

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**SÍNTESIS DE LOS SEMICONDUCTORES  $SbSI$  Y  $Sb_4Cl_2O_5$  POR  
COPRECIPITACIÓN PARA SU USO COMO  
FOTOCATALIZADORES.**

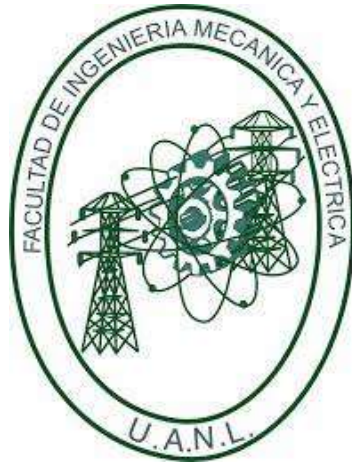
**POR**

**ING. JAVIER ALBERTO GARZA GUAJARDO**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN  
EN MATERIALES**

**ENERO, 2023**

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



**SÍNTESIS DE LOS SEMICONDUCTORES  $SbSI$  Y  $Sb_4Cl_2O_5$  POR  
COPRECIPITACIÓN PARA SU USO COMO  
FOTOCATALIZADORES.**

**POR**

**ING. JAVIER ALBERTO GARZA GUAJARDO**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN  
EN MATERIALES**

**ENERO, 2023**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Posgrado**

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "Síntesis de los semiconductores SbSI y Sb<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por coprecipitación para su uso como fotocatalizadores", realizada por el estudiante Javier Alberto Garza Guajardo, con número de matrícula 1683513, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

**El Comité de Evaluación de Tesis**


Dr. Azael Martínez de la Cruz  
Director

Dr. Enrique Manuel López Cuéllar  
Revisor

Dra. Ana María Guzmán Hernández  
Revisor

Dr. Rodolfo Morales Ibarra  
Revisor

Vo.Bo.

  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 514544

Acta Núm. 4121

Ciudad Universitaria, a 6 de enero del 2023.

---

# ÍNDICE

---

<i>Índice de figuras</i>	<i>ii</i>
<i>Índice de tablas</i>	<i>v</i>
<b>Resumen</b>	<b>vi</b>
<b>1.0 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Antecedentes</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Fotocatálisis</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Materiales fotocatalizadores</b>	<b>5</b>
1.3.1 Sulfuro de antimonio (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	6
1.3.2 Oxocloruro de antimonio (Sb <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	7
<b>1.4 Rutas de síntesis</b>	<b>9</b>
1.4.1 Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	9
1.4.2 Sb <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	10
<b>1.5 Justificación</b>	<b>11</b>
<b>1.6 Hipótesis</b>	<b>11</b>
<b>1.7 Objetivos</b>	<b>12</b>
1.7.1 Objetivo general	12
1.7.2 Objetivos específicos	12
<b>2.0 Metodología experimental</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Síntesis por coprecipitación</b>	<b>13</b>
2.1.1 Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	13
2.1.2 Sb <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	14
<b>2.2 Caracterización</b>	<b>15</b>
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	15
2.2.2 Banda de energía prohibida	15
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	16
2.2.4 Área superficial, BET	16
<b>2.3 Actividad Fotocatalítica</b>	<b>17</b>
2.3.1 Reactores	17
2.3.1.1. Evaluación fotocatalítica en medio acuoso	17
2.3.1.2. Evaluación fotocatalítica en medio gaseoso.	20
2.3.2 Degradación del contaminante	22
2.3.3 Cálculo de constante de velocidad de reacción y tiempo de vida media	24
2.3.4 Mineralización del contaminante (TOC)	25
2.3.5 Fotoluminiscencia	26
2.3.6 Caracterización por XPS	26
<b>3.0 Resultados</b>	<b>27</b>

<b>3.1 SbSI</b>	<b>27</b>
3.1.1 Difracción de rayos X	27
3.1.2 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	29
3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	30
3.1.4 Área superficial	34
3.1.5 Actividad fotocatalítica en medio acuoso de SbSI	37
3.1.6 Constante de velocidad de reacción ( $k$ ) y tiempo de vida media	39
3.1.7 Carbón total orgánico (TOC)	41
3.1.8 Fotoluminiscencia	43
3.1.9 Análisis por XPS de muestras de SbSI	45
<b>3.2 Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>49</b>
3.2.1 Difracción de rayos X	49
3.2.2 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	51
3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	53
3.2.4 Área superficial	55
3.2.5 Actividad fotocatalítica en medio acuoso de Sb <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	58
3.2.6 Constante de velocidad de reacción ( $k$ ) y tiempo de vida media	60
3.2.7 Carbón total orgánico (TOC)	62
3.2.8 Actividad fotocatalítica en fase gaseosa	64
3.2.9 Fotoluminiscencia	66
3.2.10 Análisis de XPS de las muestras de Sb <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	68
<b>4.0 Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>73</b>
4.1 Conclusiones	73
4.2 Recomendaciones	73
<b>5.0 Referencias</b>	<b>75</b>
<b>6.0 Anexos</b>	<b>78</b>
Anexo A1. Difractogramas de rayos X (SbSI).	78
Anexo A2. Trabajos de presentación generados.	83

---

## Índice de figuras

---

	<b>Capítulo 1.</b>	
Figura 1.	Generación de radicales $\text{OH}\cdot$ , $\text{HO}_2\cdot$ y $\text{O}_2\cdot^-$ en el proceso de fotocatalisis heterogénea.	4
Figura 2.	(a) Estructura ortorrómbica de SbSI mostrando la dirección del flujo de electrones en la dirección “c”, (b) Imagen de SEM de SbSI obtenido por el método CVD.	6
Figura 3.	(a-b) Imagen de SEM de $\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$ , (c) estructura cristalina en el plano (-401).	8
	<b>Capítulo 2.</b>	
Figura 4.	(a) Reactivos utilizados ( $\text{SbCl}_3$ , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , KI) pesados en una balanza digital, (b) plancha eléctrica en operación, (c) horno eléctrico, d) molienda de SbSI en mortero de ágata.	13
Figura 5.	Equipo de medición de espectroscopía de radiación UV/Vis.	16
Figura 6.	(a) Cámara donde se lleva a cabo el proceso fotocatalítico en fase acuosa, (b) Reactor de vidrio enfriado con entrada y salida de agua y aditamento para colocación de lámpara en el centro, (c) sistema de circulación de agua para enfriamiento, (d) lámpara.	18
Figura 7.	(a) Preparación de una solución de 30 ppm (matraz derecho) a partir de una concentración de 100 ppm de índigo carmín, (b) preparación de matraz aforado (250 mL) y fotocatalizador, (c) mezcla de SbSI con el colorante (30 ppm), (d) 10 minutos en ultrasonido de la mezcla.	19
Figura 8.	Partes principales del reactor fotocatalítico para pruebas en medio acuoso.	20
Figura 9.	Reactor fotocatalítico para reacciones en fase gaseosa, en la parte derecha de la imagen se encuentran los tanques de NO y de aire cero, los equipos reguladores y de detección están a su lado izquierdo y en la parte izquierda se observa el equipo de cómputo que recolecta los datos obtenidos.	20
Figura 10.	Perfil de la variación de la concentración de NO vs tiempo en las distintas etapas de la evaluación de la actividad fotocatalítica del material sintetizado.	22

Figura 11.	Celdas de cuarzo con agua desionizada (parte derecha), 30 ppm de índigo carmín (parte izquierda).	23
Figura 12.	Curva de calibración realizada en el espectrofotómetro de luz UV/Vis y coeficiente de correlación en la determinación cuantitativa del colorante índigo carmín.	23
Figura 13.	Equipo SHIMADZU TOC-L CSN para las mediciones de carbón orgánico total en fase acuosa.	25

### Capítulo 3.

Figura 14.	Difractograma de la muestra N2 (línea roja) comparada con la tarjeta ICSD-085301 SbSI (barras negras) para la síntesis de SbSI.	28
Figura 15.	Gráfica derivada de la función de Kubelka Munk $[F(R)hv]^{1/2}$ vs energía de fotón, medida con la técnica DRS UV/Vis para las muestras sintetizadas de SbSI.	29
Figura 16.	Isoterma de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> para la medición del área superficial de la muestra N2. Nota: Se desgasificó por vacío a 80°C durante 5 horas.	34
Figura 17.	Isoterma de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> para la medición del área superficial de la muestra N10. Nota: Se desgasificó por vacío a 80°C durante 5 horas.	35
Figura 18.	Evolución de la decoloración del índigo carmín (30 ppm) para las diferentes muestras midiendo la concentración del colorante vs tiempo.	38
Figura 19.	Valor de la constante de velocidad de reacción cuando se utilizó SbSI para la decoloración del contaminante índigo carmín (30 ppm).	39
Figura 20	Evolución del TOC, para la muestra de sulfoyoduro de antimonio (N10).	42
Figura 21.	(a) Espectro de fotoluminiscencia de la muestra N2 (100°C, 24 h.), y (b) la muestra N10 (85°C, 48 h.) con una excitación de longitud de onda de 400 nm.	43
Figura 22.	(a) Espectro XPS en el rango 0-1350 eV para las muestras N2 , (b) N10 y XPS de la banda de valencia de SbSI para las muestras (c)N2 (d)N10.	46
Figura 23.	XPS de SbSI, donde se muestra los espines de orbita de los elementos Sb 3d, S 2p y I 3d. de las muestras N2 (a-c) y N10 (d-f).	47

Figura 24.	Patrones de difracción de rayos-X de las 4 muestras C-OCS (1,2,3,4) comparadas con la tarjeta ICSD 2233.	50
Figura 25.	Gráfica derivada de la función de Kubelka Munk $[F(R)hv]^{1/2}$ vs energía de fotón, medida con la técnica DRS UV/Vis para las muestras sintetizadas de $Sb_4O_5Cl_2$ .	51
Figura 26.	Isoterma de adsorción y desorción de $N_2$ para la medición del área superficial de la muestra C-OCS 1. Nota: Se desgasificó por vacío a $80^\circ C$ durante 5 horas.	55
Figura 27.	Isoterma de adsorción y desorción de $N_2$ para la medición del área superficial de la muestra C-OCS 3. Nota: Se desgasificó por vacío a $80^\circ C$ durante 5 horas.	56
Figura 28.	Evolución de la decoloración del índigo carmín (30 ppm) para las diferentes muestras de $Sb_4O_5Cl_2$ midiendo la concentración del colorante vs tiempo.	59
Figura 29.	Valor de la constante de velocidad de reacción cuando se utilizó $Sb_4O_5Cl_2$ para la decoloración del contaminante índigo carmín (30 ppm).	60
Figura 30.	Evolución de conversión del monóxido de nitrógeno NO para las diferentes muestras de $Sb_4O_5Cl_2$ utilizadas como fotocatalizador.	63
Figura 31	Evolución del TOC, para la muestra de oxiclورو de antimonio (C-OCS 3) .	64
Figura 32.	(a) Espectro de fotoluminiscencia de la muestra C-OCS 2 y (b) de la muestra C-OCS 4 con una excitación de longitud de onda de 315 nm.	68
Figura 33.	(a) Espectro XPS en el rango 0-1350 eV para la muestra C-OCS 1 , (b) C-OCS 3 y XPS de la banda de valencia de las muestras (c) C-OCS 1 ( $\approx 0.96$ eV) y (d) C-OCS 3( $\approx 0.94$ eV) de $Sb_4O_5Cl_2$ .	70
Figura 34.	Espectros de alta resolución (XPS) de SbSI, donde se muestra los espines de orbita de los elementos Sb 3d, Cl 2p y O 1s. de las muestras (a-c) C-OCS 1 y (d-f) C-OCS 3.	71
Figura 35.	Deconvolución de la curva en donde se presentan el pico característico Sb 3d, y O 1s. de la muestra C-OCS 1 de $Sb_4O_5Cl_2$ .	72
Figura 36.	Deconvolución de la curva en donde se presentan el pico característico Sb 3d, y O 1s. de la muestra C-OCS 3 de $Sb_4O_5Cl_2$ .	72



---

## Índice de tablas

---

### Capítulo 2.

Tabla 1	Diseño experimental variando temperatura y tiempo de reacción para la formación de SbSI.	14
Tabla 2	Parámetros de medición utilizados en el espectrofotómetro de XPS	26

### Capítulo 3.

Tabla 3	Imagen de SEM de la morfología obtenida para las muestras de SbSI por coprecipitación con diferentes condiciones de síntesis a magnificaciones de 1000,8000,60000 x	30
Tabla 4	Área superficial específica y tamaño de poros de las muestras N2 y N10.	35
Tabla 5	Porcentajes de decoloración para el índigo carmín utilizando las diferentes muestras del SbSI como fotocatalizador. La $C_0$ se tomó como la primera concentración después de la absorción en oscuridad.	38
Tabla 6	Tiempo de vida media y constante de velocidad utilizando las muestras sintetizadas de SbSI como fotocatalizador para la decoloración del índigo carmín (30 ppm).	40
Tabla 7	Nomenclatura de los experimentos de síntesis de $Sb_4O_5Cl_2$ realizados variando el medio de reacción.	49
Tabla 8	Imagen de SEM de la morfología obtenida para las muestras de $Sb_4O_5Cl_2$ por coprecipitación con diferentes condiciones de síntesis a magnificaciones de 1000,8000,30000 x.	53
Tabla 9	Área superficial específica y el área total de poros de las muestras C-OCS 1 y C-OCS 3.	56
Tabla 10	Porcentajes de decoloración para el índigo carmín utilizando las diferentes muestras del $Sb_4O_5Cl_2$ como fotocatalizador. La $C_0$ se tomó como la primera concentración después de la absorción en oscuridad.	58
Tabla 11	Tiempo de vida media y constante de velocidad utilizando las muestras sintetizadas de $Sb_4O_5Cl_2$ como fotocatalizador para la decoloración del índigo carmín (30 ppm).	61

## Resumen

En este trabajo se desarrolla un nuevo método de síntesis por coprecipitación de los semiconductores SbSI y  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  con el objetivo de potenciar sus actividades fotocatalíticas modificando los parámetros de su síntesis. Mediante un diseño de experimentos controlando las variables de temperatura y tiempo de reacción, se optimizó la síntesis de SbSI teniendo como superficie de respuesta la actividad fotocatalítica de las muestras preparadas. La síntesis del semiconductor  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  fue realizada variando los medios de reacción ácidos y alcohólicos.

Las muestras de los semiconductores fueron caracterizadas estructuralmente por difracción de rayos X, morfológicamente por microscopía electrónica de barrido, ópticamente por espectroscopía de reflectancia difusa, texturalmente por isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  líquido, así como la composición química superficial fue determinada mediante el análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X. La caracterización confirmó la formación de las fases cristalinas de SbSI y  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ , las cuales fueron evaluadas como fotocatalizadores en reacciones modelo en medio acuoso, degradación de índigo carmín, así como en medio gaseoso, oxidación de óxido nítrico. El avance del curso de la degradación del colorante fue seguido por su decoloración a través de métodos colorimétricos y mediante mediciones de carbón orgánico total, obteniéndose grados de decoloración de hasta 94% para SbSI y 87% para  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ . En fase gaseosa, sólo la fase  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  presentó actividad fotocatalítica para la conversión de NO en un 18%.

## 1.0 Introducción

### 1.1 Antecedentes

En las últimas décadas un problema importante que ha afectado tanto a los seres humanos, seres vivos en general y a la naturaleza, es la contaminación ambiental la cual se ha incrementado de manera exponencial debido a la sobrepoblación en las principales ciudades del mundo, principalmente por la demanda que conlleva sustentar las necesidades básicas e industriales de los seres humanos en el planeta.

Los ecosistemas acuáticos en particular son contaminados por los vertidos de residuos industriales y desechos con altas concentraciones de compuestos orgánicos, como por ejemplo los provenientes de industria de los colorantes. Esta industria ha tomado un auge importante para el desarrollo de la sociedad debido a que satisface la demanda de muchos tipos de industrias como la textil, alimentaria, de cosméticos, etc. La incorporación desmedida de contaminantes orgánicos en el agua modifica su composición química y por lo tanto contamina el ecosistema, ya que algunos colorantes pueden ser tóxicos o nocivos al contacto con el cuerpo humano<sup>1</sup>.

Adicionalmente, el uso excesivo de recursos naturales para la generación de energía y los procesos para obtener productos terminados, generan gases contaminantes como por ejemplo NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub>. En el tema de la contaminación de aire, se define como contaminante criterio a aquellos que se les determina por norma un límite de concentración en la atmosfera con la finalidad de brindar bienestar y salud a la población. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), los contaminantes criterio que determina la calidad del aire son el ozono (O<sub>3</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), el plomo (Pb), partículas iguales o menores a 10 y a 2.5 (PM 10 & PM 2.5)<sup>2</sup> y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>.

En particular los denominados óxidos de nitrógeno, NO<sub>x</sub>, contribuyen en gran manera a problemas ambientales como la lluvia ácida, generación de smog y la contaminación de aire de las zonas industriales y urbanas, también afectan la salud de manera directa produciendo irritaciones, espasmos y dilatación del tejido de la garganta y vías respiratorias, afectando el funcionamiento correcto de los pulmones debido a la falta de oxigenación de los tejidos del cuerpo<sup>4</sup>.

Por consecuencia, existen diferentes tecnologías utilizadas para la remediación ambiental, mediante la mitigación de la concentración de los gases tipo  $\text{NO}_x$ , las cuales enfocan la solución al problema desde distintas posibles soluciones tecnológicas. En este sentido, una alternativa tecnológica que puede aportar de manera sustentable a la solución del problema de la contaminación de agua y aire es la fotocatalisis heterogénea, esto debido a sus atributos que discutiremos a continuación.

La fotocatalisis heterogénea es una herramienta emergente la cual ayuda a descontaminar al medio ambiente de manera sustentable, mediante un fenómeno donde un haz de luz con suficiente energía (luz solar) incide en un material semiconductor (fotocatalizador) para excitar los electrones de su banda de valencia, provocando una migración de estos a su banda de conducción superando la banda de energía prohibida, lo que genera un par hueco-electrón en las bandas de energía de material. Este proceso contribuye a la eliminación de contaminantes tipo  $\text{NO}_x$ <sup>5</sup> y a la degradación de compuestos orgánicos<sup>6</sup>, debido a que se generan reacciones superficiales de oxidación-reducción por parte de los radicales creados por los huecos y electrones en la superficie.

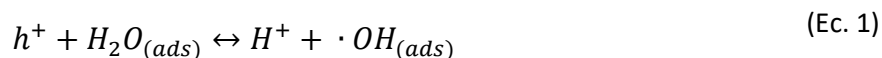
Debido al interés de este fenómeno para su aplicación ambiental se han investigado una amplia gama de fotocatalizadores entre los que destaca el dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, otras alternativas de fotocatalizadores han sido estudiadas por diferentes autores, como, por ejemplo, los que son a base de óxidos de zinc ( $\text{ZnO}$ ), óxidos de tungsteno ( $\text{WO}_x$ ), óxidos de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ), en donde se sigue el mismo mecanismo de fotocatalisis descrito. En la búsqueda de mejorar el desempeño de un fotocatalizador, la comunidad científica ha propuesto el desarrollo de fotocatalizadores de última generación basados en oxihaluros con relevantes propiedades fisicoquímicas que potencian su actividad fotocatalítica<sup>7</sup>.

En este sentido se han explorado los sistemas  $\text{BiOX}$  en la región visible con muy prometedores resultados en la conversión y degradación de contaminantes como  $\text{NO}$  y rodamina- $\text{B}$ <sup>5</sup>. Los materiales, propuestos en este trabajo basados en el sistema  $\text{Sb-S-X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) conocidos como de “última generación” sustituyen al bismuto por el antimonio ( $\text{Sb}$ ) y el oxígeno por el azufre ( $\text{S}$ ), que, si bien son del mismo grupo en la tabla periódica, presentan propiedades y características diferentes como por ejemplo su banda de energía prohibida, los

bordes de banda de conducción, banda de valencia, así como sus complejas estructuras y arreglo atómico.

## 1.2 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso de oxidación avanzada en donde se producen radicales libres como los hidroxilos ( $\text{OH}\cdot$ ), los cuales tienen un alto potencial de oxidación (2.8V). Al ser agentes oxidantes muy energéticos, estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno (Ecuación 1) o por adición electrofílica a dobles enlaces generando radicales libres del tipo ( $\text{R}\cdot$ ).



Los electrones generados en la separación de cargas también pueden reaccionar con el oxígeno formando un peroxiradical, creando reacciones de oxidación que incluso puede conducir a la mineralización del contaminante. Los radicales hidroxilos pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por halógenos. Mientras que los radicales libres  $\text{HO}_2\cdot$  y  $\text{O}_2\cdot^-$  pueden participar durante el proceso fotocatalítico, sin embargo, son menos reactivos que los radicales  $\cdot\text{OH}$ <sup>8</sup>.

El proceso fotocatalítico mediante el cual un semiconductor puede eliminar moléculas contaminantes está basado en la absorción de energía por parte del semiconductor que actuará como fotocatalizador, esta radiación absorbida por el material induce un estado de excitación en cierto tiempo y genera las reacciones fotocatalíticas. Los radicales mencionados se pueden generar entre los electrones promovidos a la banda de conducción del semiconductor, los cuales al emigrar a su superficie entran en contacto con el oxígeno adsorbido en la misma, originándose el radical superóxido ( $\text{O}_2^-$ ). De igual manera, los huecos generados en la banda de valencia del semiconductor, por la promoción de electrones a su banda de conducción, pueden oxidar moléculas de agua adsorbidas en la superficie del fotocatalizador para formar al radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) (Figura 1).

La fotocatalisis es un proceso de interés tecnológico, ya que puede ayudar a solventar problemas de contaminación de gases y contaminación en medios acuosos, como lo han corroborado las investigaciones donde se ha demostrado que se pueden proponer procesos fotocatalíticos para la purificación de residuos industriales, domésticos, así como de agua y gases. Los materiales con actividad fotocatalítica superficial pueden autolimpiarse e incluso sirven para utilizarlos como esterilización de superficies, así como superficies antivaho, sistemas de anticorrosión, fotocromáticos, entre otras aplicaciones<sup>9</sup>.

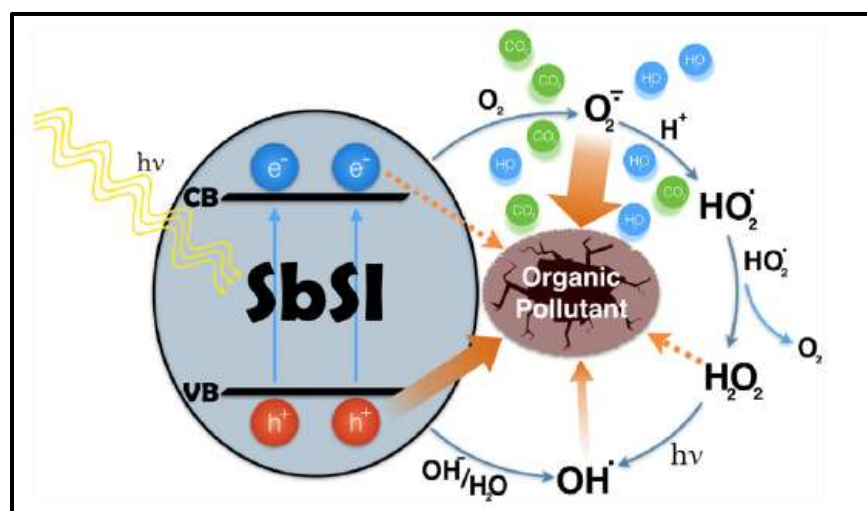


Figura 1 Generación de radicales  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  y  $\text{O}_2\cdot^-$  en el proceso de fotocatalisis heterogénea. Tomada de: Tasviri, M., & Sajadi-Hezave, Z. (2017). SbSI nanowires and CNTs encapsulated with SbSI as photocatalysts with high visible-light driven photoactivity. *Molecular Catalysis* <sup>10</sup>.

### 1.3 Materiales fotocatalizadores

El campo de los materiales fotocatalizadores ha sido recientemente muy estudiado debido a las propiedades que ofrecen. De manera específica, el  $\text{TiO}_2$  es el fotocatalizador más estudiado junto con los semiconductores de primera generación mencionados, sin embargo, otras alternativas de fotocatalizadores como los de segunda y tercera generación pueden aportar nuevos materiales para la aplicación en el área de fotocátalisis heterogénea.

Todos los materiales tienen sus ventajas y desventajas, en el caso de los fotocatalizadores la ventaja del  $\text{TiO}_2$  es que tiene buena estabilidad, es de bajo costo, tiene baja toxicidad, presenta super hidrofobicidad, remarcable estabilidad química y fotoquímica. Sin embargo, sus desventajas es que presenta una alta recombinación de las cargas hueco-electrón, baja adsorción de luz visible y su banda de energía prohibida es relativamente alta. Por su parte, el  $\text{ZnO}$  tiene la ventaja de tener alta foto-sensitividad, bajo costo y es amigable con el medio ambiente, presentando a su vez las desventajas de una recombinación rápida del par hueco-electrón, baja actividad fotocatalítica, así como una baja respuesta a la luz visible. En lo que respecta a los semiconductores del tipo  $\text{WO}_x$ , éstos presentan respuesta a la luz visible y estabilidad en medios ácidos, mientras que sus desventajas son su baja actividad fotocatalítica y rápida recombinación de cargas. El  $\text{SnO}_2$  tiene la ventaja de ser un buen aceptor de electrones, con la desventaja de no poder ser utilizado individualmente. Por último, el  $\text{CdS}$  tiene la ventaja de responder a la luz visible, pero presenta baja actividad fotocatalítica <sup>7</sup>.

Como una propuesta alternativa a los semiconductores anteriormente estudiados y en el camino de aportar materiales más eficientes, en el presente trabajo se propone el estudio de semiconductores basados en el sistema  $\text{Sb-S-X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) conocidos como de “última generación”.

### 1.3.1 Sulfuro de antimonio (SbSI)

El sulfuro de antimonio (SbSI) es un semiconductor compuesto ternario, que presenta propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas<sup>11,12</sup>, fotoconductoras<sup>13</sup>, piroeléctricas<sup>7,13</sup>, permitividad dieléctrica<sup>14</sup> y un alto coeficiente opto-eléctrico<sup>15</sup>. El punto de fusión de SbSI es relativamente bajo ( $400^{\circ}\text{C}$ )<sup>11</sup>, fue descubierto en el año 1824 por Henry y Garot, tiene una morfología de barras cilíndricas (whiskers), los parámetros de la celda unitaria son  $a=8.517\text{Å}$ ,  $b=10.111\text{Å}$ ,  $c=4.094\text{Å}$ , basado en la base de datos del ICSD. Lukaszewics y colaboradores han descubierto que el SbSI es un material anisotrópico con 3 tipos de fases: ferroeléctrica ( $Pna2_1$ ) estable debajo de los  $25^{\circ}\text{C}$ , anti ferroeléctrica ( $P2_12_12_1$ ) estable de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $137^{\circ}\text{C}$  y paraeléctrica ( $Pnam$ ) estable arriba de los  $137^{\circ}\text{C}$ . con estructura cristalina ortorrómbica y grupo espacial  $Pnam$ , con 4 átomos en la unidad de celda <sup>16</sup>.

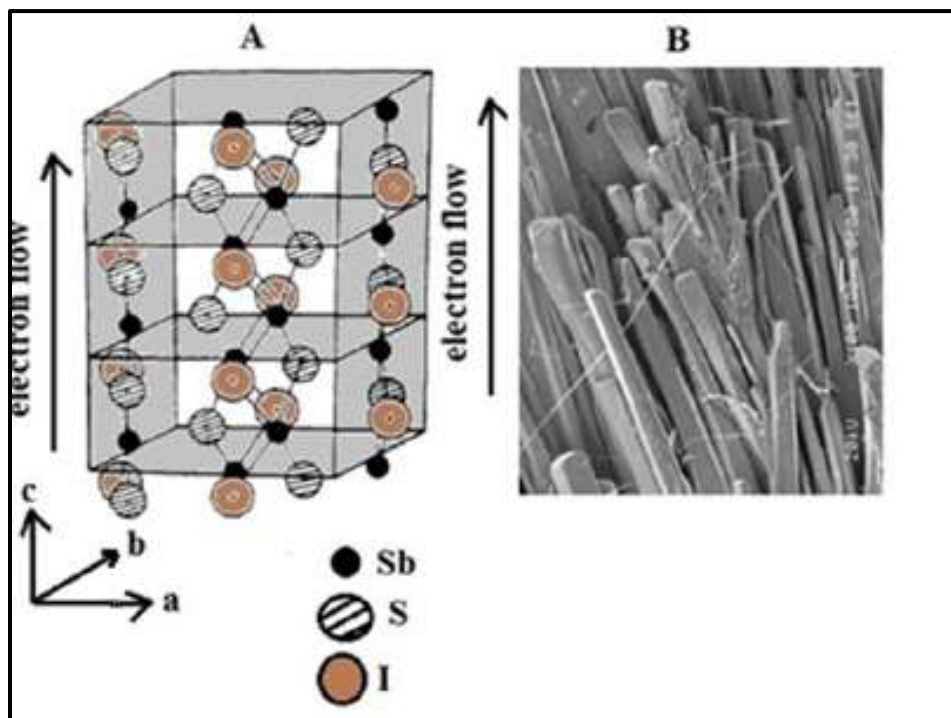


Figura 2. (a) Estructura ortorrómbica de SbSI mostrando la dirección del flujo de electrones en la dirección “c”, (b) Imagen de SEM de SbSI obtenido por el método CVD. Tomada de: Dubey, H. K., et al.(2018). *Ferroelectric SbSI-Crystals Exhibiting Dual Electrical Nature*<sup>17</sup>.

