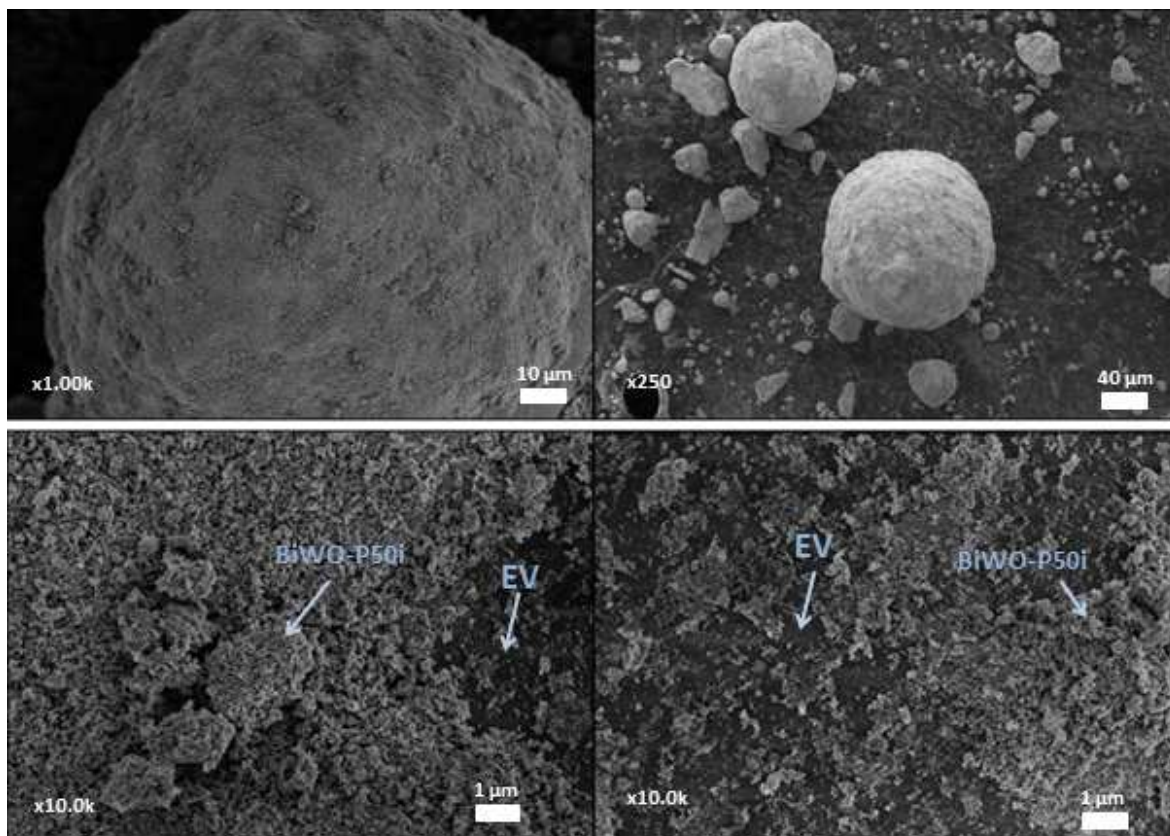


Figura 7.16. Imágenes de SEM del material BiWO<sub>3</sub>-P50i/EV (BiWO<sub>3</sub>-P50i sobre esferas de vidrio).

La muestra BW/Sil, que ha sido soportada sobre sílica gel calcinada, exhibe una morfología en la que se ha presentado la situación inversa. Como se ve en las imágenes de SEM en la Figura 7.17, la sílica se ha depositado en la superficie de las nanoláminas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, como consecuencia de una diferencia importante en los tamaños de partícula. Mientras que en el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> se mantiene la tendencia por la formación de superestructuras jerarquizadas, la Sil se ha agregado en la superficie de las láminas o ha formado aglomerados sueltos, como se observa en el mapeo por EDX en la imagen de la esquina inferior, en donde el área de color rojo representa el contenido en Si, mientras que el Bi y W aparecen en azul y verde, respectivamente. Estos resultados tienen concordancia con la elevada área BET de este sistema soportado y con el cambio en la distribución de tamaños de poro (no se muestra), en la que, además de la familia de poros con diámetro promedio de 3-4 nm que ya se ha visto en el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> simple, aparece un volumen significativo de porosidades de 6.5 nm de tamaño promedio, que podría estar relacionado con la Sil.

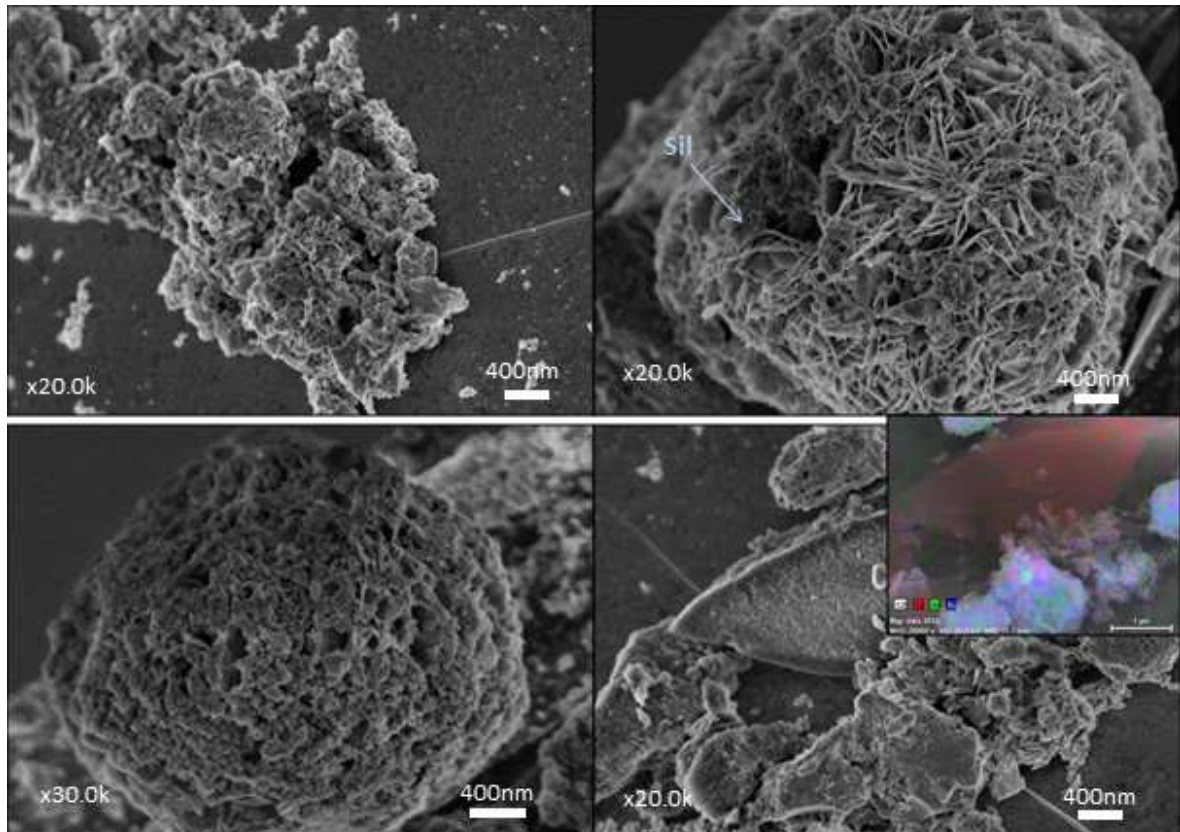


Figura 7.17. Imágenes de SEM del material BW/Sil ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sobre sílica gel calcinada).

#### 7.3.4. Foto-oxidación selectiva de etanol

Durante los ensayos en la oxidación selectiva de etanol, en principio, se identificaron cinco productos de reacción: acetaldehído ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ),  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  como compuestos más oxidados y crotonaldehído ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ ), un producto de la condensación aldólica del propio acetaldehído, cuya formación ocurre fundamentalmente en sistemas en los que no hay desorción del  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ .

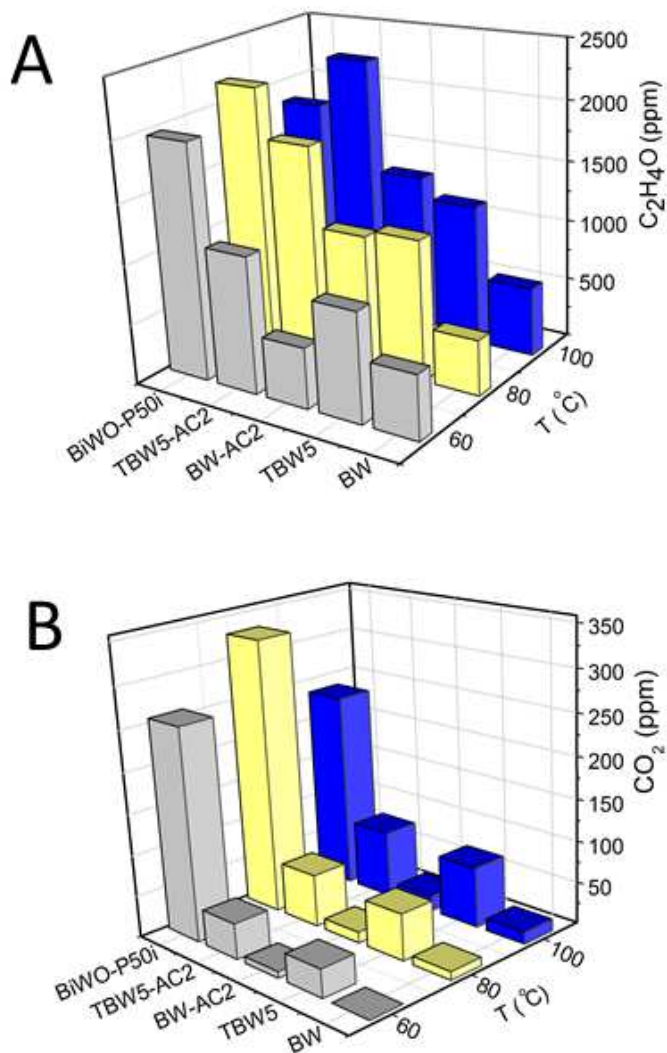
Se evaluaron tres temperaturas de reacción: 60, 80 y  $100^\circ\text{C}$ , y se llevaron a cabo ensayos previos de adsorción a cada una de ellas, antes de dar inicio a cada prueba fotocatalítica bajo iluminación. De esta manera, en la Tabla 7.4 se recogen los principales resultados de conversión, concentraciones de productos y cantidad de etanol adsorbida sobre cada fotocatalizador a cada temperatura.

**Tabla 7.4. Principales resultados de los ensayos de oxidación fotocatalítica de etanol a diferentes temperaturas con los distintos materiales.**

Muestra	T (°C)	Conversión (%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (ppm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)	CO (ppm)	Ads. (μmol/g)
BW	60	32	529	77	n. d.	n. d.	0.31
	80	23	456	54	10	0	0.13
	100	19	568	85	14	0	0.30
TBW5	60	42	906	80	34	0	0.50
	80	49	1169	84	56	0	0.35
	100	71	1172	96	72	3	0.19
BiWO-P50i	60	68	1968	117	257	9	0.37
	80	67	2189	145	331	8	0.20
	100	64	1833	94	236	16	0.24
BW-AC2	60	51	503	91	8	0	0.50
	80	51	1110	136	13	0	0.27
	100	99	1340	158	18	0	0.44
TBW5-AC2	60	69	1138	129	43	0	0.50
	80	97	1775	280	63	0	0.42
	100	>93	2261	297	80	4	0.23

Como resulta evidente, el BW simple es el material menos fotoactivo en términos de conversión de etanol y el aumento en la temperatura supone un decremento en la misma. Esto contrasta ligeramente con los resultados observados para los demás materiales, en donde, en general, la conversión se incrementa con la temperatura. Por otra parte, como se muestra en la Figura 7.18, tanto en el BW intrínseco como en el BW-AC2, prácticamente no hay formación de CO<sub>2</sub>, lo que indica que estas muestras pueden presentar buenas características para aplicaciones fotocatalíticas de oxidación selectiva. La comparación entre estos dos materiales muestra una importante dependencia con la temperatura: mientras que a 60°C, los niveles de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O obtenidos son próximos, aunque la conversión sea ligeramente mayor en el BW-AC2, el aumento en la temperatura hasta 80 y 100°C, incrementa de manera

importante la formación de  $C_2H_4O$  sobre la muestra con carbón activado. Asimismo, este sistema presenta mayores adsorciones iniciales de etanol que el BW simple, como es de esperar para un material acoplado con carbón activado.



