



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

## **Heterouniones semiconductoras de ZnO y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con actividad fotocatalítica en el visible**

T E S I S

QUE PARA OBTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :  
J U L I E T A R E Y E S A R A N G O

Tutor principal:

Dra. Monserrat Bizarro Sordo  
Instituto de Investigaciones en Materiales

Comité tutor:

Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada  
Instituto de Investigaciones en Materiales  
Dr. Juan Carlos Durán Álvarez  
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología

Ciudad de México, octubre 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Dedico este trabajo y lo que representa a mi familia. A mis padres, que me han dado todo su apoyo y su amor incondicional. Gracias por todo. A mi hermana, que siempre está ahí cuando la necesito, lista para darme el empujoncito que me hace falta, por los consejos y por consentirme tanto.*

*A mis amigos Jorge Andrés y Silverio, que juntos somos el trío de locos, gracias por las risas y los buenos momentos y a Frey que juntos formamos un gran equipo y una bonita amistad.*

*A Jaspe, por ser mi mejor acompañante en mis momentos de desesperación y cómplice de mis momentos de éxito. Gracias por formar parte de mi vida.*

*A Tannia porque nunca me faltaste, a Rebeca y Karen por darle un giro siempre divertido a todo, gracias por su amistad, son las mejores.*

*A mis amigos del IIM: Fernanda, Marisol, Maira, Vinoth, Alex, Alberto, Amauri, Uriel, Marco, Aldo, Manuel, David, Víctor.*

# Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por el apoyo recibido durante mis estudios de maestría, así como al apoyo financiero otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAyT), el Programa de Apoyo de Estudios de Posgrado (PAEP) y al proyecto PAPIIT IN108618.

A mi tutora, Dra. Monserrat Bizarro Sordo, gracias por todo su apoyo, motivación y paciencia, así como su asesoría a lo largo mi estadía en el laboratorio.

Quiero agradecer a los técnicos: M. en C. Adriana Tejada Cruz (XRD), Dr. Omar Novelo Peralta (SEM), Fís. Josué Esaú Romero Ibarra (SEM), Quím. Miguel Ángel Canseco Martínez (DRS) y M. en C. Carlos David Ramos Vilchis (PL); por su ayuda en la caracterización de nuestros materiales. También, agradezco al Dr. Ernesto Rivera García y a la Dra. Mireille Vonlanthen por su apoyo en la medición de los espectros de fluorescencia. Al Dr. David Ramírez Ortega y al Dr. Próspero Acevedo Peña del Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, CICATA-IPN, por las mediciones de electroquímica realizadas.



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
1.1. Hipótesis . . . . .	3
1.2. Objetivos . . . . .	4
1.2.1. Objetivo general . . . . .	4
1.2.2. Objetivos particulares . . . . .	4
<b>2. Marco teórico</b>	<b>5</b>
2.1. Semiconductores . . . . .	5
2.1.1. Propiedades generales del óxido de zinc (ZnO) . . . . .	8
2.1.2. Propiedades generales del óxido de bismuto (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	9
2.2. Fotocatálisis heterogénea . . . . .	11
2.2.1. Estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico	12
2.2.1.1. Acoplamiento de semiconductores: Heterouniones . .	14
2.3. Rocío pirolítico . . . . .	18
<b>3. Desarrollo experimental</b>	<b>20</b>
3.1. Síntesis de las heterouniones de ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	20
3.1.1. Preparación de sustratos . . . . .	20
3.1.2. Preparación de disoluciones precursoras . . . . .	20
3.1.3. Obtención de las películas delgadas . . . . .	21
3.2. Caracterización de las heterouniones de ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	24
3.2.1. Caracterizaciones estructurales y morfológicas . . . . .	24
3.2.1.1. Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	24
3.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	26
3.2.1.3. Perfilometría . . . . .	28
3.2.2. Caracterizaciones ópticas . . . . .	28

3.2.2.1.	Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis) . . .	28
3.2.2.2.	Transmitancia . . . . .	29
3.2.2.3.	Reflectancia difusa . . . . .	30
3.2.2.4.	Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) . . . . .	32
3.2.3.	Evaluación de la actividad fotocatalítica . . . . .	33
3.2.3.1.	Identificación de radicales hidroxilo . . . . .	34
<b>4.</b>	<b>Resultados y análisis</b>	<b>36</b>
4.1.	Obtención de las heterouniones de ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	36
4.2.	Caracterización de las heterouniones de ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	37
4.2.1.	Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	37
4.2.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	40
4.2.3.	Energía de la brecha de banda ( $E_g$ ) . . . . .	43
4.2.4.	Evaluación de la actividad fotocatalítica . . . . .	45
4.2.4.1.	Semiconductores vs. La heterounión . . . . .	45
4.2.4.2.	Comparación entre las diferentes heterouniones . . .	47
	Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) . . . . .	48
	Transmitancia . . . . .	50
4.2.4.3.	Nuevas consideraciones . . . . .	50
	Modificación 1: . . . . .	51
	Modificación 2: . . . . .	51
4.2.4.4.	Identificación de especies reactivas de oxígeno . . . .	53
4.2.4.5.	Mecanismo de degradación . . . . .	55
4.2.4.6.	Posicionamiento de las bandas de energía . . . . .	57
<b>5.</b>	<b>Discusión</b>	<b>61</b>
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>64</b>
<b>A.</b>	<b>XRD-Nuevas consideraciones</b>	<b>66</b>
<b>B.</b>	<b>Estudio fotocatalítico de la serie 1&amp;1</b>	<b>69</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>71</b>

# Índice de figuras

2.1. Diferencia entre los sólidos conductores, semiconductores y aislantes, con base en la posición de sus bandas de energía. BC: Banda de conducción, BV: Banda de valencia y $E_g$ : Brecha de banda. . . . .	6
2.2. Transición interbanda en sólidos semiconductores: (a) directa y (b) indirecta. . . . .	7
2.3. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) blenda de zinc cúbica, (b) hexagonal wurtzita y (c) cúbica tipo sal de roca. . . . .	8
2.4. Estructuras cristalinas de los polimorfos del $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : (a) monoclinica: $\alpha$ -, (b) tetragonal: $\beta$ -, (c) cúbica centrada en el cuerpo, BCC: $\gamma$ - y (d) cúbica centrada en las caras, FCC: $\delta$ -. . . . .	10
2.5. Esquema del proceso fotocatalítico en la superficie de un semiconductor bajo excitación luminosa. . . . .	13
2.6. Posición de la BV y la BC determinadas por la afinidad electrónica. Figura modificada de M. Grundmann, The Physics of Semiconductors [1]. . . . .	15
2.7. Alineación de las bandas en las heterouniones (a) tipo I, (b) tipo II y (c) tipo III. $\chi$ : Afinidad electrónica y $E_g$ : Energía de la brecha de banda. . . . .	15
2.8. Diagrama del sistema de rocío pirolítico neumático. Laboratorio MATERIALES FOTOCATALÍTICOS IIM-UNAM. . . . .	19
3.1. Heterounión semiconductor de $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en forma de película delgada, por rocío pirolítico neumático a través del uso de una mascarilla. . . . .	22
3.2. Mascarillas de aluminio para la formación de las heterouniones. . . . .	23
3.3. Esquematación de las heterouniones. Vista superior (izquierda) y vista de perfil (derecha) de la muestra H(2&2). . . . .	24
3.4. Difracción de rayos X por los átomos de los planos A-A' y B-B'. . . . .	25

3.5. Difractómetro de rayos X Bruker axs D8 Advance y el difractograma obtenido de una película delgada de ZnO. . . . .	26
3.6. Volumen relativo de los diferentes tipos de señales procedentes de una muestra. . . . .	27
3.7. Perfilómetro Veeco Dektak IIA y su esquema del funcionamiento del perfilómetro. . . . .	28
3.8. Interacción de fotones con un material. . . . .	29
3.9. Esfera integradora acoplada al espectrofotómetro Shimadzu UV-2600.	31
3.10. Proceso básico de la fotoluminiscencia en un semiconductor. . . . .	32
3.11. Esquema del experimento de fotoluminiscencia. Laboratorio MAVER IIM-UNAM. . . . .	33
3.12. Sistema de laboratorio para evaluar la actividad fotocatalítica. . . . .	34
3.13. Evolución del espectro de absorción de la solución acuosa de colorante IC, en presencia de la heterounión ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activada con luz blanca.	34
3.14. Formación del ácido 2-hidroxitereftálico a partir de la reacción entre el ácido tereftálico y el radical hidroxilo ( $HO^\bullet$ ). . . . .	35
4.1. Películas delgadas de la serie 0&0 a la 5&5. . . . .	36
4.2. Patrones de difracción de las películas delgadas de (a) ZnO y (b) $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , obtenidas por la técnica de rocío pirolítico. . . . .	37
4.3. Patrones de difracción de las heterouniones semiconductoras obtenidas por la técnica de rocío pirolítico. . . . .	39
4.4. Efecto de la temperatura y el tiempo en las películas de ZnO. . . . .	40
4.5. Microscopía electrónica de barrido de las películas delgadas de (a) ZnO y (b) $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , correspondientes a la serie 0&0. . . . .	41
4.6. Microscopía electrónica de barrido de la heterounión semiconductor: ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , de la serie 4&4. (a) Interfase entre los dos semiconductores, (b) morfología en la interfase y (c) morfología de la película de $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositada sobre la película de ZnO. . . . .	42
4.7. Cálculo de $E_g$ a partir de los espectros de reflectancia difusa, de las películas de la serie 0&0, y el modelo de Kubelka-Munk para el (a) ZnO, (b) $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	43
4.8. Cálculo de $E_g$ a partir de los espectros de reflectancia difusa, de las películas de la serie 0&0, y el modelo de Kubelka-Munk para la heterounión semiconductor ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	44

4.9. (a) Espectro de absorción del colorante índigo carmín (IC) a diferentes concentraciones y (b) la curva de calibración midiendo la absorbancia en 611 nm. . . . .	45
4.10. (a) Curvas de degradación del IC utilizando las películas de la serie 0&0 y (b) tratamiento cinético de pseudo-primer orden. . . . .	46
4.11. (a) Curvas de degradación del IC utilizando las heterouniones semiconductoras, con diferente número de franjas, y (b) tratamiento cinético de pseudo-primer orden. . . . .	47
4.12. Espectro de fotoluminiscencia de las películas delgadas de la serie 0&0.	49
4.13. (a) Espectros de transmitancia de la serie 0&0 conformada por las películas delgadas de ZnO, $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y la heterounión ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	50
4.14. Heterounión H(2&2)-B variando el área expuesta de $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> respecto de la del ZnO. . . . .	51
4.15. Curvas de degradación del IC utilizando las películas H(2&2)-B. . . .	52
4.16. Curvas de degradación del IC utilizando las películas H(0&0)-C con (a) 100 mL, 150 mL de BiAc (ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y (b) 200 mL, 250 mL de BiAc (ZnO/ $\alpha$ - $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). . . . .	53
4.17. Espectros de emisión de fluorescencia de la solución de ácido tereftálico para identificar la presencia de HO•. . . . .	54
4.18. Curvas de degradación del IC utilizando las heterouniones semiconductoras tipo 0&0, bajo luz blanca, al usar N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> con oxalato de amonio y O <sub>2</sub> como trampas radicalarias. . . . .	55
4.19. Evolución del espectro de absorbancia del IC al usar una película delgada de (a, b) ZnO y una de (c, d) $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	56
4.20. (a) Evolución del espectro de absorbancia del IC al usar la heterounión ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y (b) su comportamiento entre los 190 nm y los 290 nm.	57
4.21. Gráficos de Mott-Schottky ( $pH \sim 7$ ) para (a) ZnO y (b) $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	58
4.22. Estructura de bandas para el ZnO y el $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	59
4.23. Representación esquemática de la heterounión tipo II para ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	60
5.1. Representación esquemática de las heterouniones vistas de perfil. . . .	62
5.2. Representación esquemática de heterouniones H(2&2)-B variando el área expuesta de $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> respecto de la del ZnO. . . . .	62
A.1. XRD - C1 sintetizada con 100 mL de disolución de BiAc. . . . .	66
A.2. XRD - C2 sintetizada con 150 mL de disolución de BiAc. . . . .	67