En la literatura ha sido reportado el valor de banda energía prohibida indirecta para el sulfuro de antimonio de  $1.82\text{-}1.84$  a  $300\text{ K}$ <sup>16</sup>, otras investigaciones recientes muestran



valores de 1.84 eV<sup>13</sup>, 1.88 eV, 1.91 eV<sup>15</sup>, observando que la banda de energía prohibida disminuye al aumentar la temperatura<sup>18</sup>.

El SbSI se ha reportado como un material piezoeléctrico que tiene un módulo piezoeléctrico  $d_{33}=655\text{pC/N}$  y un coeficiente de acoplamiento mecánico  $k_{33}=0.9$ <sup>16</sup>, en este último trabajo se aplicó para un sensor piezoeléctrico por deformación. Otras aplicaciones para las cuales se ha estudiado es para generar sensores de humedad, así como nanosensores ferroeléctricos<sup>18</sup>, también se ha reportado que tiene la capacidad para ser utilizado en materiales biomédicos<sup>19</sup>. En el 2015 se propuso como material prometedor para construcción de dispositivos lógicos no clásicos para el trabajo en nano escala<sup>15</sup>. Se ha estudiado para la fabricación de una fibra polimérica reforzada con nano cables de SbSI para la aplicación de un sensor piezoeléctrico por deformación<sup>16</sup>. Dado el potencial tecnológico de aplicación de SbSI, se demanda el desarrollo de métodos de síntesis sencillos que permitan su preparación en gran escala, por lo que el presente trabajo va en la dirección de proponer la coprecipitación como una metodología que aporte la preparación del material en cantidades apreciables para su estudio y aplicación.

### 1.3.2 Oxiclورو de antimonio ( $\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$ )

En 1978, Crister Särnstrand<sup>20</sup> refinó los valores para los parámetros de red propuestos por Edstrand en 1947, con un sistema cristalino monoclinico grupo espacial P21/c<sup>32</sup> con  $a=6.229\text{Å}$ ,  $b=5.107\text{Å}$ ,  $c=13.50\text{Å}$ ,  $\beta=97.27^\circ$ . La estructura cristalina tiene forma de escalera que se pueden encontrar en las familias (Sb-O-X), (SbOCl, **Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>**,  $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ ), las morfologías encontradas en este material son nano-tiras, nano-cables, flores de nano-cables, manojos de nano-cables, manojos de hojuelas y prismas huecos<sup>21</sup>.

El oxiclورو de antimonio,  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  puede ser utilizado en diversas aplicaciones, por ejemplo, es un retardante de llama cuando se utiliza solo o en combinación de compuestos orgánicos halogenados<sup>22</sup>, se puede usar en aplicaciones de materiales de almacenamiento de energía<sup>21</sup>, se ha utilizado como ánodo<sup>23</sup> para baterías iónicas no acuosas de cloro embebidas en una matriz de grafeno<sup>24</sup>, también tiene la capacidad de ser utilizado como fotocatalizador

ya que se ha estudiado que puede degradar fotocatalíticamente al colorante naranja de metilo (MO)<sup>25,26</sup> y al isopropanol gaseoso<sup>21</sup>.

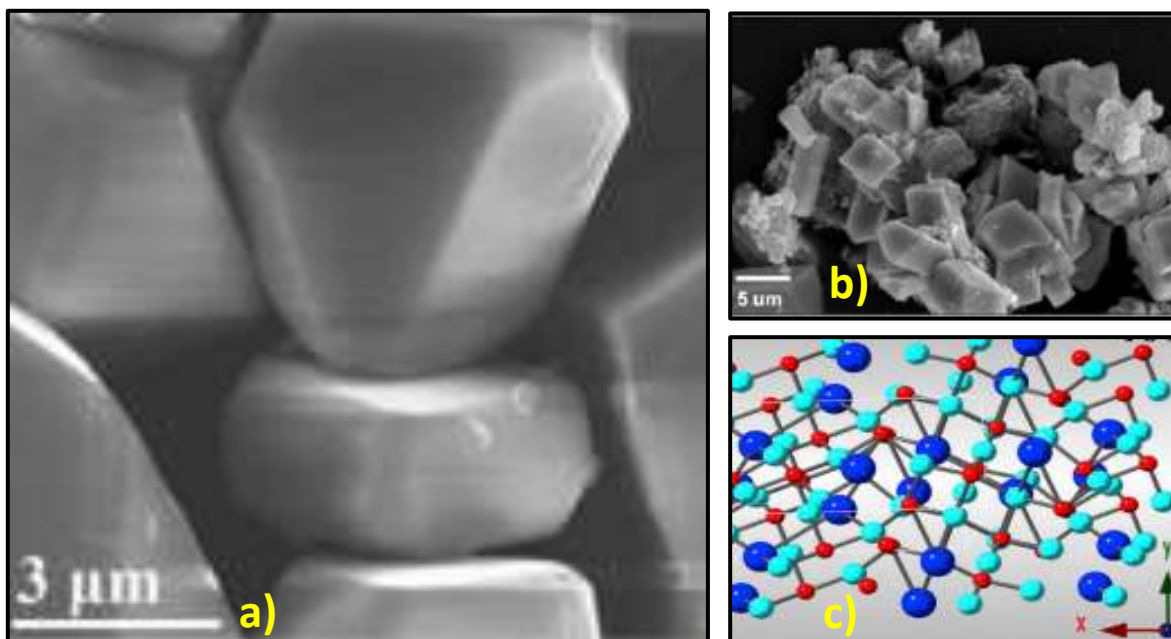


Figura 3. (a-b) Imagen de SEM de  $Sb_4O_5Cl_2$ , (c) estructura cristalina en el plano (-401).<sup>27</sup>

Se ha estudiado su actividad fotocatalítica en la degradación de algunos colorantes como el azul de metileno y naranja de metilo, así como su estabilidad ante procesos de fotocorrosión. Los compuestos  $Sb_2S_3/Sb_4O_5Cl_2$  muestran valores de su banda de energía prohibida de 2.45 y 2.83 eV respectivamente, el compuesto  $Sb_2S_3/Sb_4O_5Cl_2$  alcanzó una degradación del 82.9% en la degradación del naranja de metilo<sup>26</sup>. En el 2018 se determinó que el valor de la banda de energía prohibida de  $Sb_4O_5Cl_2$ , está entre 2.54 a 3.5 eV<sup>28</sup>. En el 2016 se estudió la influencia del pH sobre el oxiclورو de antimonio para la degradación del isopropanol gaseoso y Rodamina-B en solución acuosa, obteniendo que para pH=2 presenta mejor actividad fotocatalítica<sup>21</sup>.

## 1.4 Rutas de síntesis

Diferentes estrategias de síntesis han sido reportadas para la obtención de semiconductores con elementos de los grupos V-VI-VII de la tabla periódica con el propósito de potenciar sus propiedades fisicoquímicas para su uso como fotocatalizadores. El crecimiento de cristales por deposición de vapor, CVT por sus siglas en inglés (Chemical Vapour Transport) y PVT (Physical Vapour Transport), han sido utilizadas para la formación de este tipo de materiales. En estos métodos los precursores son sublimados, reaccionan en fase gaseosa y los cristales empiezan a depositarse en un sustrato. Entre los materiales que pueden sintetizarse por este método están BiSeI, BiTeI, BiSI y SbSI.

La síntesis sonoquímica es el método más utilizado para sintetizar SbSI, este método utiliza la radiación ultrasónica para que se faciliten las reacciones químicas. Una onda acústica se crea para mantener el proceso de cavitación. Una gran diferencia en las presiones creada por la irradiación frena la interacción molecular y de van der Waals. Se producen puntos focalizados de alta temperatura que pueden alcanzar los 25000K y 1700 atm.

Otro método es el Brindgman, el cual es utilizado para la síntesis de monocristales, en este método los precursores son puestos en una ampolla de cuarzo con una punta cónica, después es sometida a vacío y colocada en un horno con cierta rampa de calentamiento, posteriormente al fundirse se mueve lentamente hacia una zona con menor temperatura (763/873)K para obtener buenos cristales. Los materiales que se han conseguido obtener por esta ruta son BiTeBr , BiTeI, BiTeCl, SbSI, BiSI, BiSeI y SbSeI<sup>29</sup>.

### 1.4.1 SbSI

Se han desarrollado diferentes métodos para la obtención de SbSI. Entre ellos destacan los realizados por reacciones en fase gas, sin embargo, debido a que el área transversal obtenida de las partículas resulta muy baja ( $< 1\text{mm}^2$ ) es de poca aplicación. Asimismo, ha sido sintetizado por métodos de presión en caliente para la obtención en polvo, pero la fragilidad del material le confiere nuevamente pocas aplicaciones con estos métodos de síntesis. El

SbSI ha sido depositado por un haz de electrones para la formación de película delgada para su estudio en las propiedades eléctricas, en el año 1999 se desarrolló un método por vía húmeda (método Sol-Gel) <sup>11</sup>, en el 2001 se sintetizaron nano barras de SbSI por el método hidrotermal (HT) consiguiendo un tamaño de partícula de 20-50 nm<sup>30</sup>. En el 2008 se sintetizaron nano-cristales de SbSI por preparación sonoquímica en presencia de etanol bajo irradiación de ultrasonido (35 KHz, 2 W/cm<sup>2</sup>) a 50°C por 2 horas<sup>31</sup>, también se ha sintetizado SbSI unidimensional (1D) por el método HT <sup>13</sup>. Se encontró una manera más eficiente de sintetizar SbSI en 1D, a 160°C por 4 horas por el método HT, las micro barras del material fueron dopadas con ITO (óxido de indio- estaño) y los dispositivos creados reaccionaron a una respuesta de luz visible de 727 nm<sup>14</sup>. En el 2015 se estudió la síntesis por ultrasonido modificando el medio de reacción (surfactantes y rellenos) para obtener un mejor control del crecimiento del cristal y estudiaron la citotoxicidad para posibles aplicaciones biomédicas <sup>19</sup>.

#### 1.4.2 Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>

El proceso de síntesis de oxihaluros de antimonio ha sido reportado por varios investigadores, Lea y Wood en el año 1924 investigaron el sistema Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O en donde observaron la influencia del ácido clorhídrico en el óxido de antimonio hidratado, encontrando la formación de las fases estables SbOCl, Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> y Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se desarrolló un método para la síntesis del oxicloruro de antimonio añadiendo ácido concentrado en agua y tricloruro de antimonio SbCl<sub>3</sub> <sup>20</sup>. En 2006 se sintetizaron cristales simples de oxicloruro de antimonio en una solución acuosa de ácido clorhídrico<sup>32</sup>. En 2008 se sintetizó oxicloruro de antimonio por el método HT para la obtención de nano-cristales óxidos y de oxicloruro de antimonio, utilizando como solvente una mezcla de etilenglicol y agua 1:1<sup>22</sup>. En 2008 se prepararon partículas mono dispersas de tamaño nanométrico de Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> por hidrólisis de alcóxido con SbCl<sub>3</sub> como reactivo por el método HT <sup>25</sup>. De igual manera se realizó síntesis por HT a 100°C por 12 h. mezclando tricloruro de antimonio con diferentes dosis de sulfuro de sodio y se evaluó el efecto del pH y la temperatura en la ruta de síntesis<sup>26</sup>.

## 1.5 Justificación

Una manera emergente de reducir la contaminación ambiental es la fotocatalisis heterogénea el cuál es un fenómeno que actúan en diferentes medios como en los sistemas acuáticos y en los gases contaminantes de la atmósfera, por lo que el diseño de nuevas rutas de síntesis y la caracterización de materiales fotocatalíticos de última generación ( $\text{SbSI}$  y  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ ), los cuales tengan la capacidad de adsorber la luz visible del espectro electromagnético es descrito en este trabajo mediante una metodología experimental de síntesis.

Aplicando esta metodología, la síntesis de  $\text{SbSI}$  y  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  podrá ser reproducible con materiales básicos de laboratorio sin utilizar equipos sofisticados, solo pocos trabajos relacionan los sistemas  $\text{Sb-S-X}$ ,  $\text{Sb-O-X}$  como fotocatalizadores para purificación de agua y aire, en este trabajo se estudiará actividad fotocatalítica que tiene tanto el  $\text{SbSI}$  como el  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  para la degradación del índigo carmín y óxido de nítrico.

## 1.6 Hipótesis

La actividad fotocatalítica de las fases cristalinas  $\text{SbSI}$  y  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  puede ser potenciada mediante un diseño experimental de síntesis en vía húmeda por coprecipitación modificando variables importantes para su síntesis como temperatura, tiempo y medio de reacción.

## 1.7 Objetivos

### 1.7.1 Objetivo general

- Desarrollar una metodología de síntesis por coprecipitación de los semiconductores SbSI y  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  con potencial actividad fotocatalítica en la región visible.

### 1.7.2 Objetivos específicos

- Encontrar las condiciones de síntesis por coprecipitación para obtener las fases SbSI y  $\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$  mediante un diseño experimental.
- Caracterizar los materiales mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de reflexión difusa (DRS), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopía de fotoluminiscencia (PLA).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados mediante el seguimiento de la reacción de degradación del colorante índigo carmín con la técnica espectroscopía UV/Vis en un medio acuoso y con el seguimiento del grado de mineralización de la molécula orgánica a través de la medición del contenido de carbono orgánico.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales preparados en la reacción de fotooxidación de NO en su conversión a especies inocuas.

## 2.0 Metodología experimental

### 2.1 Síntesis por coprecipitación

#### 2.1.1 SbSI

La síntesis de SbSI por coprecipitación fue realizada mediante una serie de pasos secuenciales que se describen a continuación y son ilustrados en la figura 4.

En una plancha eléctrica se pusieron en agitación vigorosa 90 mL de etilenglicol con un agitador magnético en un vaso de precipitado (250 mL) a una temperatura específica, la cual fue medida con un termómetro de mercurio. Los reactivos fueron añadidos en el siguiente orden: primero el tricloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ ), una vez que estuvo 5 minutos en agitación posteriormente fue añadida la tiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) y al paso de 10 minutos fue añadido el yoduro de potasio (KI).

Se dejó el tiempo establecido (Tabla 1) para que ocurriera la reacción, se dejó asentar el material en el vaso y se retiró con una pipeta de plástico el etilenglicol, posteriormente el sólido formado fue lavado 3 veces con agua desionizada y 2 veces con alcohol etílico.

El vaso con la muestra fue secado en un horno eléctrico a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  por 1 día, el precipitado formado fue molido en un mortero de ágata y se determinó el rendimiento pesando el material obtenido.



Figura 4 a) (a) Reactivos utilizados ( $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , KI) pesados en una balanza digital, (b) plancha eléctrica en operación, (c) horno eléctrico, d) molienda de SbSI en mortero de ágata.

Los parámetros que se controlaron en la síntesis del sulfoyoduro de antimonio fue la temperatura y el tiempo de reacción, estas variables fueron controladas en el intervalo de  $70$ - $100^\circ\text{C}$  y de 24 a 72 h, respectivamente. Una vez ingresados los valores al programa de cómputo MODDE 7.0 para el diseño experimental, éste arrojó las condiciones

experimentales para la realización de los 11 experimentos los cuales son presentados en la tabla 1.

Tabla 1. Diseño experimental variando temperatura y tiempo de reacción para la formación de SbSI.

#Experimento	Nombre	Run order	Temperatura (°C)	Tiempo (días)
1	N1	11	70	1
2	N2	2	100	1
3	N3	10	70	3
4	N4	3	100	3
5	N5	1	64	2
6	N6	6	106	2
7	N7	8	85	0.6
8	N8	4	85	3.4
9	N9	5	85	2
10	N10	7	85	2
11	N11	9	85	2

### 2.1.2 Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>

Para llevar a cabo la síntesis del oxiclورو de antimonio se realizó el mismo procedimiento que para la síntesis del sulfoyoduro de antimonio, el único reactivo que se utilizó para la síntesis de oxiclورو de antimonio fue el tricloruro de antimonio (SbCl<sub>3</sub>), realizando la síntesis a temperatura ambiente y por un tiempo de 96 horas.

Las variables que se modificaron en este sistema fueron los medios de reacción (etilenglicol, metanol, ácido acético 1M, ácido clorhídrico 1M y agua) debido a que el solvente con mayor punto de ebullición (EG) disolvió al cloruro de antimonio y no precipitó el material. Asimismo, la naturaleza de los solventes no permitió trabajar con amplios rangos de temperatura.



## 2.2 Caracterización

### 2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras preparadas durante la síntesis de SbSI y  $Sb_4O_5Cl_2$  fueron caracterizadas estructuralmente en un equipo de difracción de rayos-X en polvo. El equipo de difracción (Bruker Advance D8) tiene un filamento de Cobalto  $Co - 2k$  con longitud de onda ( $\lambda = 1.74026 \text{ \AA}$ ), operado con los siguientes parámetros:

**Voltaje:** 40kV

**Corriente:** 30 mA

**Ángulo:** 10-80 °

**Incremento:** 0.06°

**Tiempo de paso:** 0.8 s

Los difractogramas fueron comparados con la base de datos del ICSD para saber si el producto en polvo conseguido era la fase deseada y observar si existía o no impurezas en el material.

### 2.2.2 Banda de energía prohibida

Las propiedades ópticas de los materiales fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary serie 5000 de Agilent, equipado con una esfera de integración (figura 5). Las muestras en polvo fueron colocadas en una bolsa de polietileno para la medición, mientras que el blanco fue medido utilizando una bolsa vacía. El espectro de reflectancia (%R) se ajustó desde los 200 nm hasta los 800 nm. Con estos valores se pudo determinar el valor de reflectancia (%R) la cual fue utilizada para aplicar en la función de Kubelka-Munk (ec. 3) y calcular la energía del fotón (hv).

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (\text{Ec. 3})$$

Utilizando el gráfico Tauc de la ec. 4 vs  $h\nu$  (energía del fotón), en donde  $A$  es una constante, la banda de energía prohibida  $E_g$  se obtiene extrapolando el mismo gráfico de la ecuación hacia el eje  $x$  <sup>33</sup>.

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Ec. 4})$$



Figura 5. Equipo de medición de espectroscopía de radiación UV/Vis

### 2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras obtenidas se depositaron en una cinta doble cara de grafito, posteriormente fueron colocadas en un porta-muestras de aluminio que se introdujo a una cámara de vacío de un microscopio electrónico NOVA NanoSEM 200 FEI.

Los parámetros que se utilizaron en estas mediciones fueron:

HV: 10kV

Magnificaciones: 240,000x, 120,000x, 60,000x, 30,000x, 15,000x, 8,000x, 1,000x.

### 2.2.4 Área superficial, BET

El área superficial de las muestras sintetizadas fue medida en un equipo Minisorp II Bell Japan, aplicando el protocolo BET (Brunauer, Emmet y Teller) en el cual se mide la isoterma de adsorción-desorción del  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  sobre la superficie de las muestras, el procedimiento seguido para la medición involucró los siguientes pasos.

- Se pesaron las celdas sin la muestra y se registró el peso.
- Se agregaron  $\approx 0.12$  g. de la muestra y se registró el valor del peso de la celda más el producto.
- Se desgasificó la celda a  $80^{\circ}\text{C}$  en condiciones de vacío y se registró el peso al final.
- Se añadieron aditamentos en la celda para instalarlo en el equipo de BET.
- Una vez que la cámara es llenada de nitrógeno líquido se inició la medición.

## 2.3 Actividad Fotocatalítica

### 2.3.1 Reactores

#### 2.3.1.1. Evaluación fotocatalítica en medio acuoso

El sistema que se utilizó para determinar la actividad fotocatalítica de las muestras para la degradación de contaminantes en medio acuoso estuvo conformado por una caja de madera de  $60\text{ cm}^3$  en donde dentro de la misma se colocó una plancha eléctrica (figura 6a) la cual fue usada específicamente para mantener en agitación la mezcla del índigo carmín y el fotocatalizador en forma de polvo con un agitador magnético. El reactor tipo batch de vidrio (figura 6b) fue colocado sobre la plancha, este recipiente tiene una pared doble con entrada y salida de flujo de agua para evitar el calentamiento por la radiación de la lámpara, lo cual fue controlado por un enfriador de agua (ISOTEMP 3006D) (figura 6c). El recipiente de vidrio tiene un hueco en el centro en donde se introdujo la lámpara (6000K) (figura 6d) que emite radiación en la región UV/Vis.

Como modelo de reacción en fase acuosa se siguió la degradación del colorante índigo carmín, para lo cual se preparó una solución de 0.1g. del colorante en un matraz de aforación de 1 L. para tener una concentración de 100 ppm como base (figura 7a).

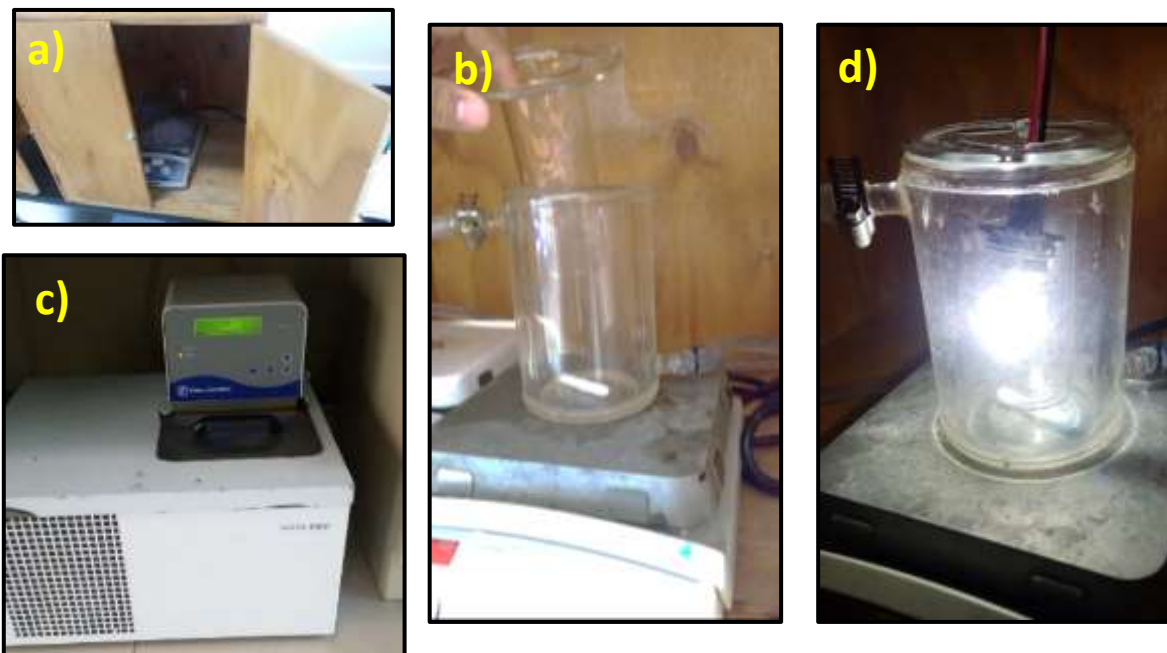


Figura 6 (a) Cámara donde se lleva a cabo el proceso fotocatalítico en fase acuosa, (b) Reactor de vidrio enfriado con entrada y salida de agua y aditamento para colocación de lámpara en el centro, (c) sistema de circulación de agua para enfriamiento, (d) lámpara.

La concentración inicial del colorante fue fijada en 30 ppm. Para el cálculo de volumen que se necesitó para diluir la base (100 ppm.) se aplicó la siguiente ecuación:

$$c_1 v_1 = c_2 v_2 \quad (\text{Ec. 5})$$

En donde  $c_1$  es la concentración base,  $v_1$  es lo que se agrega de  $c_1$  al  $v_2$ ,  $c_2$  es la concentración que se requiere, y  $v_2$  es el volumen del matraz aforado que se utilizó para este experimento (250 mL), figura 7b.

Una vez que se obtuvo la solución de índigo carmín a 30 ppm, se añadieron 250mg de fotocatalizador al matraz (figura 7c), se agitó manualmente y fue colocado 10 minutos en ultrasonido (figura 7d).

Se encendió el equipo de enfriamiento y se colocó el agitador magnético en el recipiente de vidrio, se vertió la mezcla del fotocatalizador dispersado en la solución del colorante en el reactor de vidrio, posteriormente se cerró la caja de madera para que estuviera un lapso de 1 hora en oscuridad, posteriormente se tomó una muestra para determinar la concentración inicial del colorante una vez alcanzado el equilibrio de adsorción en la superficie del

fotocatalizador Al encender la lámpara se tomaron muestras cada 10 minutos con una pipeta de plástico para seguir la evolución de la concentración del índigo carmín.

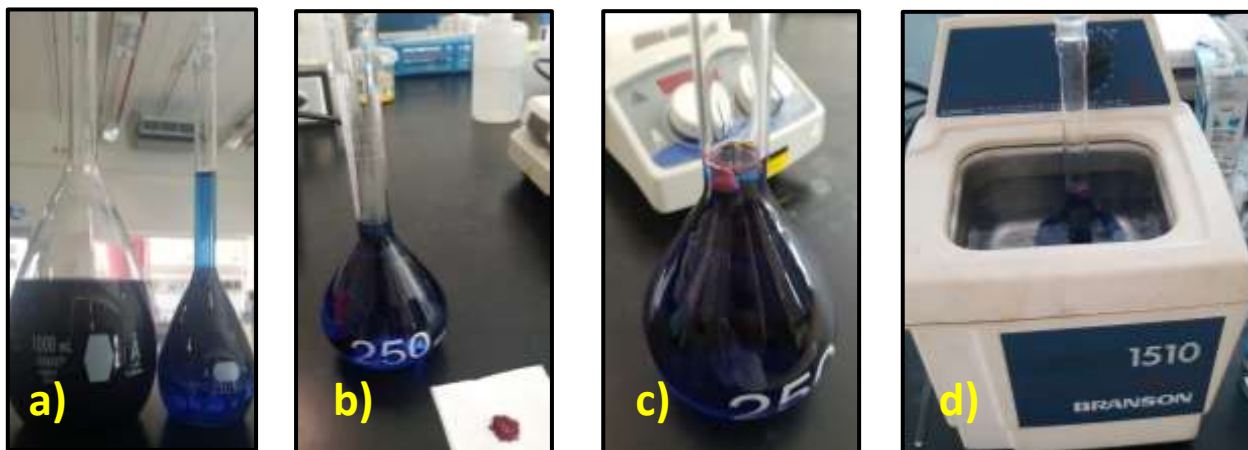


Figura 7 (a) Preparación de una solución de 30 ppm (matraz derecho) a partir de una concentración de 100 ppm de índigo carmín, (b) preparación de matraz aforado (250 mL) y fotocatalizador, (c) mezcla de SbSI con el colorante (30 ppm), (d) 10 minutos en ultrasonido de la mezcla.

El ensamblaje del reactor de agua se muestra en la figura 8 en donde se pueden observar todos los elementos mencionados para llevar a cabo el experimento de la degradación del índigo carmín, también se preparó un experimento en donde no se añadió fotocatalizador y se evaluó la concentración con respecto al tiempo de irradiación para determinar el grado de fotólisis que experimentó el colorante orgánico en estas condiciones.

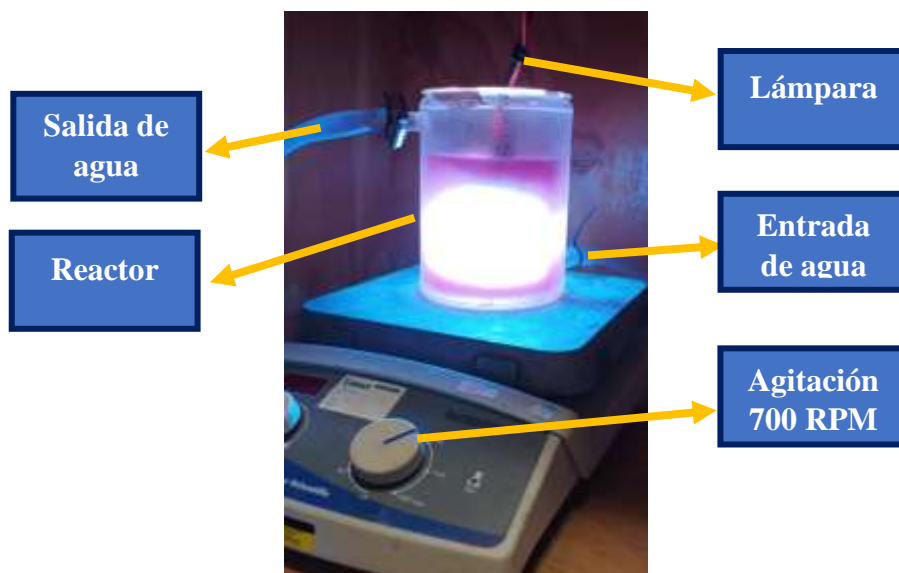


Figura 8 Partes principales del reactor fotocatalítico para pruebas en medio acuoso.