**Figura 7.18.** Concentraciones de acetaldehído (A) y  $CO_2$  (B), obtenidos en los ensayos de foto-oxidación selectiva de etanol a diferentes temperaturas con los distintos materiales.

La adición de  $TiO_2$  (a partir de sol de  $Ti^{4+}$  o de  $TiO_2$ -P25) supone en todos los casos mayores conversiones y mayor formación de  $C_2H_4O$ , con un aumento similar en la concentración de  $CO_2$  como producto. En este sentido, sobre el BiWO-P50i, que es el material más fotoactivo, hay un proceso evidente de oxidación completa (Figura 7.18B), a pesar de la cantidad superior de acetaldehído en el flujo de salida. Por su parte, la formación de etileno en todos los casos conduce a rendimientos próximos al 4%, con cierta independencia del tipo de fotocatalizador (aunque tiende a incrementarse en las muestras con carbón activado).

La comparación entre el TBW5 y el TBW5-AC2 muestra que para ambos materiales hay mayores conversiones a mayor temperatura. Resulta interesante, sin embargo, observar que, en el TBW5-AC2, las concentraciones de  $C_2H_4O$  obtenidas son más altas que con el TBW5, aunque las formaciones de  $CO_2$  con ambos fotocatalizadores sean similares en todos los ensayos. Esto indica que la presencia de carbón activado en este sistema, mejora la conversión selectiva de etanol hacia acetaldehído.

Cuando se llevaron a cabo los ensayos iniciales de adsorción en oscuridad en algunos de los materiales, como en el caso de las muestras platinizadas, se observó un efecto como el que se muestra en la Figura 7.19. En ella, se representa la evolución de los espectros de distintos compuestos durante la prueba de adsorción con el Pt-BW, a  $80^\circ C$ .

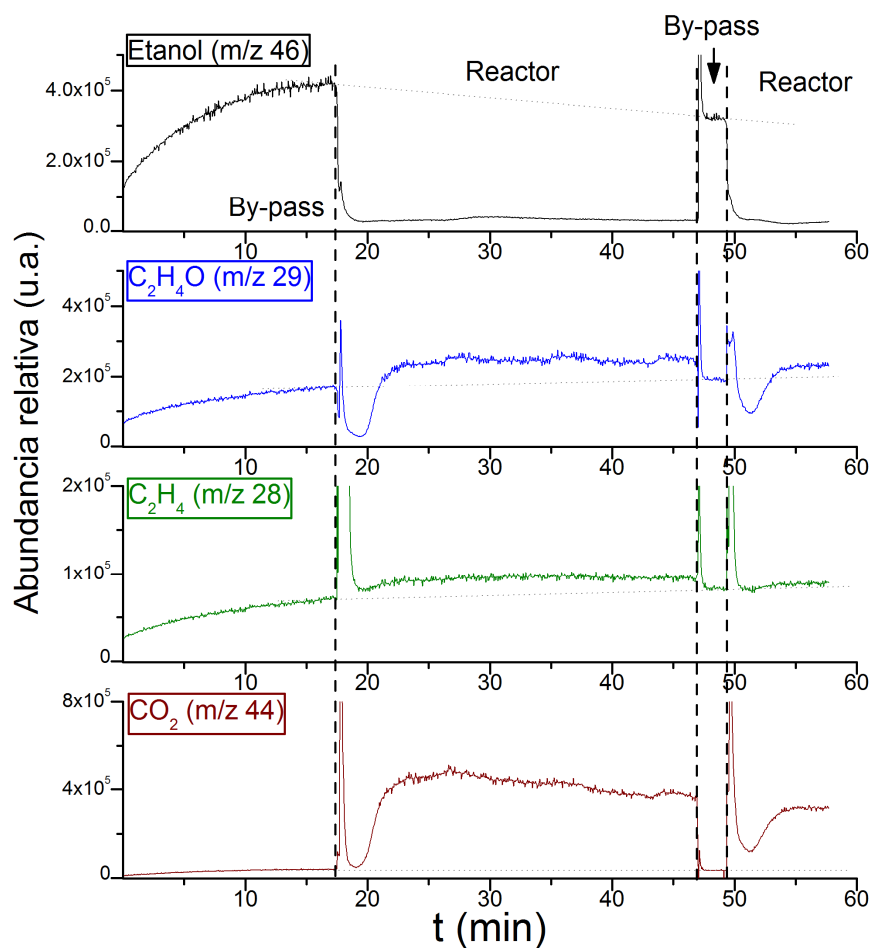


Figura 7.19. Evolución de algunos compuestos gaseosos por MS, en los ensayos de adsorción de etanol sobre Pt-BW a  $80^\circ C$ , sin iluminación.

Además de una disminución importante de la señal asociada con el etanol ( $m/z$  46), se puede ver la aparición de señales relacionadas con productos de oxidación: acetaldehído ( $m/z$  29),

etileno ( $m/z$  28) y, especialmente,  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44). Además de esto, al analizar con detenimiento la evolución de los espectros, se comprobó que este efecto correspondía con las etapas de flujo por “*by-pass*” o de paso por el lecho fluidizado; es decir, se observa disminución y estabilización de la señal de etanol durante el paso del gas por reactor, en un tiempo de hasta 30 min. Posteriormente, al abrir “*by-pass*” y volver a pasar por reactor, se inicia una nueva etapa de aparente oxidación de la corriente gaseosa de etanol. Este comportamiento induce a pensar que en algunos de los materiales hay influencia de un proceso de catálisis térmica a baja temperatura; lo que puede justificarse en los compuestos metalizados, por la presencia de Pt. No obstante, es importante destacar que algún mecanismo adicional de este tipo parece tener lugar también en los materiales BW-AC2 y TBW5-AC2.

Estos resultados despertaron nuestro interés por la realización de pruebas de deshidratación de etanol mediante catálisis térmica a baja temperatura, aunque pudieran estar fuera del área de interés de la fotocatalisis propiamente dicha.

#### *7.3.5. Deshidratación selectiva de etanol a etileno mediante catálisis térmica*

Estos ensayos fueron llevados a cabo usando el mismo sistema de reacción que se ha usado durante las reacciones fotocatalíticas, con una configuración similar a la de la Figura 7.5. No obstante, a diferencia de estos ensayos, durante la deshidratación de etanol no se alimentó  $\text{O}_2$ . De la misma manera, después de la estabilización de la señal por “*by-pass*”, se pasó el flujo de He saturado con etanol, a través del lecho fluidizado, a oscuras. Diferentes temperaturas en un rango de 30 a  $100^\circ\text{C}$  fueron evaluadas, calentando progresivamente, una vez las señales de reactivo y productos se habían estabilizado.

El proceso de deshidratación de etanol para la obtención de etileno ya ha sido investigado en procesos de catálisis térmica, sobre catalizadores sólidos de tipo zeolita y sílica-alúmina [77], óxidos de magnesio, de cobalto, de cobre y mezclas de óxido de hierro y magnesio [78]. Asimismo, la preparación de sistemas soportados de  $\text{TiO}_2$  sobre zeolitas, han mostrado buenos resultados, dada la acidez superficial de este catalizador [79]. En estos procesos, los productos identificados han sido principalmente: etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), dietil éter, acetaldehído ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), etano y butanos [77, 80].

En el caso particular del presente estudio, los dos principales productos de reacción que se identificaron, fueron el etileno y el acetaldehído, sin aparición significativa de dietil éter ni de productos de oxidación como el CO y el  $\text{CO}_2$ . Los rendimientos para  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  obtenidos a



cada temperatura con los materiales platinizados, han sido representados en la Figura 7.20. Estos resultados indican, en primer lugar, que estos sistemas platinizados pueden ser catalizadores alternativos en el proceso de deshidratación térmica de etanol. Más importante aún, destacan las bajas temperaturas de activación, en comparación con las que han sido utilizadas en otros procesos en la literatura (normalmente por encima de los 200°C [78, 79]). En segundo lugar, se evidencia la influencia del tipo de catalizador sobre la distribución de productos: el Pt-BiWO-P50i es el catalizador con mejores rendimientos hacia  $C_2H_4$  a bajas temperaturas, mostrando incrementos importantes cuando esta se aumenta. Este hecho resulta llamativo si se observa que las conversiones de etanol (representadas en la Figura que se ha insertado en la parte superior derecha) son menores en todos los casos para este material, que para el Pt-BW y el Pt-TBW5, lo que implica una alta selectividad de etileno sobre este sistema.

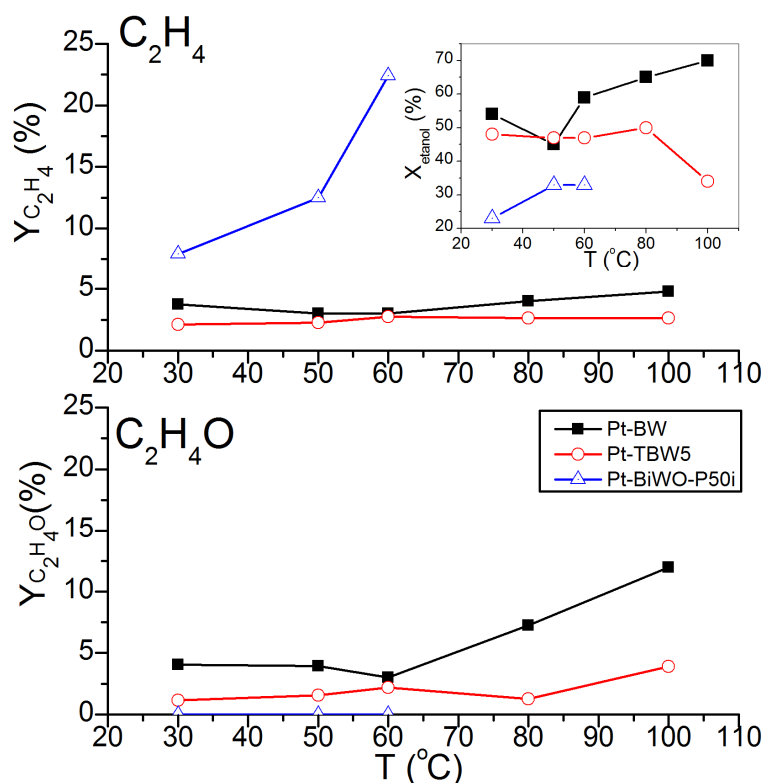


Figura 7.20. Rendimientos de  $C_2H_4$  y  $C_2H_4O$  y conversiones de etanol en los ensayos de deshidratación térmica de etanol con los materiales platinizados, Pt-BW, Pt-TBW5 y Pt-BiWO-P50i, a diferentes temperaturas.

En el caso del Pt-BW también se han obtenido resultados interesantes: por una parte, se evidencian mayores conversiones de etanol, que aumentan ligeramente con la temperatura.

Por otro lado, en un rango de 30 a 60°C, los rendimientos para C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O sobre este sistema son similares y, a temperaturas entre 60 y 100°C, se incrementa la selectividad hacia acetaldehído. Este material presenta rendimientos y conversiones mayores que el Pt-TBW5 en todos los casos, lo que puede ser explicado como consecuencia de la disminución en el área BET de la heteroestructura TBW5 cuando es platinizada.

La obtención de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O pone de manifiesto un cierto potencial del Pt-BW en la deshidrogenación de etanol. Como ha sido indicado por algunos autores, mientras la obtención de etileno viene determinada por una primera formación de dietil éter en centros ácidos de la superficie, la deshidrogenación podría tener lugar en sitios básicos [81]. En su caso, la formación de ambas especies sobre el Pt-BW, en proporciones más o menos similares, sugiere tanto la presencia de centros de carácter ácido, como de carácter básico, en este material. No obstante, para determinarlo sería necesario llevar a cabo un estudio adicional en profundidad.

Estos resultados que implican un proceso diferente al área de aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea, pueden, no obstante, constituirse en punto de interés dentro de la catálisis térmica, dada la posibilidad de llevar a cabo reacciones selectivas a baja temperatura, en sistemas basados en Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> metalizado.

#### *7.3.6. Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>*

Como se ha indicado anteriormente, la posibilidad de obtener hidrocarburos a partir de la reducción CO<sub>2</sub>, ha sido un proceso de particular interés dentro de la fotocatalisis heterogénea, a pesar de lo cual, los resultados obtenidos hasta ahora son bastante limitados y han sido obtenidos, principalmente, en sistemas en fase líquida o en procesos discontinuos.