A.3. XRD - C3 sintetizada con 200 <i>mL</i> de disolución de BiAc. . . . .	67
A.4. XRD - C4 sintetizada con 250 <i>mL</i> de disolución de BiAc. . . . .	68
B.1. Curvas de degradación del IC utilizando las películas de la serie 1&1.	69

# Índice de tablas

2.1. Propiedades físicas del ZnO con estructura hexagonal tipo wurtzita. Datos recabados por S.J. Pearton et al. [2]. . . . .	9
2.2. Propiedades de las distintas fases del Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11
3.1. Disoluciones precursoras . . . . .	21
3.2. Parámetros de depósito. . . . .	21
3.3. Características de las heterouniones semiconductoras obtenidas. . . . .	23
3.4. Concentraciones para la disolución de ácido tereftálico. . . . .	35
4.1. Estimación de los parámetros estructurales de (a) las películas delgadas de ZnO y (b) las películas delgadas de $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	38
4.2. Coeficientes de textura del ZnO en las heterouniones ZnO/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	39
4.3. Degradación efectiva del IC a 5 ppm. . . . .	48
4.4. Conversión de <i>Ag/AgCl</i> a <i>NHE</i> y cálculo de la posición de las bandas de valencia y conducción. . . . .	58
B.1. Degradación efectiva del IC a 5 ppm. . . . .	70

# Resumen

En este proyecto se presenta la evaluación de la actividad fotocatalítica para la degradación del colorante índico carmín (IC), bajo luz en el rango del visible ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ), utilizando tres materiales: óxido de zinc (ZnO), óxido de bismuto ( $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) y la heterounión de estos dos semiconductores (ZnO/ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ). Todos los materiales se obtuvieron en forma de película delgada mediante la técnica de rocío pirolítico neumático. Éstos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), perfilometría, espectrofotometría ultravioleta-visible y espectroscopía de fotoluminiscencia. Los análisis revelaron que los productos sintetizados corresponden a la fase hexagonal tipo wurtzita del ZnO con una brecha de banda de  $E_g = 3.21 \text{ eV} \pm 0.04 \text{ eV}$  y a la fase  $\beta$  (tetragonal) del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con una brecha de banda de  $E_g = 2.3 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ .

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron empleando diferentes heterouniones, diferenciadas entre ellas por el número de franjas de ZnO y  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  que presentan (0&0, 1&1, 2&2, 4&4 y 5&5). El sistema heteroestructurado más eficiente fue el obtenido como una bicapa; es decir, la película de ZnO totalmente cubierta por la de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , sistema nombrado como H(0&0). Además, las heterouniones de ZnO/ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  exhiben una mayor actividad fotocatalítica bajo luz blanca, en comparación con los semiconductores de forma individual, presentándose un efecto sinérgico al acoplarlos. Pruebas adicionales demuestran que el área expuesta, en la superficie, de la película de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  así como su espesor, juegan un papel importante para hacer el proceso fotocatalítico aún más eficiente.

Finalmente, se encontró que el mecanismo de reacción para la decoloración del IC, utilizando las heterouniones bajo luz blanca, ocurre vía radicales superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y no hidroxilo ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) como en el caso del ZnO cuando se activa con luz UV. Estos radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  son producidos por los electrones ( $e^-$ ) en la banda de conducción (BC) de ambos semiconductores.

# Capítulo 1

## Introducción

La contaminación del medio ambiente es un problema que se agrava día a día, donde la actividad humana es la principal culpable. Las actividades agrícolas, ganaderas, comerciales, industriales, así como los desechos provenientes de las zonas urbanas, han causado grandes estragos en la tierra, aire y agua de la que vivimos, en gran parte, por el uso desmedido de diversos compuestos químicos [3].

Un tipo de contaminación es la del agua, la cual se ha vuelto un problema a nivel mundial que amenaza el abastecimiento de este líquido vital. El tratamiento de aguas residuales es esencial para garantizar el ciclo del agua; por ello se está buscando mejorar y renovar las técnicas de tratamiento para que sean más eficientes a la hora de eliminar los contaminantes ya sean físicos, químicos o biológicos. Algunas de estas técnicas, basadas en los procesos de oxidación avanzada (POA), se han enfocado en la eliminación de contaminantes químicos los cuales no son biodegradables.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son métodos de oxidación en fase acuosa o gaseosa cuya finalidad es la de mineralizar a los compuestos orgánicos, mediante la formación de especies químicas altamente reactivas y no-selectivas, tales como los radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ), los radicales superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) o el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), los cuales tienen un alto potencial de oxidación [4]. Algunos tipos de POA son: la fotocatalisis heterogénea, la ozonización con peróxido de hidrógeno, procesos fenton, oxidación electroquímica, descarga electrohidráulica, ultrasonido y fotólisis. El proceso fotocatalítico heterogéneo destaca entre estos debido a que es posible utilizar la radiación solar para activar los catalizadores y así conducir reacciones que eliminen los contaminantes, siendo un proceso costeable y amigable con el medio [5, 6].

Los semiconductores de interés en la fotocatalisis son del tipo sulfuros y óxidos metálicos como: CdS, ZnS, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>; de los cuales el fotocatalizador más utilizado es el TiO<sub>2</sub>, ya que presenta una alta actividad fotocatalítica, es resistente a la corrosión y no es tóxico [7]. Sin embargo, este semiconductor sólo puede activarse con luz ultravioleta (UV), lo cual limita su aplicación a escala industrial debido a la necesidad de aprovechar la luz solar como fuente de activación. Solo el 4% del espectro solar corresponde a luz UV, la cual cuenta con la energía suficiente para llevar a cabo el proceso de fotoexcitación en el TiO<sub>2</sub> [8]. Por consiguiente, se precisa de optimizar a los fotocatalizadores ya conocidos, así como de sintetizar nuevos, que puedan ser activados con luz visible o bien, que tengan un mejor desempeño en la zona UV del espectro solar.

La actividad fotocatalítica de este tipo de materiales está delimitada por: 1) la propiedad de absorción de la luz del material, 2) la tasa de reacción de reducción y oxidación por los pares electrón-hueco y 3) la probabilidad de recombinación de los electrones y huecos. Hay que considerar estos puntos a la hora de diseñar el semiconductor, para poder obtener un material que sea eficiente [9]. Generalmente estos materiales están en forma de polvo y son vertidos en el agua a tratar, sin embargo, a pesar la eficiencia de la degradación del contaminante, se requerirán de procesos posteriores para poder retirarlo del medio una vez que la degradación ha sido completada. Por esta razón, se opta por anclar el fotocatalizador a un sustrato, formando una película, la cuál podrá ser retirada del medio una vez finalizado el proceso fotocatalítico. La mayoría de estos materiales en forma de película delgada presentan alta absorción de luz en el UV cercano y visible, algo muy útil para la actividad fotocatalítica [6, 9].

## 1.1. Hipótesis

Al unir los semiconductores óxido de zinc (ZnO) y óxido de bismuto ( $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en forma de película delgada y formar una heteroestructura, se pueden acoplar sus bandas de energía; y así mejorar sus propiedades optoelectrónicas en comparación con las propiedades que presentan estos semiconductores de manera individual. Entonces, si consideramos el acoplamiento de las bandas electrónicas de la heterounión ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, podremos aumentar el rango de absorción a la región del visible. Además,

podemos reducir la tasa de recombinación permitiendo un incremento en el tiempo de vida de los pares foto-generados, lo que es benéfico para procesos fotocatalíticos. Finalmente, se espera que los procesos de transferencia de carga se lleven a cabo en las interfases entre el ZnO y el  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de tal forma que entre mayor número de franjas de ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se tenga, mayor será el efecto sinérgico de estos materiales [10, 1].

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo general

Obtención de heterouniones de ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en película delgada, por rocío pirolítico, para su aplicación en reacciones fotocatalíticas utilizando luz visible.

### 1.2.2. Objetivos particulares

- Obtener heterouniones semiconductoras de ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por rocío pirolítico neumático, a través del uso de mascarillas.
- Optimizar la geometría de las mascarillas (número de franjas) para el depósito de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la que se potencialice el acoplamiento de los dos semiconductores.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las heterouniones formadas siguiendo la degradación del colorante orgánico índigo carmín (IC) bajo luz blanca ( $\lambda > 400$  nm).

# Capítulo 2

## Marco teórico

En este capítulo se repasarán los conceptos básicos de los materiales semiconductores, así como las propiedades generales de dos de estos; el óxido de zinc y del óxido de bismuto. Finalmente se trata el proceso fotocatalítico y una de las formas en la que podemos magnificar su eficiencia.

### 2.1. Semiconductores

Los materiales sólidos pueden clasificarse, de acuerdo con su resistividad, en conductores, semiconductores y aislantes. Una forma práctica de visualizar la diferencia entre estos es dibujar las energías disponibles de los electrones en el material. En lugar de tener un número discreto de estados de energía como en el caso de átomos libres, los estados de energía disponibles formarán bandas.

La teoría de bandas nos permite entender los fenómenos de conductividad eléctrica y también térmica, que diferencian entre sí a los materiales conductores, semiconductores y aislantes. La Figura 2.1 ilustra este concepto de manera esquemática, donde BV es la banda de valencia, BC es la banda de conducción y  $E_g$  es la brecha de banda, la cual representa la mínima diferencia de energía entre la parte inferior de la BC y la superior de la BV. Para que los portadores de carga en la BV conduzcan deben promoverse a la BC, es decir, incrementar su energía.