### 2.3.1.2 Evaluación fotocatalítica en medio gaseoso.

El sistema para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales en la remoción de contaminantes en aire fue construido en base a la norma ISO22197-1, utilizando la oxidación del óxido nítrico (NO) como modelo de reacción (figura 9).



Figura 9 Reactor fotocatalítico para reacciones en fase gaseosa, en la parte derecha de la imagen se encuentran los tanques de NO y de aire cero, los equipos reguladores y de detección están a su lado izquierdo y, en la parte izquierda se observa el equipo de cómputo que recolecta los datos obtenidos.

La concentración del gas problema, NO, fue diluida de 100 a 1 ppm con aire cero mediante un calibrador de gases MULTI-GAS Calibrator, lo cual fue registrado en un sensor de gases EcoPhysics 88p. Una vez estabilizada la concentración de NO, el gas fue pasado a través del reactor para su contacto con la muestra.

El fotocatalizador se pesó y se registró la masa a utilizar, en estos experimentos se utilizó 0.1 g, este material fue colocado en un vidrio de 10x5cm el cual fue limpiado con alcohol etílico. El material a utilizar como fotocatalizador fue dispersado homogéneamente en todo el vidrio utilizando alcohol etílico como agente dispersante, utilizando una brocha de cerdas finas para depositarlo sobre el vidrio y posteriormente secarlo al aire. El vidrio con el fotocatalizador fue colocado en una base metálica hueca en donde fue sellada con otro vidrio y una base metálica con tornillos para impedir el acceso o salida de gases. La base metálica fue colocada dentro de una caja de madera como la descrita en la metodología de la reacción en fase acuosa, se conectaron las mangueras de entrada y salida. Una computadora registró la concentración del gas, al cerrar esta caja que contiene el reactor se permitió que la muestra se mantuviera en oscuridad, en la parte superior de la caja por dentro fue colocada una lámpara de espectro de emisión visible para los experimentos de SbSI y ultravioleta para la experimentación con  $Sb_4O_5Cl_2$ .

Típicamente se obtuvo una gráfica (Figura 10) de la concentración NO vs tiempo, en la primera etapa mostrada en la imagen es donde el equipo se estabilizó con una concentración de NO alrededor de las 1,000 ppb, la segunda etapa correspondió la medición de la entrada de los gases al reactor y su posterior estabilización, en la tercera parte es cuando se encendió la lámpara y se registró la actividad fotocatalítica del material sintetizado para eliminar NO del aire.

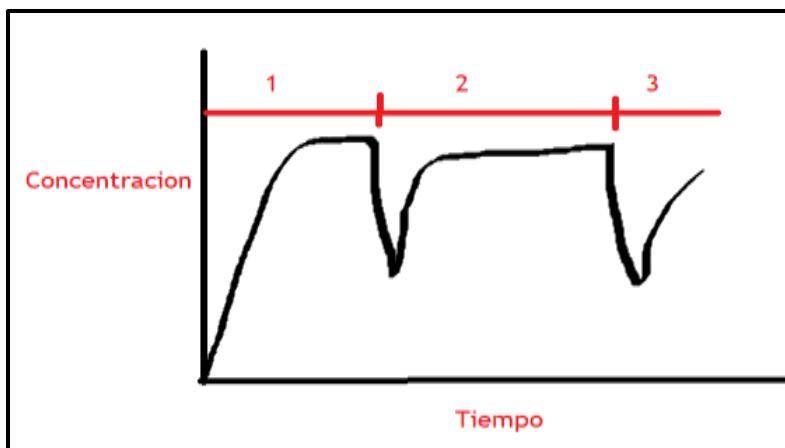


Figura 10 Perfil de la variación de la concentración de NO vs tiempo en las distintas etapas de la evaluación de la actividad fotocatalítica del material sintetizado.

### 2.3.2 Degradación del contaminante

La actividad fotocatalítica en fase acuosa de los materiales sintetizados fue evaluada siguiendo la decoloración del índigo carmín por un método colorimétrico en un espectrofotómetro UV-Vis Cary serie 500 marca Agilent.

Para este propósito fueron tomadas alícuotas de muestra a diferentes tiempos de reacción, las cuales fueron centrifugadas a 3,500 rpm para la separación del fotocatalizador previo al análisis colorimétrico.

En el equipo de DRS se utilizan 2 celdas de cuarzo, una con agua desionizada la cual marca la línea base (cero) y otra celda que midió la concentración de índigo carmín en el líquido (Figura 11).



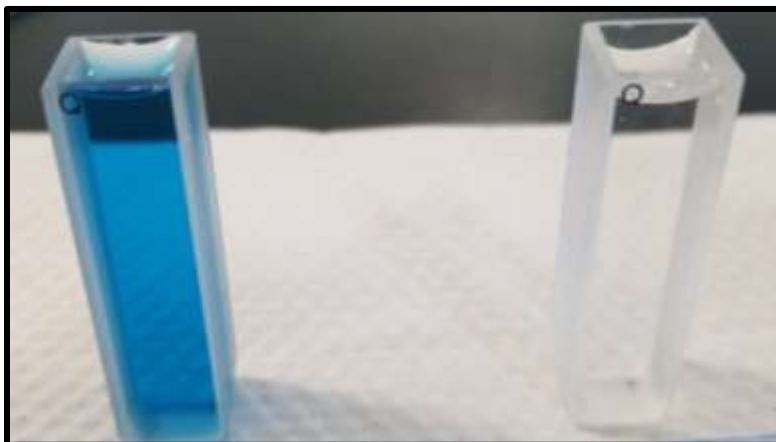


Figura 11 Celdas de cuarzo con agua desionizada (parte derecha), 30 ppm de índigo carmín (parte izquierda)

Las mediciones fueron realizadas a 612 nm, que corresponde con la longitud de onda de máxima absorbancia del índigo carmín<sup>34</sup>. Bajo estas condiciones se realizó la curva de calibración utilizando soluciones de 0, 10, 15, 20, 25 y 30 ppm como se muestra en la figura 12.

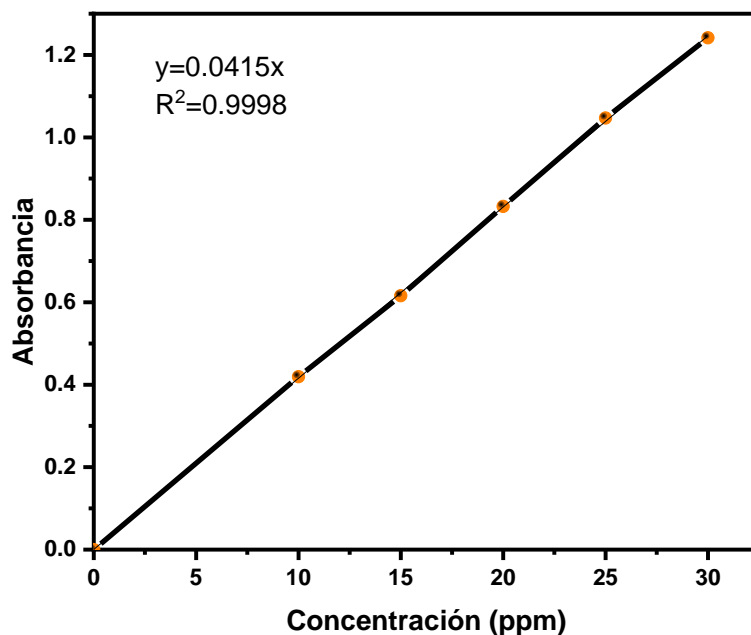


Figura 12 Curva de calibración realizada en el espectrofotómetro de luz UV/Vis y coeficiente de correlación en la determinación cuantitativa del colorante índigo carmín.

Los datos fueron graficados en concentración (ppm) vs tiempo (min) para obtener el porcentaje de degradación del colorante orgánico.

## 2.3.3 Cálculo de constante de velocidad de reacción y tiempo de vida media

Para calcular la constante de velocidad de reacción se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood<sup>35</sup> para una reacción de primer orden por lo que se utilizó la ecuación 6:

$$-\frac{d[C]}{dt} = kC \quad (\text{Ec. 6})$$

En donde  $C$  es la concentración a un tiempo  $t$ ,  $k$  es la constante de descomposición de primer orden y  $t$  es el tiempo, si se integra la ecuación 6 se obtiene:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (\text{Ec. 7})$$

En donde  $C_0$  es la concentración inicial, dado que es una ecuación tipo  $y = mx + b$ , se obtendrá una línea recta con una pendiente negativa “ $m$ ” cuyo valor absoluto corresponde a la constante de velocidad  $k$ .

Para corroborar que el modelo de Langmuir-Hinshelwood es aplicable para una reacción de primer orden, se grafica de la Ec.7 el  $\ln$  de la concentración inicial entre la evolución de la concentración del índigo carmín vs el tiempo en minutos.

Una vez obtenida la constante aparente de velocidad ( $k$ ) se puede obtener el tiempo de vida media con la ecuación 8, el cual se refiere al tiempo que necesita el fotocatalizador usado para degradar el 50% del contaminante.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (\text{Ec.8})$$

#### 2.3.4 Mineralización del contaminante (TOC)

La mineralización de la molécula de índigo carmín a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en función del tiempo de irradiación fue seguida en un analizador de carbón orgánico total SHIMADZU TOC-L CSN, mostrado en la figura 13.



Figura 13 Equipo SHIMADZU TOC-L CSN para las mediciones de carbón orgánico total en fase acuosa.

Para realizar el proceso de medición de las muestras primero se realizaron 3 curvas estándar, para la medición del TC (*Carbono Total*) se utilizó hidrogenoftalato de potasio (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>) grado reactivo, para el IC (*Carbono Inorgánico*) se utilizó bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) y carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) grado reactivo y para la curva TN (*Nitrógeno total*) se utilizó sulfato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La solución del colorante (índigo carmín) se preparó con agua grado desionizada a 100 ppm, siguiendo una metodología similar a la que se utilizó en el estudio de la degradación del índigo carmín en el reactor de agua. Se tomaron muestras con alícuotas de plástico en diferentes momentos, primero a tiempo 0 (estándar) a los 60 minutos (adsorción), y después cada 24 horas se evaluó la concentración del carbón orgánico total .

El porcentaje de carbono orgánico teórico inicial (%C) en ppm se determinó con la ecuación 9

$$\%C = \left( \frac{c_2}{M_a} \right) (C_0) \quad (\text{Ec. 9})$$

donde  $c_2$  = Número de átomos de carbono en la molécula del colorante,  $M_w$  = peso molecular y  $c_0$  es la concentración inicial en ppm utilizada de la solución del colorante. En el caso del colorante índigo carmín el porcentaje de carbono teórico es 28% <sup>36</sup>.

### 2.3.5 Fotoluminiscencia

Para determinar la separación de cargas fotogeneradas (electrones y huecos) en los materiales sintetizados se analizó el espectro de emisión de fotoluminiscencia, la medición se llevó a cabo en un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS55.

Se realizaron dispersiones de 2 mg de SbSI en 3 mL de etanol, para el caso de  $Sb_4O_5Cl_2$  se dispersaron 12mg. de la muestra. Los espectros de emisión utilizados en la medición fueron a 400<sup>10</sup> y 315 nm para el SbSI y  $Sb_4O_5Cl_2$ , respectivamente.

### 2.3.6 Caracterización por XPS

Para el estudio de las muestras por XPS fue utilizado un espectrofotómetro K-Alpha Surface Analysis de Thermo Scientific, para lo cual las muestras se prensaron y colocaron en una cámara de ultra alto vacío por 24 horas. Posteriormente se midió en un amplio rango de energía en donde se presentan los diferentes niveles de energía s, p, d, f (0-1350 eV) de los elementos. Los parámetros que se utilizaron en la medición de esta técnica se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de medición utilizados en el espectrofotómetro de XPS

Parámetros.	
Tiempo de adquisición total	2.5 min
Número de escaneos	10
Ánodo	Al K $\alpha$
Tamaño del barrido	400 $\mu$ m
Modo de lente	Estándar
Modo de analizador	CAE: Energía de paso 50.0 eV
Tamaño del paso de energía	0.10 eV
Número de pasos de energía	301

## 3.0 Resultados

Partiendo de la metodología de síntesis aplicada en la obtención de los oxihaluros de bismuto BiOX (X=Cl, Br, I), así como del uso de las sales de los elementos metálicos involucrados más comunes en síntesis en medio acuoso, se hicieron experimentos para determinar las condiciones experimentales para la obtención por coprecipitación en forma cristalina de las fases SbSI y Sb<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Los resultados mostraron la consecución exitosa de ambos compuestos, y en cantidades apreciables para su caracterización y estudio de su actividad fotocatalítica. Partiendo de este resultado, se procedió a optimizar su síntesis mediante la modificación de algunas variables experimentales.

### 3.1 SbSI

#### 3.1.1 Difracción de rayos X

La caracterización estructural de las 11 muestras generadas al seguir el diseño experimental propuesto para la optimización de la síntesis de SbSI, indicó que a partir de sus respectivos patrones de difracción de rayos-X, estos presentaron concordancia con la tarjeta No. 085301 de la base de datos ICSD del compuesto SbSI, el cual tiene un sistema ortorrómbico, grupo espacial Pnam (no.62) y Z=4. La totalidad de los difractogramas pueden consultarse en el Anexo 1, en la figura 14, a manera de ejemplo, se presenta el difractograma obtenido para la muestra N2 en comparación con el reportado en la tarjeta.

Todos los picos presentados en el difractograma fueron indexados de acuerdo a la tarjeta referida de la base de datos, sin embargo, en la mayoría de las muestras analizadas se presentaron pequeñas líneas de difracción en los valores 18.8° y 37.3°, las cuales no corresponden con SbSI, y fue asociado al tipo de radiación utilizada, ya que el filamento con el que se realizó la medición fue de cobalto y tiende a presentar picos cercanos a esos grados.

De manera particular, se obtuvo un bajo rendimiento en la formación de material para la muestra N1, aunque suficiente para llevar a cabo su caracterización. Por su parte, en el experimento de la muestra N5 no hubo nucleación y por lo tanto no precipitó material, razón por la cual no se incluye su caracterización en el Anexo 1.

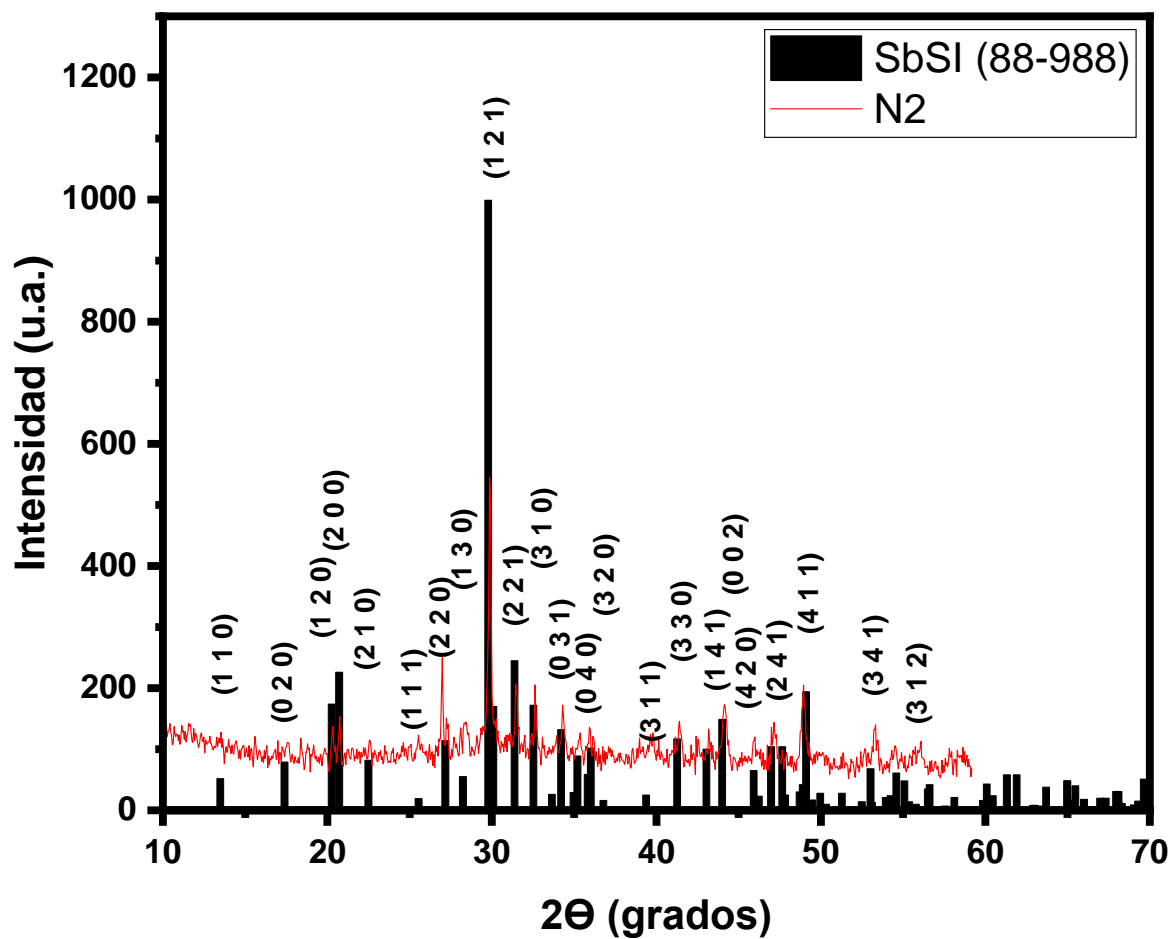


Figura 14. Difractograma de la muestra N2 (línea roja) comparada con la tarjeta ICSD-085301 SbSI (barras negras) para la síntesis de SbSI.

### 3.1.2 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

La figura 15 muestra la representación de la función derivada de la ecuación de Kubelka Munk en relación con la energía del fotón (Véase sección 2.2.2) para las muestras preparadas de acuerdo con el diseño experimental, observándose un comportamiento similar en todas las muestras analizadas, con valores de banda de energía prohibida entre 1.78-1.85, los cuales están dentro del intervalo de valores anteriormente reportados en la literatura. Los valores de  $E_g$  calculados para SbSI indicaron una importante absorción en la región visible del espectro electromagnético, lo que indica su potencial aplicación como fotocatalizadores para el aprovechamiento de la energía solar.

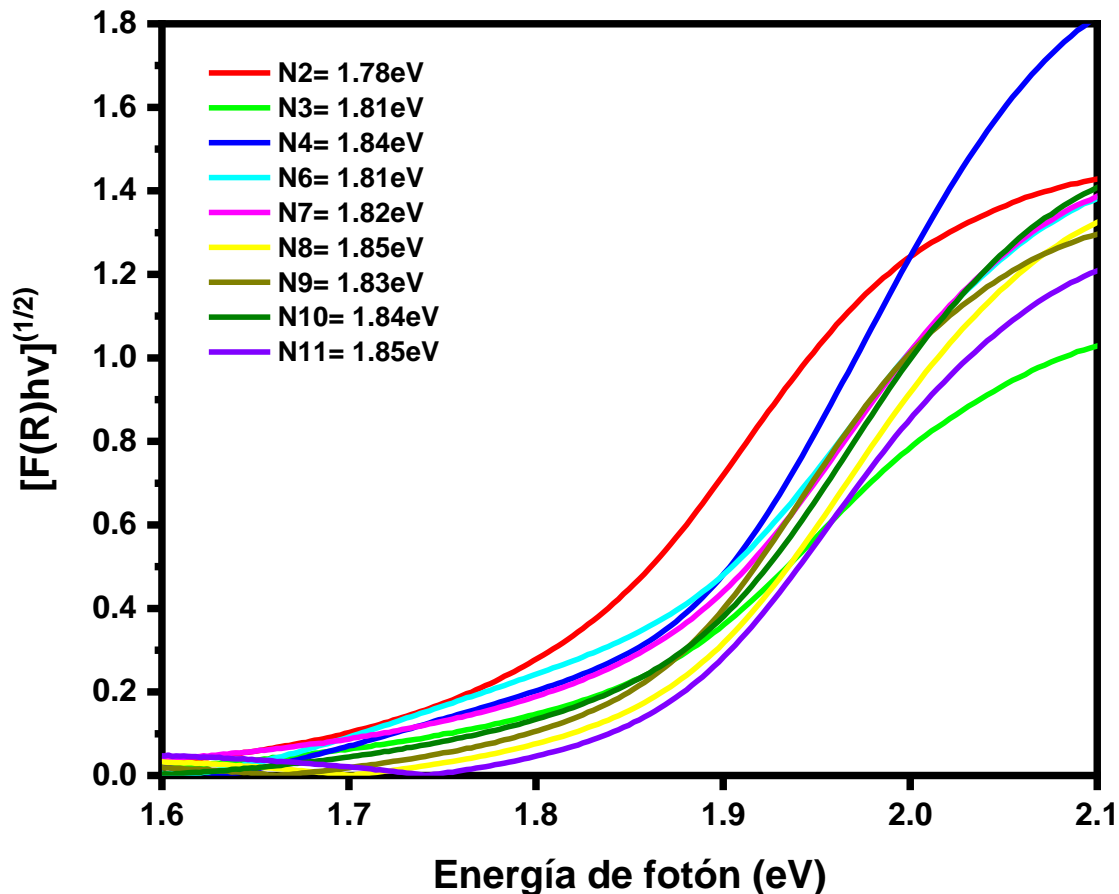
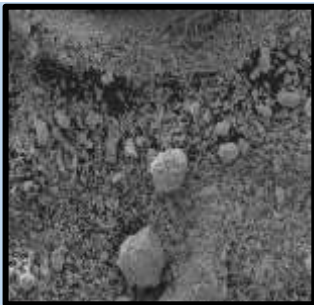
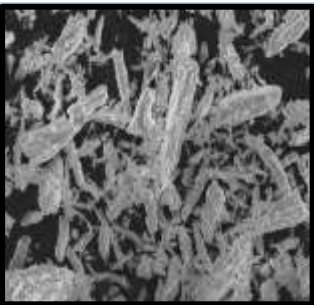
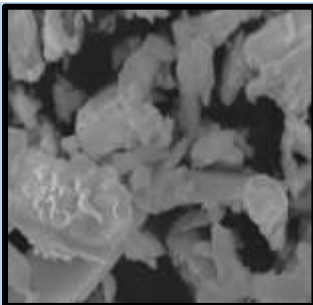

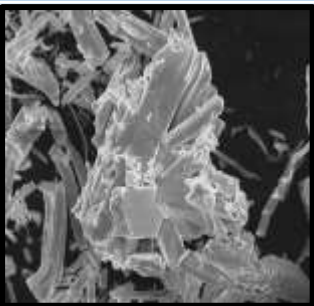

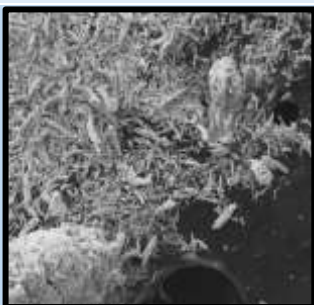
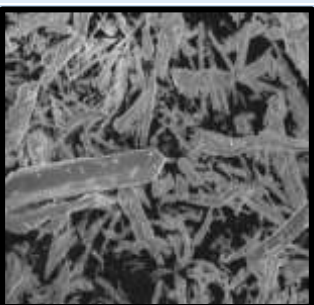



Figura 15 Gráfica derivada de la función de Kubelka Munk  $[F(R)hv]^{1/2}$  vs energía de fotón, medida con la técnica DRS UV/Vis para las muestras sintetizadas de SbSI.


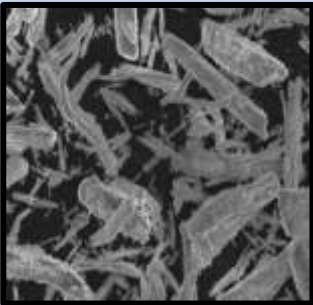
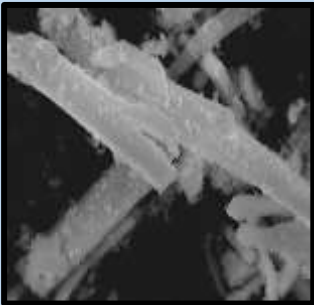
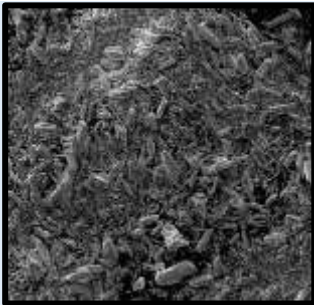
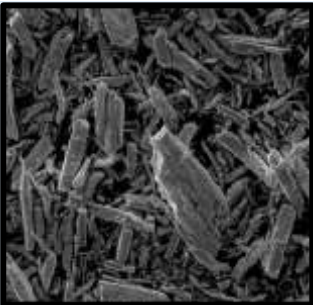
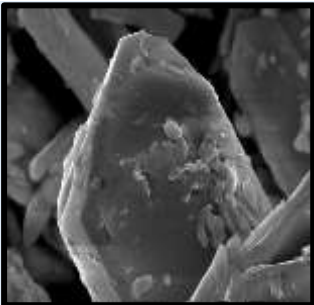

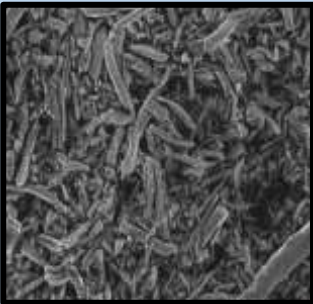
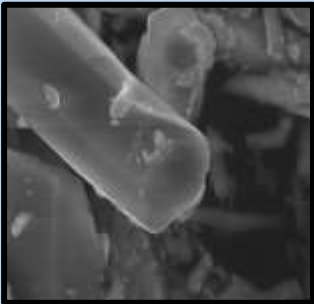
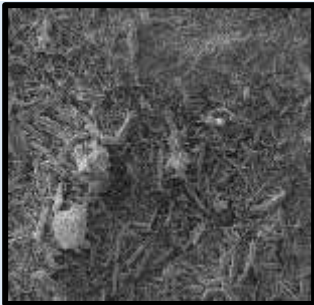
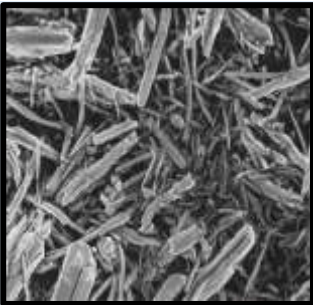
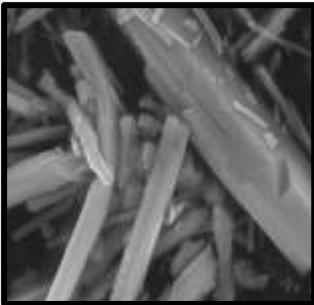
### 3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

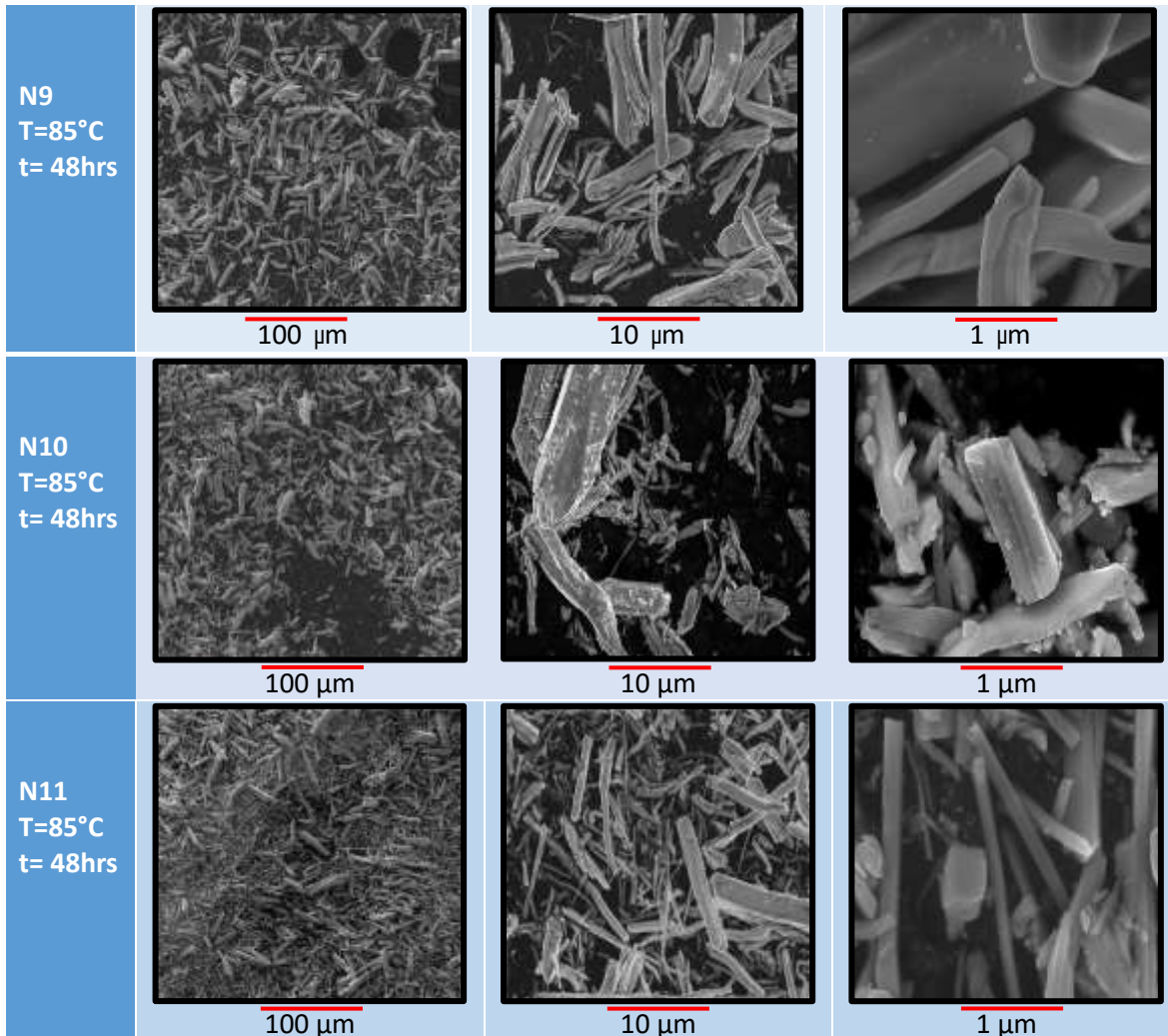
En las columnas mostradas de la tabla 3 de izquierda a derecha la magnificación aumenta de 1,000X hasta 60,000X, mientras que en las filas se especifica las condiciones de síntesis mostrado en el diseño experimental de la tabla 1 para el SbSI.