En el presente trabajo, todos los estudios sobre esta reacción se han llevado a cabo en un sistema en continuo en fase gas, lo que constituye un reto importante si adicionalmente se considera la dificultad inherente al propio proceso. En general, dos configuraciones fueron evaluadas: sistema con y sin alimentación de He. En la configuración sin He, el CO<sub>2</sub> fue alimentado directamente a través del saturador de H<sub>2</sub>O, como se ha indicado en la Figura 7.7A. Los primeros resultados que se presentan han sido obtenidos bajo estas condiciones.

##### **7.3.6.1. Sistema sin He:**

Los primeros ensayos que fueron realizados sobre todos los materiales, se hicieron fijando una temperatura de reacción de 140°C, ya que a partir de pruebas anteriores, se encontró un efecto positivo en la velocidad de obtención de CH<sub>4</sub> con el aumento de la misma. Aunque el sistema de reacción disponible impuso un límite de 140°C, es posible destacar que uno de los objetivos más importantes en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, es la posibilidad de poder llevar a cabo el proceso en condiciones moderadas.

Por otra parte, dos caudales totales de alimentación, de 15 y 30 L/h (STP) fueron evaluados. En este sentido, no se determinó que hubiera una influencia significativa del mismo, aunque los resultados obtenidos con el mayor caudal fueron ligeramente superiores. Por esta razón, se eligió un Q<sub>T</sub> de 30 L/h.

A partir de entonces, con una temperatura de 140°C, un caudal de 30 L/h y dos concentraciones de H<sub>2</sub>O en la alimentación (20000 y 40000 ppm), se hizo la evaluación de los fotocatalizadores sin metalizar y platinizados. Cabe destacar que, bajo esta configuración, al fijar la concentración de H<sub>2</sub>O en la alimentación, queda inmediatamente fija la concentración de CO<sub>2</sub>, que es, además del reactivo, el gas de arrastre que se alimenta al saturador.

En todos los casos, se usaron 2.2 g de fotocatalizador mezclados con 20 g de esferas de vidrio. En el caso del P25, debido a la difícil fluidización del material por su densidad, apenas se usaron 0.5 g (más 20 g de esferas de vidrio).

En la Figura 7.21 se presenta la evolución de CH<sub>4</sub> (ppm) en la corriente de salida con el Pt-BiWO<sub>3</sub>-P50i, bajo estas condiciones. Esta gráfica, que se incluye para ilustrar la evolución del proceso, evidencia los dos efectos fundamentales que se encontraron en estas reacciones. Como se puede observar, la iluminación del lecho catalítico rápidamente da lugar a la formación de CH<sub>4</sub> a partir de la corriente de CO<sub>2</sub>. Posteriormente, hay una disminución progresiva de la concentración de CH<sub>4</sub> en la corriente de salida, en un proceso de desactivación, y, transcurrido cierto tiempo, se alcanza el estado estable. El seguimiento de la corriente en las etapas sin iluminación, antes y después del proceso, demuestra que la formación de CH<sub>4</sub> ocurre por un proceso fotocatalítico bajo irradiación con el sistema de LEDs.

A partir de estos resultados, el análisis comparativo inicial sobre todos los materiales, se ha llevado a cabo con base en el cálculo de la velocidad de producción de CH<sub>4</sub> cuando se alcanza el estado estable. Los valores obtenidos con cada material, para una alimentación de H<sub>2</sub>O de 20000 ppm, se representan en la Figura 7.22.

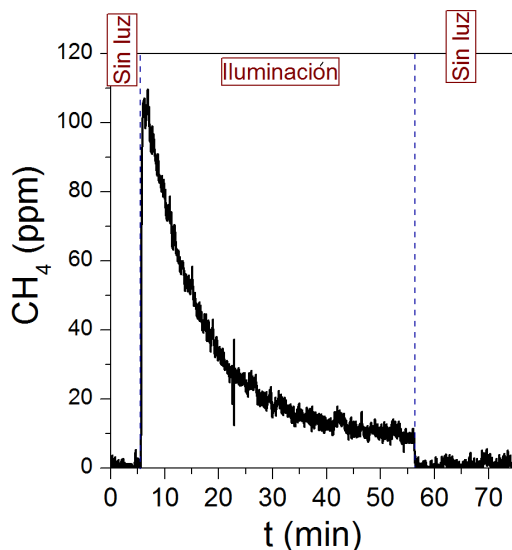


Figura 7.21. Evolución de la concentración de CH<sub>4</sub> en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con Pt-BiWO-P50i.

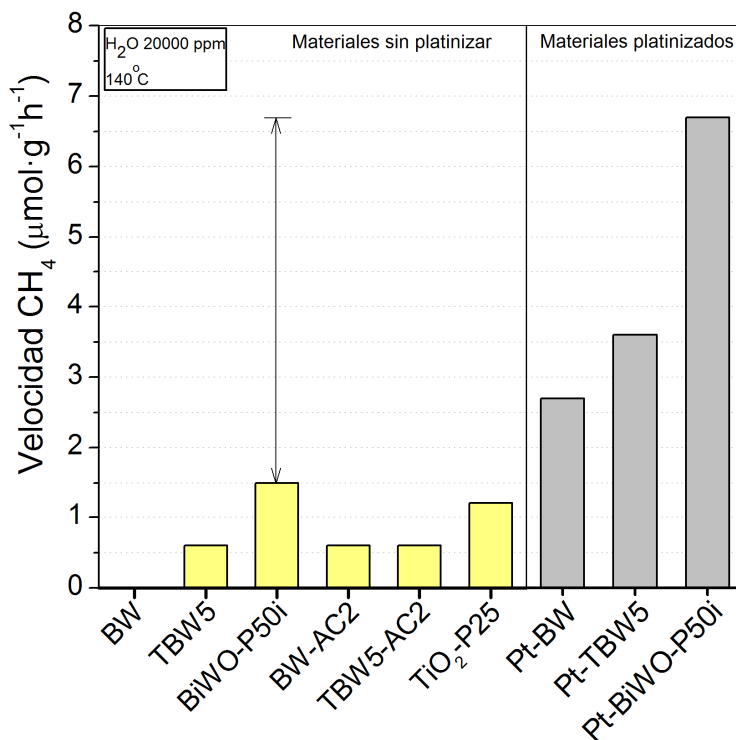


Figura 7.22. Velocidades de formación de CH<sub>4</sub> (en el estado estable) durante los ensayos de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, con los diferentes materiales. Sin He, con 20000 ppm de H<sub>2</sub>O y T=140°C.

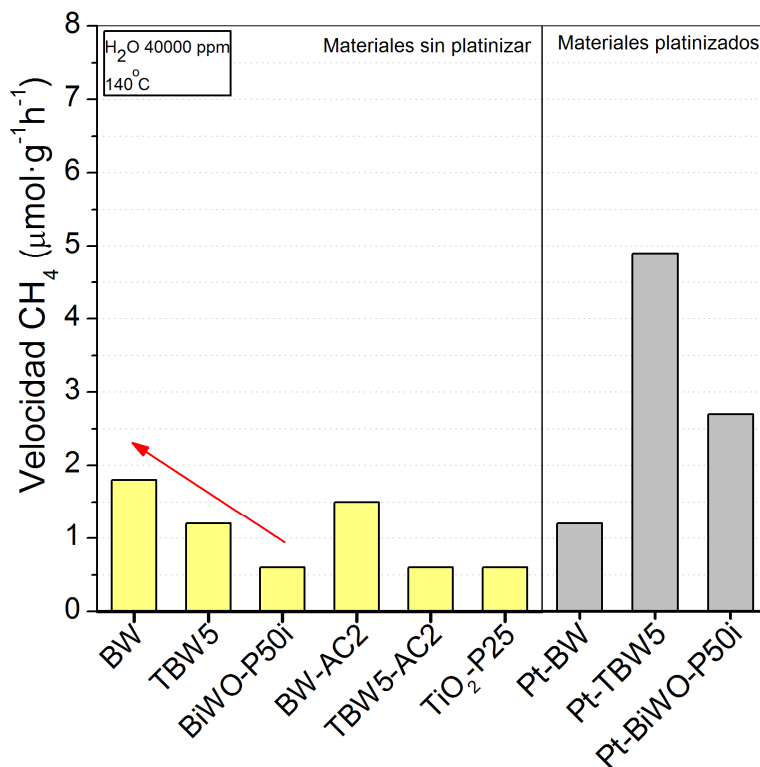
A partir de las velocidades obtenidas en la Figura 7.22, algunos aspectos se hacen evidentes. A esta temperatura, el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> simple (BW) no es fotoactivo en la reducción de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, tanto la adición del sol de Ti<sup>4+</sup> en la heteroestructura TBW5, como la del carbón activado en el BW-AC2, dan lugar a un aumento en la fotoactividad, produciendo un ligero incremento en la velocidad de obtención de CH<sub>4</sub>. La misma velocidad se encuentra con el

sistema TBW5-AC2, lo que hace suponer que la adición simultánea de  $Ti^{4+}$  y carbón activado, no contribuye al comportamiento, en comparación con el sistema binario.

El BiWO-P50i, que hasta el momento ha dado los mejores resultados, también destaca en esta reacción como el más fotoactivo. Resulta más interesante comprobar que, no solo es mucho más eficiente que los demás materiales que se han obtenido en laboratorio, sino que supera también en esta reacción al  $TiO_2$ -P25 comercial. La platinización de esta muestra en particular, supone asimismo el mayor aumento en la velocidad de producción de  $CH_4$ . Aunque en todos los casos, en los materiales platinizados se incrementa de manera importante la obtención de  $CH_4$ , destacan los comportamientos del Pt-BW y del Pt-BiWO-P50i. Mientras que el BW sin metalizar no es fotoactivo en esta reacción, la presencia de especies de Pt en el Pt-BW mejora ostensiblemente la actividad. Como se ha indicado en algunos estudios en la literatura, el proceso de reducción de  $CO_2$  a  $CH_4$  puede estar basado en procesos de transferencia multielectrónica, más que en la transferencia de un solo electrón. Por esta razón, es probable que una de las principales dificultades de esta reacción fotocatalítica radique en la necesidad de ocho pares electrón-hueco para la formación del  $CH_4$ , lo que implica que debe haber un proceso eficiente de separación de cargas que permita disminuir la recombinación. Las nanopartículas de Pt en superficie pueden constituirse en trampas de electrones y mejorar la probabilidad de que ocurran las reacciones multielectrónicas [82], como en el caso del Pt-BW. En este material, sin embargo, hay que destacar que se ha observado por XPS que el Pt se encuentra como  $Pt^{2+}$ . Aunque las especies oxidadas de Pt también han sido relacionadas con mejores mecanismos de separación de cargas, es de esperar que puedan ocurrir algunos procesos de reducción del  $Pt^{2+}$  a  $Pt^0$ , constituyéndose en una ruta competitiva con el propio mecanismo fotocatalítico [70].

En la Figura 7.23 se presentan las velocidades de formación de  $CH_4$ , obtenidas para una mayor alimentación de  $H_2O$  (40000 ppm). Bajo estas condiciones, se ha observado una situación completamente diferente. Mientras que con una menor alimentación de  $H_2O$ , el BW simple no era fotoactivo en este proceso, cuando se duplica la concentración de  $H_2O$ , con este material no solo se produce un aumento en la velocidad de formación de  $CH_4$ , sino que se hace el fotocatalizador más eficiente en relación con los demás materiales sin platinizar. En este caso, tanto la adición de  $Ti^{4+}$ , como la de  $TiO_2$ -P25 y de carbón activado, disminuyen la producción de  $CH_4$ . Aunque este hecho resulta llamativo, es importante mencionar que no parece corresponder a un efecto aislado: los siguientes materiales más activos resultan ser el BW-AC2 y el TBW5, es decir, los materiales que, tal y como se ha visto en los Capítulos 6 y 4,

respectivamente, exhiben propiedades más cercanas a las del propio  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  intrínseco. El  $\text{BiWO-P50i}$  y el  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  son los materiales que más negativamente se ven afectados por el aumento en la cantidad de agua; lo que también justifica la relación existente en las propiedades del  $\text{BiWO-P50i}$ , como se ha visto en el Capítulo 5, con el  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ .



**Figura 7.23.** Velocidades de formación de  $\text{CH}_4$  (en el estado estable) durante los ensayos de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ , con los diferentes materiales. Sin He, con 40000 ppm de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $T=140^\circ\text{C}$ .