En el caso de los materiales conductores, la BV y la BC se encuentran juntas o traslapadas, y por lo tanto, los electrones de valencia tienen fácil acceso a la banda de conducción, ya que hay un continuo de estados disponibles inmediatamente arriba de la banda de valencia. Gracias a esto, su resistividad al paso de la corriente

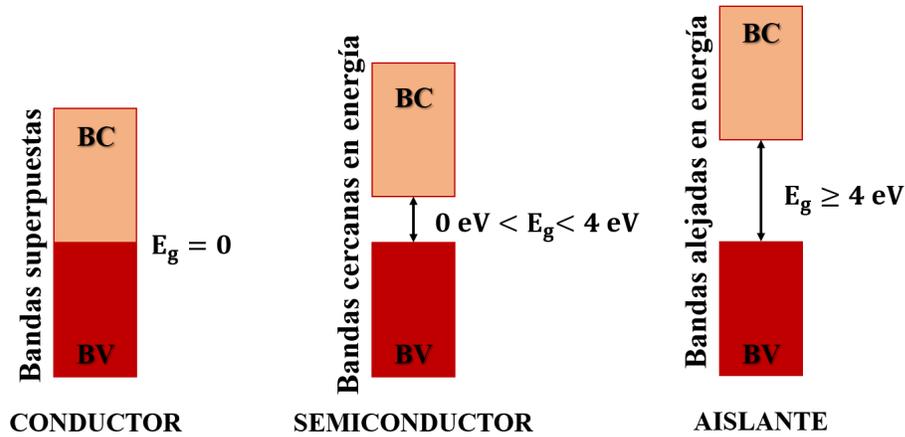


Figura 2.1: Diferencia entre los sólidos conductores, semiconductores y aislantes, con base en la posición de sus bandas de energía. BC: Banda de conducción, BV: Banda de valencia y  $E_g$ : Brecha de banda.

te eléctrica es muy baja y pueden conducir a bajas temperaturas. Por el contrario, los aislantes son materiales con una resistencia tan alta que no pueden conducir la corriente eléctrica, ya que pocos electrones poseen suficiente energía para saltar de la BV a la BC. En general, se considera a los materiales con un  $E_g \geq 4 \text{ eV}$  como aislantes, dieléctricos o no conductores [11].

**Los semiconductores** son sólidos que no pueden conducir corriente eléctrica a  $0 \text{ K}$ , puesto que sus niveles de energía en la BV están completamente llenos mientras que los de la BC está completamente vacíos. Dado que la brecha de energía entre la BV y la de BC es relativamente pequeña, al aumentar la temperatura el suministro de electrones se incrementa exponencialmente, ya que la energía térmica libera a un número cada vez mayor de electrones, haciendo que éstos estén disponibles para la conducción. En general, el valor de  $E_g$  para semiconductores se encuentra en el intervalo:  $0 \text{ eV} < E_g < 4 \text{ eV}$  [11, 12].

La brecha de banda puede ser del tipo directa o indirecta dependiendo de la posición relativa del máximo de la BV y el mínimo de la BC en el espacio- $k$ , como se puede apreciar en la Figura 2.2. Si estos puntos característicos ocurren en el mismo punto del espacio- $k$ , entonces tendremos un material con banda directa. Por el contrario, si el mínimo y el máximo de la BV y la BC ocurren en diferentes puntos, tendremos un material con banda indirecta. La velocidad de transición en la absorción indirecta es menor que en la absorción directa, ya que la transición indirecta es un proceso de segundo orden donde un fotón puede ser destruido y un fonón puede

ser generado; en cambio, en la transición directa el proceso es de primer orden y por lo tanto no involucra la generación de fonones [1, 13].

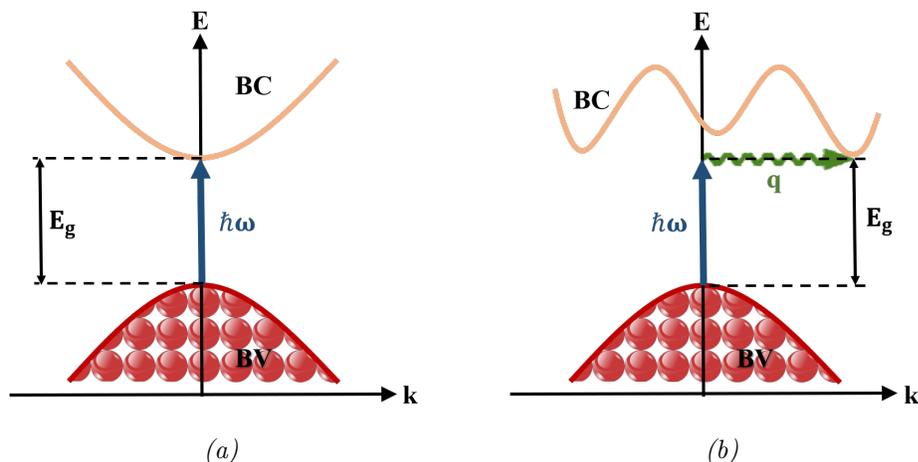


Figura 2.2: Transición interbanda en sólidos semiconductores: (a) directa y (b) indirecta.

Los semiconductores y sus tecnologías asociadas han evolucionado en las últimas décadas. Así, estos materiales hoy se reconocen como elementos clave en el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos. Por ejemplo, se han utilizado para fabricar rectificadores, transistores, reguladores de voltaje, etc. Además, son partícipes en procesos de conversión de electricidad a luz (centelladores, diodos emisores de luz, láseres) y en procesos de conversión de luz a electricidad (procesos fotovoltaicos y fotocatalíticos) [12].

El estudio de los procesos fotocatalíticos mediante el empleo de semiconductores ha tenido un crecimiento notable desde la década de los setenta, que se ilustra con la gran cantidad de artículos, patentes, libros y, sobre todo, aplicaciones comerciales [14]. Sin embargo, no cualquier semiconductor puede ser utilizado para este fin; los criterios para la selección adecuada del material son: 1) la energía de la brecha prohibida debe caer dentro del intervalo “luz visible - UV cercano”, 2) eficiente absorción de la luz, 3) una alta movilidad de portadores de carga, 4) resistente a la fotocorrosión, 5) baja toxicidad y 6) potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica [15]. Por ejemplo, los semiconductores utilizados en fotocatalisis son del tipo sulfuros y óxidos metálicos como: CdS, ZnS, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.1.1. Propiedades generales del óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto semiconductor perteneciente al grupo de semiconductores II-VI, el cual exhibe un enlace mixto covalente-iónico (*% caracter iónico*  $\approx 55\%$ ), hibridación  $sp^3$  y una disposición tetraédrica de sus enlaces. El ZnO cristaliza principalmente en dos tipos de estructuras [16], la cúbica tipo blenda de zinc (Figura 2.3a) y la hexagonal tipo wurtzita (Figura 2.3b); aunque también puede presentarse en cúbica tipo sal de roca (Figura 2.3c) cuando se somete a presiones relativamente altas, cerca de  $10 \text{ GPa}$  [17].

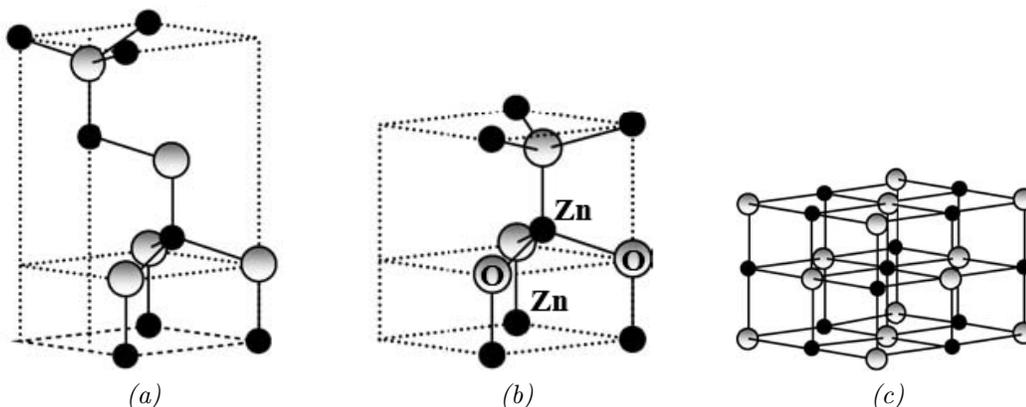


Figura 2.3: Estructuras cristalinas del ZnO: (a) blenda de zinc cúbica, (b) hexagonal wurtzita y (c) cúbica tipo sal de roca.

Bajo condiciones ambientales, la fase termodinámicamente estable es la wurtzita, la cual posee una celda unitaria hexagonal con parámetros de red  $a = 3.2496 \text{ \AA}$  y  $c = 5.2042 \text{ \AA}$ . Su estructura se conforma por dos subredes hexagonales compactas, una por cada tipo de átomo (Zn u O). El grupo espacial al que pertenece es  $P6_3mc$ . Su configuración geométrica de baja simetría le confiere importantes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas, así como estabilidad química y térmica [17]. El ZnO se caracteriza por tener una alta energía de enlace de excitones,  $60 \text{ meV}$ , y una brecha de banda directa cuyo valor es de  $3.37 \text{ eV}$  a  $300 \text{ K}$ , lo que le da propiedades de transparencia y fuerte fotoluminiscencia [16].

Otras de sus propiedades características se listan en la Tabla 2.1, los datos registrados son una recopilación realizada por el grupo de trabajo de S.J. Pearton en *Recent progress in processing and properties of ZnO* [2]; sin embargo, estos valores pueden divergir al modificar las condiciones de síntesis del material.

Este tipo de propiedades y características hacen al ZnO un material muy ver-

Tabla 2.1: Propiedades físicas del ZnO con estructura hexagonal tipo wurtzita. Datos recabados por S.J. Pearton et al. [2].

Propiedad	Valor
Parámetros de red (a 300 K)	$a = 0.32495 \text{ nm}, c = 0.52069 \text{ nm}$
Densidad	$5.606 \text{ g/cm}^3$
Punto de fusión	$1975^\circ\text{C}$
Conductividad térmica	$0.6, 1 - 1.2 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$
Constante dieléctrica estática	8.656
Índice de refracción	2.008, 2.029
Brecha de banda	Directa; $3.4 \text{ eV}$
Concentración intrínseca de portadores	$< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Energía de enlace de excitones	$60 \text{ meV}$
Masa efectiva del electrón	0.24
Masa efectiva del hueco	0.59
Movilidad Hall del electrón (a 300 K) para conductividad tipo-n	$200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Movilidad Hall del hueco (a 300 K) para conductividad tipo-p	$5 - 50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

sátil, cuyas aplicaciones van desde la agricultura (crecimiento y productividad de las plantas), la industria opto-electrónica (electrodos, diodos, sensores, etc.), la industria de la pintura, la industria cementera, cosméticos (povos faciales, labiales, esmaltes, etc.) y productos farmacéuticos (antibacterial, antiséptico, protectores UV, etc.) [18].

Además, las películas delgadas de ZnO han mostrado un gran potencial en el área de dispositivos fotoelectrónicos, como en celdas solares y materiales fotocatalíticos, ya que al tener un ancho de banda de  $\sim 3.4 \text{ eV}$  ofrece la posibilidad de fabricar dispositivos que trabajen en la región del UV-Vis [19].