Tabla 3. Imagen de SEM de la morfología obtenida para las muestras de SbSI por coprecipitación con diferentes condiciones de síntesis a magnificaciones de 1000X, 8000X, 60000X.

	100 $\mu\text{m}$ ; Mag. : 1000X	10-20 $\mu\text{m}$ ; Mag. : 8000X-4000X	1 $\mu\text{m}$ ; Mag. : 60000X
<p>N1 T=70°C t= 24hrs</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p>	 <p>10 <math>\mu\text{m}</math></p>	 <p>1 <math>\mu\text{m}</math></p>
<p>N2 T=100°C t= 24hrs</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p>	 <p>10 <math>\mu\text{m}</math></p>	 <p>1 <math>\mu\text{m}</math></p>
<p>N3 T=70°C t= 72hrs</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math></p>	 <p>10 <math>\mu\text{m}</math></p>	 <p>1 <math>\mu\text{m}</math></p>



	100 $\mu\text{m}$ ; Mag. : 1000X	10-20 $\mu\text{m}$ ; Mag. : 8000X-4000X	1 $\mu\text{m}$ ; Mag. : 60000X
N4 T=100°C t= 72hrs	 100 $\mu\text{m}$	 10 $\mu\text{m}$	 1 $\mu\text{m}$
N6 T=106°C t= 48hrs	 100 $\mu\text{m}$	 20 $\mu\text{m}$	 1 $\mu\text{m}$
N7 T=85°C t= 14hrs	 100 $\mu\text{m}$	 10 $\mu\text{m}$	 1 $\mu\text{m}$
N8 T=85°C t= 82hrs	 100 $\mu\text{m}$	 10 $\mu\text{m}$	 1 $\mu\text{m}$



La morfología obtenida de las muestras de SbSI, en general se caracteriza por la formación de barras planas nanométricas que a su vez forman pequeñas barras cilíndricas heptagonales de 3 μm de espesor y microbarras de 20-50 μm de largo.

Las muestras que fueron sintetizadas a corto tiempo de reacción, 24 h, y a la más baja temperatura 70°C, presentaron aglomerados de partículas de material, por lo que se deduce que las condiciones de síntesis en cuanto al tiempo y temperatura no fueron suficientes para el desarrollo completo de las micro barras (N1-N3). Para la muestra N7, la temperatura de síntesis fue de 85°C, pero en comparación a las de más muestras, el tiempo de síntesis fue aún más bajo, 14 h, presentando también aglomerados de partículas de morfología heterogénea. Las muestras sintetizadas a 85 y 100 °C (N4, N6, N8, N9, N10 y N11)

presentaron una morfología más homogénea, favoreciéndose el desarrollo de microbarras con un espesor aproximado de 3  $\mu\text{m}$ , y 50  $\mu\text{m}$  de largo en promedio. Este tipo de morfología desarrollada está asociada con el tipo de estructura del material y el crecimiento del cristal en la dirección cristalina del eje  $c$ <sup>17</sup>. A través de imágenes de SEM se ha podido observar la sección transversal de las nano-barras que confirman un crecimiento cristalino ortorrómbico de  $\text{SbSI}$ <sup>38</sup>.

La temperatura es un factor importante en la síntesis del material, ya que beneficia la formación de la fase, sin embargo, el tiempo es otro factor determinante en el alcance de la morfología final de las muestras, incide en el crecimiento de las partículas en forma de nanobarras.

### 3.1.4 Área superficial

Para el análisis del área superficial específica por el método de BET, se tomó como criterio de elección a aquellas muestras con una de la mayor (N10) y una de la menor (N2) actividad fotocatalítica en la reacción de degradación del índigo carmín. Las figuras 16 y 17 muestran las gráficas de adsorción desorción del N<sub>2</sub>.

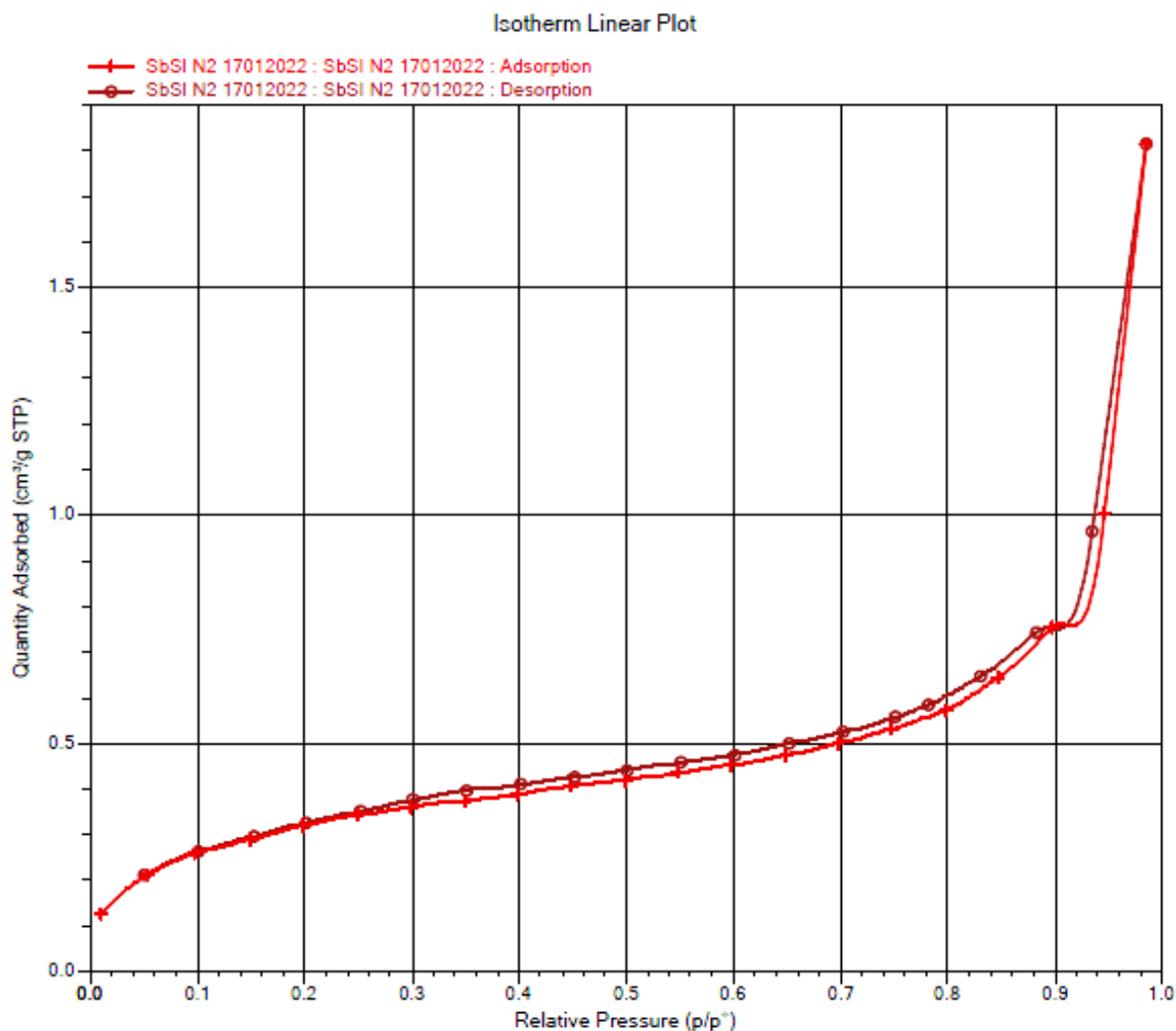


Figura 16 Isotherma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para la medición del área superficial de la muestra N2. Nota: Se desgasificó por vacío a 80°C durante 5 horas.

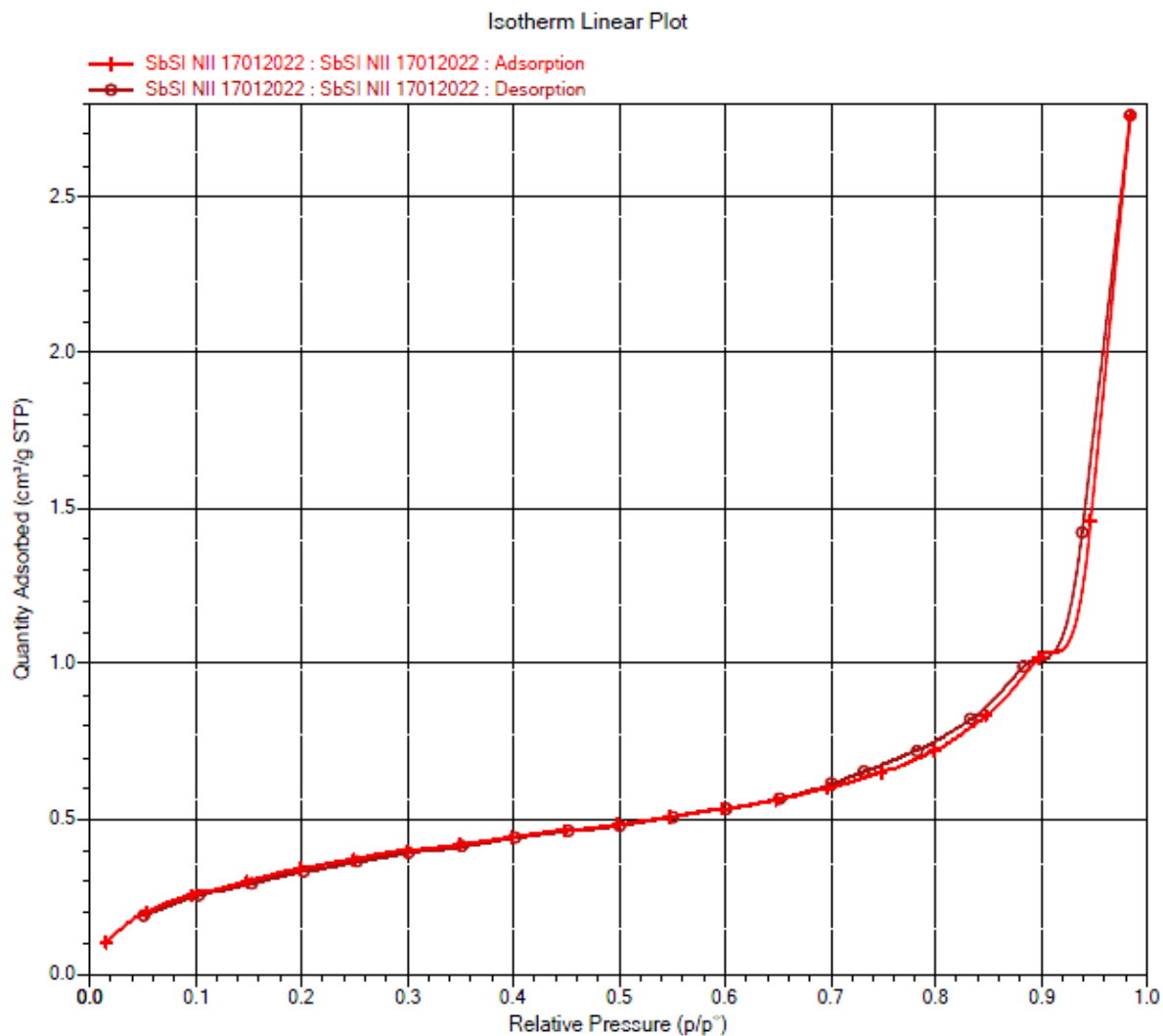


Figura 17 Isotherma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para la medición del área superficial de la muestra N10. Nota: Se desgasificó por vacío a 80°C durante 5 horas.

Además del área superficial, con el protocolo de medición BET se pueden obtener otros datos, como por ejemplo la porosidad que tiene el material medido. Las características texturales de las muestras analizadas son presentadas en la tabla 4.

Tabla. 4 . Área superficial específica y tamaño de poros de las muestras N2 y N10.

Muestra	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Área total en poros (m <sup>2</sup> /g)
<b>N2</b>	1.15	0.35
<b>N10</b>	1.32	0.56

El valor de área superficial para las dos muestras analizadas apenas es superior a  $1 \frac{m^2}{g}$ . Los resultados de área total en poros también presentaron valores relativamente bajos de 0.35 y  $0.56 \frac{m^2}{g}$ . Dada la incidencia de las propiedades texturales en un material a utilizarse como fotocatalizador, es evidente que existe una importante área de oportunidad para la síntesis de SbSI que produzca áreas superficiales de al menos un orden de magnitud superior.

Según la IUPAC existen 6 diferentes tipos de isothermas de adsorción, con respecto a los isothermas obtenidos para las muestras sintetizadas en este trabajo, se puede determinar que el tipo de isoterma es para un material no poroso o con macroporos con adsorción monocapa-multicapa (Tipo IV). En donde la adsorción se incrementa a presiones relativamente bajas por el contacto de las moléculas adsorbato con las altas secciones de energía<sup>2</sup>.

### 3.1.5 Actividad fotocatalítica en medio acuoso de SbSI

Las muestras de SbSI sintetizadas bajo diferentes condiciones experimentales mostraron una alta actividad para la degradación de índigo carmín, observándose desde un 80% de degradación para el colorante orgánico en la muestra N2, hasta alcanzar un valor de 94% de degradación para la muestra N7.

Del análisis del conjunto de muestras estudiadas, se observó que cuando la síntesis fue llevada a una temperatura a partir de 100°C, los porcentajes de degradación del índigo carmín respecto a la muestra N10 disminuyeron entre un 8.5%-14%. Por lo contrario, para el grupo de muestras sintetizadas a baja temperatura, 85°C, para los diferentes tiempos de reacción, se alcanzaron los mayores porcentajes de decoloración (90-92%).

En la figura 18 se muestra la evolución de la concentración del índigo carmín (30 ppm) por la actividad fotocatalítica de las muestras de SbSI. El experimento realizado en ausencia del fotocatalizador indicó que el índigo carmín no sufrió ninguna decoloración por un proceso de fotólisis, lo que reveló el efecto combinado del fotocatalizador y la radiación de la lámpara indispensable para iniciar la degradación del colorante orgánico. Los porcentajes de degradación obtenidos para la muestra SbSI son presentados en la tabla 5.

La muestra N10 fue seleccionada para llevar a cabo un estudio más profundo de SbSI como fotocatalizador, no sólo por presentar de los valores más altos de decoloración de índigo carmín (92%), sino también por el rendimiento del material obtenido, ya que la muestra N10 presentó un alto rendimiento para la formación del material por coprecipitación (33%).

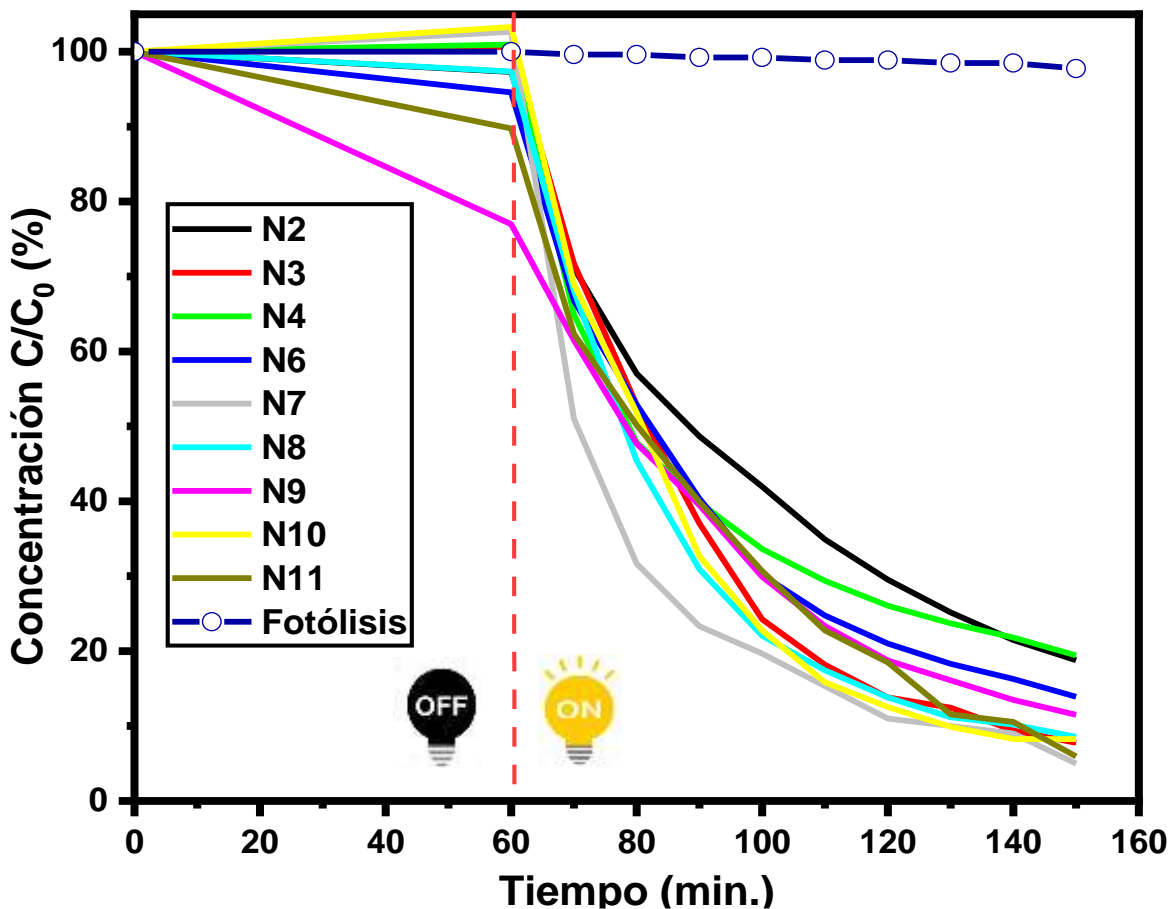


Figura 18 Evolución de la decoloración del índigo carmín (30 ppm) para las diferentes muestras midiendo la concentración del colorante vs tiempo.

Tabla 5. Porcentajes de decoloración para el índigo carmín utilizando las diferentes muestras del SbSI como fotocatalizador. La  $C_0$  se tomó como la primera concentración después de la absorción en oscuridad.

Muestra	% de decoloración	Muestra	% de decoloración
N1	--	N7	94
N2	80	N8	91
N3	92	N9	85
N4	80	N10	92
N5	--	N11	93
N6	85		



### 3.1.6 Constante de velocidad de reacción ( $k$ ) y tiempo de vida media

La evolución de la concentración del índigo carmín en función del tiempo de irradiación pudo ser ajustado a una reacción de primer orden, como se observa en la figura 19. (véase sección 2.3.3). Bajo esta condición, la pendiente del gráfico de  $\ln(C/C_0)$  vs  $t$  representa la constante de velocidad de la reacción,  $k$ . El cálculo de la constante de velocidad cuando se utilizaron diferentes muestras de SbSI y el tiempo de vida media del colorante son mostrados en la tabla 6.

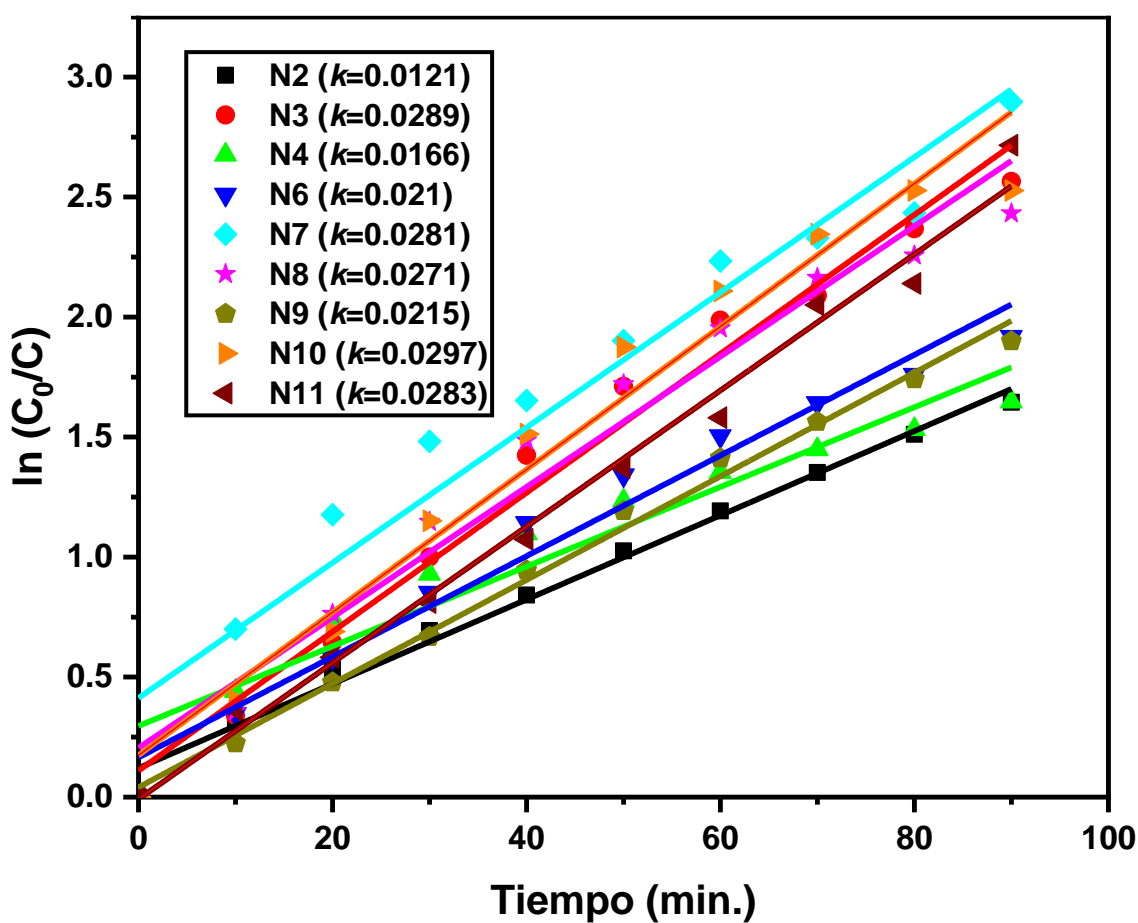


Figura 19 Valor de la constante de velocidad de reacción cuando se utilizó SbSI para la decoloración del contaminante índigo carmín (30 ppm).

Para la muestra elegida (N10) se obtuvo una constante de velocidad de reacción aparente  $k=0.0297\text{min}^{-1}$ , para la N2 se obtuvo una  $k=0.0121\text{min}^{-1}$ , y un tiempo de vida media de 23.34 y 57.28 min. para las muestras N10 y N2 respectivamente, el cual se refiere al tiempo que le lleva decolorar el 50% de la solución del contaminante.

*Tabla 6. Tiempo de vida media y constante de velocidad utilizando las muestras sintetizadas de SbSI como fotocatalizador para la decoloración del índigo carmín (30 ppm).*

Muestra	Constante $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Tiempo de vida media (min)
<b>N1</b>	----	----
<b>N2</b>	0.012	57.28
<b>N3</b>	0.028	23.98
<b>N4</b>	0.016	41.76
<b>N5</b>	----	----
<b>N6</b>	0.021	33.01
<b>N7</b>	0.028	24.67
<b>N8</b>	0.027	25.58
<b>N9</b>	0.021	32.24
<b>N10</b>	0.029	23.34
<b>N11</b>	0.028	24.49

### 3.1.7 Carbón total orgánico (TOC)

El color del índigo carmín es proporcionado por un grupo cromóforo en su estructura molecular, el cual consiste en un doble enlace de carbono sustituido por dos grupos donantes de aminas y dos grupos aceptores de carboxilos. La decoloración de la solución probada fotocatalíticamente para el índigo carmín, representa la degradación del colorante y no necesariamente la mineralización del total de la estructura orgánica<sup>39</sup>. Se ha reportado que en el proceso de degradación de la molécula se crean intermediarios del índigo carmín cuando se ataca el doble enlace de su molécula, los principales compuestos formados son los metabolitos aromáticos 2-nitrobenzaldehído y el ácido orto-aminobenzoico, sin embargo, otros ácidos son formados para la mineralización completa como por ejemplo el málico, tartárico, amino-fumárico, malónico, glicólico, oxálico, acrílico, acético entre otros<sup>6</sup>.

El seguimiento de la mineralización del índigo carmín se presenta en la figura 20 a través de la evolución de la concentración del carbono total orgánico, el cual fue determinado midiendo el carbono total menos el carbono inorgánico (véase sección 2.3.4). Se observa que para el sulfoyoduro de antimonio no existe un cambio en cuanto a la concentración del TOC (Total Organic Carbon), incluso en algunos puntos de la gráfica puede observarse un incremento en cuanto a la concentración inicial de los resultados TOC, lo cual puede asociarse a la contaminación de la muestra o algún error de procedimiento, por lo que se determinó que no se alcanza la mineralización de la molécula orgánica del índigo carmín en el tiempo de estudio.

El tiempo que le llevó al SbSI decolorar más del 90% de índigo carmín a 100 ppm fue de 4.5 h. Se midió el pH de las soluciones resultantes del experimento, presentado una concentración básica para el índigo carmín inicialmente, sin embargo, después de la decoloración el pH cambió a una solución ácida por lo que puede ser atribuida a la formación de los ácidos carboxílicos iniciales formadas en la descomposición del grupo cromóforo en la reacción de foto-oxidación. Esto implica que, si bien los resultados de TOC indican que no se alcanzó la mineralización total de la molécula orgánica a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, el cambio de pH se puede asociar a la degradación de la molécula a ácidos de cadenas cortas. Esto indica la

potencialidad de SbSI de ser utilizado como fotocatalizador, lo cual requiere mejorar algunas de sus propiedades como el área superficial específica.