La platinización, en el caso de la mayor alimentación de  $\text{H}_2\text{O}$ , igualmente da lugar a resultados diferentes. Mientras que el Pt-BW, en comparación con el BW sin metalizar, presenta menor velocidad de formación de  $\text{CH}_4$ , en los materiales Pt-TBW5 y Pt-BiWO-P50i se incrementa. A pesar de ello, el efecto positivo de la presencia de Pt en el Pt-BiWO-P50i es menos significativo en estas condiciones, que en las anteriores. El Pt-TBW5 es el fotocatalizador más eficiente para una concentración mayor de  $\text{H}_2\text{O}$ , lo que contrasta con el hecho de que precisamente en este material, se presume que hay menor cantidad de Pt incorporado, como se ha visto por los resultados de XPS, habiéndose visto afectados, asimismo, su área superficial y su volumen de poros.

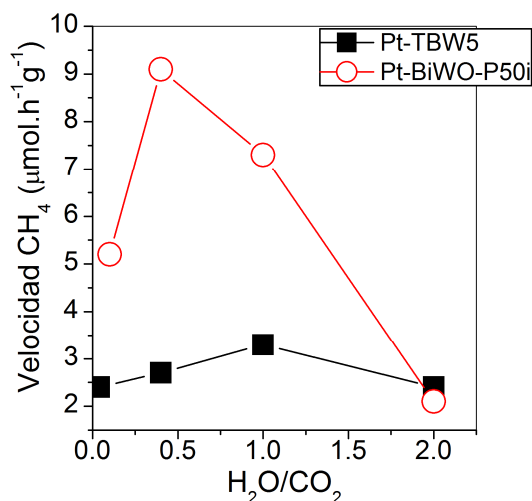
Para determinar cuál es la influencia del contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  como especie donadora de electrones sobre la eficiencia del proceso y, especialmente, para comprender su interacción particular con cada sistema fotocatalítico, sería necesario llevar a cabo otros tipos de estudios

que están fuera del alcance del presente trabajo. Sin embargo, algunos ensayos adicionales con algunos de los materiales más destacados, fueron desarrollados con una configuración en la que fuera posible controlar la relación  $H_2O/CO_2$  en la alimentación, mediante el uso de una corriente adicional de He.

#### 7.3.6.1. Sistema con He:

Estos ensayos se desarrollaron con una configuración como la que se ha presentado en la Figura 7.7B, manteniendo las condiciones de temperatura y cantidad de catalizador, y fijando una concentración de entrada de  $CO_2$  de 10000 ppm.

Las velocidades de formación de  $CH_4$  obtenidas con los materiales Pt-BiWO-P50i y Pt-TBW5 bajo diferentes relaciones  $H_2O/CO_2$ , se presentan en la Figura 7.24.



**Figura 7.24.** Velocidades de formación de  $CH_4$  (en el estado estable) durante los ensayos de reducción fotocatalítica de  $CO_2$ , con Pt-TBW5 y Pt-BiWO-P50i. A  $T=140^\circ\text{C}$ , con He y diferentes relaciones  $H_2O/CO_2$ .

En primer lugar, se observan las diferencias significativas en las velocidades obtenidas con ambos materiales, siendo superiores en casi todos los casos, las que presenta el Pt-BiWO-P50i. Bajo esta configuración, el Pt-TBW5 resulta ser un material mucho menos fotoactivo, lo que implica que su utilización en este proceso de alguna manera requiere flujos con concentraciones elevadas de  $CO_2$ , como en la configuración anterior. En segundo lugar, se evidencia que hay una relación  $H_2O/CO_2$  óptima y que resulta distinta para cada material. En términos generales puede afirmarse que las mejores relaciones están entre 0.5 y 1.0; en su caso, con el Pt-BiWO-P50i, la relación de 0.5 da lugar a los mejores resultados, con una

velocidad de  $\text{CH}_4$  de  $9 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$ , que es un valor aceptable en este proceso, si se considera que se trata de un sistema continuo en fase gas, a una temperatura de apenas  $140^\circ\text{C}$ . En tercer lugar, destacan las velocidades próximas que se obtienen para la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  de 2, que ha sido la más elevada y que corresponde con el valor estequiométrico para esta reacción. Dado que con este valor, adicionalmente, las velocidades son las más bajas, es importante destacar que, si bien inicialmente puede estar teniendo lugar la reducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ , la presencia de  $\text{O}_2$  y de  $\text{H}_2\text{O}$  en el sistema también puede dar lugar a la reacción inversa de reoxidación fotocatalítica del  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  y que, en este sentido, la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  puede influir significativamente en este proceso. A partir de los resultados relevantes que se obtuvieron con el Pt-BiWO-P50i, se pensó en la posibilidad de hacer ensayos adicionales de este material en presencia de un *phosphor*. Estos materiales, que están basados en partículas fosforescentes capaces de reemitir luz, y que están constituidos por una estructura cristalina (que puede ser de  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaW}_4$  o  $\text{YT}_4$ ) y un dopante activador (generalmente un metal de transición o un ion de tierras raras, como  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  o  $\text{Ti}^{4+}$ ), han sido utilizados previamente por Sannino y co-autores en la deshidrogenación fotocatalítica de etanol [80]. El objetivo de la mezcla del semiconductor y el *phosphor* es mejorar la eficiencia de la transferencia fotónica en el interior del reactor, por un mecanismo en el cual las partículas fosforescentes, que tienen tiempos de luminiscencia suficientemente largos, pueden excitar el fotocatalizador si emiten en longitudes de onda dentro de su rango de absorción óptica.

Para estos ensayos, se preparó una mezcla de un *phosphor* comercial (modelo RL-B, con  $\lambda$  de excitación a 356 nm y  $\lambda$  de emisión a 440 nm, suministrado por DBChemic), esferas de vidrio y Pt-BiWO-P50i, en cantidades de 1, 20 y 2.2 g, respectivamente. Luego, se llevaron a cabo algunos ensayos en presencia de He, con diferentes relaciones  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ .

En la Figura 7.25 se presenta la comparación de dos ensayos realizados bajo las mismas condiciones con el Pt-BiWO-P50i y con el mismo fotocatalizador en presencia del *phosphor*. Como resulta evidente, aunque inicialmente con la muestra sola se alcanza una concentración de  $\text{CH}_4$  más elevada, la desactivación ocurre más rápidamente y la cantidad de  $\text{CH}_4$  en el estado estable es menor. Al mezclar previamente con el *phosphor*, la evolución de  $\text{CH}_4$  es más estable y se obtiene una concentración mayor incluso después de haber transcurrido algo más de tiempo.



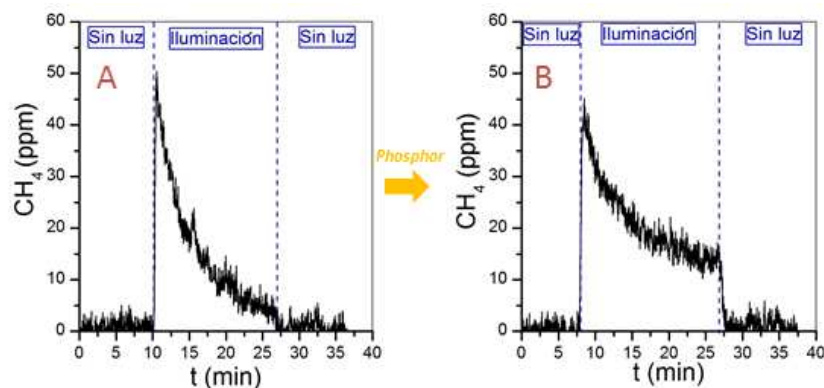


Figura 7.25. Evolución del  $\text{CH}_4$  (ppm) durante los ensayos de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ , con Pt-BiWO-P50i solo (A) y en presencia de un *phosphor* (B). A  $T=140^\circ\text{C}$ , con He y relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  de 2.

De una manera general, es posible afirmar que la mezcla del fotocatalizador con el *phosphor* proporciona estabilidad al proceso. Como se presenta en la Figura 7.26, la comparación de las concentraciones de  $\text{CH}_4$  máximas (es decir, la obtenida cuando se inicia la iluminación) se ven muy afectadas en los ensayos con la muestra sola, al incrementar la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ . En presencia del *phosphor*, aunque dichas concentraciones son menores, el sistema se estabiliza, viéndose menos influenciado por el contenido de  $\text{H}_2\text{O}$ . El hecho de que las cantidades iniciales de  $\text{CH}_4$  sean menores, se explica fácilmente por la absorción fotónica por parte del *phosphor*, que en cierta forma inhibe la fotoactivación del propio semiconductor durante los primeros instantes. Posteriormente, a medida que avanza la reacción, la transferencia de fotones entre el *phosphor* y el semiconductor se hace más eficiente. Si se observa la gráfica en la parte inferior de la Figura 7.26, resulta evidente que también la velocidad de formación de  $\text{CH}_4$  en el estado estable aumenta con la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  en presencia del *phosphor*, contrario a lo que se había observado en el fotocatalizador solo. Es claro, además de la evidencia de que la mezcla con *phosphor* tiene un mejor comportamiento con mayores cantidades de  $\text{H}_2\text{O}$ , que existe una relación importante entre ésta y la eficiencia de transferencia fotónica.

La influencia de la cantidad de  $\text{CO}_2$  fue evaluada en el sistema con *phosphor*, aumentando de 10000 a 20000 ppm la concentración de este gas en la alimentación y manteniendo una relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  de 1.0. Este aumento mostró un efecto negativo, dando lugar a una velocidad de formación de  $\text{CH}_4$  de apenas  $1.5 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ .

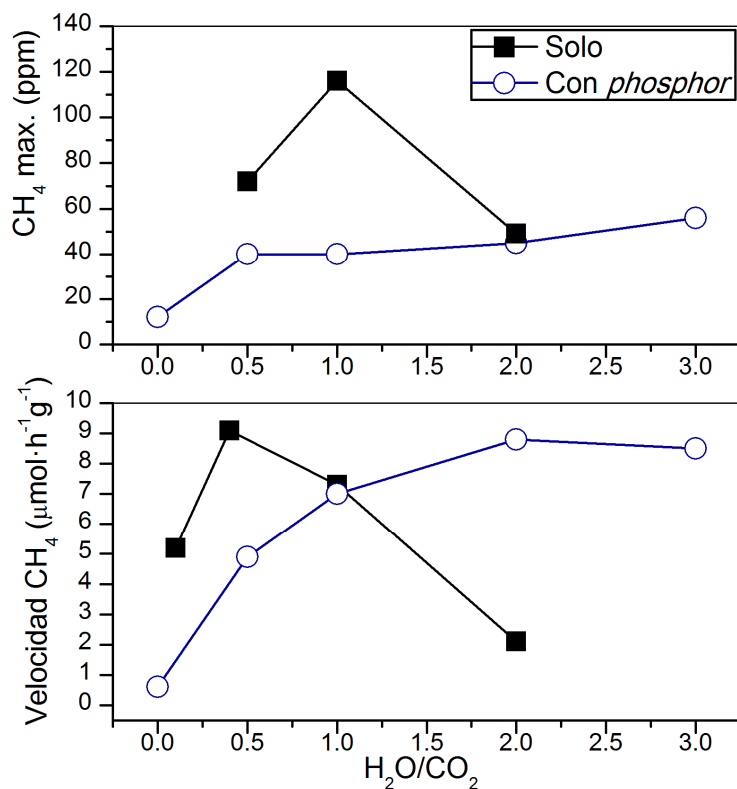
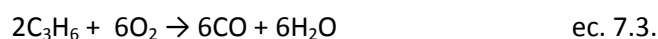
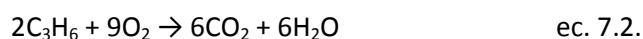
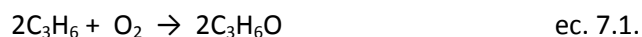


Figura 7.26. Concentración inicial máxima (ppm) y velocidad de formación del CH<sub>4</sub> en el estado estable, durante los ensayos de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, con Pt-BiWO<sub>6</sub>-P50i solo y en presencia de un *phosphor*. A T=140°C, con He y diferentes relaciones H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>.