### 2.1.2. Propiedades generales del óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

En los últimos años, los compuestos basados en bismuto han ganado protagonismo debido a sus aplicaciones tanto en la industria médica y cosmética, como en la tecnológica. Uno de los compuestos más renombrados es el óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ya que su campo de aplicación es muy amplio; lo podemos encontrar en la tecnología de sensores, revestimientos ópticos y cerámicos, vidrios cerámicos transparentes y como materiales con propiedades fotocatalíticas. También se utiliza en la curación de heridas y en la medicación de enfermedades estomacales, gracias a sus propiedades antimicrobianas [20, 21, 22].

El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es un compuesto semiconductor perteneciente al grupo de semiconductores V-VI el cual se caracteriza por ser un conductor iónico, es decir, los iones de oxígeno se mueven fácilmente a través de él, debido a su amplia brecha de banda que varía de 2 eV hasta 3.96 eV. Una de las propiedades más atractivas que tiene es su baja toxicidad, además, presenta un alto índice de refracción, permitividad dieléctrica y una fotoconductividad y fotoluminiscencia característica [21, 23].

Una de las principales cualidades que tiene el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es que exhibe un polimorfismo múltiple, hasta la fecha se tienen reportados siete polimorfismos, de los cuales los más comunes son:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ -. Cada una de estas fases posee distinta estructura cristalina, la cual le dará propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas específicas para cada material [20]. Las estructuras cristalinas de éstos polimorfos se muestra en la Figura 2.4.

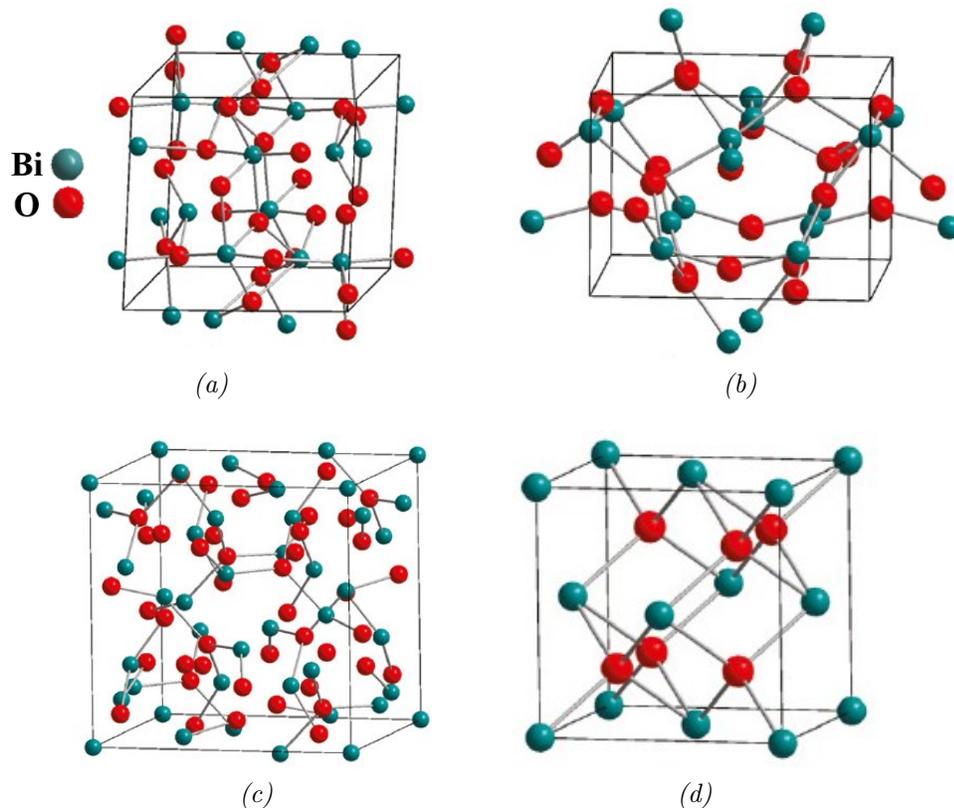


Figura 2.4: Estructuras cristalinas de los polimorfos del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : (a) monoclinica:  $\alpha$ -, (b) tetragonal:  $\beta$ -, (c) cúbica centrada en el cuerpo, BCC:  $\gamma$ - y (d) cúbica centrada en las caras, FCC:  $\delta$ -.

En la Tabla 2.2 se reporta la estructura cristalina asociada a cada fase, el valor de la brecha de banda prohibida, si la fase es estable o no y la temperatura de síntesis de acuerdo a la fase buscada. Sin embargo, se ha registrado que al obtener estos materiales en forma de película delgada, la temperatura a la que se obtiene la fase deseada depende estrechamente del método de síntesis [21, 22, 24].

Tabla 2.2: Propiedades de las distintas fases del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Fase	Estructura cristalina	$E_g$ [eV]	Rango de temperatura	Estabilidad
$\alpha-$	monoclínica	2.85	$339^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$	Estable
$\beta-$	tetragonal	2.58	$420^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$	Metaestable
$\gamma-$	BCC	-	$639^\circ\text{C}$	Metaestable
$\delta-$	FCC	1.7	$730^\circ\text{C} - 825^\circ\text{C}$	Estable
$\omega-$	triclínica	-	$800^\circ\text{C}$	Metaestable
$\epsilon-$	ortorombica	-	$< 400^\circ\text{C}$	Metaestable

BCC: cúbica centrada en el cuerpo, FCC: cúbica centrada en las caras.

En la literatura, se reportan a las fases  $\alpha-$  y  $\beta-$  como semiconductores fotocatalíticos, de los cuales el  $\beta-\text{Bi}_2\text{O}_3$  es viable para un estudio con luz visible gracias a su brecha de banda de 2.58 eV [22, 25].

## 2.2. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un método de oxidación avanzada, en fase líquida o gaseosa, que ocurre cuando un semiconductor fotocatalítico absorbe fotones con energía igual o mayor a su ancho de banda prohibida, excitando así a los electrones que se encuentran en la banda de valencia los cuales se promueven a la banda de conducción generando pares electrón-hueco; los huecos foto-formados y los electrones promovidos pueden 1) recombinarse y disipar su energía en forma de radiación electromagnética o calor, o 2) migrar a la superficie del fotocatalizador para reaccionar con las moléculas adsorbidas. De esta forma, los huecos en la BV se comportarán como agentes oxidantes y los electrones en la BC como reductores [8].

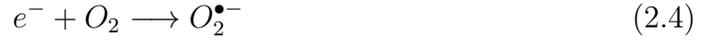
Los huecos ( $h^+$ ) que logran migrar a la superficie reaccionan con las moléculas adsorbidas, en particular con moléculas de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e iones hidroxilo ( $\text{HO}^-$ ), estos últimos son producto de la autoionización del agua como se muestra en la reacción 2.1 [26].



Las reacciones entre los  $h^+$  y dichas moléculas adsorbidas pueden generar radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ), tal y como se muestra en las reacciones 2.2 y 2.3.



Por otro lado, los electrones ( $e^-$ ) reaccionan con las moléculas de oxígeno adsorbido ( $O_2$ ), generando radicales superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) (reacción 2.4).



Normalmente, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones. Ahora, los radicales  $O_2^{\bullet-}$  pueden ser convertidos en peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) (reacción 2.5). El  $H_2O_2$  a su vez puede reaccionar con los  $e^-$  en la BC y generar nuevamente radicales  $HO^\bullet$ , como se muestra en la reacción 2.6 [4, 26].



Finalmente, los radicales  $HO^\bullet$  y  $O_2^{\bullet-}$ , que son especies altamente reactivas, serán los encargados de mineralizar a las moléculas contaminantes hasta obtener  $CO_2$  y  $H_2O$  (en un caso ideal) [6, 9]. En la Figura 2.5 se muestra esquemáticamente el proceso fotocatalítico heterogéneo.

### 2.2.1. Estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores, entre ellos se encuentran la absorción de la luz por el semiconductor, la separación del par electrón-hueco, la migración de las cargas a la superficie del semiconductor y la alta probabilidad de recombinación del par electrón-hueco [4]. Sin embargo, la baja

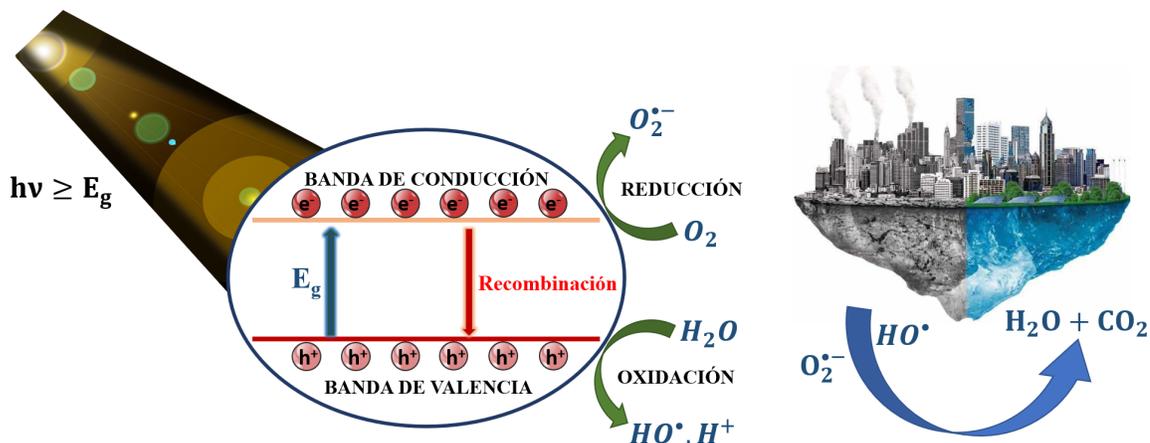


Figura 2.5: Esquema del proceso fotocatalítico en la superficie de un semiconductor bajo excitación luminosa.

eficiencia especialmente al usar la luz visible ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ) es uno de los obstáculos más grandes en la fotocatalisis heterogénea [15], puesto que es difícil que un fotocatalizador (de un solo componente) presente absorción de luz visible y además una fuerte capacidad redox, ya que para ampliar el rango de absorción se necesita estrechar la brecha de banda, mientras que para aumentar la capacidad redox se requiere de ampliarla [27].

La utilidad y bajo costo de aprovechar el espectro visible permitirá el empleo de luz solar, e inclusive de la iluminación para interiores, como fuente de fotoexcitación. Para ello, se han desarrollado diversas estrategias como [15, 8]:

- Depósito de nanopartículas metálicas sobre la superficie del semiconductor.
- Incorporación de especies dopantes (metálicas o no metálicas).
- La formación de heterouniones mediante el acoplamiento de semiconductores.
- Sensibilización de la superficie del semiconductor con colorantes.
- Uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos, para separar las semi-reacciones de oxidación y de reducción y así reducir drásticamente la recombinación del par fotogenerado.

De entre estas estrategias, la construcción de sistemas heteroestructurados es una de las formas más prometedoras para mejorar la eficiencia fotocatalítica, debido a que la alineación de la estructura de las bandas permitirá la absorción de luz en el

visible y además, se tiene una separación y transporte más eficiente de las cargas foto-formadas [27, 28].