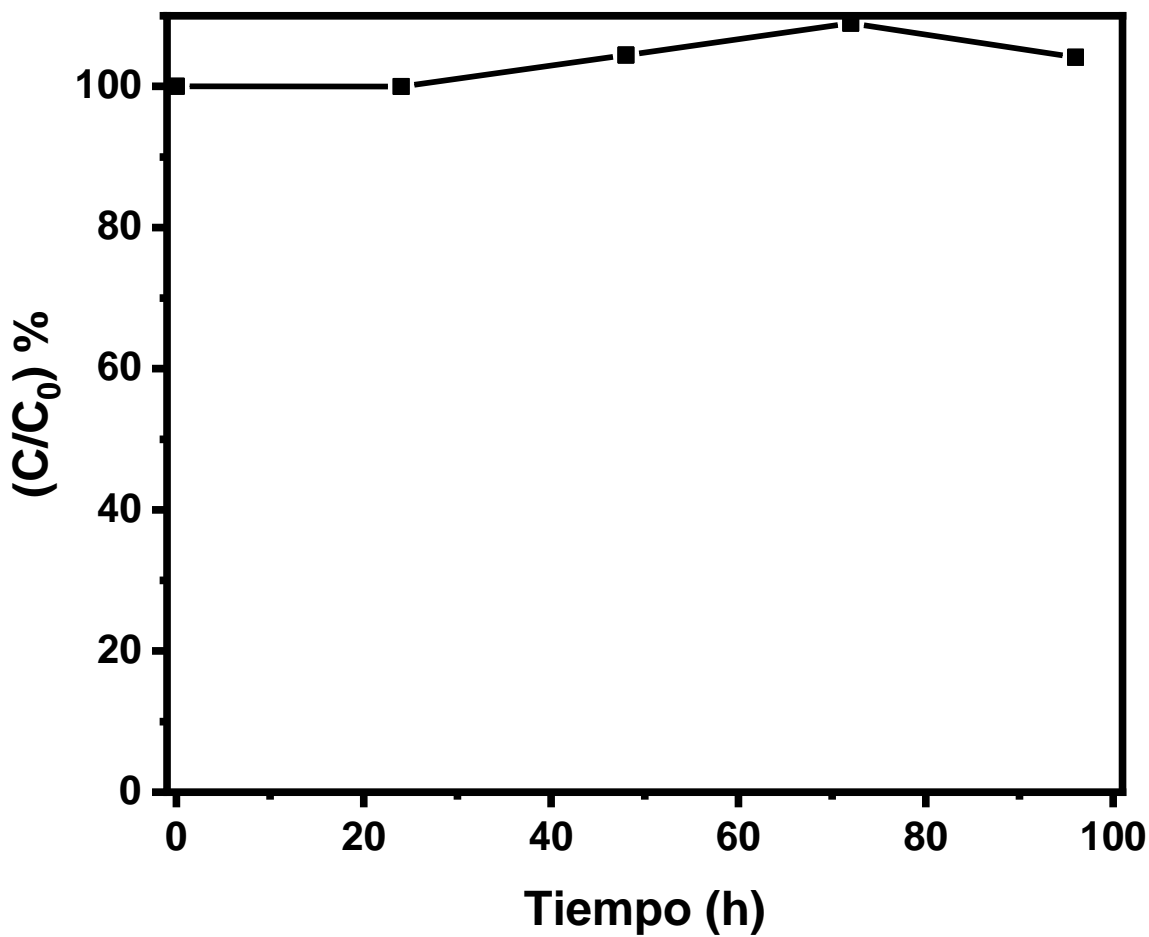


Figura 20 Evolución del TOC, para la muestra de sulfoyoduro de antimonio (N10).

### 3.1.8 Fotoluminiscencia

El análisis del espectro de fotoluminiscencia fue llevado a cabo en las muestras previamente seleccionadas, N2 y N10. La figura 21 muestra los espectros de emisión de fotoluminiscencia de las muestras analizadas.

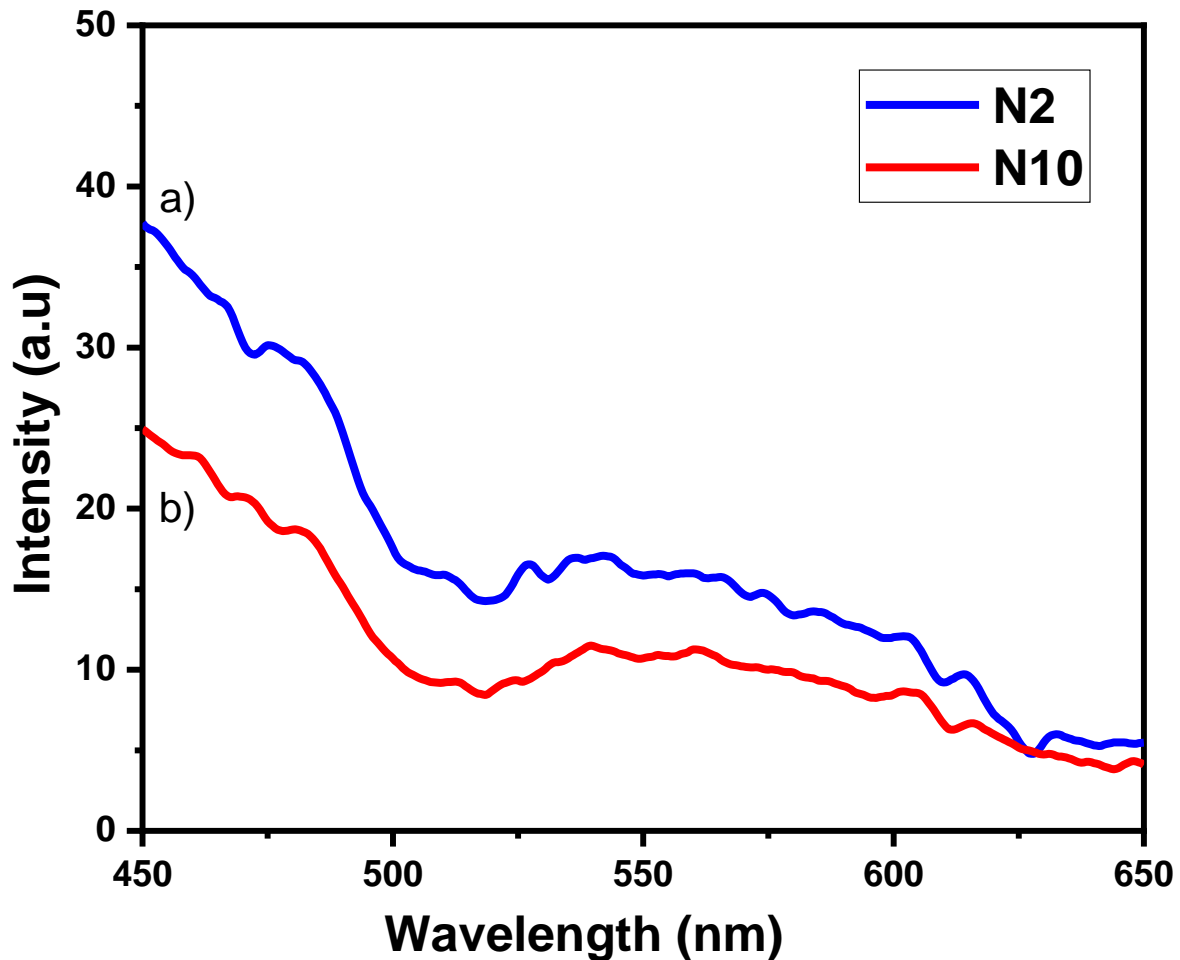


Figura 21 (a) Espectro de fotoluminiscencia de la muestra N2 (100°C, 24 h.), y (b) la muestra N10 (85°C, 48 h.) con una excitación de longitud de onda de 400 nm.

Los resultados de fotoluminiscencia muestran que para la muestra N2 existe una mayor emisión de radiación, lo cual tiene su origen en la recombinación de cargas lo cual no es deseable en un material fotocatalizador, ya que las interacciones de las cargas producen pérdidas de energías en el sistema y tienden a tener menor actividad fotocatalítica.

Por otro lado, la muestra N10 en comparación a la N2 tiene menor recombinación de cargas por lo que el fenómeno de fotocátalisis heterogénea puede estar más favorecido<sup>3</sup>, resultado que está en concordancia con lo observado en la decoloración del índigo carmín y que puede explicar en parte el origen de las diferencias observadas en la actividad fotocatalítica de las muestras.

### 3.1.9 Análisis por XPS de muestras de SbSI

Los resultados de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se muestran en la figura 22 a-b. Los espectros de la muestra N2 y N10 presentaron señales en los mismos valores de energía de enlace.

En los espectros XPS se puede distinguir la presencia de las señales correspondientes a los elementos Sb, S y I, en el rango de 0-1350eV, lo que contribuye a la identificación de la fase SbSI. Las muestras no presentaron contaminación de los precursores ni de cualquier gas a excepción de cierto carbono en la superficie, debido al CO<sub>2</sub> presente en la atmosfera, por lo que se entiende que en la gráfica aparezca el pico de energía del carbono a un valor de energía de enlace a 284.6 eV.

El porcentaje en peso de los elementos contenidos en la muestra N2 fue de 47.7%,16.9% y 33.2% de Sb, S y I respectivamente, y para la muestra N10 fue de 67.3%,17.3% y 15.5% de los elementos Sb, S y I respectivamente, en la muestra N2 si se presentan los valores esperados, ya que se esperaban valores de 43.4% para el antimonio (Sb), 11.4 % para el azufre (S), y 45.2% para el yodo (I), sin embargo, en la N10 el antimonio (Sb) predomina a expensas de una perdida de yodo (I).

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X también puede ser utilizada para medir la energía de la banda de valencia con los espectros XPS, haciendo una interpolación hacia el eje X en los primeros espectros. En la figura 22 c-d, se puede observar un importante cambio en cuanto los valores de la banda de valencia, dando valores de 2.85 y 0.35 eV para las muestras N2 y N10 respectivamente. Estos valores son importantes ya que al ser distintos los valores de banda de valencia (VB) por ende modifican los de la banda de conducción (CB), lo cual implica una diferencia con respecto al potencial de oxidación del índigo carmín.

Para un análisis más profundo, en este trabajo las señales Sb 3d, S 2p, y I 3d fueron seleccionadas ya que son las que se presentan de manera más intensa en el espectro. En la figura 23 a) es presentada la gráfica del espectro XPS de alta resolución para la muestra N2, en donde se observa el doblete de la órbita de spin característico del antimonio  $Sb\ 3d_{5/2}$  y  $Sb\ 3d_{3/2}$ , con las intensidades 529.08 eV y 538.38 eV respectivamente. Por otro lado, para la

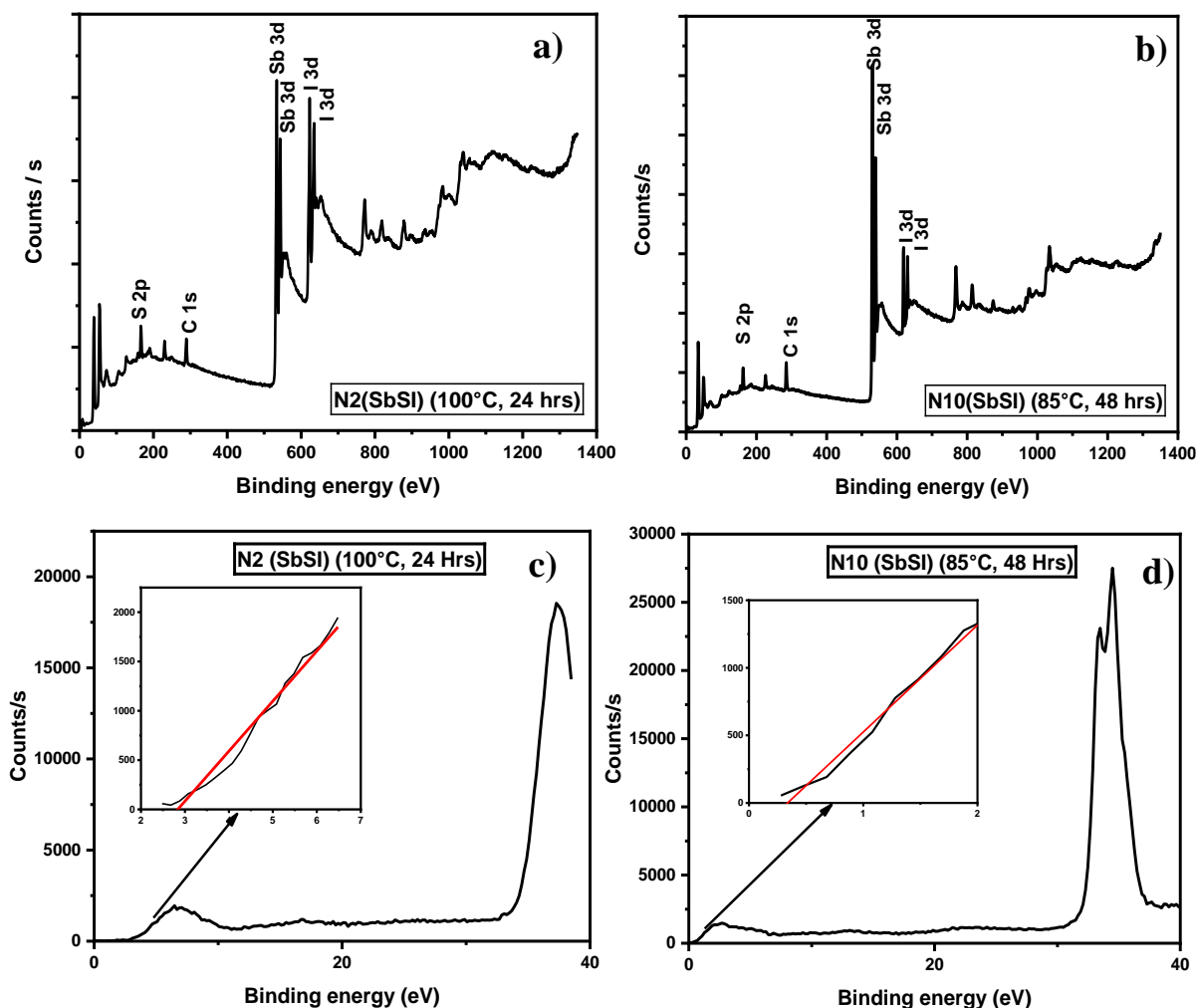


Figura 22 (a) Espectro XPS en el rango 0-1350 eV para las muestras N2 , (b) N10 y XPS de la banda de valencia de SbSI para las muestras (c)N2 (d)N10.

muestra N10 cuyo espectro de alta resolución se muestra en la figura 23 d) se obtuvieron valores similares 529.68 eV y 538.98eV..

Los espectros de XPS para el doblete de spin de órbita del azufre S 2p son mostrados en la figura 23 b) y e), las intensidades están localizadas muy cercanas en los valores de energía, por lo que se superponen los dos picos y crean una curva con dos picos, los dobletes  $S 2p_{3/2}$  y  $S 2p_{1/2}$



$S\ 2p_{1/2}$  corresponden a los valores de energía de 162.58 eV y 161.38 eV respectivamente para las muestras N2 y N10. En este espectro por la cercanía de éstos se puede

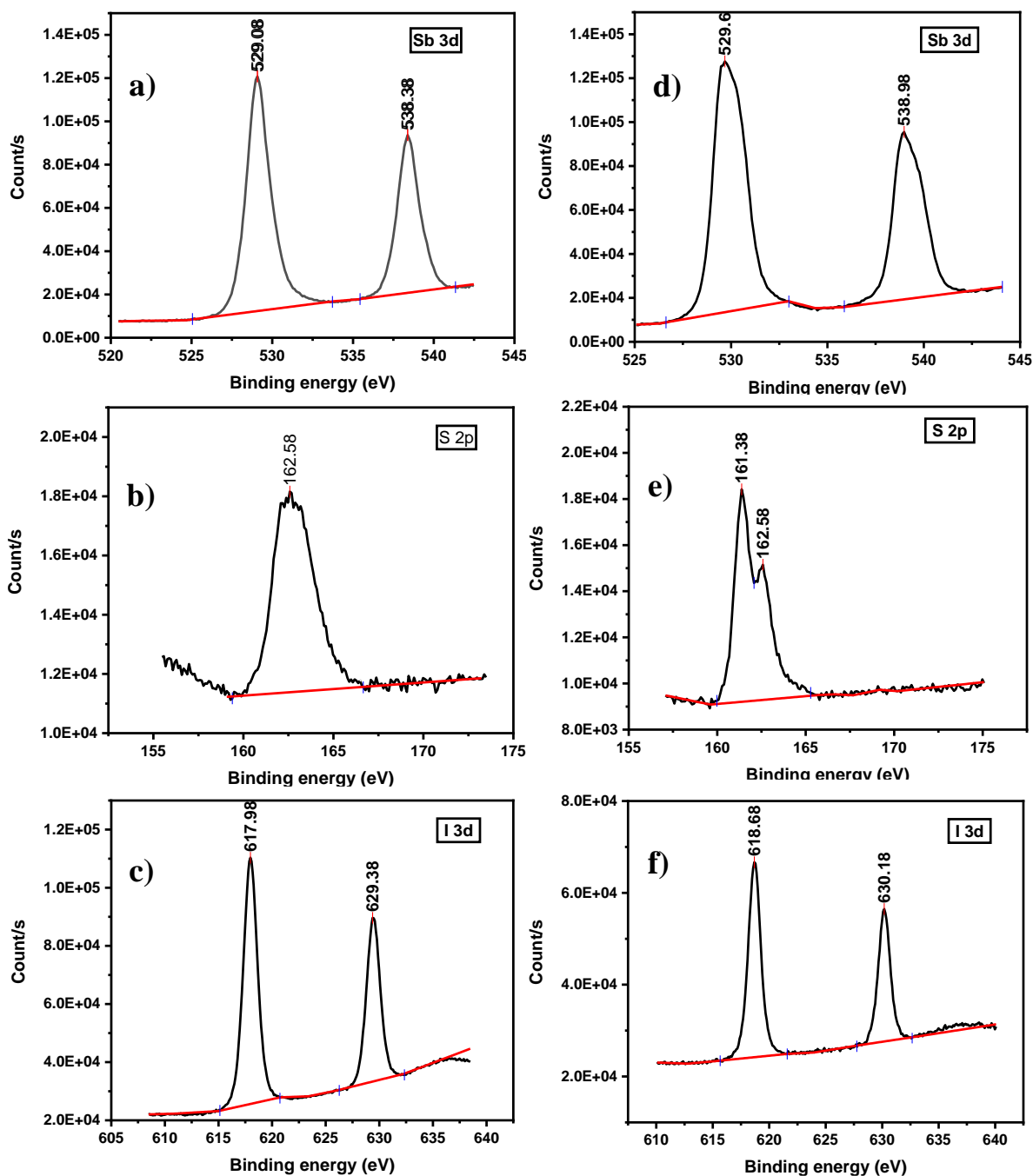


Figura 23. XPS de SbSI, donde se muestra los espines de orbita de los elementos Sb 3d, S 2p y I 3d. de las muestras N2 (a-c) y N10 (d-f).

observar un ligero desplazamiento en el pico 161.38 eV, haciendo que se presente una sola señal con un pico más ensanchado. Este desplazamiento también llamado “chemical shift”

es atribuido a que la muestra tiene un cambio en el estado de oxidación más grande, ya que un aumento en el valor de las energías de enlace equivale a un aumento en el estado de oxidación.

Por su parte, los espectros de XPS para el doblete de spin de órbita del yodo I 3d son mostrados en la figura 23 c) y f), se observa el doblete de la órbita de spin característico del yodo  $I 3d_{5/2}$  y  $I 3d_{3/2}$ , con las intensidades 617.98 eV y 629.38 eV, respectivamente, para la muestra N2, figura 23 c). Por otro lado, para la muestra N10, como se observa en la figura 23 f), se obtuvieron valores de energía de 618.68 eV y 630.18eV.

Haciendo una comparación entre los valores de banda de energía de enlace de los elementos de cada muestra (N2 y N10), se observó cierto desplazamiento químico en las señales de los elementos involucrados que indican que para la muestra N10 se presenta un estado mayor de oxidación en el antimonio (0.6 eV desplazado hacia la derecha mayor a N2), sin embargo, en la muestra N2 los elementos yodo y azufre presentan un estado de oxidación mayor (0.7 eV y 1.2 eV desplazados hacia la derecha respectivamente).

### 3.2 Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>

La síntesis de Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> fue explorada una vez que durante la síntesis de SbSI aparecía frecuentemente como producto de una reacción colateral a la de interés. Por lo anterior se modificaron las condiciones experimentales para obtenerla de forma cristalina y pura mediante la modificación del medio de reacción, como se indica en la tabla 7. La elección de los medios de reacción ácidos y alcohólicos fue en base a estudios previos donde en métodos de síntesis alternos al propuesto, estos medios promovieron la formación de Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>.

*Tabla 7. Nomenclatura de los experimentos de síntesis de Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> realizados variando el medio de reacción.*

Nomenclatura	Medio de reacción
<b>C-OCS 1</b>	Ácido clorhídrico 1M
<b>C-OCS 2</b>	Etanol
<b>C-OCS 3</b>	Metanol
<b>C-OCS 4</b>	Ácido acético 1M

#### 3.2.1 Difracción de rayos X

La caracterización estructural de las 4 muestras de oxiclورو de antimonio sintetizadas en diferentes medios de reacción reveló que estas presentaron un patrón de difracción de rayos-X, que de acuerdo con la base de datos del ICSD, corresponde con la tarjeta No. 2233 del compuesto Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, monoclinico, con grupo espacial P21/c (no.14) y Z=2. Lo anterior confirma que la ruta de síntesis propuesta fue efectiva para la formación de la fase cristalina de Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, permitiendo la obtención del material en forma de polvo cristalino en cantidades apreciables para su caracterización y estudio de propiedades fotocatalíticas. En la figura 24, se presentan los 4 difractogramas experimentales en comparación con el reportado.

En todos los casos las líneas de difracción de las muestras concordaron con las líneas correspondientes a Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> y no se presentan picos de difracción extra, es decir, se obtuvo la fase cristalina del oxiclورو de antimonio en forma pura a la resolución de la difracción de rayos X.

En los patrones de difracción de la muestra C-OCS 4 en los planos cristalinos 002 y 100 se observó un incremento en la intensidad de las líneas de difracción, situación que tiende a presentarse cuando existe una orientación preferencial en dichos planos.

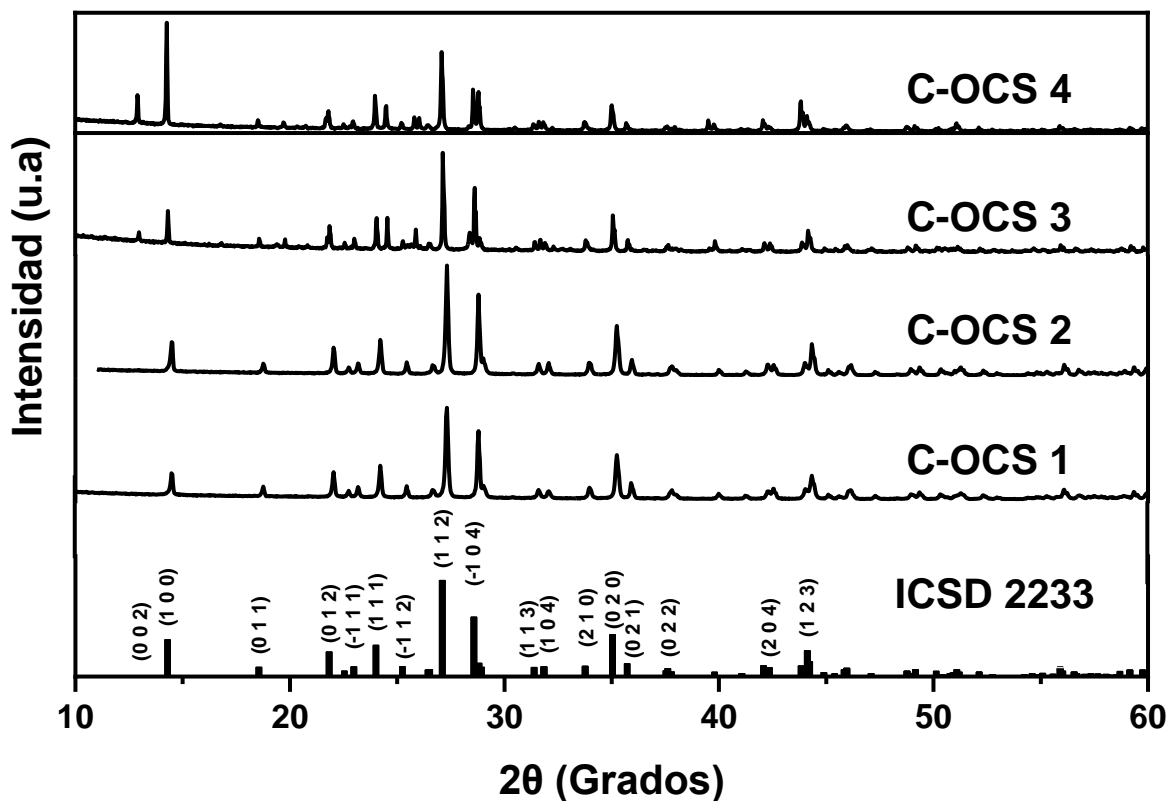


Figura 24. Patrones de difracción de rayos-X de las 4 muestras C-OCS (1,2,3,4) comparadas con la tarjeta ICSD 2233.

### 3.2.2 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

El oxiclорuro de antimonio a diferencia del sulfoyoduro de antimonio que es un semiconductor de transición indirecta<sup>16</sup> es un semiconductor de transición directa<sup>21</sup>, es decir, los electrones viajan de diferente manera, en los semiconductores directos solo es necesario suministrar el valor de la energía prohibida para que los electrones sean excitados y pasen a la banda de conducción<sup>37</sup> es por esta razón que las curvas presentan el comportamiento observado en la gráfica que se presenta en la figura 25 donde se representa la función derivada de la ecuación de Kubelka Munk en relación con la energía del fotón (Véase sección 2.2.2).

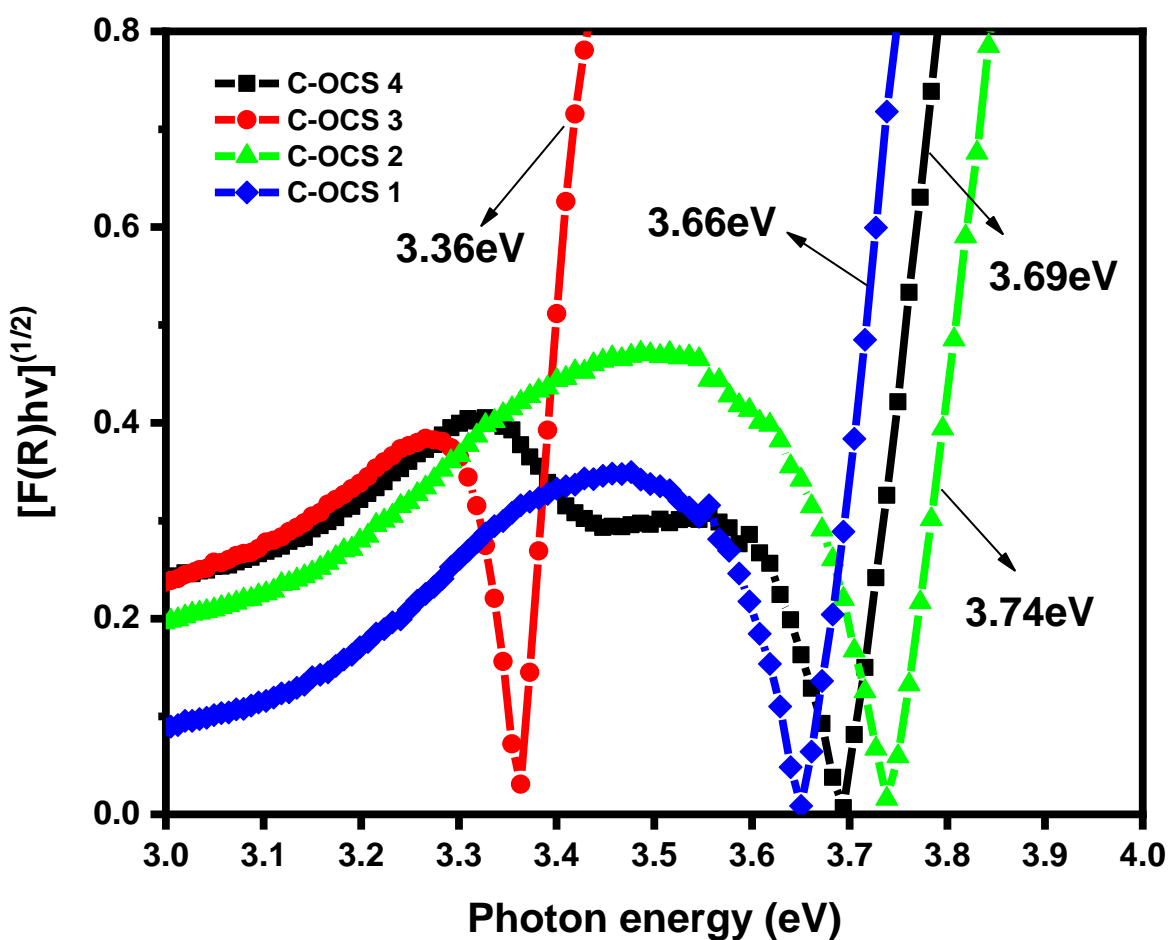


Figura 25 Gráfica derivada de la función de Kubelka Munk  $[F(R)hv]^{1/2}$  vs energía de fotón, medida con la técnica DRS UV/Vis para las muestras sintetizadas de  $Sb_4O_5Cl_2$ .