El trabajo que se ha desarrollado sobre la evaluación de distintos tipos de fotocatalizadores y de varias condiciones de reacción, en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en fase gas a CH<sub>4</sub>, ha puesto de manifiesto que los materiales basados en Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> constituyen alternativas interesantes para este proceso. La platinización, en este caso, supone mejoras significativas en la fotoactividad de estos catalizadores, particularmente en el caso del sistema mixto Pt-BiWO<sub>6</sub>-P50i, con el que es posible obtener velocidades de formación de CH<sub>4</sub> cercanas a 9 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>, bajo diferentes condiciones. No obstante, en este punto es importante destacar la dificultad en la comparación de los resultados, dada la gran variedad de sistemas que se han usado en los trabajos que se encuentran en la literatura. Por ejemplo, otros autores como Zhang *et al.* [51] y Wang *et al.* [82] que han encontrado efectos similares del Pt sobre el TiO<sub>2</sub>, han obtenido rendimientos muy diferentes: mientras en el primer trabajo se indica la obtención de apenas 0.6 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> en un sistema de lecho fijo de tipo *batch*, en el segundo se habla de un rendimiento mayor a 1200 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>, siendo el más alto que se ha publicado para esta reacción, usando un sistema continuo basado en una película monocristalina de TiO<sub>2</sub> recubierta con Pt y un flujo de gases de apenas 3 mL/min.

### 7.3.7. Epoxidación fotocatalítica de propileno a óxido de propileno

Los ensayos realizados sobre este tipo de reacción se han llevado a cabo usando el sistema con una configuración como la que se ha presentado en la Figura 7.6. Para ello, se alimentaron dos corrientes gaseosas independientes de propileno (PR) y O<sub>2</sub>. Inicialmente, la alimentación se hizo con la relación estequiométrica (PR/O<sub>2</sub> de 2.0), para la epoxidación a óxido de propileno (PO), como se indica en la ecuación (ec. 7.1). Además del mecanismo de epoxidación directa, es posible esperar la formación de otros dos productos de oxidación de tipo C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (propanal y acetona), asimismo, como es evidente, la oxidación puede completarse hasta generar CO y CO<sub>2</sub>, lo que cabría esperar en situaciones ricas en O<sub>2</sub> (ec. 7.2 y 7.3). Por esta razón, diversos tipos de co-productos de oxidación han sido continuamente obtenidos en los diversos estudios publicados en la literatura. Algunos de estos co-productos pueden formarse como consecuencia de procesos subsiguientes de oxidación del propio PO, dada su baja estabilidad. Por esta razón, en los mejores casos de aplicaciones tanto de catálisis térmica como de fotocatalisis, se ha indicado que una alta selectividad de PO está ligada a una baja conversión del PR [28]. Dentro de los compuestos incluidos normalmente en los distintos trabajos sobre epoxidación de PR, se encuentran el propanal, la acetona, la acroleína, el acetaldehído, el etileno [41] y alcoholes como etanol y metanol [42]. Sin embargo, cabe destacar que en los procesos fotocatalíticos, los compuestos que usualmente se obtienen en mayores proporciones, además del PO, son la acetona, el acetaldehído y el CO<sub>2</sub> [42, 43, 84].



En el desarrollo particular del presente estudio, aunque la identificación de algunos compuestos ha resultado algo difícil, únicamente se han encontrado PO, CO y CO<sub>2</sub> como sub-productos de reacción. No obstante, no se descarta la posible presencia de trazas de otras especies como las que se han mencionado anteriormente.

Los principales resultados obtenidos con algunos de los materiales usando una relación PR/O<sub>2</sub> estequiométrica, se resumen en la Tabla 7.5. Como puede observarse, las conversiones de PR en términos generales, son bajas. Particularmente, con el BW simple, las conversiones apenas se aproximan al 1%, lo que supone una actividad muy baja por parte de este fotocatalizador. Los mejores resultados en términos de conversión, vienen dados por el BiWO-P50i, mientras

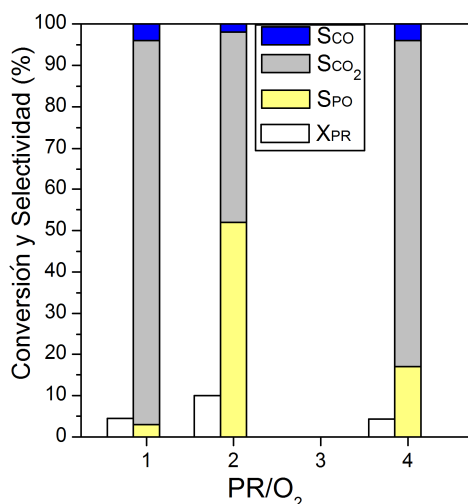
que con la heteroestructura TBW5 se obtienen valores intermedios de conversión y selectividades a PO más altas que los otros dos materiales. La temperatura tiene influencia significativa sobre la eficiencia del proceso, siendo mejores en todos los casos los ensayos realizados a 80°C. Finalmente, el mejor rendimiento a PO se obtiene con la muestra BiWO-P50i, como consecuencia de la disminución simultánea en la formación de los productos más oxidados, CO y CO<sub>2</sub>. La baja selectividad del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> simple en esta reacción, en comparación con la heteroestructura, sugiere que la incorporación de Ti<sup>4+</sup> tiene un efecto positivo sobre la selectividad hacia PO. Aunque el mecanismo de epoxidación fotocatalítica es complejo y no ha sido dilucidado claramente, Murata *et al.* [42] han indicado que la presencia de especies de Ti tetraédricas aisladas en materiales de tipo TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, desempeñan un rol importante en la formación de especies de oxígeno de tipo O<sub>3</sub><sup>-</sup>, que podrían ser los responsables de la oxidación selectiva del PR a PO, mientras que en el TiO<sub>2</sub> agregado, se favorece la isomerización térmica del PO a propanal y la foto-oxidación consecutiva a CO<sub>2</sub>.

**Tabla 7.5. Resultados de conversión, selectividades y rendimientos, obtenidos en la epoxidación fotocatalítica de PR con diferentes materiales, a 80 y 100°C, con una relación PR/O<sub>2</sub> de 2.0.**

Muestra	Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)			Rendimiento PO (%)
			CO <sub>2</sub>	CO	PO	
BW	80	1	71	5	24	0.2
	100	0.7	76	5	19	0.1
TBW5	80	3	35	3	62	1.9
	100	2	52	5	43	0.9
BiWO-P50i	60	6	66	2	32	1.9
	80	10	46	2	52	5.2
	100	6	56	3	41	2.5

Con el objeto de determinar la influencia de la relación PR/O<sub>2</sub>, dos ensayos adicionales fueron realizados con el BiWO-P50i, a una temperatura de 80°C. Como se puede observar en la Figura 7.27, la relación estequiométrica da lugar a los mejores resultados tanto en términos de conversión como de selectividad. Aunque con las otras dos condiciones (PR/O<sub>2</sub> de 1 y 4), la conversión de PR disminuye a cerca del 5%, las selectividades hacia CO<sub>2</sub> y CO varían de manera

importante. Con la relación PR/O<sub>2</sub> más baja, como era de esperar, se incrementa la formación de los compuestos más oxidados, CO y CO<sub>2</sub>. Al aumentarse la relación, también se encuentra un aumento en las selectividades hacia estos compuestos, en comparación con las obtenidas con la relación estequiométrica.



**Figura 7.27. Resultados de conversión y selectividad, obtenidos en la epoxidación fotocatalítica de PR con BiWO-P50i, a 80 °C, con tres relaciones PR/O<sub>2</sub>.**

Durante el estudio de este proceso, además de la evaluación de las muestras anteriores, se llevaron a cabo algunos ensayos sobre los materiales soportados cuya preparación se ha indicado con anterioridad. Estos fotocatalizadores soportados consisten en tres tipos de sistemas: Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y BiWO-P50i sobre esferas de vidrio y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sobre sílica. Los resultados de caracterización de estas muestras, se han presentado previamente.

En la Figura 7.28, se representan las cantidades de PR adsorbido sobre cada material, al finalizar los ensayos de adsorción sin luz, con el fin de determinar la influencia del tipo de estructura sobre la capacidad de adsorber la molécula de PR. En este sentido, destaca la adsorción mejorada sobre el material soportado BW/Sil, lo que guarda relación con el incremento significativo del área BET en este sistema y con la estructura que se ha observado con SEM, en el que ciertos aglomerados de SiO<sub>2</sub> aparecen recubriendo las nanoláminas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. Asimismo, destaca la baja influencia de la temperatura del sistema sobre la cantidad de PR adsorbido. El soporte sobre las EV, como era de esperar, no induce cambios importantes sobre las propiedades de adsorción en el BW/EV y en el BiWO-P50i/EV.

Las velocidades finales de los productos han sido estimadas a partir de los resultados obtenidos con los materiales simples y soportados, como se muestra en la Figura 7.29.

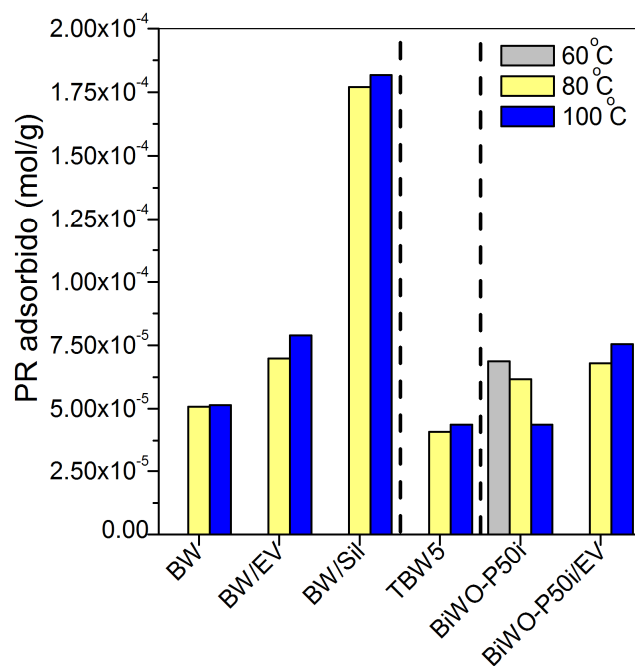


Figura 7.28. Cantidad de PR adsorbido en oscuridad, sobre los diferentes materiales simples y soportados, con relación PR/O<sub>2</sub> estequiométrica en la alimentación.

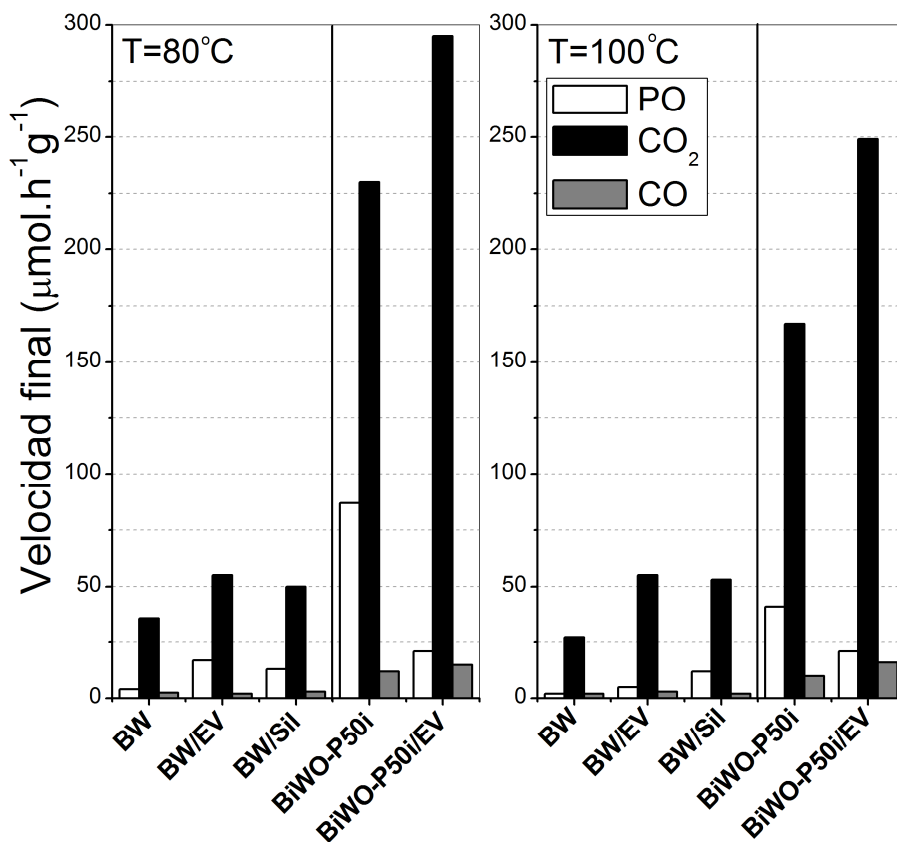


Figura 7.29. Velocidades finales de los productos obtenidos (PO, CO<sub>2</sub> y CO) en la epoxidación fotocatalítica de PR con los materiales simples y soportados. Relación PR/O<sub>2</sub> estequiométrica.