Por el contrario, dopar mejora principalmente las propiedades de foto-absorción. Los dopantes generan estados localizados dentro de la brecha de banda permitiendo la absorción de luz menos energética. Sin embargo, el dopaje no ayuda a evitar o retrasar la recombinación [29]. Mientras que en el decorado con nanopartículas metálicas (como Au y Ag), estas absorberán fuertemente parte de la luz visible debido a los efectos de resonancia plasmónica de superficie (SPR), reduciendo así la absorción de la luz en los semiconductores pero aumentando el tiempo de vida de los portadores de carga [27].

### 2.2.1.1. Acoplamiento de semiconductores: Heterouniones

Una heterounión se puede definir como la interfase entre dos semiconductores diferentes, lo que genera un acoplamiento de sus bandas de energía [28, 30]. De esta manera, se puede generar un campo eléctrico en la interfaz de los dos componentes, lo que resulta en una mejor separación y transporte de los portadores de carga, así como una mayor recolección de luz, lo que es benéfico para procesos fotocatalíticos [31, 32].

Las heterouniones se pueden clasificar de acuerdo con la posición relativa de las BV y las BC de los semiconductores. Estas bandas están posicionadas de acuerdo con su afinidad electrónica, la cual es la diferencia de energía entre la energía del electrón en el vacío y la energía de la BC [1], como se muestra en la Figura 2.6.

Típicamente hay tres tipos convencionales de heterouniones fotocatalíticas, mostradas en la Figura 2.7, aquellas con una brecha de banda entrelazada (tipo I), aquellas con una brecha de banda escalonada (tipo II) y aquellas con una brecha de banda rota (tipo III) [28], las cuales se describen a continuación:

(a) Heterounión tipo I (Figura 2.7a).

Si al acoplar los semiconductores A y B, la brecha de banda del semiconductor A, queda totalmente contendida dentro de la brecha del B, entonces se dice que la heterounión es tipo I. En este caso, los electrones y los huecos foto-formados pueden quedar confinados en el mismo semiconductor, el A, por consiguiente, la separación de carga no será muy eficiente. Además, las reacciones de óxido-reducción se llevarán a cabo en el semiconductor con el menor potencial redox (A), lo que reduce significativamente la capacidad redox de la heterounión.

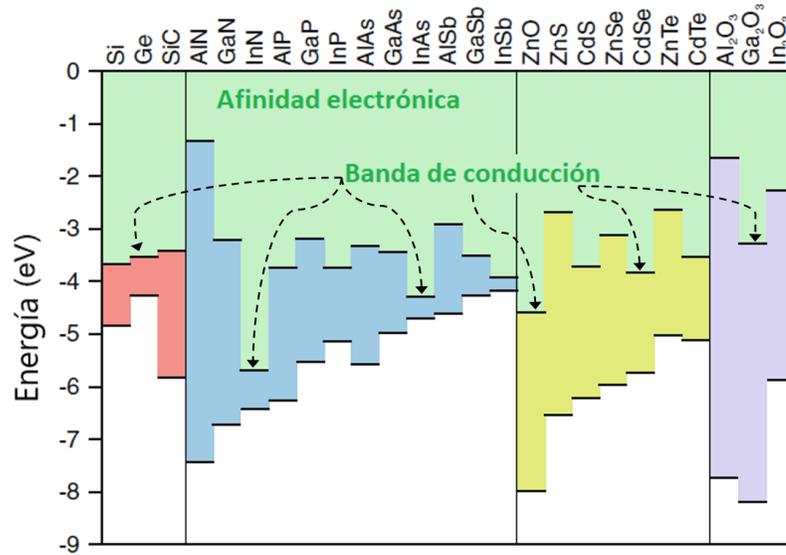


Figura 2.6: Posición de la BV y la BC determinadas por la afinidad electrónica. Figura modificada de M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors* [1].

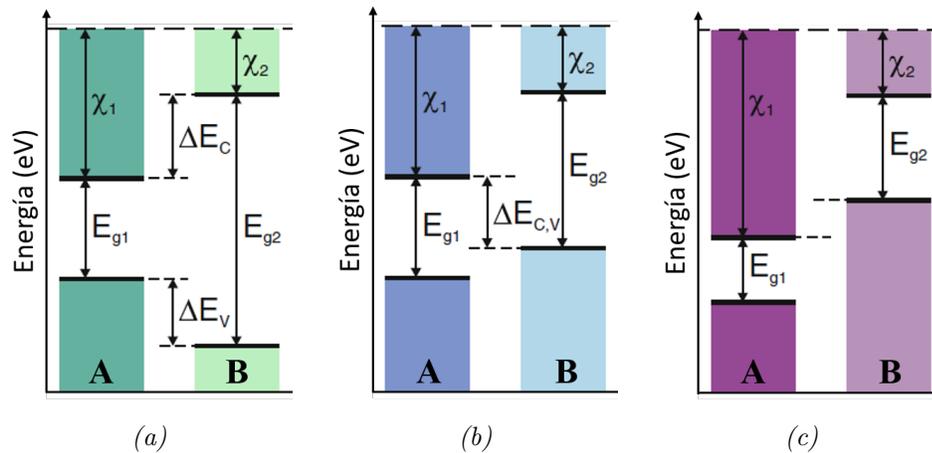


Figura 2.7: Alineación de las bandas en las heterouniones (a) tipo I, (b) tipo II y (c) tipo III.  $\chi$ : Afinidad electrónica y  $E_g$ : Energía de la brecha de banda.

(b) Heterounión tipo II (Figura 2.7b).

Si la posición de la BV y la BC del semiconductor A están desfasadas de las posiciones de las bandas del semiconductor B, tenemos una heterounión tipo II. Aquí, los electrones foto-generados son transferidos al semiconductor A, mientras que los huecos foto-generados migrarán al semiconductor B. Este tipo de alineación contribuye a la separación espacial de electrones y huecos, permitiendo un incremento en el tiempo de vida de las cargas minoritarias. En este caso, las reacciones de oxidación se llevarán a cabo en el semiconductor B

(con el menor potencial de oxidación) y las de reducción en el semiconductor A (con el menor potencial de reducción).

(c) Heterounión tipo III (Figura 2.7c).

Estas heterouniones son similares a las tipo II, excepto que la brecha escalonada se vuelve tan grande que las bandas no se traslapan. Por lo tanto, la migración y separación de electrones y huecos entre los dos semiconductores no puede ocurrir, lo que la hace inadecuada para mejorar la separación de los pares fotogenerados.

De entre estos tipos de heterouniones, la tipo II es la más eficiente para mejorar la actividad fotocatalítica debido a su adecuada estructura de bandas, para la separación espacial de los pares electrón-hueco. En general, este tipo de materiales exhiben una buena eficiencia de separación de electrones, un amplio rango de absorción de luz y una rápida transferencia de masa [28, 33].

En investigaciones recientes los semiconductores ZnO y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se han usado para formar una heterounión de “ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” para así aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico. Algunos de estos trabajos se listan a continuación:

- S. Ramachandran y A. Sivasamy [34] sintetizaron heterouniones de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de nanopulvos mediante la técnica de precipitación. La actividad fotocatalítica bajo luz visible fue estudiada siguiendo la degradación del colorante naranja ácido 10 (OG). Obtuvieron porcentajes de degradación de casi el 100 %, después de 6 horas de irradiación, al usar el colorante OG a su pH natural (6.45). Encontraron que el nanomaterial puede ser reutilizado múltiples veces; observaron un decremento despreciable en el porcentaje de degradación después de tres ciclos sucesivos de uso. Además, usando la técnica espectroscópica de resonancia paramagnética electrónica (EPR) concluyeron que los radicales HO• son las principales especies reactivas responsables de la decoloración.
- N. Premalatha y L.R. Mindanda [35] fabricaron heterouniones de los semiconductores fotocatalíticos: ZnO y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mediante el método hidrotermal. Evaluaron la actividad fotocatalítica del material heteroestructurado mediante la degradación del pesticida piretroide lambda-cialotrina (L-CHT), en un reactor anular irradiado con luz visible. Obtuvieron porcentajes de degradación de hasta el 85 % al variar el pH de la solución de 3 a 7.

- J.C. Medina et al. [10] realizaron heterouniones de ZnO (por rocío pirolítico) y  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (por sputtering), en película delgada. Siguió la degradación del colorante índigo carmín (IC) la cual fue 35 % más eficiente en la heterounión ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que en el ZnO cuando se activa con luz visible. La heterounión es viable para ciclos de degradación. Se tiene una mineralización del 43 % en la heterounión (mayor que para ZnO).
- S. Yi et al. [36] sintetizaron heterouniones tipo-p Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tipo-n ZnO utilizando el método hidrotermal. Evaluaron su actividad fotocatalítica mediante la degradación del colorante alizarina roja (AR) bajo luz visible, obteniendo un 93 % de degradación después de una hora de iluminación. Además, mostraron que el campo eléctrico interfacial ubicado entre el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el ZnO, desempeñó un papel importante en la promoción y separación de los pares foto-generados.
- X. Wang et al. elaboraron heterouniones de ZnO/ $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de reacción en estado sólido a temperatura ambiente. Encontraron que la razón molar al 5 % del nanomaterial ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibe la mejor actividad fotocatalítica al usar la luz solar como fuente de activación. La molécula de prueba fue la del colorante rodamina B (RhB) concluyeron que los radicales HO• son las principales especies activas generadas en las reacciones de oxidación responsables de su decoloración.
- S. Balachandran y M. Swaminathan [32] sintetizaron heterouniones de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, mediante el método hidrotermal. El material obtenido mostró una alta actividad fotocatalítica para la degradación del colorante negro ácido bajo iluminación UV, en comparación con los semiconductores puros.
- C. Li et al. [37] realizaron heterouniones en película delgada de ZnO (sol-gel) con  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sputtering) más la adición de nanopartículas de Ag. Obtuvieron altas tasas de decoloración y un grado de mineralización casi del 100 %.

En el presente trabajo se busca obtener la heterounión ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de rocío pirolítico neumático y evaluar su actividad fotocatalítica bajo luz en el rango del visible ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ). Se estudia también el efecto de las interfases de cada material para optimizar la geometría del depósito que se potencialice el acoplamiento de los dos semiconductores.