La muestra C-OCS 3 presentó un valor menor en cuanto a la banda de energía prohibida de aproximadamente un 10% en cuanto a las otras muestras, es decir, la brecha entre el valor de

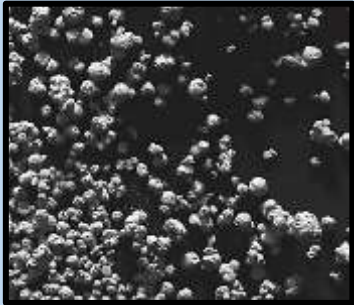



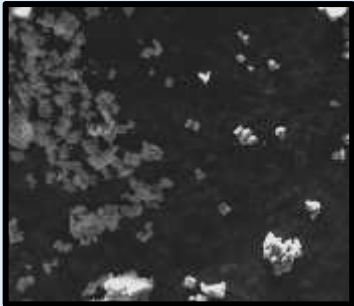

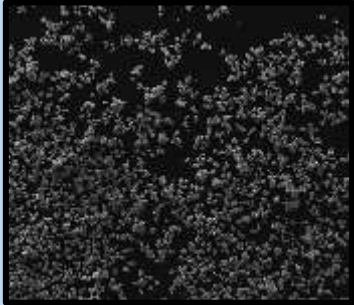
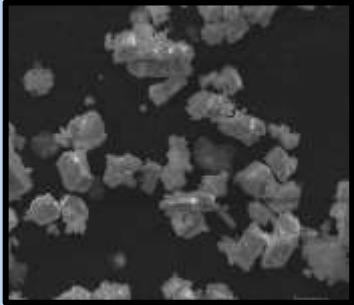
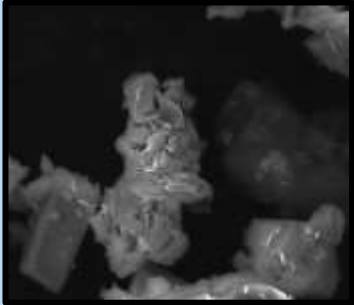
banda de conducción y la banda de valencia es menor en esta muestra por lo que al añadir un valor cercano a la energía de la banda de energía prohibida habría una transición de los electrones excitados de la banda de valencia a la de conducción.

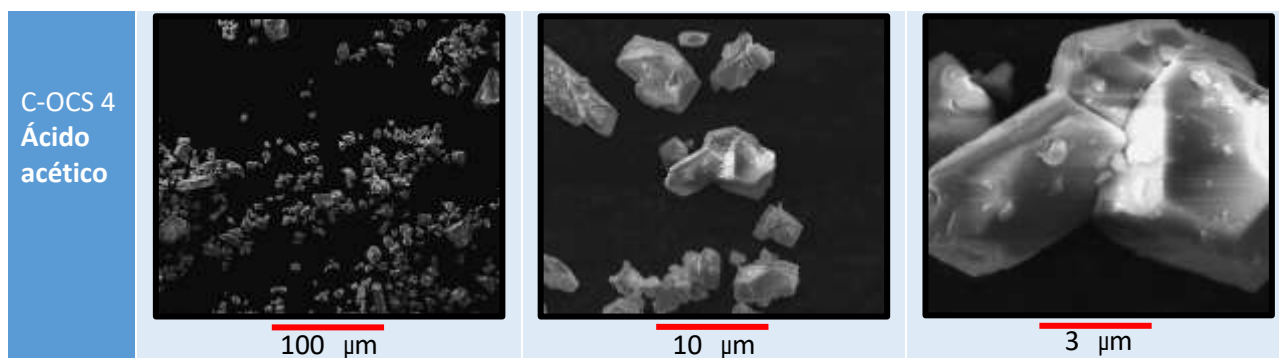
Las propiedades ópticas de  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  muestran absorción en longitudes de onda que están dentro del rango de ultravioleta<sup>4</sup>. Los valores obtenidos de la energía de banda prohibida variaron entre 3.36-3.74 eV, los cuales son muy parecidos a los reportados en la literatura<sup>5</sup>.

### 3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las magnificaciones de las imágenes en la tabla 8 es de 1,000X, 8,000X, y 30,000X de izquierda a derecha respectivamente, en las filas se especifica las condiciones de síntesis mostrado en el diseño experimental de la tabla 7 para el  $Sb_4O_5Cl_2$ .

Tabla 8. Imagen de SEM de la morfología obtenida para las muestras de  $Sb_4O_5Cl_2$  por coprecipitación con diferentes condiciones de síntesis a magnificaciones de 1000,8000,30000 x.

	100 $\mu\text{m}$ ; Mag. : 1000X	10 $\mu\text{m}$ ; Mag. : 8000X	3 $\mu\text{m}$ ; Mag. : 30000X
C-OCS 1 HCl	 100 $\mu\text{m}$	 10 $\mu\text{m}$	 3 $\mu\text{m}$
C-OCS 2 Etanol	 100 $\mu\text{m}$	 10 $\mu\text{m}$	 3 $\mu\text{m}$
C-OCS 3 Metanol	 100 $\mu\text{m}$	 10 $\mu\text{m}$	 3 $\mu\text{m}$



La principal morfología obtenida, fueron aglomerados cuasi esféricos, sin embargo, cabe recalcar que en las que se utilizó ácido como solvente (C-OCS 1 y C-OCS 4) se obtuvieron partículas de  $\approx 10\mu\text{m}$ , mientras que en las que se utilizó metanol y etanol (C-OCS 2 y C-OCS 3) se obtuvieron aglomerados de partículas de  $\approx 0.5\ \mu\text{m}$ . En la literatura se obtienen morfologías semejantes como puede observarse en la figura 3.

Una de las razones principales por la que se decidió cambiar de medios de reacción fue para ver la influencia de los solventes en este tipo de sistemas, es importante mencionar que cuando fue utilizado los solventes como ácido clorhídrico 1M, ácido acético 1M, etanol y metanol, se logró sintetizar la fase de oxiclورو de antimonio por coprecipitación, sin embargo, cuando se utilizó agua o combinación de etanol con agua no se obtuvo la fase, asimismo se determinó que el etilenglicol disolvió al cloruro de antimonio y no formó precipitado en la reacción por lo que no fue posible sintetizarlo en este medio de reacción.

El medio de reacción parece tener cierto efecto en la morfología del producto, en estos casos pudo observarse que cuando se utilizó ácido como medio se obtuvieron partículas muy grandes los cuales no benefician a las áreas superficiales y por ende no ayudan a la actividad fotocatalítica, ya que es un proceso que se da en la superficie del material, mientras que cuando los solventes tipo alcoholes fueron utilizados hubo un cambio en la morfología obteniendo partículas mucho más pequeñas y homogéneas.



### 3.2.4 Área superficial

Para el análisis de área superficial se eligieron aquellas muestras con la mayor (C-OCS 3) y menor (C-OCS 1) actividad fotocatalítica. En las figuras 26 y 27 se muestran las gráficas de adsorción desorción del N<sub>2</sub>.

El comportamiento de este gráfico es totalmente anómalo, es muy probable que sea el resultado de un área superficial muy pequeña, que, combinado con una pequeña cantidad de

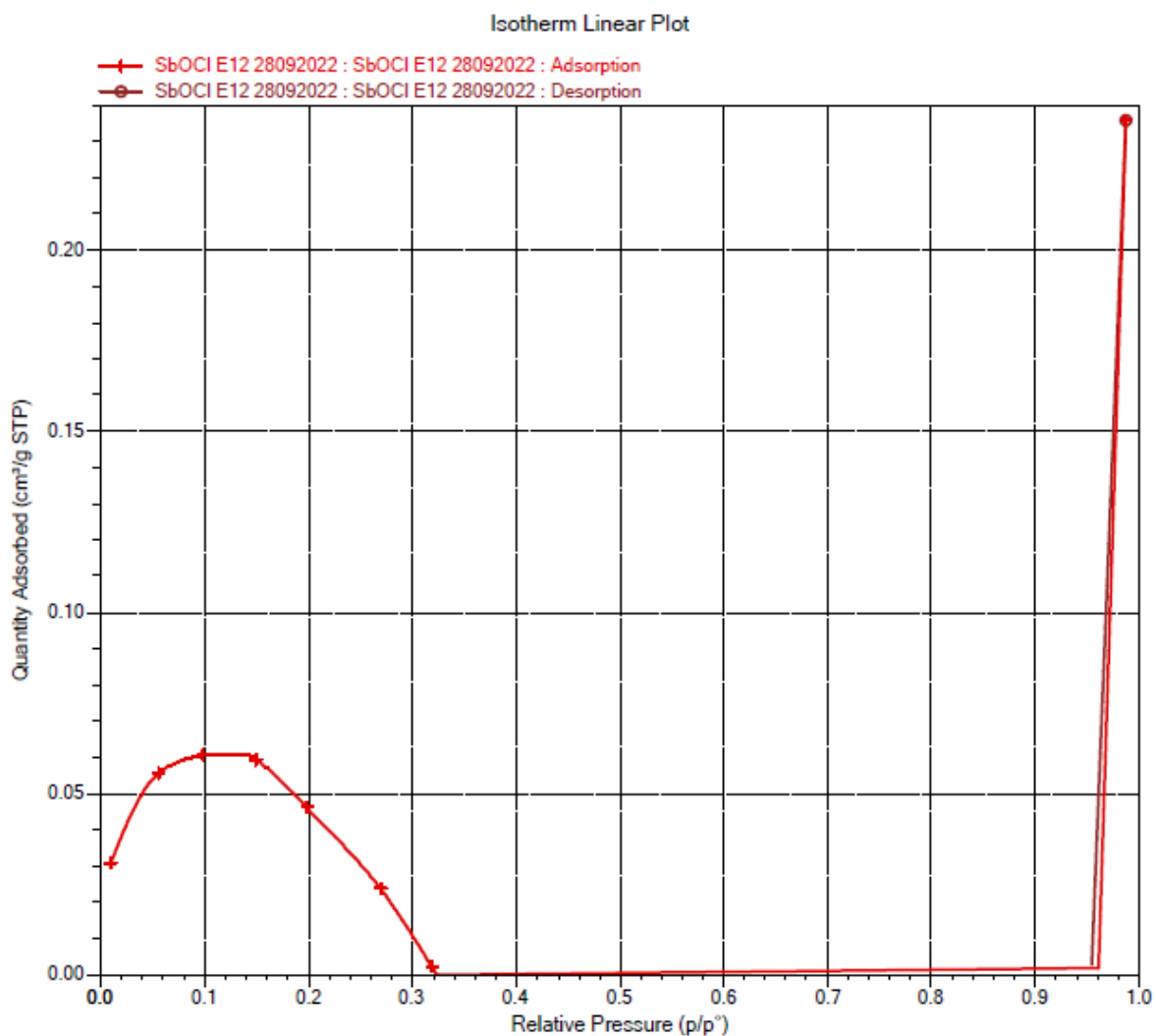


Figura 26 Isotherma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para la medición del área superficial de la muestra C-OCS 1. Nota: Se desgasificó por vacío a 80°C durante 5 horas.

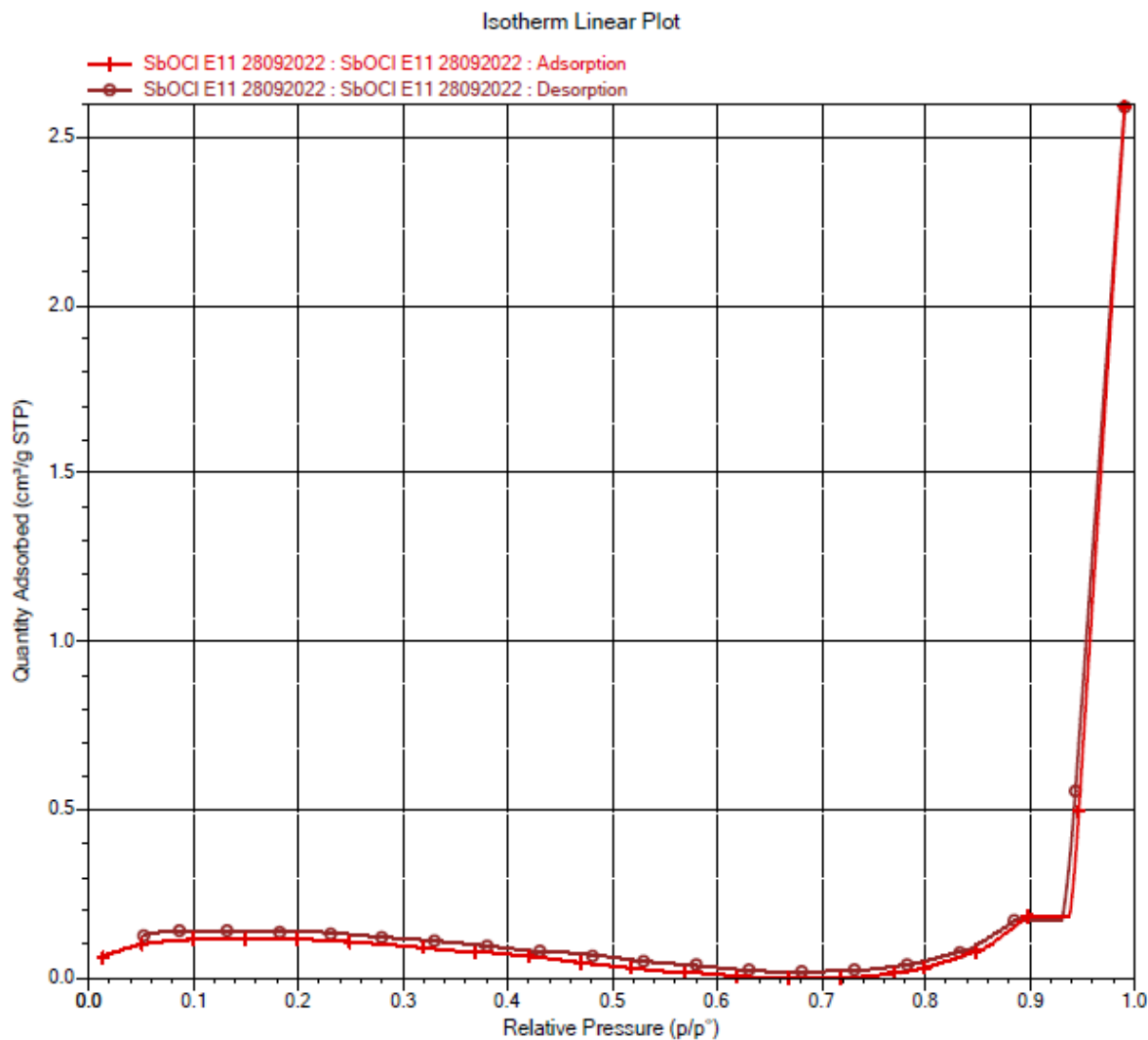


Figura 27 Isoterma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para la medición del área superficial de la muestra C-OCS 3. Nota: Se desgasificó por vacío a 80°C durante 5 horas.

muestra analizada, el análisis se encuentre en la zona de baja precisión en la medición del equipo.

El resumen de los datos calculados con las respectivas isotermas de adsorción-desorción se recopilan en la tabla 9.

Tabla 9. Área superficial específica y el área total de poros de las muestras C-OCS 1 y C-OCS 3.

Muestra	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Área total en poros (m <sup>2</sup> /g)
C-OCS 1	0.21	0.10
C-OCS 3	0.44	0.24

Las áreas superficiales de las muestras tienen un valor muy bajo siendo 0.21 y 0.44  $\frac{m^2}{g}$  para las muestras C-OCS 1 y C-OCS 3, respectivamente. Los resultados de área total en poros también presentaron valores relativamente bajos de 0.10 y 0.24  $\frac{m^2}{g}$ .

Con respecto a la forma del isoterma de adsorción obtenido para las muestras de oxiclورو de antimonio sintetizadas en este trabajo, se obtuvo un tipo de isoterma tipo III, el cual corresponde a un tipo de material no poroso o macroporos y de baja reactividad, según la IUPAC, en donde en el experimento a medida que aumenta la presión relativa hasta llegar a la presión relativa igual a 1, existe un incremento repentino lo cual se refiere a la condensación del gas adsorbato a líquido, es decir tienen una interacción adsorbato-adsorbente<sup>2</sup>.

3.2.5 Actividad fotocatalítica en medio acuoso de  $Sb_4O_5Cl_2$ 

Los valores de los porcentajes en cuanto a la decoloración del índigo carmín para las muestras sintetizadas son presentados en la tabla 10 en la cual se observa una gran diferencia en referencia al efecto del medio de reacción.

*Tabla 10. Porcentajes de decoloración para el índigo carmín utilizando las diferentes muestras del  $Sb_4O_5Cl_2$  como fotocatalizador. La  $C_0$  se tomó como la primera concentración después de la absorción*

Muestra	% de decoloración
<b>C-OCS 1</b>	8
<b>C-OCS 2</b>	57
<b>C-OCS 3</b>	87
<b>C-OCS 4</b>	10

Los resultados de fotocatalisis muestran que, para las muestras sintetizadas en medios ácidos, la actividad fotocatalítica apenas alcanza un 10% en la decoloración del colorante orgánico. Sin embargo, cuando las muestras fueron sintetizadas en medios de reacción alcohólicos, como por ejemplo etanol o metanol, si hubo un aumento significativo en cuanto a la actividad fotocatalítica, lo que puede asociarse al tamaño de partícula más pequeño obtenido en estos medios de reacción como lo revelaron las imágenes SEM de las muestras, si bien es cierto esto no impactó en el área superficial de las muestras.

En la figura 28 se muestra la evolución de la concentración del índigo carmín por la actividad fotocatalítica de las muestras de  $Sb_4O_5Cl_2$ , donde se observa también que el índigo carmín no experimenta el fenómeno de fotólisis y se requiere de la combinación lámpara más el fotocatalizador para la decoloración del colorante orgánico.

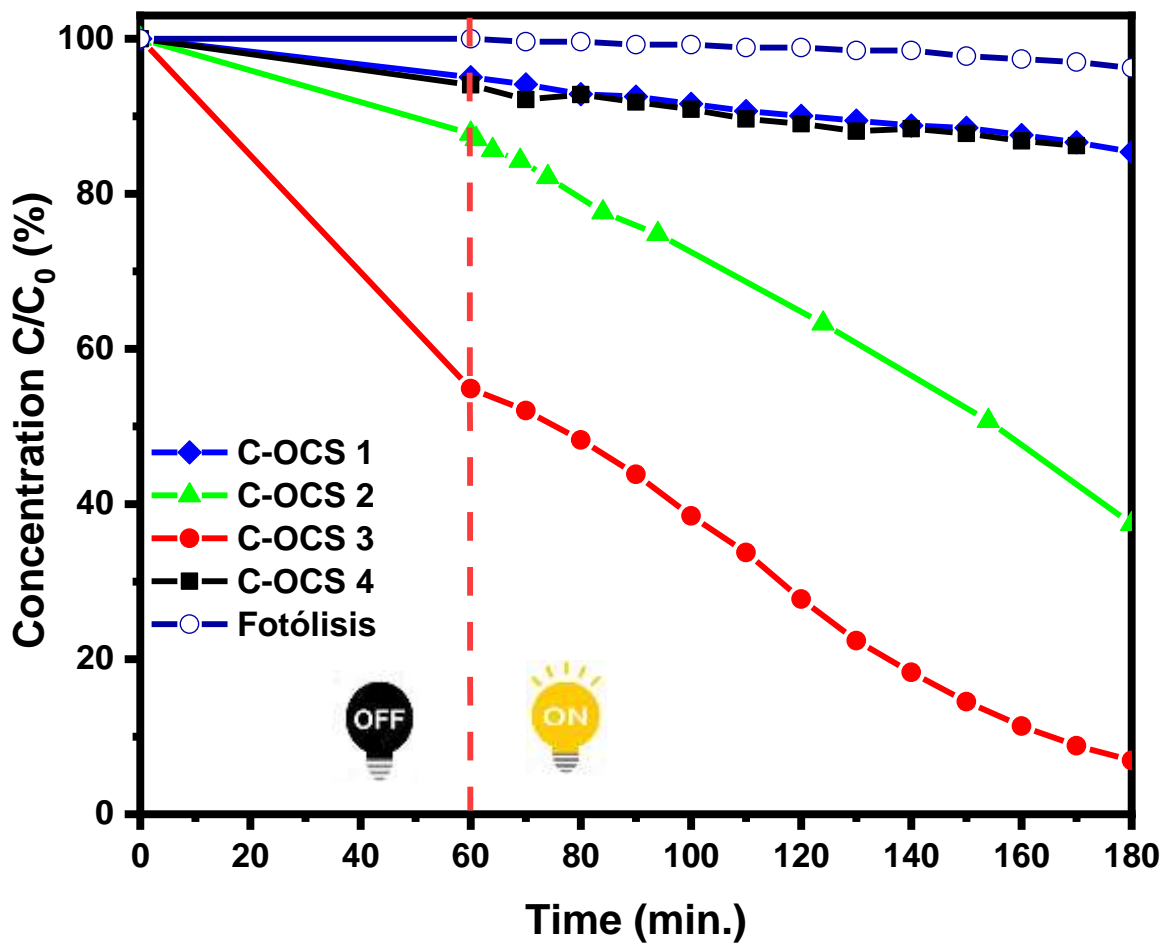


Figura 28 Evolución de la decoloración del índigo carmín (30 ppm) para las diferentes muestras de  $Sb_4O_5Cl_2$  midiendo la concentración del colorante vs tiempo.

### 3.2.6 Constante de velocidad de reacción ( $k$ ) y tiempo de vida media

Los datos de la evolución de la concentración del colorante en función del tiempo de irradiación con la lámpara fueron ajustados al modelo de una cinética de reacción de primer orden, donde la constante de velocidad,  $k$ , fue calculada a partir de la pendiente del  $\ln(\frac{C_0}{C})$  vs tiempo, como se desprende de la figura 29. Sobre la base de este modelo cinético, el tiempo de vida media del colorante en cada experimento fue calculado y los valores obtenidos se muestran en la tabla 11.

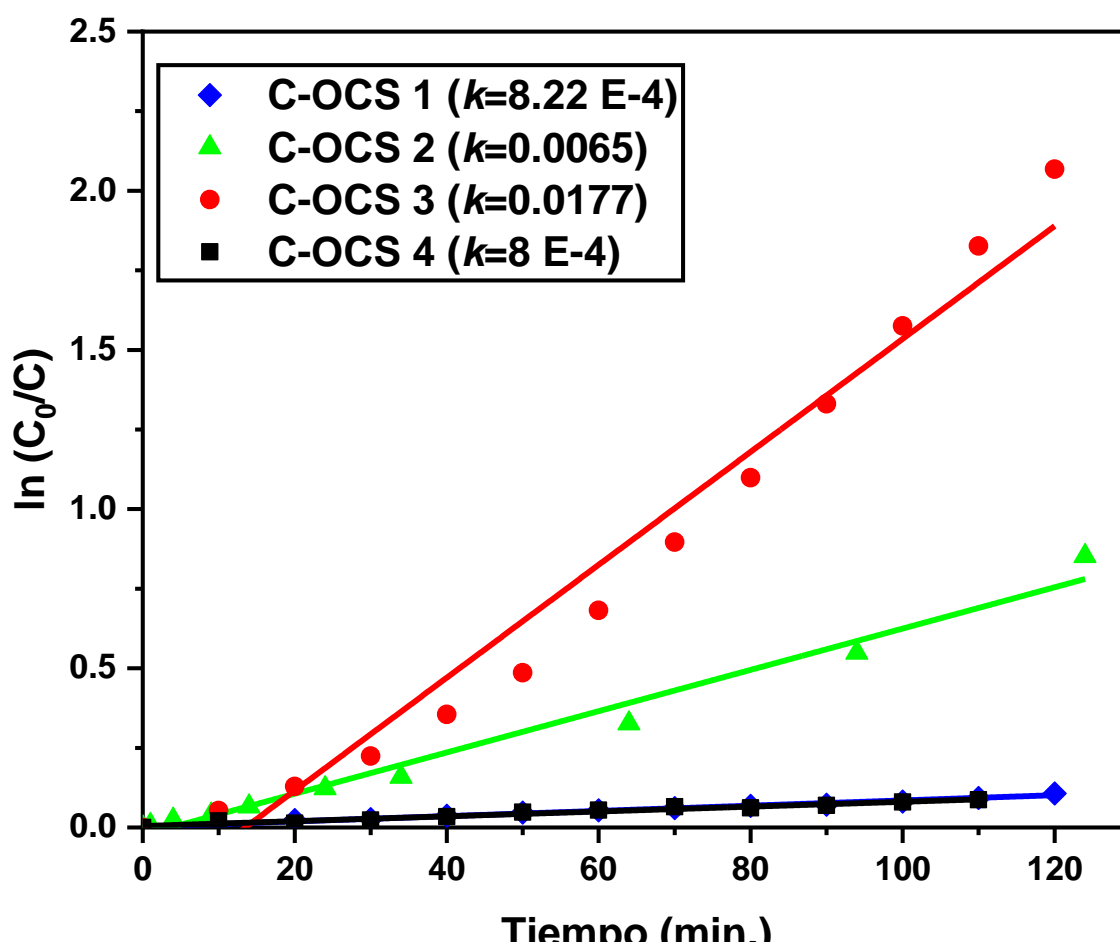


Figura 29 Valor de la constante de velocidad de reacción cuando se utilizó  $Sb_4O_5Cl_2$  para la decoloración del contaminante índigo carmín (30 ppm).

Tabla 11. Tiempo de vida media y constante de velocidad utilizando las muestras sintetizadas de  $Sb_4O_5Cl_2$  como fotocatalizador para la decoloración del índigo carmín (30 ppm).

Muestra	Constante $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Tiempo de vida media (min)
<b>C-OCS 1</b>	0.0008	843
<b>C-OCS 2</b>	0.0065	107
<b>C-OCS 3</b>	0.0177	39
<b>C-OCS 4</b>	0.0008	866

### 3.2.7 Carbón total orgánico (TOC)

La mineralización del índigo carmín fue seguida a través de la evolución de la concentración del carbono total orgánico como se observa en la figura 31, el cual fue determinado midiendo el carbono total menos el carbono inorgánico (véase sección 2.3.4). A diferencia del sulfoyoduro de antimonio, el oxiclورو de antimonio presenta una disminución en cuanto al TOC del porcentaje de  $(C/C_0)$  de 7% en 96 h. por lo que se determina que se presenta una mineralización completa de un porcentaje de las moléculas del índigo carmín utilizando la muestra C-OCS 3.

El tiempo que le llevo al oxiclورو de antimonio decolorar más del 90% del índigo carmín a 100 ppm fue de 12 h. Se midió el pH de las soluciones resultantes del experimento, presentado una concentración básica para el índigo carmín inicialmente, sin embargo, después de la decoloración el pH cambió a una solución ácida por lo que puede ser atribuida a la formación de los ácidos iniciales formados en la descomposición del grupo cromóforo en la reacción de foto-oxidación como se discutió anteriormente para SbSI.



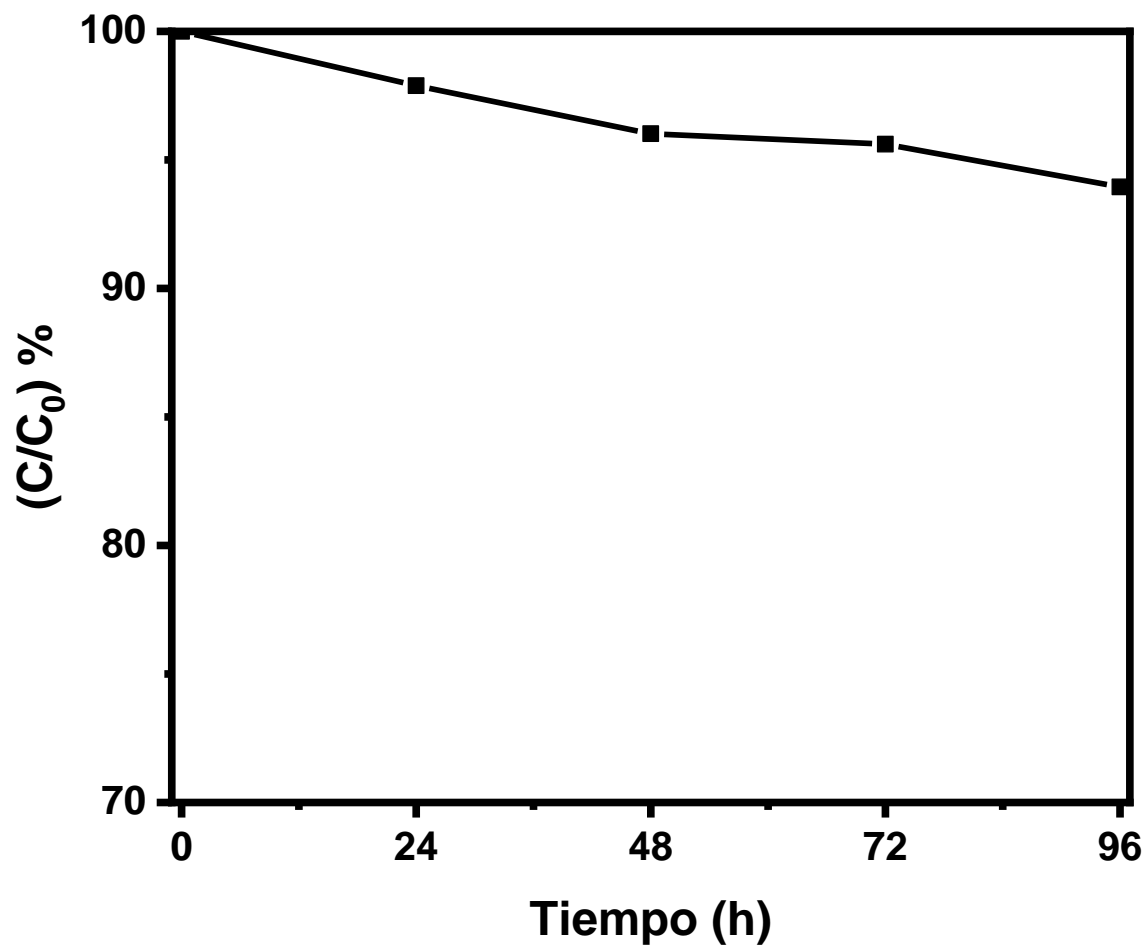


Figura 30 Evolución del TOC, para la muestra de oxiclورو de antimonio (C-OCS 3).