A partir de los resultados de las velocidades, se observa que el BiWO-P50i sigue siendo el material más fotoactivo para la obtención de PO. En su caso, el soporte sobre las EV disminuye la selectividad hacia PO, aumentando la tendencia hacia la oxidación total del PR, a ambas condiciones de temperatura. Por la caracterización de este material, anteriormente se había observado que, entre las tres muestras soportadas, el BiWO-P50i/EV es el único que ha crecido sobre la superficie del soporte y que no ha presentado segregación (como sí se ha visto en el BW/EV). De esta manera, es posible que la fluidización del fotocatalizador y que el contacto entre su superficie y los gases dentro del lecho catalítico hayan mejorado, facilitando el proceso de oxidación fotocatalítica del PR hasta CO y CO<sub>2</sub>.

Las muestras soportadas basadas en BW, por otro lado, mejoraron las velocidades de formación de PO y CO<sub>2</sub>, siendo más evidente el aumento en el rendimiento hacia PO, en los ensayos realizados a 80°C. A pesar de haberse observado que hay poca adhesión de las nanoláminas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sobre la superficie de las EV, como posible consecuencia del mecanismo de crecimiento tipo Ostwald, son evidentes las diferencias en la fotoactividad entre el sistema soportado BW/EV y la mezcla de BW con EV (usada en los ensayos fotocatalíticos presentados en este estudio). Este hecho da cuenta de un mejor contacto entre el catalizador y las EV cuando se lleva a cabo la síntesis del propio óxido en presencia del soporte, lo que puede facilitar el proceso de fluidización en el interior del reactor. Lo que resulta aún más interesante es la diferencia en la distribución de los productos obtenidos sobre los materiales soportados; mientras que la cantidad de PO se incrementa entre 3-4 veces en las muestras BW/EV y BW/Sil, respecto al Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sin soportar, el aumento en la formación de CO<sub>2</sub> es de apenas 1.5 veces. Esto indica no solo que la conversión de PR mejora en los materiales soportados, sino que las selectividades hacia PO también aumentan.

En los ensayos realizados con el BW/Sil, cabe destacar que la cantidad de catalizador soportado ha sido menor a la que se ha usado en otros ensayos, aunque los resultados de rendimiento que se han presentado en la Figura 7.29 hayan sido normalizados por masa real de fotocatalizador.

De cualquier manera, resulta claro no solo que el efecto del soporte depende de las características del propio fotocatalizador, sino que la preparación de este tipo de sistemas soportados requiere más estudio, siendo una buena alternativa para la obtención de fotocatalizadores con características específicas. En el caso particular del presente trabajo, por

ejemplo, queda por comprobar el efecto del soporte de estos materiales basados en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , sobre otros procesos tanto de síntesis química como de fotodegradación.

Los materiales metalizados que han sido descritos y evaluados anteriormente en los otros procesos también fueron utilizados en la epoxidación fotocatalítica de PR, aunque los resultados obtenidos no sean presentados en detalle. En términos generales, la platinización tuvo un efecto negativo sobre la conversión de PR y la selectividad hacia PO, en ambas condiciones de temperatura. Únicamente en el caso particular de la muestra Pt-BW, hubo una mejora en la selectividad a 80°C, mientras que a 100°C se encontró un efecto diferente por la platinización: mediante un proceso de activación térmica a esta temperatura, hubo oxidación del PR hacia  $\text{CO}_2$  en el sistema en oscuridad y, al encender los LEDs, se produjo una ligera disminución en la concentración de  $\text{CO}_2$ , con una evolución mínima hacia  $\text{CH}_4$ .

#### **7.4. Conclusiones**

Desde un punto de vista muy general, en el presente capítulo se ha abordado la posibilidad de desarrollar sistemas fotocatalíticos en aplicaciones de síntesis química en tres tipos diferentes de reacciones: foto-oxidación selectiva de etanol, reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  y epoxidación de propileno a óxido de propileno.

Asimismo, además de la aplicación de los materiales que se han estudiado en capítulos previos, en este capítulo se han planteado dos métodos adicionales de modificación, que han abierto otra amplia área de posibles fotocatalizadores con características particulares, que pueden resultar de interés en procesos específicos. Estos dos métodos han sido la metalización con bajo contenido de Pt, siguiendo un procedimiento de fotodeposición que se ha estudiado ampliamente en nuestro grupo, y la preparación de materiales soportados, usando para ello dos tipos diferentes de soportes, con el objeto de mejorar las propiedades de fluidización en el sistema de reacción utilizado.

Aunque a partir de los resultados que se han obtenido y que ya han sido presentados, es difícil extraer conclusiones generales dado que en cada reacción están implicados mecanismos particulares que, de una u otra forma, se ven afectados por condiciones específicas del sistema, es posible afirmar que tanto el  $\text{BiWO}_6$ -P50i como los materiales metalizados, son los fotocatalizadores con características más interesantes, con cierta independencia de la aplicación concreta.



El BiWO-P50i, cuya caracterización detallada se presenta en el Capítulo 5, consiste en una mezcla “in situ” de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> con TiO<sub>2</sub>-P25 y, por sus propiedades y actividad fotocatalítica, destaca como un sistema que puede ser utilizado eficientemente en procesos de fotodegradación o en reacciones selectivas de foto-oxidación y fotorreducción. Por su parte, la platinización de este material puede dar lugar a un comportamiento mejorado, como ha resultado evidente en los estudios de reducción de CO<sub>2</sub>, en los que con el sistema Pt-BiWO-P50i simple o en presencia de un *phosphor* se obtiene el mejor rendimiento de CH<sub>4</sub>. Estos resultados, en comparación con muchos de los trabajos que se encuentran en la literatura, constituyen un avance importante en este proceso, si se considera que se ha utilizado una configuración en continuo que supera los resultados presentados en muchas publicaciones, para sistemas de tipo *batch*.

La platinización del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> simple se ha revelado, asimismo, como una buena alternativa para mejorar su desempeño fotocatalítico. Más allá de esto, se ha encontrado que el Pt-BW (como los otros materiales metalizados) presenta actividad térmica. Aunque, en principio, estos resultados podrían no parecer muy llamativos si se considera que los metales nobles como el Pt son elementos ampliamente desarrollados en la industria química por catálisis térmica, la contribución que puede resultar de interés a partir del presente trabajo, es la posibilidad de llevar a cabo reacciones catalíticas y fotocatalíticas a baja temperatura con estos sistemas. En los casos particulares de la reducción de CO<sub>2</sub> y de la deshidratación de etanol a etileno, se ha encontrado que con los materiales Pt-BW y Pt-BiWO-P50i se puede llevar a cabo estas reacciones a temperaturas de 100°C, en el primer caso, y de apenas 30-60°C en el segundo. Evidentemente, estos resultados apenas son un primer paso en el estudio y desarrollo de estos sistemas; sin embargo, la preparación de catalizadores metalizados basados en Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> podría constituirse en un área de estudio alejado del campo de la fotocatalisis heterógena, para aplicaciones específicas a baja temperatura.

La eficiencia mejorada en el Pt-BW ha demostrado que la presencia de especies de Pt<sup>2+</sup> también puede desempeñar un rol en la potenciación del mecanismo de transferencia electrónica, que usualmente ha sido adscrito

al Pt<sup>0</sup>. En términos del procedimiento de fotodeposición de Pt sobre Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, que no fue estudiado en detalle, se ha evidenciado que este óxido requiere condiciones más reductoras que el TiO<sub>2</sub>, para la evolución del Pt<sup>4+</sup> a Pt metálico.

Finalmente, en cuanto a los aspectos relacionados con los fotocatalizadores en sí, los otros dos métodos de modificación del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , es decir, la adición de  $\text{Ti}^{4+}$  en la heteroestructura y el acoplamiento con carbón activado, han probado influir positivamente sobre sus propiedades en otras reacciones fotocatalíticas. El carbón activado, por ejemplo, mejora el rendimiento hacia acetaldehído en la muestra BW-AC2, durante la foto-oxidación selectiva de etanol a 80 y 100°C. La presencia de  $\text{Ti}^{4+}$  en el TBW5, por otro lado, aumenta el rendimiento hacia PO, en la epoxidación fotocatalítica de PR.

Además de lo anterior, diversas cuestiones asociadas con la influencia de las condiciones de reacción durante cada proceso han sido dilucidadas. Esto puede contribuir en la selección de parámetros como la temperatura, la relación de flujos, los caudales o las cantidades de fotocatalizador, en otros estudios relacionados con las reacciones tratadas en este trabajo. En el mismo sentido, da pie a la evaluación de aspectos propios de los mecanismos que tienen lugar sobre este tipo de sistemas, como es el caso de la influencia de la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  en el proceso de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ , donde se ha encontrado un efecto marcado en la activación del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  en comparación con los materiales compuestos.

## Referencias

1. A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1534-1539.
2. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima,  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: a historical overview and future prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269–8285.
3. X. Domènech, W.F. Jardim, M.I. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Red CYTED VIII-G, Buenos Aires, 2001.
4. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Ch.* 32 (2004) 33-177.
5. D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1999-2011.
6. I. Izumi, W.W. Dunn, K.O. Wilbourn, F.R.F. Fan, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic of hydrocarbons on platinized  $\text{TiO}_2$  powders, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3207-3210.
7. N. Djeghri, S.J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis: The photooxidation of 2-methylbutane, *J. Catal.* 62 (1980) 99-106.
8. K. Hashimoto, T. Kawai, T. Sakata, Photocatalytic reactions of hydrocarbons and fossil fuels with water. Hydrogen production and oxidation, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4083-4088.

9. M.A. Gonzalez, S.G. Howell, S.K. Sikdar, Photocatalytic selective oxidation of hydrocarbons in the aqueous phase, *J. Catal.* 183 (1999) 159-162.
10. J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, B.T. Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard, Environmental green chemistry as defined by photocatalysis, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 624-629.
11. P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York (1998) p. 30.
12. G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry, *Chem. Commun.* (2007) 3425-3437.
13. D.S. Muggli, J.T. McCue, J.L. Falconer, Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.* 173 (1998) 470-483.
14. A.V. Vorontsov, V.P. Dubovitskaya, Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.* 221 (2004) 102-109.
15. D.V. Kozlov, E.A. Paukshtis, E.N. Savinov, The comparative studies of titanium dioxide in gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR in situ method, *Appl. Catal.*, B 24 (2000) L7-L12.
16. J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián, G. Colón, J.A. Navío, J. Pérez Peña, Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO<sub>2</sub> doped with Fe, Pd and Cu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 215 (2004) 153-160.
17. J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, FTIR study of gas-phase alcohols photocatalytic degradation with TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal.*, B 53 (2004) 221-232.
18. J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens, H. Bruning, Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO<sub>2</sub> and metallized TiO<sub>2</sub> suspensions. Part (I): Photocatalytic activity and pH influence, *Wat. Res.* 33 (1999) 661-668.
19. T. Sano, N. Negishi, K. Uchino, J. Tanaka, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO<sub>2</sub> with photodeposited metals and metal oxides, *J. Photochem. Photobiol.*, A 160 (2003) 93-98.
20. F.W. Chang, H.C. Yang, L.S. Roselin, W.Y. Kuo, Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange, *Appl. Catal.*, A 304 (2006) 30-39.
21. V. Rao, R. Datta, Development of a supported molten-salt wacker catalyst for the oxidation of ethylene to acetaldehyde, *J. Catal.* 114 (1988) 377-387.
22. J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, V. Vaiano, P. Ciambelli, D. Sannino, Ethanol partial photooxidation on Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts as green route for acetaldehyde synthesis, *Catal. Today* 196 (2012) 101-109.
23. D. Masih, H. Yoshitake, Y. Izumi, Photo-oxidation of ethanol on mesoporous vanadium-titanium oxide catalysts and the relation to vanadium(IV) and (V) sites, *Appl. Catal.*, A 325 (2007) 276-282.
24. P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R.S. Mazzei, A step forwards in ethanol selective photo-oxidation, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 669-704.