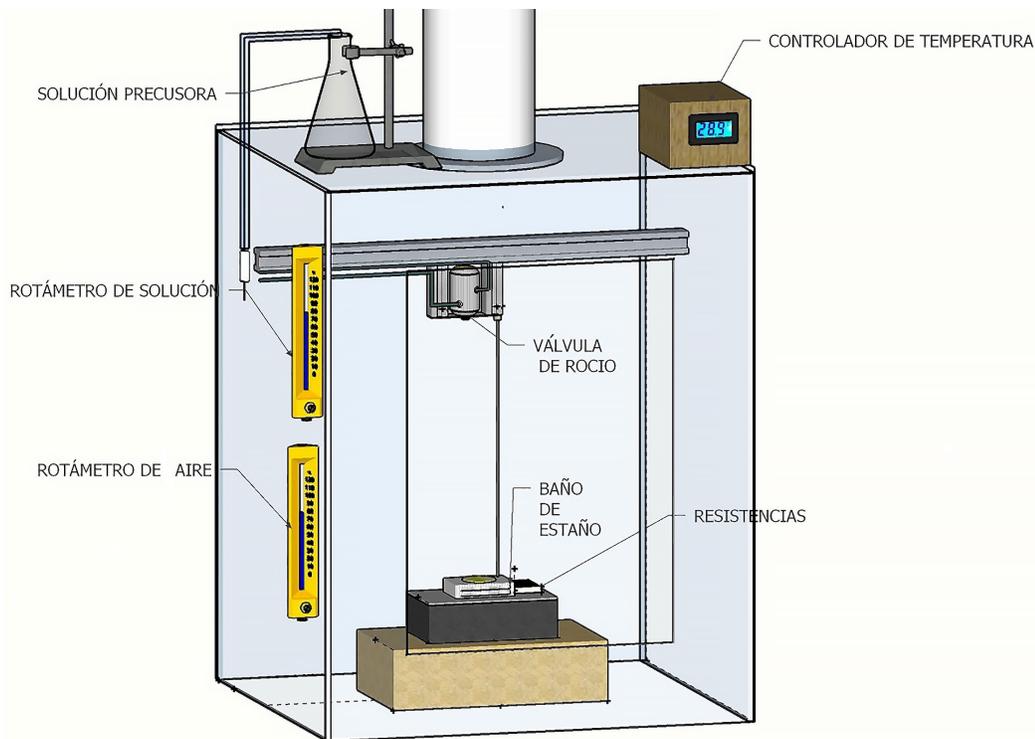
## 2.3. Rocío pirolítico

El rocío pirolítico es una técnica utilizada para la obtención de recubrimientos cerámicos, polvos, películas delgadas y gruesas, e incluso para la obtención de películas multicapa. Esta técnica presenta ciertas ventajas respecto al uso de otras; ya que no es necesario el uso de materiales de alto grado de pureza, temperaturas muy elevadas, alto vacío y atmósfera controlada. Además, para modificar, por ejemplo; el tamaño de partícula, la composición química, estructura cristalina y la morfología basta con variar los parámetros de síntesis; pudiéndose obtener películas de cualquier composición mediante una metodología de síntesis sencilla, de ahí que esta técnica sea rentable [38].

Esta técnica consiste básicamente atomizar una sal metálica en solución en un sustrato caliente, en donde los componentes de la sal precursora reaccionan para formar el compuesto químico en la superficie del sustrato. En general, este proceso se divide en las siguientes etapas: (1) atomización de la solución precursora, (2) transporte del aerosol generado, (3) evaporación del disolvente, (4) impacto de la gota sobre el sustrato y su propagación y (5) la descomposición del precursor en la superficie del sustrato. Cada una de estas etapas, excepto la número (1), se ven influenciadas por la temperatura del depósito, es decir, con la temperatura a la que está la superficie del sustrato. Por consiguiente, la temperatura del depósito es el principal parámetro que determinará la morfología y las propiedades de la película [38, 39]. La temperatura del sistema debe ser la adecuada para evaporar al disolvente y llevar a cabo la descomposición del precursor, garantizando así que las reacciones químicas de los precursores se lleve a cabo en la superficie del sustrato.

El sistema de depósito consta esencialmente de un atomizador (válvula de rocío), un medio para calentar el sustrato (baño de estaño), un controlador de temperatura y rotámetros para tasar el flujo del gas y de la solución precursora. La configuración del sistema usado para el depósito de las películas delgadas se muestra en la Figura 2.8.

La obtención de películas delgadas que sean funcionales y de calidad requerirá no solo de la optimización de la temperatura de depósito, también de la optimización de otros parámetros como: la disolución precursora y los flujos de aire y de solución.



*Figura 2.8: Diagrama del sistema de rocío pirolítico neumático. Laboratorio MATERIALES FOTOCATALÍTICOS IIM-UNAM.*

Respecto a la disolución precursora, hay que tener en cuenta el disolvente, el tipo y concentración de la sal precursora, los aditivos (p.ej. tensoactivos), el pH de la disolución. Ya que con ello se pueden alterar las propiedades físicas y químicas de la disolución y por lo tanto, la estructura y las propiedades de la película se verán afectadas [39].

Por su parte, el flujo de aire delimitará el tamaño de las gotas formadas en la válvula. Mientras mayor sea el flujo de aire menor será el tamaño de las gotas. Sin embargo un flujo excesivo de aire podría generar turbulencia e inestabilidad al sistema.

Finalmente, el flujo de solución determinará la cantidad de masa que llega a la superficie del sustrato por unidad de tiempo. Un flujo de solución grande provocaría una lenta evaporación del disolvente, mientras que si el flujo es pequeño, el tiempo de depósito aumentaría para poder obtener una película de espesor adecuado.

# Capítulo 3

## Desarrollo experimental

En este capítulo se describe la metodología empleada para la obtención de las películas delgadas depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico neumático. También se describen brevemente las técnicas de caracterización estructurales y morfológicas, así como ópticas, a las que se sometieron las muestras obtenidas.

### 3.1. Síntesis de las heterouniones de $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

En trabajos preliminares, realizados por nuestro grupo de investigación, se determinaron las mejores condiciones (composición, concentración, pH, etc.) para la obtención de los semiconductores fotocatalíticos en película delgada mediante la técnica de rocío pirolítico neumático [40, 41].

#### 3.1.1. Preparación de sustratos

Las películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio corning de 12 *mm* de ancho por 25 *mm* de largo. Previo al depósito, los sustratos fueron limpiados con tres disolventes, primero tricloroetileno, luego acetona y finalmente metanol, cada uno por 20 minutos en un baño ultrasónico. Concluido el proceso de lavado, se secan con nitrógeno.

#### 3.1.2. Preparación de disoluciones precursoras

Para las películas delgadas de ZnO se usó como sal precursora acetato de zinc di-hidratado ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), de Sigma-Aldrich ( $\geq 98\%$ ) con masa molecular de 219.51 *g/mol*, y se disolvió en agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Para eliminar la

formación de precipitados en la solución precursora se adicionó una gota de ácido acético glacial ( $CH_3OOH$ ), de J.T.Baker ( $\geq 99.8\%$ ) con masa molecular de  $60.05\text{ g/mol}$ , por cada  $100\text{ mL}$  de solución.

Para las películas delgadas de  $Bi_2O_3$  se usó como sal precursora acetato de bismuto ( $(CH_3COO)_3Bi$ ), de Sigma-Aldrich ( $\geq 99.99\%$ ) con masa molecular de  $386.11\text{ g/mol}$ , y se disolvió en ácido acético glacial y agua desionizada. Primero se disolvió el acetato de bismuto en ácido acético y se mantuvo en agitación por 40 minutos a  $45^\circ C$ , una vez disuelto el acetato de bismuto se le agregó el agua desionizada.

Las concentraciones que se utilizaron para ambos materiales se muestran en la Tabla 3.1. Se utilizaron las etiquetas: ZnAc, BiAc y AcAc para renombrar al acetato de zinc, acetato de bismuto y ácido acético respectivamente.

Tabla 3.1: Disoluciones precursoras

Material	Soluto	Disolvente	pH <sub>solución</sub>
<b>ZnO</b>	ZnAc [0.2 M]	100 mL de $H_2O$	$6.5 \pm 0.3$
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	BiAc [0.05 M]	100 mL (75 % de $H_2O$ y 25 % de AcAc)	$3 \pm 0.2$

### 3.1.3. Obtención de las películas delgadas

Las películas delgadas de los semiconductores individuales ZnO y  $\beta$ - $Bi_2O_3$  así como la heterounión de estos, se obtuvieron mediante la técnica de rocío pirolítico neumático bajo los parámetros mostrados en la Tabla 3.2, donde T es la temperatura, Fs es el flujo de solución y Fa es el flujo del aire.

Tabla 3.2: Parámetros de depósito.

Material	T [ $^\circ C$ ]	Fs [psi]	Fa [psi]	Volumen de disolución
<b>ZnO</b>	450	20	80	80 mL
<b><math>\beta</math>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	435	30	85	100 mL

La metodología realizada para la obtención de las heterouniones semiconductoras en forma de película delgada, se realizó en tres etapas como se indica a continuación.

#### Primera etapa. Depósito de las películas delgadas de ZnO

Primero se depositan las películas delgadas de ZnO sobre los sustratos de vidrio, utilizando las condiciones señaladas en la Tabla 3.2.

### Segunda etapa. Depósito de las películas delgadas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ utilizando mascarillas de aluminio

Para la formación de la heterounión semiconductor de  $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , el depósito de las películas delgadas de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se realizó sobre los sustratos recubiertos previamente con  $\text{ZnO}$  y entonces, a estos se les montó una mascarilla de aluminio; como se muestra en la Figura 3.1. Las mascarillas se cortaron con patrones rectangulares de tal forma que se tenga el mismo número de franjas de  $\text{ZnO}$  y de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

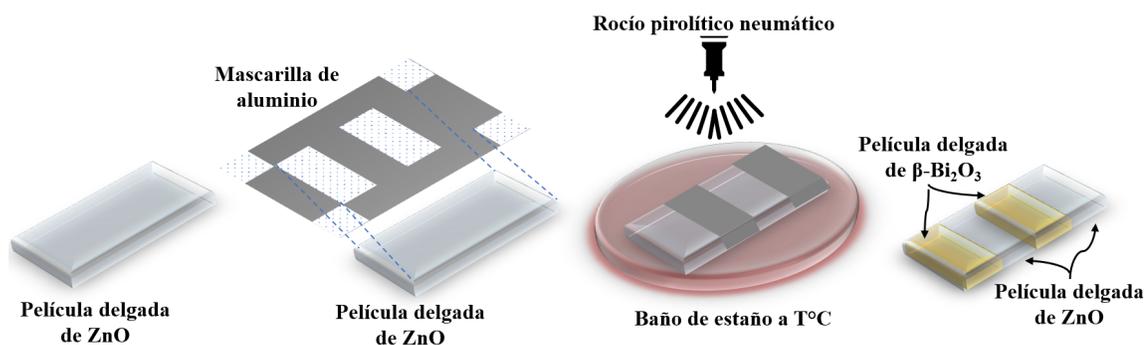


Figura 3.1: Heterounión semiconductor de  $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  en forma de película delgada, por rocío pirolítico neumático a través del uso de una mascarilla.

### Tercera etapa. Variar la geometría de las mascarillas de aluminio

Con la finalidad de optimizar la geometría de las mascarillas para el depósito de la película de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , con la que se potencialice el acoplamiento de los dos semiconductores, se realizaron cinco series de muestras etiquetadas como: 0&0, 1&1, 2&2, 4&4 y 5&5. A cada serie se le montó una mascarilla de aluminio con los patrones mostrados en la Figura 3.2.