### 3.2.8 Actividad fotocatalítica en fase gaseosa

Cuando las 4 muestras de  $Sb_4O_5Cl_2$  fueron probadas como fotocatalizador en la reacción de oxidación de óxido nítrico (NO) en fase gaseosa, la única muestra con actividad fotocatalítica fue C-OCS 3, la que como se vio en la sección anterior, presentó la mayor actividad fotocatalítica en fase acuosa. La muestra identificada como C-OCS 3 presentó un grado de conversión de NO del 18% en el estado semi estacionario, mientras que para el resto de las muestras la actividad fotocatalítica fue nula.

En la figura 31 se puede observar los porcentajes de conversión del monóxido de nitrógeno, la gráfica muestra desde cuando se enciende la lampara ultravioleta donde los valores de porcentaje de conversión de monóxido de nitrógeno aumentan hasta un 55% para la muestra C-OCS 3 durante la evolución de la prueba, este valor se estabiliza en 18% de conversión en

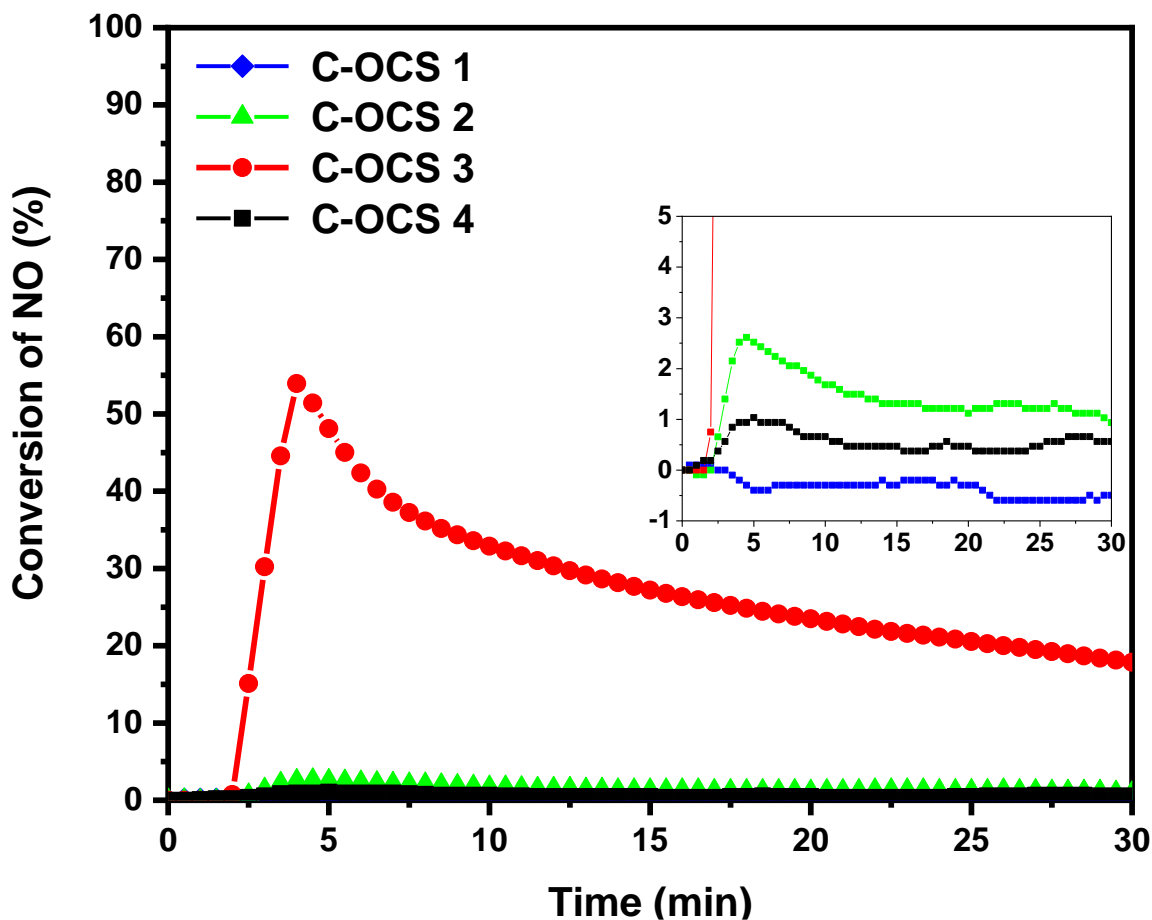


Figura 31 Evolución de conversión del monóxido de nitrógeno NO para las diferentes muestras de  $Sb_4O_5Cl_2$  utilizadas como fotocatalizador.

30 minutos del análisis, muy posiblemente por la interacción de la superficie con el gas, ya que al formarse nitratos o nitritos en la superficie queda menor área de contacto de la superficie del material con el gas contaminante, lo que hace que se obtenga este tipo de comportamiento en la gráfica.

## 3.2.9 Fotoluminiscencia

El análisis del espectro de emisión fotoluminiscencia fue llevado a cabo para las muestras que presentaron mayor actividad fotocatalítica (C-OCS 2) y menor actividad fotocatalítica en medio acuoso (C-OCS 4). La figura 32 muestra los espectros de emisión de fotoluminiscencia de la muestra C-OCS 2 y C-OCS 4.

Al igual que los resultados del SbSI, se pudo observar en el  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  una mayor recombinación de cargas en la muestra C-OCS 4 el cual presentó valores muy bajos en cuanto a la degradación del índigo carmín.

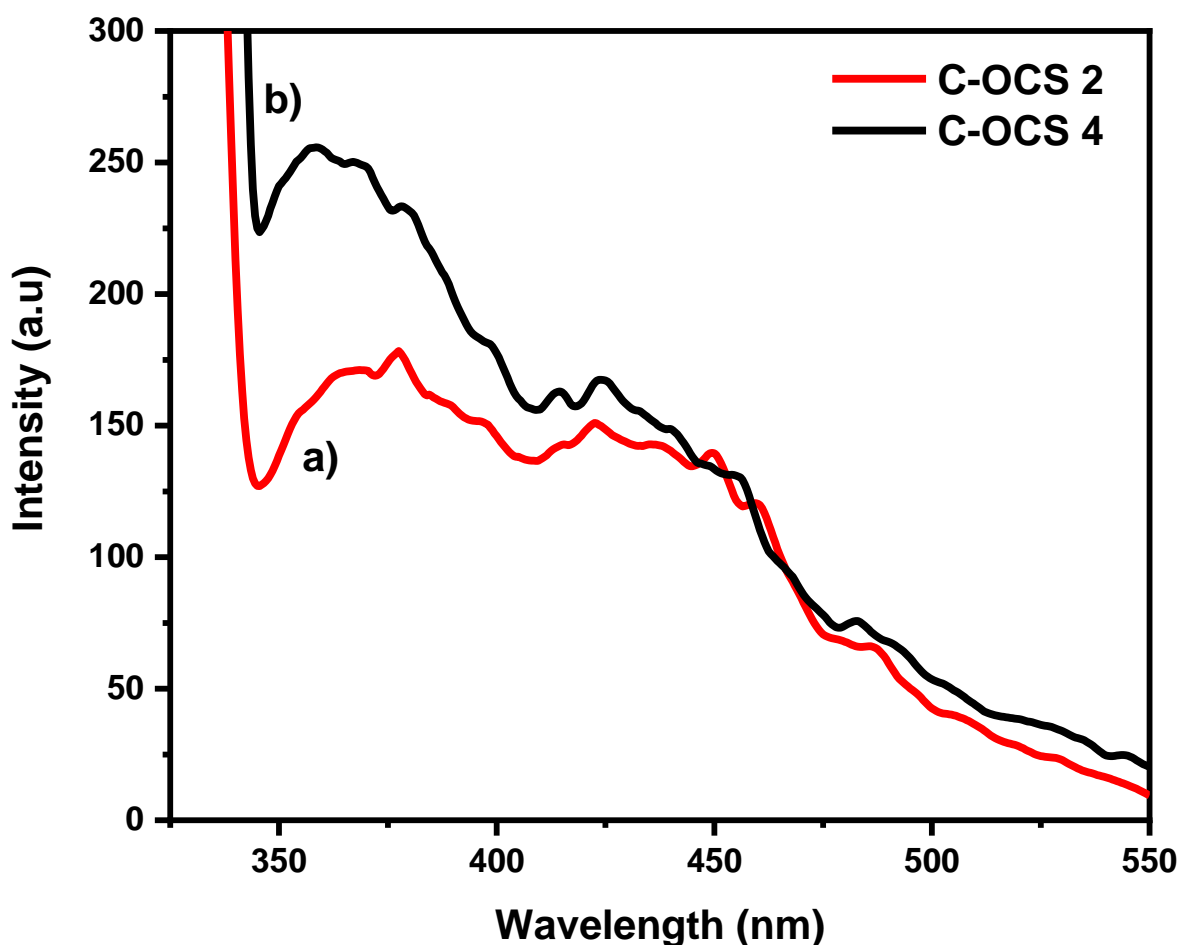


Figura 32 (a) Espectro de fotoluminiscencia de la muestra C-OCS 2 y (b) de la muestra C-OCS 4 con una excitación de longitud de onda de 315 nm.

Por otra parte, la muestra C-OCS 2 el cual presentó mayor degradación fotocatalítica del índigo carmín que la muestra C-OCS 4, presentó menor recombinación de cargas, por lo que favoreció en el sistema para la degradación fotocatalítica.

### 3.2.10 Análisis de XPS de las muestras de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$

Los resultados del análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X se muestran en la figura 33 a-b. Los espectros de la muestra C-OCS 1 y C-OCS 3 muestran señal en los mismos valores de energía de enlace.

En los espectros de XPS se pueden distinguir la presencia de los elementos Sb, O y Cl, en el rango de 0-1350eV. Las muestras no presentaron contaminación de los precursores ni de cualquier gas a excepción de cierto carbono en la superficie, debido al  $\text{CO}_2$  presente en la atmosfera, por lo que es normal que en la gráfica que aparezca el pico de energía del carbono, esta reflexión fue estandarizada en el valor de energía de enlace a 284.6 eV.

El porcentaje atómico de los elementos contenidos en la muestra C-OCS 1 fue de 11.5%, 74.1% y 4.7% de Sb, O y Cl respectivamente, y para la muestra C-OCS 3 fue de 12.1%, 81.1% y 0.56% de los elementos Sb, O y Cl respectivamente, en las 2 muestras aparentemente se presenta mayor porcentaje de oxígeno en cuanto al total del peso de los elementos, y un menor porcentaje para el antimonio y cloro. Sin embargo, las señales en las intensidades de antimonio y oxígeno se traslapan por lo que los valores en cuanto a los porcentajes en porcentaje atómico de los elementos se comparten y se hace una deconvolución como se muestra en la figura 36. Teóricamente para la fórmula química del oxiclورو de antimonio  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ , los valores de porcentaje atómicos deberían presentarse de la siguiente manera, 36.3% para el antimonio (Sb), 45.4% para el oxígeno (O) y 18.1% para el cloro, si no se cuenta el carbono de la muestra.

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, fue utilizada para medir la banda de valencia con los espectros XPS, haciendo una interpolación hacia el eje X en los primeros espectros de las bandas de energía. En la figura 33 c-d, se puede observar que no existe mucha variación en las bandas de valencia siendo los valores de 0.96 y 0.94 eV para las muestras C-OCS 1 y C-OCS 3 respectivamente.

Para un análisis más profundo, se revisó a detalle las señales de Sb 3d, Cl 2p, y O 1s, ya que son las que se presentan de manera más intensa en el espectro. En la figura 34 a) es presentada la gráfica del espectro XPS de alta resolución de la muestra C-OCS 1, en donde se observa

el doblete de la órbita de spin característico del antimonio  $Sb\ 3d_{\frac{5}{2}}$  y  $Sb\ 3d_{\frac{3}{2}}$ , con las intensidades 530.08 y 539.48eV respectivamente. Por otro lado, la muestra C-OCS 3 presentó valores de 528.68 y 537.98eV, obtenidos experimentalmente con la técnica de XPS como se observa en la figura 34 d).

Los resultados del espectro de XPS para el doblete de spin de órbita del cloro Cl 2p son mostrados en la figura 34 b) y e), las intensidades están localizadas muy cercanas en los valores de energía, por lo que se superponen los dos picos y crean una curva con dos picos, que corresponden a los valores de energía de 197.48 y 198.58 eV para la muestra C-OCS 1, mientras que para la muestra C-OCS 10 se observan valores de 197.38 y 198.48 eV. En la primera muestra puede observarse un pico ancho con 2 intensidades diferentes, la muestra C-OCS 3 muestra claramente los 2 picos en los que presentan estas energías de enlace de la órbita 2p del Cl.

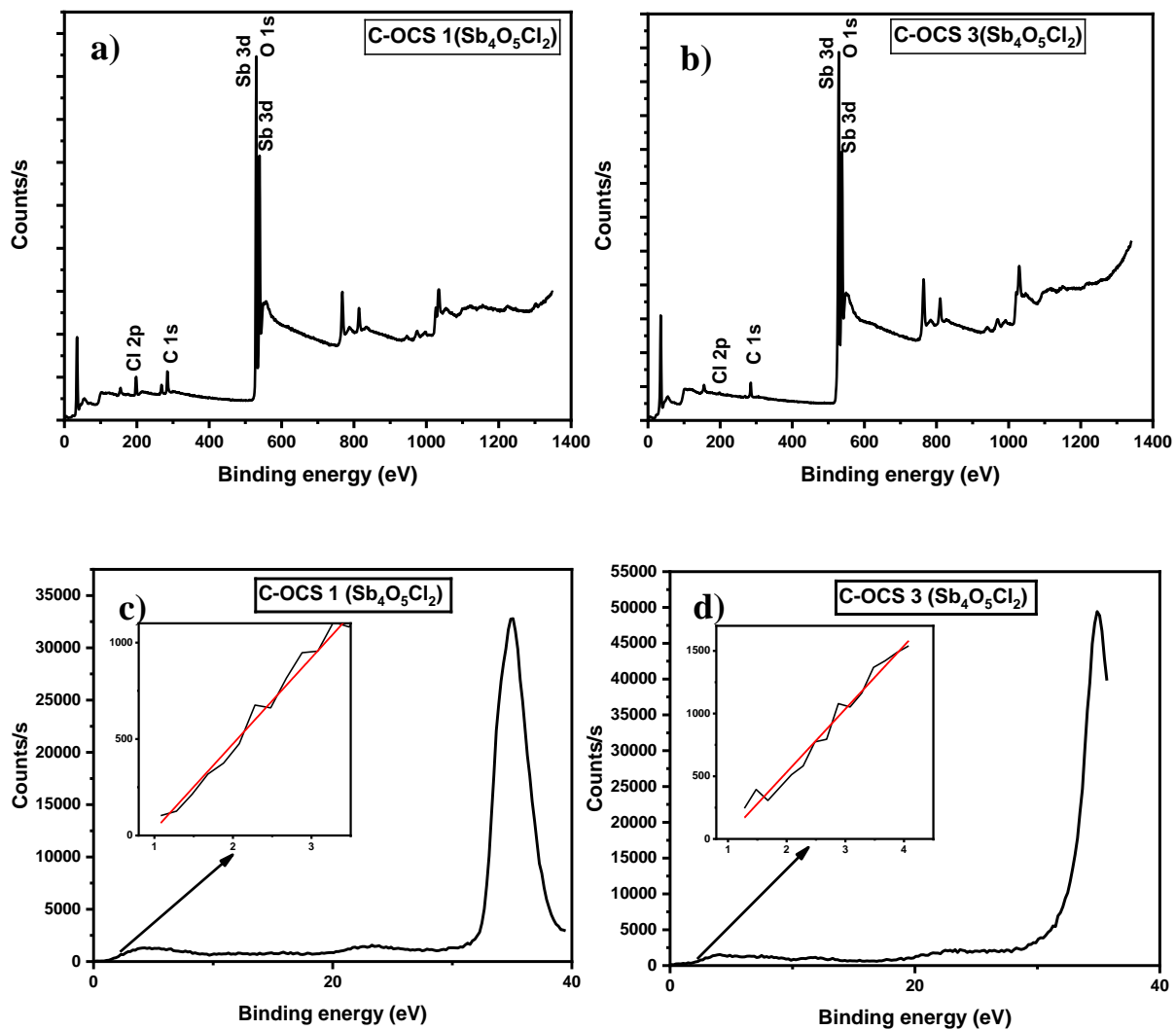


Figura 33 (a) Espectro XPS en el rango 0-1350 eV para la muestra C-OCS 1 , (b) C-OCS 3 y XPS de la banda de valencia de las muestras (c) C-OCS 1 ( $\approx 0.96$  eV) y (d) C-OCS 3 ( $\approx 0.94$  eV) de  $Sb_4O_5Cl_2$ .



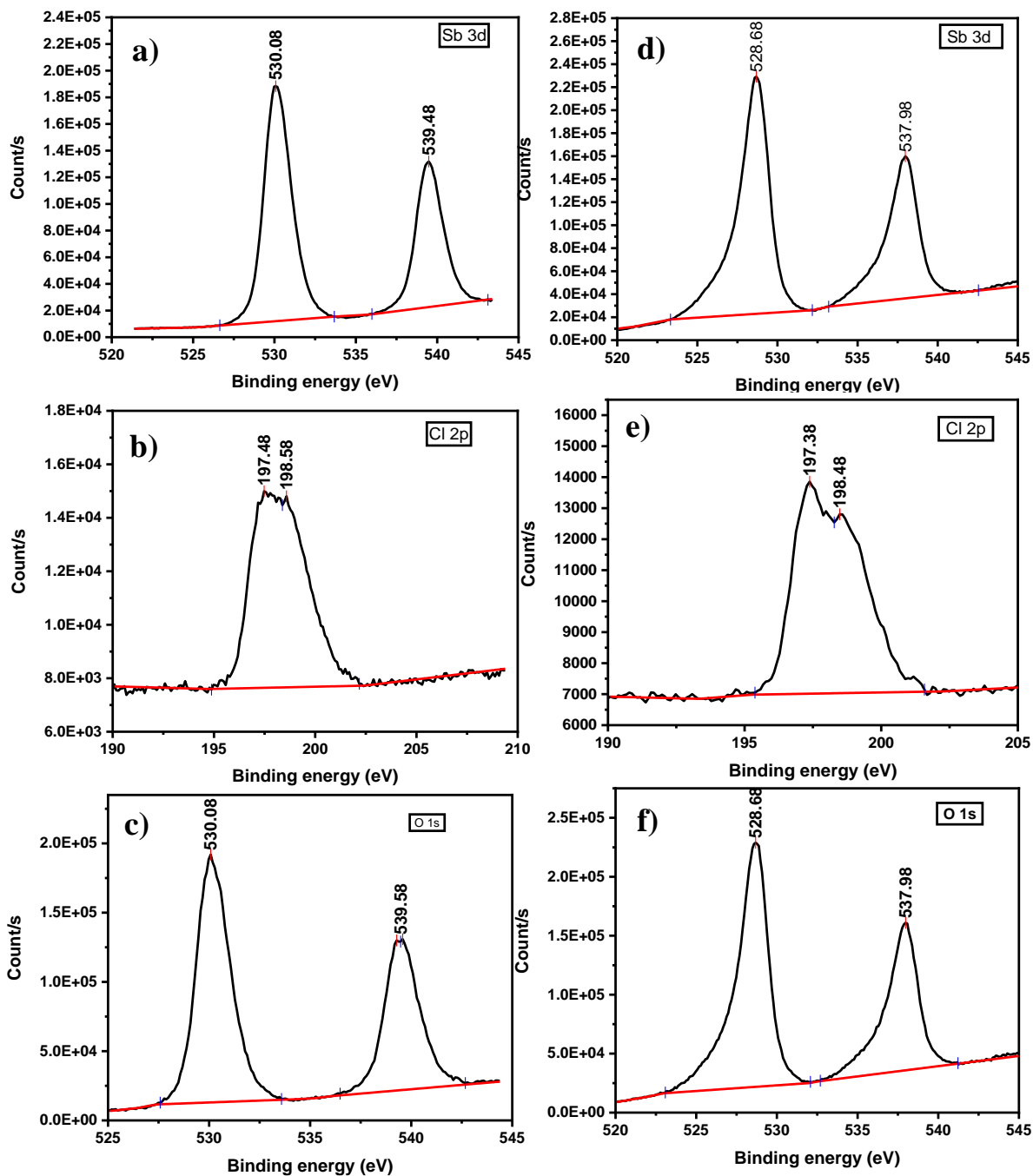


Figura 34. Espectros de alta resolución (XPS) de SbSI, donde se muestra los espines de orbita de los elementos Sb 3d, Cl 2p y O 1s. de las muestras (a-c) C-OCS 1 y (d-f) C-OCS 3.

Por su parte, el espectro de XPS para el doblete de spin de órbita del oxígeno O 1s es mostrado en la figura 34 c) y f), en donde se observa que los valores de banda de energía se traslapan

con el del antimonio presentando intensidades de 530.08 eV y 539.58 eV para la muestra C-OCS 1, mientras que para la C-OCS 3 se presentan los valores de 528.68 y 537.98 eV.

Como los valores de antimonio y oxígeno están superpuestos se realizó una deconvolución de los espectros. En la figura 35 y 36 se observan los picos característicos de las orbitas 1 s y antimonio Sb 3d resultantes de la deconvolución de las muestras elegidas.

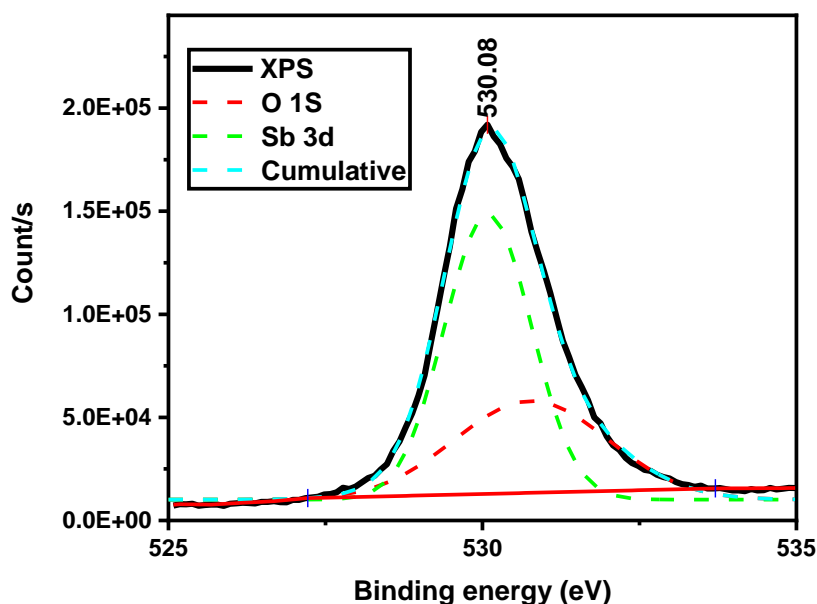


Figura 35. Deconvolución de la curva en donde se presentan el pico característico Sb 3d, y O 1s. de la muestra C-OCS 1 de  $Sb_4O_5Cl_2$ .

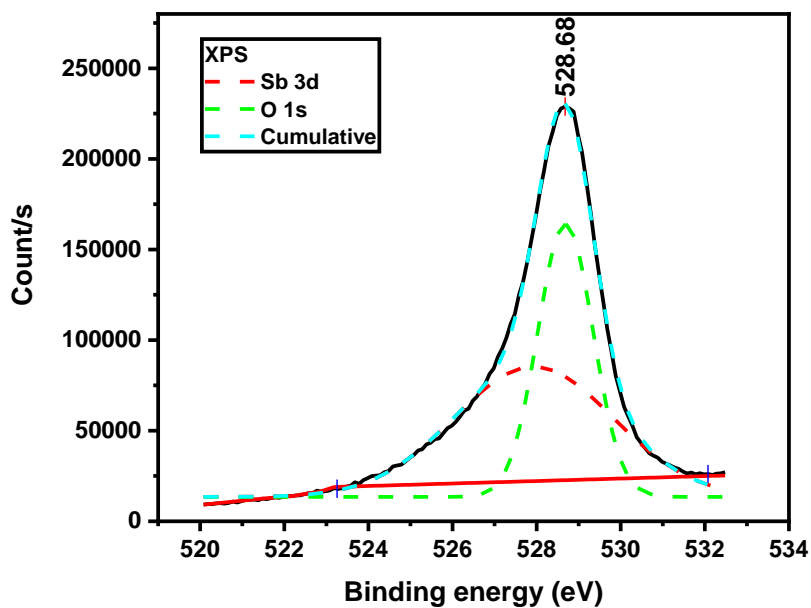


Figura 36. Deconvolución de la curva en donde se presentan el pico característico Sb 3d, y O 1s. de la muestra C-OCS 3 de  $Sb_4O_5Cl_2$ .

## 4.0 Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

- El diseño de una nueva ruta de síntesis para los semiconductores ternarios tipo V-VI-VII, en particular para los compuestos SbSI y  $Sb_4Cl_2O_5$ , por el método de coprecipitación, fue exitosamente lograda obteniendo cantidades apreciables para su caracterización y estudio.
- Aplicando la metodología experimental en la síntesis para el SbSI por el método de coprecipitación, variando los parámetros de temperatura y tiempo, se logró modificar las propiedades finales, siendo los más importantes el cambio de la banda de valencia, la composición química superficial y la efectividad en la separación de cargas, a lo cual fue atribuida la diferencia en la actividad fotocatalítica de las muestras preparadas en la degradación de índigo carmín.
- La metodología utilizada en la síntesis para el oxiclورو de antimonio  $Sb_4Cl_2O_5$  por coprecipitación se basó en el cambio de medio de reacción, estos afectaron algunas propiedades finales, más significativamente en la morfología y tamaño de partícula, lo cual puede ser el origen de la actividad de la actividad fotocatalítica entre esta serie de muestras.

### 4.2 Recomendaciones

- Existen áreas de oportunidad en ambas muestras, en cuanto a las propiedades finales de los sistemas para optimizar las propiedades fotocatalíticas, el más importante es el incremento del valor del área superficial, ya que este representa un importante parámetro para la actividad fotocatalítica.
- Principalmente en el  $Sb_4Cl_2O_5$ , la incipiente actividad fotocatalítica en algunas muestras, en comparación a la nula actividad de otras indica un importante potencial del sistema que debe ser estudiado.
- Para mejorar las propiedades fotocatalíticas de SbSI se recomienda partir de etilenglicol como medio de reacción a una temperatura de 85°C y 48 h. añadiendo algún agente estructurante que le permita desarrollar una mayor área superficial.

- Para mejorar las propiedades fotocatalíticas de  $\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$  se recomienda partir de metanol como medio de reacción debido a las propiedades desarrolladas, incorporando algún agente que dirija la morfología de las partículas e incremente su área superficial, debido a las propiedades finales del material y a los buenos resultados de actividad fotocatalítica.