25. P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R.S. Mazzei, Improved performances of a fluidized bed photoreactor by a microscale illumination system, *Int. J. Photoenergy* 2009 (2009) 1-7.
26. J.M. Herrmann, From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis, *Top. Catal.* 39 (1006) 3-10.
27. K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, R. Noyori, A practical method for epoxidation of terminal olefins with 30% hydrogen peroxide under halide-free conditions, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 8310-8311.
28. E. Ananieva, A. Reitzmann, Direct gas-phase epoxidation of propene with nitrous oxide over modified silica supported  $\text{FeO}_x$  catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 5509-5517.
29. R.M. Lambert, F.J. Williams, R.L. Cropley, A. Palermo, Heterogeneous alkene epoxidation: past, present and future, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 228 (2005) 27-33.
30. A. Seubsai, M. Kahn, S. Senkan, New catalytic materials for the direct epoxidation of propylene by molecular oxygen, *ChemCatChem* 3 (2011) 174-179.
31. J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta, Propene epoxidation with dioxygen by gold clusters, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 7862-7866.
32. J.R. Monnier, The direct epoxidation of higher olefins using molecular oxygen, *Appl. Catal., A* 221 (2001) 73-91.
33. T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, Selective vapor-phase epoxidation of propylene over  $\text{Au/TiO}_2$  catalysts in the presence of oxygen and hydrogen, *J. Catal.* 178 (1998) 566-575.
34. P. Pichat, J.M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega, Photocatalytic oxidation of propene over various oxides at 320 K. Selectivity, *The Journal of Physical Chemistry* 83 (1979) 3122-3126.
35. H. Yoshida, T. Tanaka, M. Yamamoto, T. Yoshida, T. Funabiki, S. Yoshida, Epoxidation of propene by gaseous oxygen over silica and Mg-loaded silica under photoirradiation, *J. Catal.* 171 (1997) 351-357.
36. T. Tanaka, H. Nojima, H. Yoshida, H. Nakagawa, T. Funabiki, S. Yoshida, Preparation of highly dispersed niobium oxide on silica by equilibrium adsorption method, *Catal. Today* 16 (1993) 297-307.
37. H. Yoshida, C. Murata, T. Hattori, Screening study of silica-supported catalysts for photoepoxidation of propene by molecular oxygen, *J. Catal.* 194 (2000) 364-372.
38. F. Amano, T. Yamaguchi, T. Tanaka, Photocatalytic oxidation of propylene with molecular oxygen over highly dispersed titanium, vanadium, and chromium oxides on silica, *J. Phys. Chem. B* 110 (2005) 281-288.
39. H. Kanai, M. Shono, K. Hamada, S. Imamura, Photooxidation of propylene with oxygen over  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  composite oxides prepared by rapid hydrolysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 172 (2001) 25-31.
40. F. Amano, T. Tanaka, Propylene oxide synthesis and selective oxidation over supported metal oxide photocatalysts with molecular oxygen, *Chem. Lett.* 35 (2006) 468-473.
41. C. Murata, H. Yoshida, J. Kumagai, T. Hattori, Active sites and active oxygen species for photocatalytic epoxidation of propene by molecular oxygen over  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  binary oxides, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4364-4373.
42. V.H. Nguyen, H.Y. Chan, J.C.S. Wu, H.L. Bai, Direct gas-phase photocatalytic epoxidation of propylene with molecular oxygen by photocatalysts, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 285-294.

43. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269–8285.
44. K.F. Li, D. Martin, J.W. Tang, Conversion of solar energy to fuels by inorganic heterogenous systems, *Chin. J. Catal.* 32 (2011) 879-890.
45. M.A. Malati, Mitigation of CO<sub>2</sub> greenhouse effect. Combined disposal and utilization by photocatalysis, *Energy Convers. Mgmt* 37 (1996) 1345-1350.
46. W. Leitner, Carbon dioxide as a raw material: The synthesis of formic acid and its derivatives from CO<sub>2</sub>, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2207-2221.
47. R. de Ritcher, S. Cailloil, Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CFCs, tropospheric O<sub>3</sub>, BC and other major contributors to climate change, *J. Photochem. Photobiol., C* 12 (2011) 1-19.
48. P. Usubharatana, D. McMartin, A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, Photocatalytic process for CO<sub>2</sub> emission reduction from industrial flue gas streams, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2558-2568.
49. O. Ishitani, C. Inoue, Y. Suzuki, T. Ibusuki, Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane and acetic acid by an aqueous suspension of metal-deposited TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol., A* 72 (1993) 269-271.
50. K. Kočí, K. Matějů, L. Obalová, S. Krejčíková, Z. Lacný, D. Plachá, L. Čapek, A. Hospodková, O. Šolcová, Effect of silver doping on the TiO<sub>2</sub> for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>, *Appl. Catal., B* 96 (2010) 239-244.
51. Q.H. Zhang, W.D. Han, Y.J. Hong, J.G. Yu, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Pt-loaded TiO<sub>2</sub> catalyst, *Catal. Today* 48 (2009) 335-340.
52. S.S. Tan, L. Zou, E. Hu, Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO<sub>2</sub> pellets, *Catal. Today* 115 (2006) 269-273.
53. J.C.S. Wu, H.M. Li, C.L. Lai, Photo reduction of CO<sub>2</sub> to methanol using optical-fiber photoreactor, *Appl. Catal., A* 296 (2005) 194-200.
54. X.J. Feng, J.D. Sloppy, T.J. LaTempa, M. Paulose, S. Komarneni, N.H. Bao, C.A. Grimes, Synthesis and deposition of ultrafine Pt nanoparticles within high aspect ratio TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: application to the photocatalytic reduction of carbon dioxide, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 13429-13433.
55. C.C. Yang, J. Vernimmen, V. Meynen, P. Cool, G. Mul, Mechanistic study of hydrocarbon formation in photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over Ti-SBA-15, *J. Catal.* 284 (2011) 1-8.
56. Y. Li, W.N. Wang, Z. Zhan, M.H. Woo, C.Y. Wu, P. Biswas, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on mesoporous silica supported Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Catal., B* 100 (2010) 386-392.
57. M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on various titanium oxide catalysts, *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 21-26.
58. Y.Y. Liu, B.B. Huang, Y. Dai, X.Y. Zhang, X.Y. Qin, M.H. Jiang, Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO<sub>4</sub> photocatalyst, *Catal. Commun.* 11 (2009) 210-213.

59. J. Mao, T.Y. Peng, X.H. Zhang, K. Li, L. Zan, Selective methanol production from photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on BiVO<sub>4</sub> under visible light irradiation, *Catal. Commun.* 28 (2012) 38-41.
60. Y. Zhou, Z. Tian, Z. Zhao, Q. Liu, J. Kou, X. Chen, J. Gao, S. Yan, Z. Zou, High-yield synthesis of ultrathin and uniform Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> square nanoplates benefitting from photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into renewable hydrocarbon fuel under visible light, *Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 3594-3601.
61. H.F. Cheng, B.B. Huang, Y.Y. Liu, Z. Wang, X.Y. Qin, X.Y. Zhang, Y. Dai, An anion exchange approach to Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hollow microspheres with efficient visible light photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol, *Chem. Commun.* 48 (2012) 9729-9731.
62. S. Sato, J.M. White, Photodecomposition of water over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Chem. Phys. Lett.* 72 (1980) 83-86.
63. D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO<sub>2</sub> materials by platinisation, *J. Photochem. Photobiol., A* 148 (2002) 223-231.
64. B. Kraeutler, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts. Photodeposition of platinum on TiO<sub>2</sub> powder and other substrates, *JACS* 100 (1978) 4317-4318.
65. A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates Jr, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-758.
66. A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Mesoporous Pt/TiO<sub>2</sub> nanocomposites as highly active photocatalysts for the photooxidation of dichloroacetic acid, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5784-5791.
67. S. Jin, F. Shiraishi, Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide, *Chem. Eng. J.* 97 (2004) 203-211.
68. J.J. Murcia, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO<sub>2</sub> by platinisation, *Appl. Catal., B* 25 (2012) 76-85.
69. M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Photocatalytic properties of surface modified platinised TiO<sub>2</sub>: Effects of particle size and structural composition, *Catal. Today* 129 (2007) 43-49.
70. J.S. Lee, W.Y. Choi, Photocatalytic reactivity of surface platinized TiO<sub>2</sub>: Substrate specificity and the effect of Pt oxidation state, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7399-7406.
71. S.C. Chan, M.A. Barteau, Preparation of highly uniform Ag/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> supported nanoparticle catalysts by photodeposition, *Langmuir* 21 (2005) 5588-5595.
72. M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic decomposition of phenol, *J. Photochem. Photobiol., A* 217 (2011) 275-283.
73. L. Ge, Novel visible-light-driven Pt/BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for efficient degradation of methyl orange, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 282 (2008) 62-66.
74. F. Duan, Y. Zheng, M.Q. Chen, Flowerlike PtCl<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite photocatalyst with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 1972-1978.
75. D.J. Wang, G.L. Xue, Y.Z. Zhen, F. Fu, D.S. Li, Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the surface of spherical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoarchitectures with enhanced photocatalytic activities, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 4751-4758.

76. H.G. Yu, R. Liu, X.F. Wang, P. Wang, J.G. Yu, Enhanced visible-light photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoparticles by  $\text{Ag}_2\text{O}$  cocatalyst, *Appl. Catal., B* 111-112 (2012) 326-333.
77. I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, K. Murata, Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts, *Catal. Lett.* 105 (2005) 249-252.
78. T. Zaki, Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 606-613.
79. L.P. Wu, X.J. Li, Z.H. Yuan, Y. Chen, The fabrication of  $\text{TiO}_2$ -supported zeolite with core/shell heterostructure for ethanol dehydration to ethylene, *Catal. Commun.* 11 (2009) 67-70.
80. L. Matachowski, M. Zimowska, D. Mucha, T. Machej, Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  salt in nitrogen and air atmospheres, *Appl. Catal., B* 123-124 (2012) 448-456.
81. D. Varisli, T. Dogu, G. Dogu, Novel mesoporous nanocomposite  $\text{WO}_x$ -Silicate acidic catalysts: ethylene and diethylether from ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 9394-9401.
82. W.N. Wang, W.J. An, B. Ramalingam, S. Mukherjee, D. M. Niedzwiedzki, S. Gangopadhyay, P. Biswas, Size and structure matter: Enhanced  $\text{CO}_2$  photoreduction efficiency by size-resolved ultrafine Pt nanoparticles on  $\text{TiO}_2$  single crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 11276-11281.
83. P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaino, R.S. Mazzei, Intensification of gas-phase photooxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde by using phosphors as light carriers, *Photochem. Photobiol. Sci.* 10 (2011) 414-418.
84. H. Yoshida, C. Murata, T. Hattori, Photocatalytic epoxidation of propene by molecular oxygen over highly dispersed titanium oxide species on silica, *Chem. Commun.* 1999 (1999) 1551-1552.

## CONCLUSIONES GENERALES

### Preparación y evaluación del $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ simple

La síntesis hidrotérmica ha probado ser un método de preparación sencillo y flexible para la obtención de materiales basados en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . En general, la obtención del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  por esta metodología permite obtener un compuesto cristalino con morfologías de tipo laminar y valores de *band gap* cercanos a 2.8 eV.

El pH de síntesis ha mostrado tener una influencia significativa sobre las características finales de este material. En condiciones ácidas, se obtienen menores tamaños de dominio cristalino y superficies específicas mayores; mientras que, en condiciones básicas, se favorece la maduración tipo Ostwald, aumenta el tamaño de dominio cristalino, decrece el área superficial y hay una mayor tendencia hacia la formación de superestructuras 3D jerarquizadas. Esto da lugar a variaciones importantes en la porosimetría, promoviendo la aparición de mesoporos de diámetros mayores en el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  obtenido a pH 9, lo que puede justificar los mejores resultados fotocatalíticos que se han obtenido con las superestructuras.

En todos los casos, el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  es fotoactivo en la degradación de RhB, bajo condiciones de iluminación solar simulada (UV-vis) y solo visible, condiciones en las que resulta más activo que el  $\text{TiO}_2$  preparado en el laboratorio e incluso que el  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa-P25.

Las diferencias significativas en el comportamiento fotocatalítico del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , siendo más eficiente con luz UV-vis, pueden ser adscritas a un efecto del rango de irradiación, que influye sobre el mecanismo de degradación de la RhB. En este caso, además de las N-deetilaciones sucesivas, hay influencia de la vía por ruptura directa del cromóforo. Esto evidencia que, en visible, predomina un proceso fotosensibilizado; sin embargo, la obtención de ciertos grados de mineralización, dan cuenta de un mecanismo fotocatalítico que implica la actividad del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  en visible.

### Materiales tipo $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$



En términos generales, dos tipos fundamentales de compuestos  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  han sido obtenidos: sistemas con bajo contenido de  $\text{Ti}^{4+}$  y sistemas acoplados con alto contenido de  $\text{TiO}_2$  comercial.