Todas estas mascarillas presentan la misma área expuesta por material, es decir, dos franjas de  $\text{ZnO}$  y dos franjas de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (serie 2&2), o bien, cinco franjas de  $\text{ZnO}$  y cinco franjas de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (serie 5&5), etc. La serie 0&0 es una excepción, pues en esta no se usó mascarilla, esta consta de una capa completa de  $\text{ZnO}$  y sobre ella otra capa completa de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

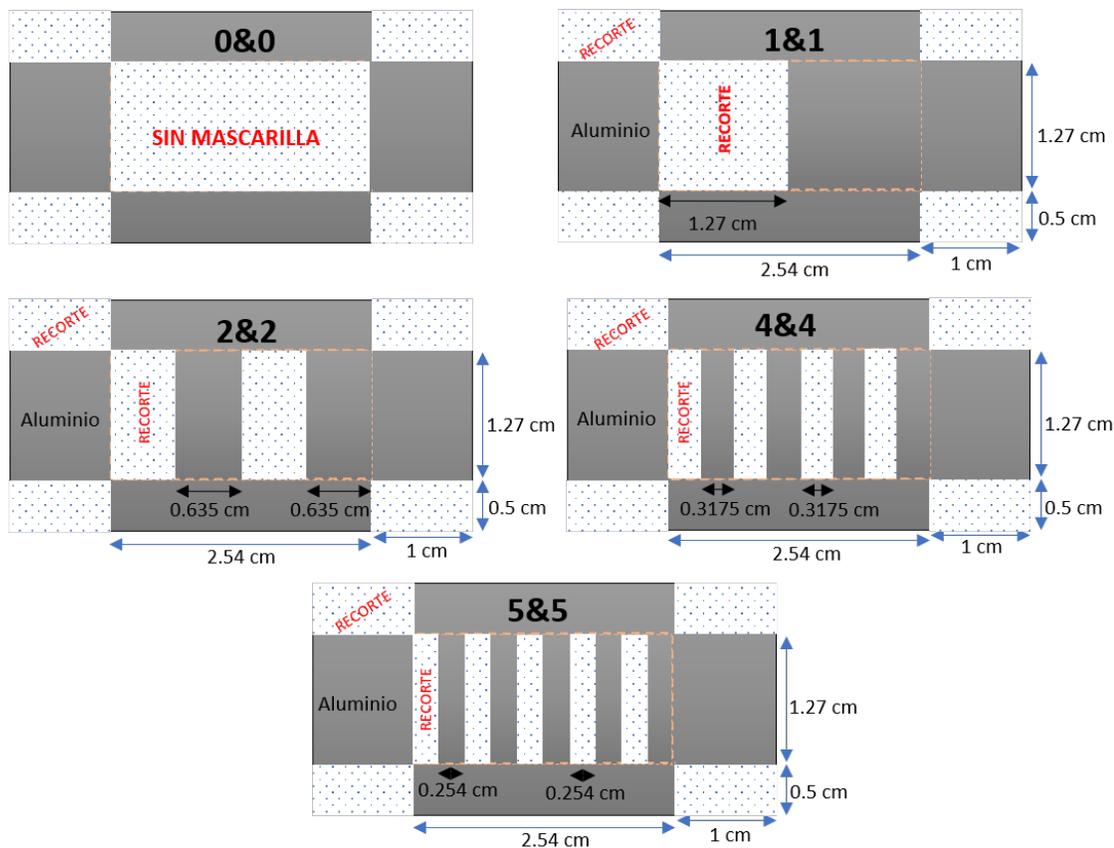


Figura 3.2: Mascarillas de aluminio para la formación de las heterouniones.

En la Tabla 3.3 se muestran las características generales de las diferentes heterouniones semiconductoras. Se empleará la etiqueta S – S para referirse a la suma del número de franjas de ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una muestra. Mientras que el número de interfases se referirá al contacto, expuesto en superficie, de los dos semiconductores. En la Figura 3.3 se puede apreciar esquemáticamente estas consideraciones.

Tabla 3.3: Características de las heterouniones semiconductoras obtenidas.

Heterounión	0&0	1&1	2&2	4&4	5&5
Área expuesta de la película delgada de $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [cm <sup>2</sup> ]	3.2258	1.6129	1.6129	1.6129	1.6129
S – S	0	2	4	8	10
Número de interfases	0	1	3	7	9

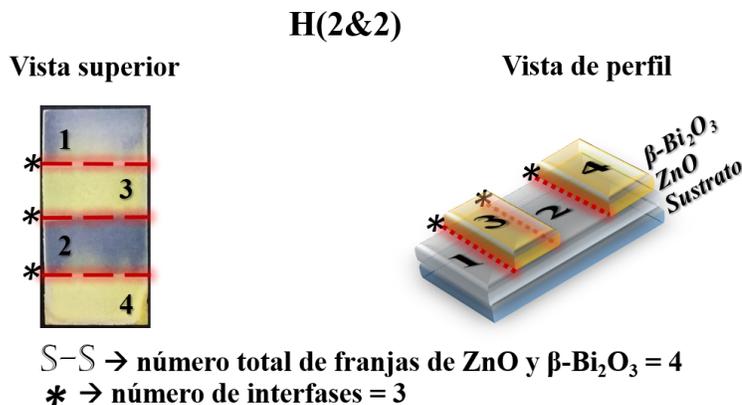


Figura 3.3: Esquematación de las heterouniones. Vista superior (izquierda) y vista de perfil (derecha) de la muestra H(2&2).

## 3.2. Caracterización de las heterouniones de ZnO/ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

### 3.2.1. Caracterizaciones estructurales y morfológicas

#### 3.2.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencia de ondas que se producen en determinadas direcciones. La difracción de rayos X es una técnica usada para analizar sólidos cristalinos, la cual consiste básicamente en un proceso de interferencia de ondas que se producen en determinadas direcciones.

Cuando un haz de rayos X ( $\lambda = 0.5\text{\AA} - 2.5\text{\AA}$ ) incide sobre un cristal, los rayos X son dispersados en todas direcciones por los átomos que lo conforman [42]. Si las ondas dispersadas no están en fase, sus amplitudes correspondientes se anulan entre sí o interfieren destructivamente y por lo tanto, la amplitud resultante es la diferencia de amplitudes. Sin embargo si las ondas tienen la misma longitud de onda y la misma fase, sus amplitudes se sumarán teniendo una interferencia constructiva [43].

Si los rayos X que inciden sobre ciertos planos cristalográficos son dispersados e interfieren constructivamente entre sí, se dice que se satisface la Ley de Bragg:

$$2d \cdot \text{sen } \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Esta relación establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; donde  $n$  es el orden de difracción, el cual puede ser cualquier entero (1, 2, 3,...) consistente con  $\text{sen}(\theta) \leq 1$ ,  $\theta$  es el ángulo del haz incidente,  $\lambda$  es la longitud

de onda de los rayos X y  $d$  es la distancia interplanar (Figura 3.4) [11].

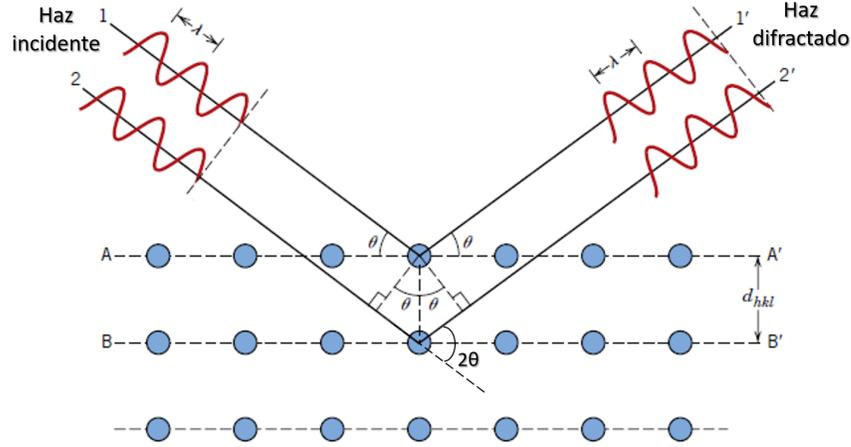


Figura 3.4: Difracción de rayos X por los átomos de los planos A-A' y B-B'.

Esta técnica se lleva a cabo en un difractómetro, el cual cuenta con un detector de rayos X en movimiento que registra los ángulos de  $2\theta$  hacia los cuales el haz es difractado, generando así un patrón de difracción característico llamado difractograma (Figura 3.5) [11]. Al comparar el difractograma obtenido con los registrados en las bases de datos podemos identificar el tipo de material y las fases que presente.

Con la información que proporciona el difractograma, y conociendo  $\theta$  y  $\lambda$ , podemos, por ejemplo; calcular la distancia interplanar, el parámetro de red, así como el tamaño de cristal ( $D$ ). Este último lo podemos calcular utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de los rayos X,  $\beta$  es el ancho a la mitad de la altura del pico con mayor intensidad (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg [42]. Además, a partir de las intensidades registradas en el patrón de difracción, podemos calcular el coeficiente de textura de un plano dado ( $T_{C(hkl)}$ ), utilizando la siguiente fórmula:

$$T_{C(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum_n I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad (3.3)$$

donde  $I_{(hkl)}$  es la intensidad relativa del plano ( $hkl$ ),  $I_{0(hkl)}$  es la intensidad dada por el patrón de referencia (carta cristalográfica) y  $n$  es el número de picos de difracción considerados. Con el coeficiente de textura podremos hacer una estimación cuanti-

tativa de la orientación preferencial de crecimiento, al considerar su desviación de una muestra estándar. Entonces, si  $T_{C_{(h_1 k_1 l_1)}} \simeq 1$  implicará que los cristales están orientados aleatoriamente, sin embargo, si  $T_{C_{(h_1 k_1 l_1)}} \gg 1$  significa que hay un mayor número de cristales orientados en la dirección  $(h_1 k_1 l_1)$  [44, 45].

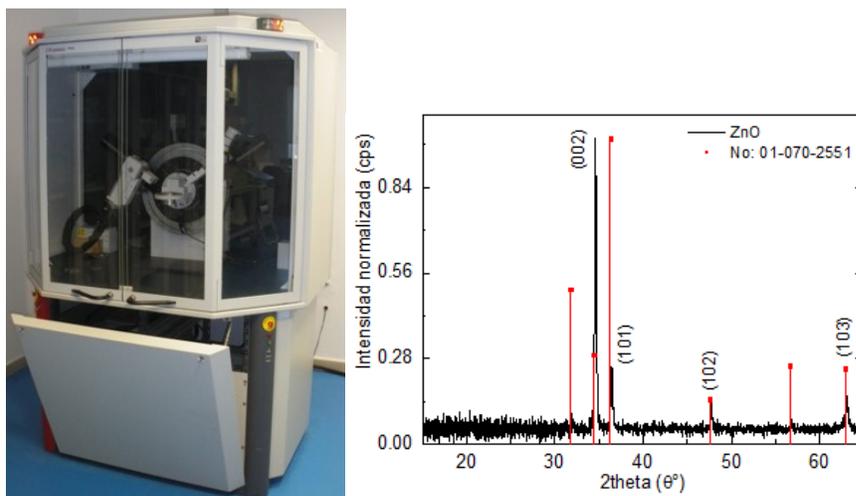


Figura 3.5: Difractómetro de rayos X Bruker axs D8 Advance y el difractograma obtenido de una película delgada de ZnO.