## 5.0 Referencias

1. Sood, S., Kumar, S., Umar, A., Kaur, A., Mehta, S. K., Kansal, S. K. (2015). TiO<sub>2</sub> quantum dots for the photocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 193-198.
2. Diario Oficial de la Federación. NORMA Oficial Mexicana NOM-172-SEMARNAT-2019, Lineamientos para la obtención y comunicación del Índice de Calidad del Aire y Riesgos a la Salud. [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5579387&fecha=20/11/2019#gsc.tab=0](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5579387&fecha=20/11/2019#gsc.tab=0) (2019).
3. Matus Correa, P., Díaz Aranda, M., González Riquelme, F. (2021). Contaminación atmosférica por dióxidos de nitrógeno en Región Metropolitana y su impacto sobre la salud. *Revista médica de Chile*, 149(10), 1391-1398.
4. Óxidos de nitrógenos - Medio ambiente - Portal del Gobierno de La Rioja. (s. f.). <https://www.larioja.org/medio-ambiente/es/calidad-aire-cambio-climatico/calidad-aire/evolucion-principales-contaminantes/oxidos-nitrogenos>
5. Montoya-Zamora, J. M., Martínez-de la Cruz, A., Cuéllar, E. L. (2017). Enhanced photocatalytic activity of BiOI synthesized in presence of EDTA. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 307-316.
6. Vautier, M., Guillard, C., Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*, 201(1), 46-59.
7. Zhu, D., Zhou, Q. (2019). Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, 100255.
8. Rivera Mosqueda, M. (2011). *Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante irradiación de la luz UV* (Master's thesis).
9. Heimann, R. B. (2010). *Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications*. John Wiley, Sons.
10. Tasviri, M., Sajadi-Hezave, Z. (2017). SbSI nanowires and CNTs encapsulated with SbSI as photocatalysts with high visible-light driven photoactivity. *Molecular Catalysis*, 436, 174-181.
11. Xu, Y., Monte, F. D., Mackenzie, J. D., Namjoshi, K., Muggli, P., Joshi, C. (1999). Nanocomposite of semiconducting ferroelectric antimony sulphoiodide dots-doped glasses. *Ferroelectrics*, 230(1), 11-20.
12. Lupeiko, T. G., Chirkova, D. V., Lisnevskaya, I. V. (2016). Synthesis of SbSBr and SbSI<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> in water solution. *Ferroelectrics*, 493(1), 183-190.
13. Cho, I., Min, B. K., Joo, S. W., Sohn, Y. (2012). One-dimensional single crystalline antimony sulfur iodide, SbSI. *Materials Letters*, 86, 132-135.
14. Chen, G., Li, W., Yu, Y., Yang, Q. (2015). Fast and low-temperature synthesis of one-dimensional (1D) single-crystalline SbSI microrod for high performance photodetector. *RSC Advances*, 5(28), 21859-21864.

15. Kwolek, P., Pilarczyk, K., Tokarski, T., Mech, J., Irzmański, J., Szaciłowski, K. (2015). Photoelectrochemistry of n-type antimony sulfoiodide nanowires. *Nanotechnology*, 26(10), 105710.
16. Koziół, M., Toroń, B., Szperlich, P., Jesionek, M. (2019). Fabrication of a piezoelectric strain sensor based on SbSI nanowires as a structural element of a FRP laminate. *Composites Part B: Engineering*, 157, 58-65.
17. Dubey, H. K., Kshirsagar, D. E., Barhate, K. D., Sharon, M. (2018). Ferroelectric SbSI-Crystals Exhibiting Dual Electrical Nature.
18. Nowak, M., Nowrot, A., Szperlich, P., Jesionek, M., Kępińska, M., Starczewska, A., Wrzalik, R. (2014). Fabrication and characterization of SbSI gel for humidity sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 210, 119-130.
19. Gladkovskaya, O., Rybina, I., Gun'ko, Y. K., Erxleben, A., O'Connor, G. M., Rochev, Y. (2015). Water-based ultrasonic synthesis of SbSI nanoneedles. *Materials Letters*, 160, 113-116.
20. Christofferson, G. D., McCullough, J. D. (1959). The crystal structure of antimony (III) sulfobromide, SbSBr. *Acta Crystallographica*, 12(1), 14-16.
21. Yang, L., Huang, J., Cao, L., Shi, L., Yu, Q., Kong, X., Jie, Y. (2016). pH-regulated template-free assembly of Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> hollow microsphere crystallites with self-narrowed bandgap and optimized photocatalytic performance. *Scientific reports*, 6(1), 1-11.
22. Chen, X. Y., Huh, H. S., Lee, S. W. (2008). Hydrothermal synthesis of antimony oxychloride and oxide nanocrystals: Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, Sb<sub>8</sub>O<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>, and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(9), 2127-2132.
23. Hu, X., Chen, F., Wang, S., Ru, Q., Chu, B., Wei, C., Sun, L. (2019). Electrochemical performance of Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> as a new anode material in aqueous chloride-ion battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(9), 9144-9148.
24. Lakshmi, K. P., Janas, K. J., Shaijumon, M. M. (2019). Antimony oxychloride embedded graphene nanocomposite as efficient cathode material for chloride ion batteries. *Journal of Power Sources*, 433, 126685.
25. Wang Binguo, F. L. S. S. C. S. M. X. y L. J. Preparación de Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> de tamaño nanométrico y sus propiedades de adsorción en la superficie de mica. *Avances en ingeniería química* 544–549 (2008).
26. Jiang, Q., Yuan, X., Wang, H., Chen, X., Gu, S., Liu, Y., Zeng, G. (2015). A facile hydrothermal method to synthesize Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> composites with three-dimensional spherical structures. *RSC Advances*, 5(65), 53019-53024.
27. Lv, S. Y., Chen, Y. X., Li, X. H., Luo, W. F., Wang, Y. M., Xu, W. X., Zhang, H. (2020). Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> for 34th-order-harmonic mode locking. *Optical Materials*, 100, 109635.
28. Koketay, T. A., Tussupbekova, A. K., Mussenova, E. K. (2018, November). Investigation of optical spectra of dielectric crystals. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1115, No. 5, p. 052005). IOP Publishing.

29. Wlaźlak, E., Blachecki, A., Bisztyga-Szklarz, M., Klejna, S., Mazur, T., Mech, K., Szaciłowski, K. (2018). Heavy pnictogen chalcogenides: The synthesis, structure and properties of these rediscovered semiconductors. *Chemical Communications*, 54(86), 12133-12162.
30. Wang, C., Tang, K., Yang, Q., Hai, B., Shen, G., An, C., Qian, Y. (2001). Synthesis of novel SbSI nanorods by a hydrothermal method. *Inorganic Chemistry Communications*, 4(7), 339-341.
31. Nowak, M., Szperlich, P., Szala, J., Moskal, G., Stróż, D. (2008). Sonochemical preparation of SbSI gel. *Ultrasonics sonochemistry*, 15(5), 709-716.
32. Su, X., Liu, Y., Xiao, C., Zhang, G., Liu, T., Qin, J., Chen, C. (2006). A facile, clean and quantitative synthesis of antimony chloride oxide single crystals. *Materials Letters*, 60(29-30), 3879-3881.
33. Montoya-Zamora, J. M., Martínez-De La Cruz, A., Cuéllar, E. L. (2017). Synthesis of BiOI photocatalyst by microwave method using EDTA as retarder of the reaction. *Research on Chemical Intermediates*, 43(4), 2545-2563.
34. Donneys-Victoria, D., Ospina-Toro, C. C., Zapata-Villegas, M. V., Marriaga-Cabrales, N., Machuca-Martínez, F., Peralta-Hernández, J. M., Martínez-Huitile, C. A. (2018). Electrocoagulation of indigo carmine dye solution with magnesium and AZ31 alloy anodes. *Dyna*, 85(206), 258-267.
35. Sánchez Martínez, D. (2007). *Síntesis y caracterización de los óxidos  $I-Bi_2MoO_6$  Y  $h-Bi_2MoO_6$  para la evaluación de sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de rodamina b por acción de luz visible* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
36. Diana Hernández Uresti, D. B. (2012). Síntesis y caracterización de nanopartículas  $PbMoO_4$  para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos bajo irradiación UV.
37. Kittel, C. (2021). Introduction to solid state physics Eighth edition.
38. Pathak, A. K., Prasad, M. D., Batabyal, S. K. (2019). One-dimensional SbSI crystals from Sb, S, and I mixtures in ethylene glycol for solar energy harvesting. *Applied Physics A*, 125(3), 1-8.
39. Hernández Urésti, D. B., Martínez de la Cruz, A. (2013). Síntesis y caracterización de  $PbMoO_4$  fotoactivo para la eliminación de contaminantes orgánicos de agua. *Ingenierías*, 16(61), 17-26.

## 6.0 Anexos

### Anexo A1. Difractogramas de rayos X (SbSI).

En este anexo se presentan los 11 resultados para las muestras de SbSI para la difracción de rayos x, los cuales fueron comparados con el número de tarjeta 88-988.

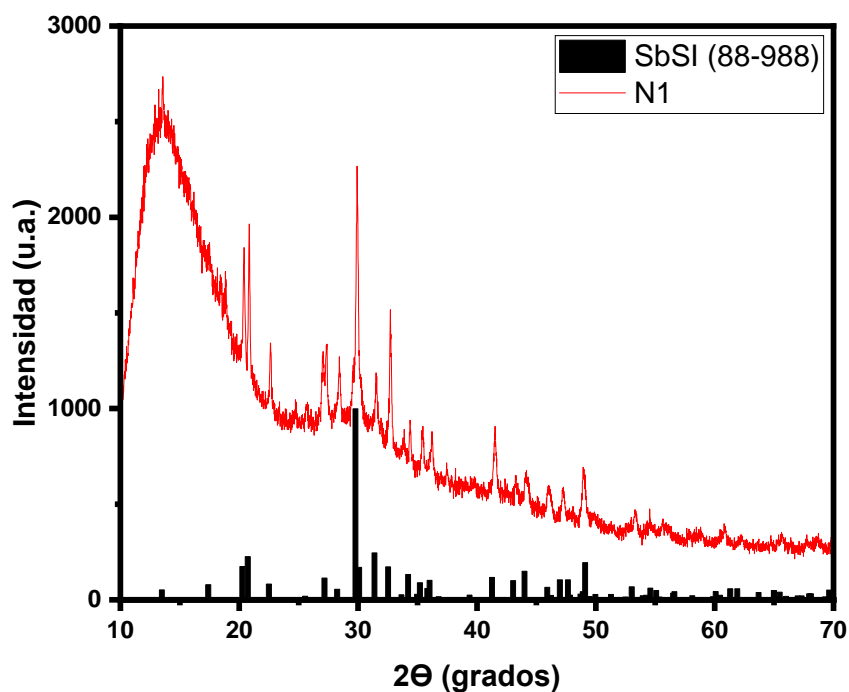


Fig. A1.1. Difractograma de la muestra N1 (línea roja) comparada con la tarjeta (88-988 SbSI) barras negras de fondo. .

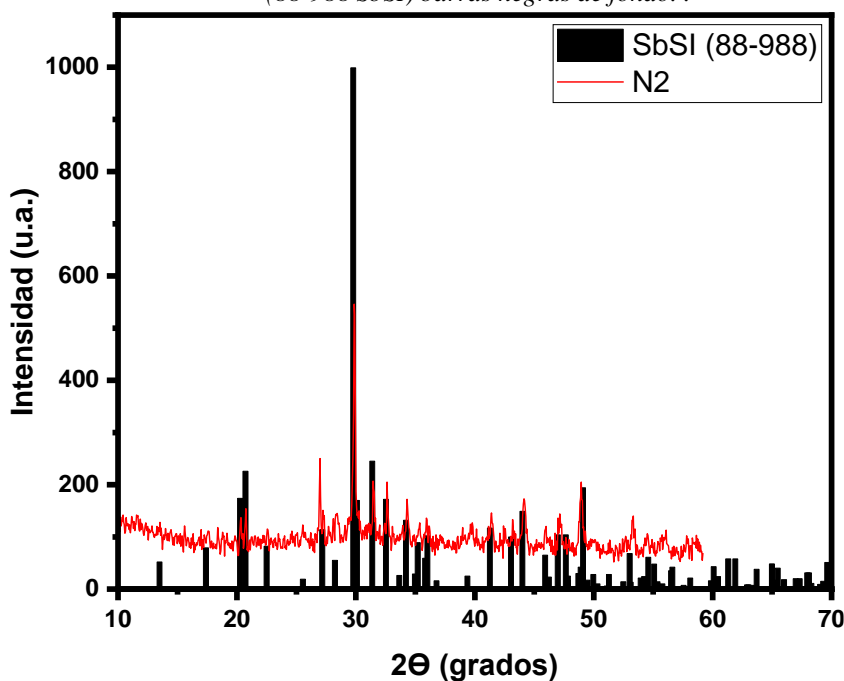


Fig. A1.2. Difractograma de la muestra N2 (línea roja) comparada con la tarjeta (88-988 SbSI) barras negras de fondo.



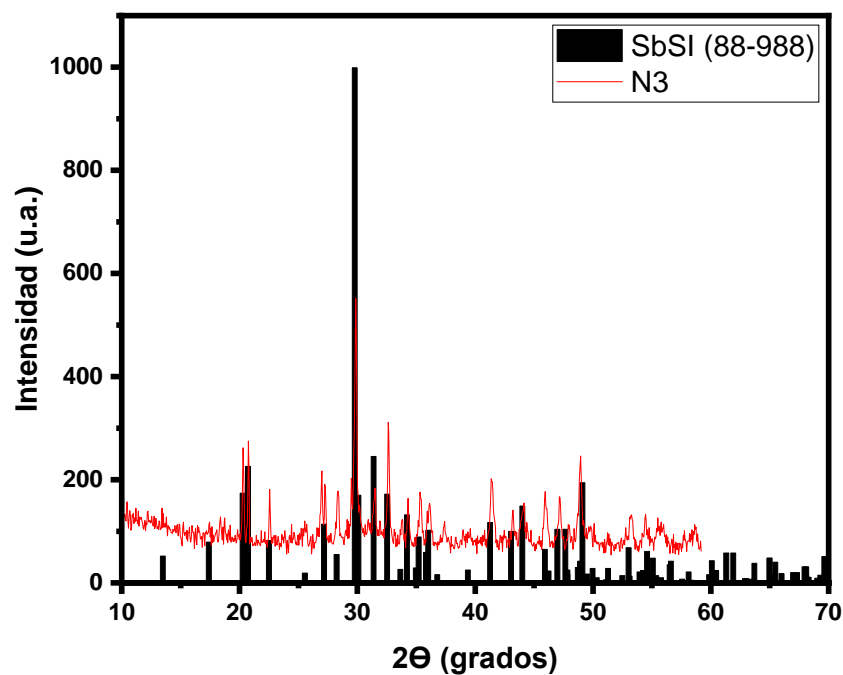


Fig. A1.3. Difractograma de la muestra N3 (línea roja) comparada con la tarjeta (88-988 SbSI) barras negras de fondo.

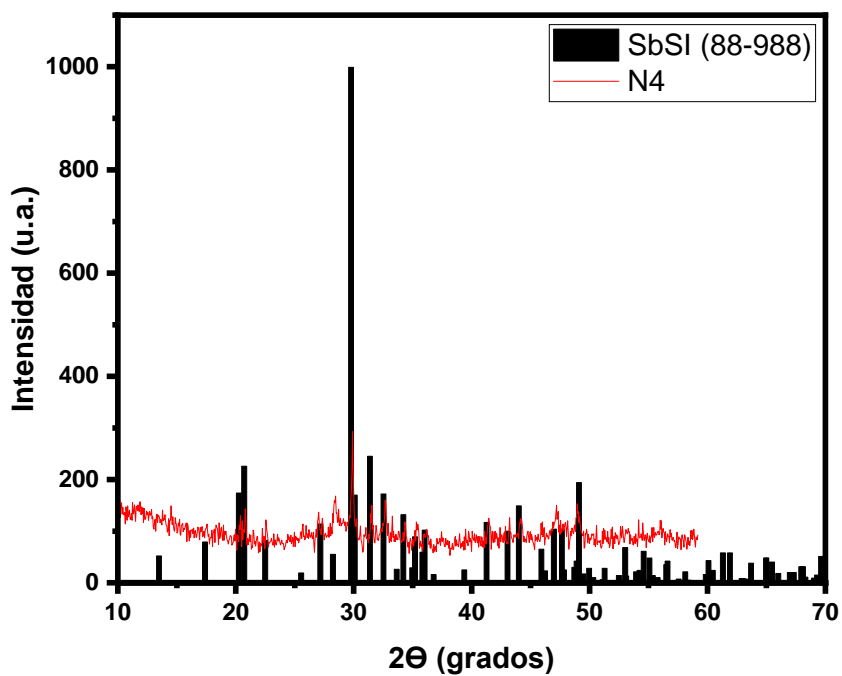


Fig. A1.4. Difractograma de la muestra N4 (línea roja) comparada con la tarjeta (88-988 SbSI) barras negras de fondo.

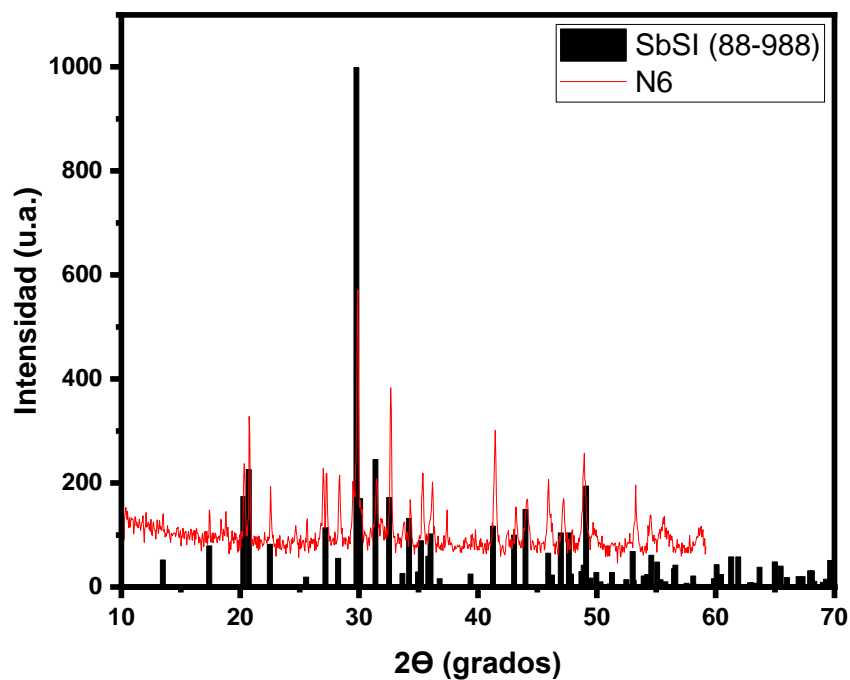


Fig. A1.5. Difractograma de la muestra N6 (línea roja) comparada con la tarjeta (88-988 SbSI) barras negras de fondo.

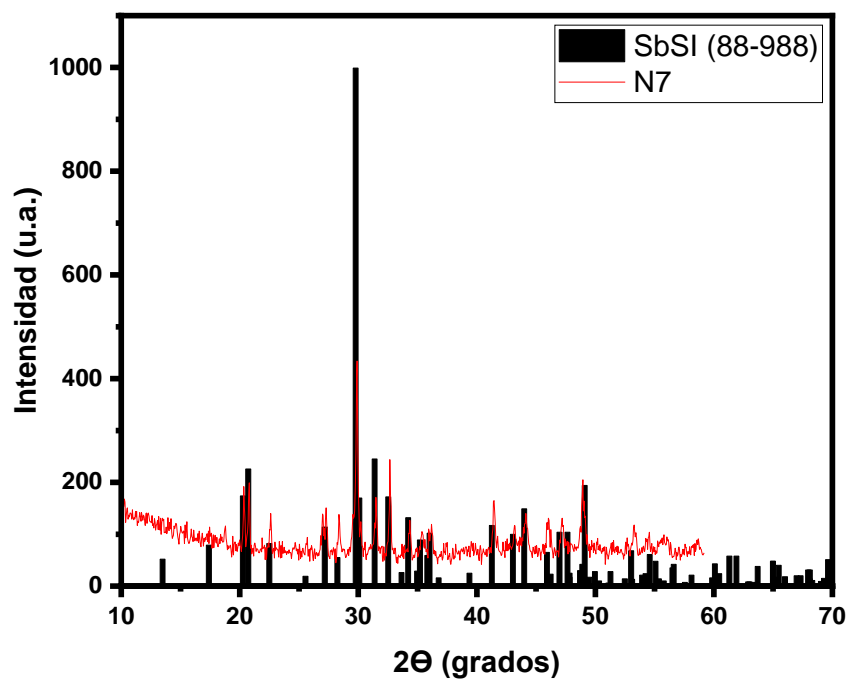


Fig. A1.6. Difractograma de la muestra N7 (línea roja) comparada con la tarjeta (88-988 SbSI) barras negras de fondo.

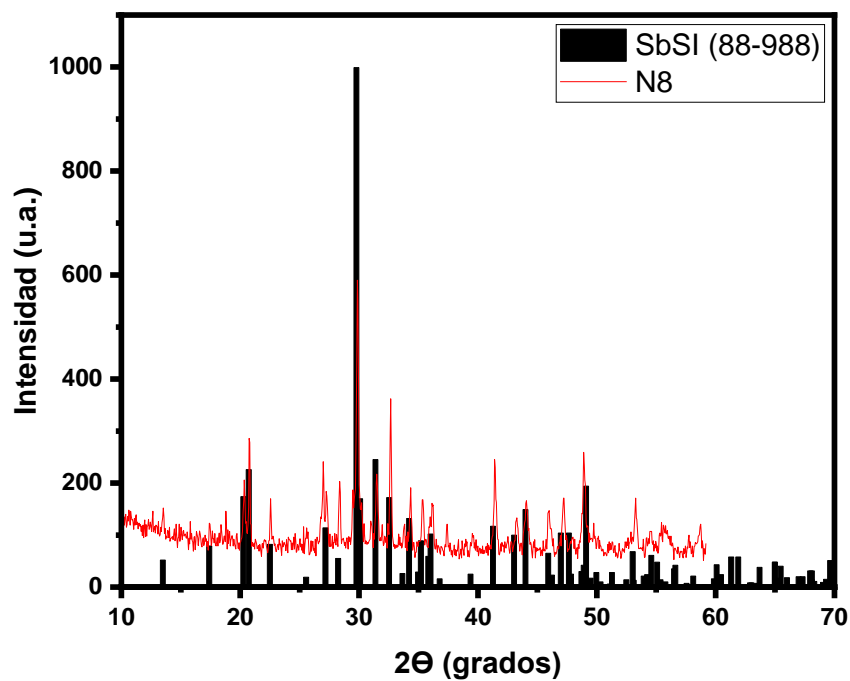


Fig. A1.7. Difractograma de la muestra N8 (línea roja) comparada con la tarjeta (88-988 SbSI) barras negras de fondo.

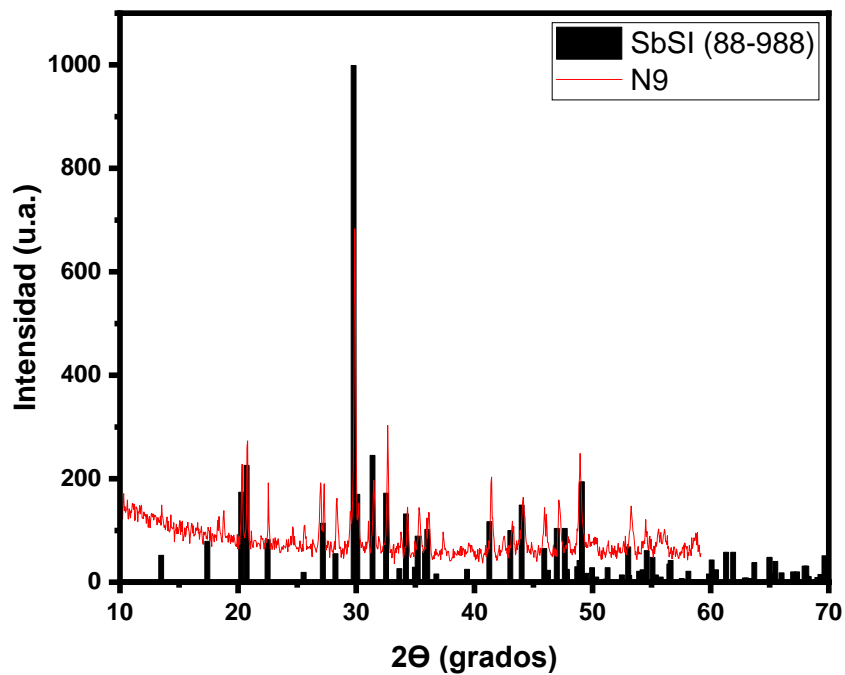


Fig. A1.8. Difractograma de la muestra N9 (línea roja) comparada con la tarjeta (88-988 SbSI) barras negras de fondo.

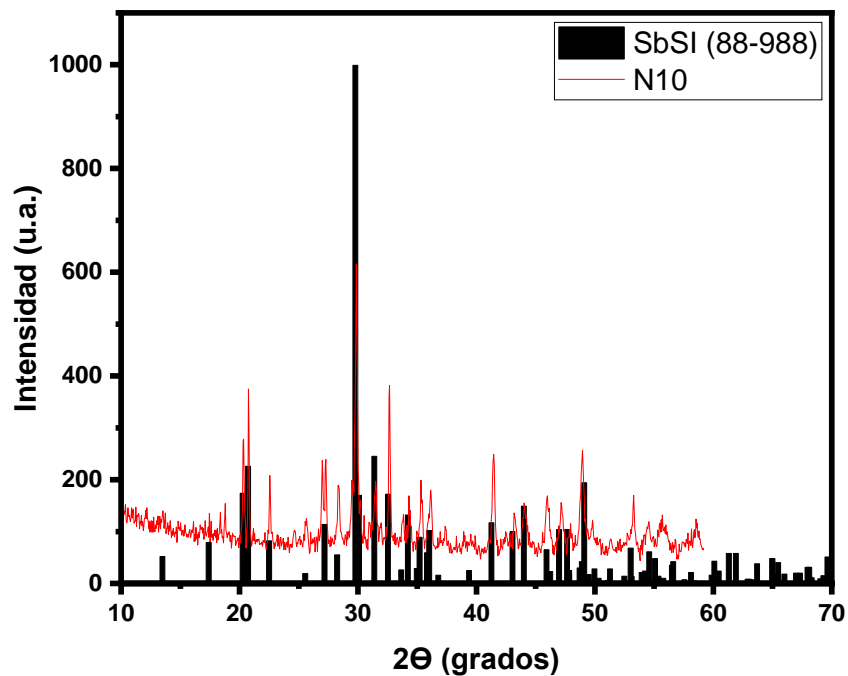


Fig. A1.9. Difractograma de la muestra N10 (línea roja) comparada con la tarjeta (88-988 SbSI) barras negras de fondo.

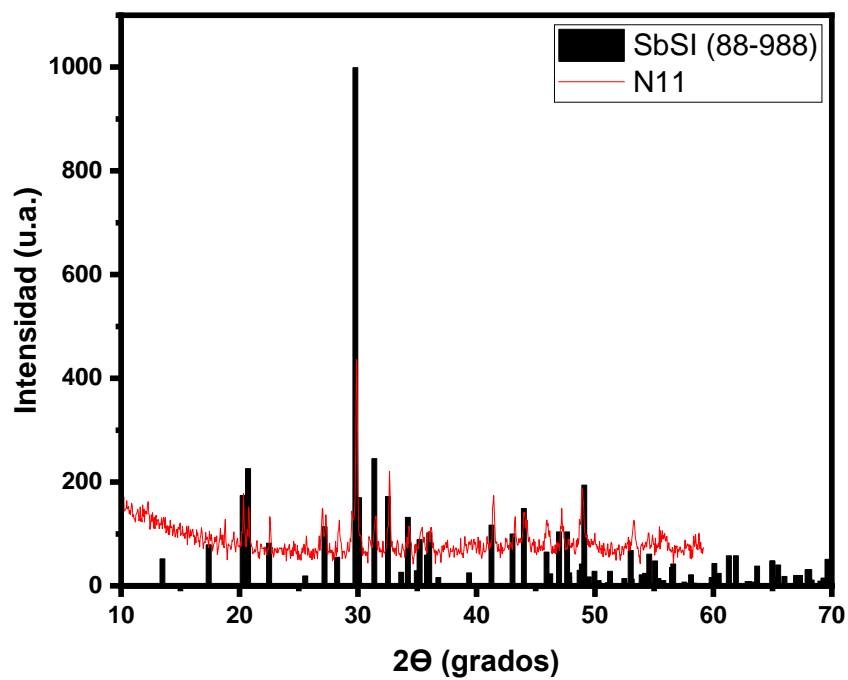


Fig. A1.10. Difractograma de la muestra N11 (línea roja) comparada con la tarjeta (88-988 SbSI) barras negras de fondo.

Anexo A2. Trabajos de presentación generados.

- 1. Exposición de poster:** Día de los procesos sustentantes.

**Título del trabajo:** Síntesis de SbSI por el método de coprecipitación para uso como fotocatalizadores en la región visible.

**Tipo de presentación:** Póster.

**Autores:** Javier Alberto Garza Guajardo, Azael Martínez de la Cruz, Juana María Montoya Zamora, Enrique López Cuellar.

**Fecha:** 26/05/2022.
- 2. Congreso:** XXX Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials.

**Título del trabajo:** Synthesis of SbSI,  $Sb_4O_5Cl_2$  semiconductors by coprecipitation method for use as photocatalyst.

**Tipo de presentación:** Oral

**Autores:** Javier Alberto Garza Guajardo, Azael Martínez de la Cruz, Juana María Montoya Zamora, Enrique López Cuellar.

**Fecha:** 15/08/2022
- 3. Congreso:** XXX Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials

**Título del trabajo:** Synthesis by coprecipitation method of  $Sb_4O_5Cl_2$  for use as photocatalyst.

**Tipo de presentación:** Póster

**Autores:** Javier Alberto Garza Guajardo, Azael Martínez de la Cruz, Juana María Montoya Zamora, Enrique López Cuellar.

**Fecha:** 15/08/2022