En los primeros sistemas, que han sido tratados como “heteroestructuras”, la adición de bajos contenidos de sol de  $\text{Ti}^{4+}$ , da lugar a fotocatalizadores con características mejoradas. El porcentaje nominal de  $\text{Ti}^{4+}$  incorporado tiene influencia significativa sobre las propiedades de estos materiales. Según los resultados obtenidos, se ha propuesto que las especies asociadas al  $\text{Ti}^{4+}$  se incorporan en el interior de la estructura laminar del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , entre las capas de tipo perovskita y la capa de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , estabilizando el volumen de celda. Sin embargo, al aumentar el contenido, empieza a haber segregación de  $\text{TiO}_2$  en superficie, que eventualmente puede hacerse evidente como fase anatasa.

Las heteroestructuras con apenas un 5% mol de  $\text{Ti}^{4+}$  exhiben propiedades fisicoquímicas diferentes a las del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , destacando la superficie específica mayor, volúmenes de poro de diámetro mayor y ligeros incrementos en el *band gap* hasta 2.9 eV. Asimismo, para estos materiales se ha constatado una influencia importante del pH de preparación, con una inhibición del crecimiento cristalino que da lugar a la destrucción de la superestructura 3D. A pesar de ello, las velocidades de degradación de RhB y los grados de mineralización obtenidos con estos sistemas, en comparación con el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple, son mucho más elevados con alguna independencia en las condiciones de irradiación. En este caso, se han propuesto mecanismos mejorados de separación de cargas y de fotoexcitación en cada rango de iluminación, en correspondencia con la absorción óptica de cada compuesto ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{TiO}_2$ ).

En los sistemas con  $\text{TiO}_2$  Degussa-P25, las mezclas físicas presentan características más próximas a las del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y comportamientos fotocatalíticos intermedios entre los óxidos simples.

La preparación “in situ” de un material  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ -P25 con 50%wt de  $\text{TiO}_2$  da lugar a un sistema mixto con un contacto más íntimo entre los dos compuestos. En este material, que destaca como el más fotoactivo, se establece un efecto sinérgico que conlleva a la obtención de propiedades fisicoquímicas intermedias, con mayores valores de área superficial, *band gap* y diámetro promedio de poro, que el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple. En este sistema, la presencia del  $\text{TiO}_2$ -P25 inhibe el proceso de autoensamblaje y la formación de superestructuras 3D.

El material BiWO-P50i preparado con TiO<sub>2</sub>-P25 “in situ” exhibe comportamientos fotocatalíticos superiores a los que presentan, en las mismas condiciones, los óxidos simples durante la degradación de RhB, en sus respectivos intervalos de fotoactividad; esto es, más fotoactivo en visible y en UV-vis, en comparación con el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y el TiO<sub>2</sub>-P25, respectivamente.

Este sistema, asimismo, destaca como un buen fotocatalizador en algunos procesos de síntesis química. Tanto en procesos de oxidación selectiva de etanol y epoxidación de propileno, como en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, con este material es posible obtener rendimientos que pueden resultar de interés, con dependencia importante en las condiciones del proceso. Además, esta muestra puede actuar como un buen soporte para la fotodeposición de metales en superficie, dando lugar a materiales con propiedades aún más interesantes en este tipo de reacciones de síntesis química.

### **Materiales tipo AC-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>**

La incorporación de carbón activado (AC) tiene clara influencia sobre las propiedades del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. Por una parte, favorece la formación de superestructuras jerarquizadas con bajos contenidos nominales. Asimismo, inhibe la pérdida de superficie específica durante la calcinación, lo que conlleva la obtención de sistemas con mayores superficies y produce un aumento en el diámetro de poro. Las propiedades de absorción óptica se modifican, formándose una banda en el rango del visible asociada al propio AC y, para contenidos altos, puede haber disminuciones importantes en el *band gap* intrínseco.

El efecto positivo sobre la fotoactividad en los materiales AC-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> es más notorio para bajas cantidades de AC (contenido real ca. 1%wt), mejorándose las velocidades y grados de mineralización de RhB bajo las dos condiciones de iluminación. Dos mecanismos fotocatalíticos mejorados han sido propuestos para los sistemas con AC: uno en que el AC en superficie puede actuar como pozo de electrones, mejorando la transferencia de cargas, y otro en el que éste puede actuar como fotosensibilizador sólido con luz visible.

Un alto contenido de AC también tiene un efecto positivo sobre la actividad fotocatalítica. Dado que en este caso hay formación de agregados de AC en la superficie del fotocatalizador, además de un aumento más evidente en el área superficial, la influencia dentro del proceso fotocatalítico puede obedecer a efectos mejorados en los mecanismos de adsorción.

La adición simultánea de  $\text{TiO}_2$  y AC al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , por su parte, produce sistemas mejorados respecto al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple; sin embargo, la presencia del  $\text{TiO}_2$  inhibe el efecto sinérgico que se detecta entre el AC y el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

### Otras aplicaciones

Todos los materiales evaluados han resultado fotoactivos en la foto-oxidación selectiva de etanol. Sin embargo, es evidente la necesidad de establecer un compromiso entre las dos variables fundamentales: selectividad y conversión.

El  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple es un material selectivo con el que hay ciertas limitaciones en el grado de conversión de etanol, mientras que el material "in situ", BiWO-P50i, es altamente fotoactivo aunque da lugar a procesos de oxidación en los que se generan altas cantidades de CO y  $\text{CO}_2$ .

Por su parte, la adición de AC al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  tiene un efecto positivo sobre este proceso, mejorando la conversión y manteniendo la selectividad hacia acetaldehído. Una influencia similar se encuentra en la heteroestructura TBW5 con AC, en la que la presencia de AC aumenta la obtención de acetaldehído sin afectar la tendencia hacia la oxidación total. De esta manera, se concluye que la adición de AC puede ser una alternativa de interés en la obtención de fotocatalizadores más selectivos en procesos de oxidación.

La platinización de algunos materiales, que ha resultado en sistemas con diferentes características, se ve profundamente afectada por las propiedades fotocatalíticas del catalizador. Esto es evidente, dado que la técnica de fotodeposición responde a un proceso que ocurre a través de un mecanismo de fotocatalisis. De acuerdo con esto, en el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  la presencia de  $\text{Pt}^{2+}$  en superficie es más evidente y se explica considerando un proceso de reducción incompleto del  $\text{Pt}^{+4}$ , por la menor fotoactividad de esta muestra respecto a los materiales con  $\text{TiO}_2$ . A pesar de ello, este compuesto metalizado presenta características fotocatalíticas destacadas y propiedades para catálisis térmica a baja temperatura en procesos de deshidratación selectiva de etileno.

En las muestras con  $\text{TiO}_2$  platinizadas, la fotodeposición de las partículas de Pt puede ocurrir en el interior de las porosidades o de la propia estructura, en los sitios próximos al  $\text{TiO}_2$ . La muestra "in situ" con  $\text{TiO}_2$ -P25 platinizada, Pt-BiWO-P50i, da lugar a los resultados fotocatalíticos más interesantes, especialmente en la reducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ .

La reacción de foto-reducción de  $\text{CO}_2$  constituye un proceso difícil, cuya eficiencia está íntimamente ligada a las condiciones del sistema, siendo sensible a aspectos como la concentración de  $\text{CO}_2$  y la relación de  $\text{H}_2\text{O}$  en la alimentación, así como la presencia o no de He como corriente de arrastre.

La presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  tiene influencia significativa sobre la actividad de los materiales para esta reacción. De una forma general, los que están basados solo en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  se ven favorecidos por altas relaciones de  $\text{H}_2\text{O}$  en la alimentación, mientras que, por el contrario, aquellos en los que hay presencia de  $\text{TiO}_2$  se ven perjudicados.

En particular, se obtienen mayores rendimientos de  $\text{CH}_4$  con las muestras platinizadas. El material Pt-BiWO-P50i es el más activo en este proceso, aunque sufre de un proceso rápido de desactivación con el tiempo, más evidente cuando se aumenta el contenido de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esto se puede inhibir con la adición de un compuesto tipo *phosphor* con el cual se potencia el mecanismo de transferencia fotónica y se estabiliza la producción de  $\text{CH}_4$  incluso con relaciones  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  más altas.

En general, los resultados obtenidos en los ensayos de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  pueden ser de interés, por cuanto indican mayor formación de  $\text{CH}_4$  en un proceso continuo, en comparación con otros procesos encontrados en la literatura, incluso en sistemas tipo *batch*.

La preparación de sistemas soportados para la epoxidación fotocatalítica de propileno ha demostrado que la obtención de un material de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  soportado puede resultar relativamente difícil. La maduración tipo Ostwald y la formación de superestructuras jerarquizadas pueden desempeñar un papel en contra del soporte sobre materiales como las esferas de vidrio o la sílica. En el primer caso, se obtienen superestructuras individuales y esferas de vidrio con bajo recubrimiento de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; en el segundo, se forma un sistema acoplado, en el que aparecen aglomerados de  $\text{SiO}_2$  en la superficie de las nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Por esta razón, en principio, no es correcto hablar verdaderamente de sistemas soportados, tratándose más de sistemas acoplados. A pesar de ello, la preparación de este tipo de materiales mejora el rendimiento de óxido de propileno, respecto al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple, lo que pone de manifiesto que la posible obtención de este tipo de sistemas es un área por estudiar para el desarrollo de fotocatalizadores de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con mejores propiedades.

En el caso de la muestra "in situ", el soporte sobre las esferas de vidrio es más homogéneo, dado el efecto de inhibición del autoensamblaje que tiene el  $\text{TiO}_2$ -P25. Sin embargo, la

influencia del soporte sobre la fotoactividad en la epoxidación de propileno no es positiva, por lo que no se considera una alternativa de interés particular.

### **Consideraciones adicionales**

Si bien es cierto que el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  presenta mayor actividad en visible que el  $\text{TiO}_2$ , es importante cuestionar los procesos de evaluación de la fotoactividad de este compuesto que se encuentran en la literatura.

Por una parte, muchos de los ensayos que se publican son llevados a cabo únicamente bajo irradiación visible, lo que en principio constituye una clara desventaja para el  $\text{TiO}_2$ , en comparación con el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , además de no reflejar las condiciones reales de iluminación solar, en la que también existe una componente mínima de radiación UV.

Por otra parte, la selección del sustrato constituye uno de los principales factores sobre los resultados de fotodegradación bajo cualquier condición de iluminación. En este sentido, aunque no ha sido incluido en la presente memoria, un trabajo adicional que se ha llevado a cabo y que se encuentra en nuestra publicación más reciente, indica que, a pesar de los resultados alentadores usando la RhB, el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  es mucho menos eficiente en la degradación fotocatalítica de fenol, que no es una molécula fotosensibilizadora. Igualmente, se analizan diversos aspectos asociados a la influencia del tipo (rango) de irradiación y su interacción con la molécula modelo y con el fotocatalizador.

La idea fundamental que se quiere destacar es la importancia de un análisis cuidadoso en la evaluación fotocatalítica de cualquier sistema, especialmente, en procesos que involucran mecanismos de fotosensibilización.

Una de las conclusiones fundamentales de este trabajo es que el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  simple no constituye en sí la mejor opción para sustituir directamente al  $\text{TiO}_2$  en aplicaciones solares. Sin embargo, los resultados evidencian que sí puede constituirse en un material base para la obtención de fotocatalizadores acoplados o con características específicas controladas que, en cambio, sí pueden ser alternativas viables y eficientes en diversas aplicaciones de “química verde”. Más aún, como se deduce también a partir del estudio de los sistemas Bi- $\text{TiO}_2$ , el bismuto en general es un elemento por tener en cuenta en el desarrollo de fotocatalizadores con propiedades mejoradas.

## Lista de Publicaciones

### List of Publications

G. Colón, S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, "Sunlight highly photoactive Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-TiO<sub>2</sub> heterostructures for rhodamine B degradation", Chem. Commun. 46 (2010) 4809-4811.

S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Bi-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts under simulated solar irradiation", Appl. Catal., A 404 (2011) 59-67.

S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, G. Colón, "Novel Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-TiO<sub>2</sub> heterostructures for Rhodamine B degradation under sunlike irradiation", J. Hazard. Mater. 185 (2011) 1425-1434.

S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, "Photocatalytic activity of single and mixed nanosheet-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and TiO<sub>2</sub> for Rhodamine B degradation under sunlike and visible illumination", Appl. Catal., A 423-424 (2012) 34-41.

S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, "Degradation of Rhodamine B/Phenol mixtures in water by sun-like excitation of a Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalyst", Photochem. Photobiol., *Accepted*.

S. Murcia-López, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, "Role of activated carbon on the increased photocatalytic activity of carbon/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> based materials", *Submitted*.