Mediante XRD se identificaron los compuestos presentes y se determinaron sus fases cristalinas, el tamaño de cristal y la orientación preferencial de las películas delgadas de ZnO,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se utilizó un difractómetro Bruker axs D8 Advance (CuK $\alpha$  radiación  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ , 40 kV, 44 mA) en la configuración Bragg-Brentano, con software Diffrac Plus Release 2000 (Figura 3.5). Los difractogramas obtenidos fueron analizados con el software PDXL2.

### 3.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) es posible observar y analizar muestras íntegras, orgánicas e inorgánicas, con una resolución de hasta 1 nm y magnificaciones de hasta 100.000.000x [46].

Las imágenes obtenidas por SEM se producen por las interacciones entre un haz de electrones, acelerados por un alto potencial eléctrico (de 3 a 5 kV), y los átomos de una muestra. Como resultado de estas interacciones se originan electrones y/o fotones provenientes de la muestra, generando así una gran variedad de señales, Figura 3.6, las cuales pueden proporcionar información sobre topografía, composi-

ción y estructura cristalina [46, 47].

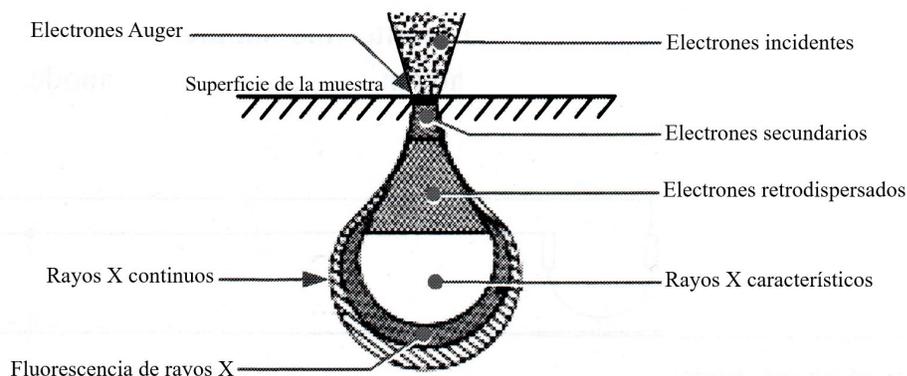


Figura 3.6: Volumen relativo de los diferentes tipos de señales procedentes de una muestra.

Las señales emitidas pueden ser captadas por diferentes tipos de detectores, como lo son:

- Detector de electrones secundarios SEI (Secondary Electron Image). Con los electrones secundarios, de baja energía (20 a 50 eV), se pueden obtener imágenes de alta resolución, donde la información sobre la topografía se aprecian con detalle; por ejemplo, las zonas salientes aparecerán más brillantes que las cavidades.
- Detector de electrones retrodispersados BEI (Backscattered Electron Image). Con los electrones retrodispersados, de alta energía (10 a 30 keV), se pueden obtener imágenes de la topografía de la superficie e información de la composición de la muestra, pues las zonas con mayor número atómico aparecerán más brillantes en la imagen.
- Detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). La colección de los rayos X característicos emitidos por una muestra permitirá identificar los elementos que la componen, sólo si dichos elementos tienen una concentración es igual o mayor al 1% [48].

Las películas delgadas de ZnO,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se caracterizaron con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F. Se obtuvieron las imágenes de sus morfologías y se realizó un análisis de su composición química, EDS. Las micrografías fueron analizadas con el programa ImageJ.

### 3.2.1.3. Perfilometría

La perfilometría es una técnica de análisis superficial en dos dimensiones, que permite estudiar el perfil de una superficie, como la de una película delgada, y obtener su espesor y rugosidad.

El perfilómetro tiene una punta móvil o indentador que barre la superficie de la muestra, de manera horizontal, aplicando sobre ella una fuerza constante. Una cámara de video con aumento variable permite la colocación manual del indentador y el sistema se programa para la longitud y velocidad del escaneo.

Para aplicar esta técnica, se requiere que la muestra tenga un escalón, de esta forma la detección de los desplazamientos verticales que sufre la punta a lo largo de su recorrido por la superficie de la muestra, permite determinar su espesor (Figura 3.7). Mientras que para la medición de la rugosidad, sólo se selecciona un área donde se encuentre depositada la película, el escalón no es necesario.

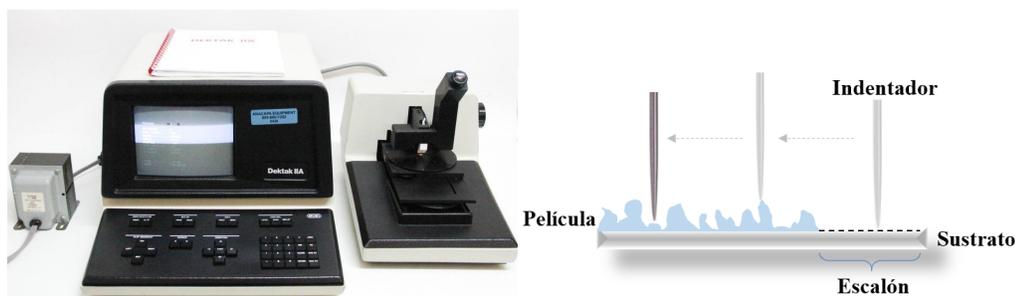


Figura 3.7: Perfilómetro Veeco Dektak IIA y su esquema del funcionamiento del perfilómetro.

La perfilometría de las películas de ZnO,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se realizó con un perfilómetro Veeco Dektak IIA (Figura 3.7) cuya longitud de barrido va desde los 0.05 mm a los 30 mm, resolución vertical de 0.5 nm y resolución horizontal de 50 nm [49].

## 3.2.2. Caracterizaciones ópticas

### 3.2.2.1. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectrofotometría UV-Vis es una técnica basada en la espectroscopía de absorción de radiación electromagnética en la región del ultravioleta-visible; es decir,

en la absorción de luz ultravioleta (de 190  $nm$  a 400  $nm$ ) o luz visible (de 400  $nm$  a 800  $nm$ ).

La espectroscopía de absorción UV-Vis ocupa una región muy estrecha en el espectro electromagnético, sin embargo, esta región es de suma importancia, ya que las diferencias de energía, en las transiciones electrónicas producidas por la absorción de fotones, correspondan a los estados electrónicos característicos de la estructura molecular de los compuestos. Además, en el región del visible, las interacciones entre la materia y la radiación se manifiestan como color [50].

Cuando un haz de luz incide sobre un material, los fotones incidentes interactúan con los electrones de valencia y pueden ocurrir distintos fenómenos. Si los fotones ceden su energía al material habrá un fenómeno de *absorción*, o bien, si los fotones ceden su energía pero rápidamente el material emite fotones con una energía idéntica; entonces ocurre una *reflexión*. Finalmente, si los fotones no interactúan con la estructura electrónica del material; entonces habrá un fenómeno de transmisión (Figura 3.8) [11].

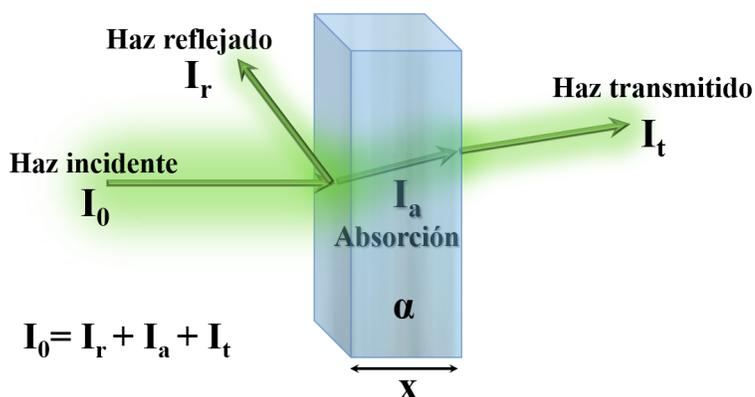


Figura 3.8: Interacción de fotones con un material.

### 3.2.2.2. Transmitancia

La disminución de la intensidad en un medio absorbente puede describirse por la ley de Lambert-Beer, despreciando la contribución por reflexión, como:

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha \cdot x) \quad (3.4)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la luz que incidente,  $I_t$  es la intensidad registrada una vez que ha atravesado la muestra,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal del

material para esos fotones y  $x$  es la longitud atravesada por la luz.

La transmitancia (T) es la fracción de luz incidente que logra atravesar la muestra, y se representa normalmente en forma porcentual:

$$\% T = \frac{I_t}{I_0} \times 100 \% \quad (3.5)$$

La relación entre T y  $\alpha$ , la podemos obtener al analizar las ecuaciones 3.4 y 3.5 :

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-\alpha \cdot x) \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{T} = \exp(\alpha \cdot x) \Rightarrow \alpha = \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.7)$$

Conociendo el coeficiente de absorción,  $\alpha$ , y a partir del espectro de transmitancia es posible determinar el valor de la energía de la brecha prohibida ( $E_g$ ), utilizando la ecuación de Tauc:

$$(\alpha \cdot E)^\gamma = A(E - E_g) \quad (3.8)$$

donde  $E = h\nu$  es la energía del fotón,  $A$  es una constante de proporcionalidad y el coeficiente  $\gamma$  es igual a  $1/2$  o  $2$  para un material con brecha indirecta o directa, respectivamente [51].

La caracterización por transmitancia, para las películas delgadas de ZnO, se realizó mediante la técnica de espectrofotometría UV-Vis, usando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-1800 haciendo un barrido desde  $190 \text{ nm}$  a  $1100 \text{ nm}$ .

### 3.2.2.3. Reflectancia difusa

Pueden realizarse dos tipos de mediciones de reflectancia: la directa y la difusa. En la reflectancia directa se mide el haz reflejado, generalmente, perpendicular a la superficie de la muestra. En la reflectancia difusa se mide la luz que ha sido difundida por la superficie del material en todas direcciones [52].

Un análisis por reflectancia difusa se lleva a cabo cuando un material presenta una superficie rugosa, con bajo brillo, y al incidir un haz de luz sobre su superficie lo dispersará en múltiples direcciones, esto ocurre cuando el tamaño de partícula de la muestra es menor o igual a la longitud de onda con que se irradian [53].

A partir del espectro de reflectancia difusa y usando el método de Kubelka-Munk es posible calcular la energía de la brecha prohibida del material ( $E_g$ ). Para ello se obtiene la función de Kubelka-Munk  $F(R)$ :

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.9)$$

donde  $R$  es la reflectancia difusa del material,  $K$  es el coeficiente de absorción,  $S$  es el coeficiente de dispersión y  $F(R)$  es la función de Kubelka-Munk. Cuando la muestra dispersa en una manera perfectamente difusa el coeficiente  $K$  es igual a  $2\alpha$  [53], donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal dado en la ecuación 3.8. Considerando también que el coeficiente  $S$  es constante a lo largo del rango de longitudes de onda de la medición, podemos expresar la función de Kubelka-Munk  $F(R)$  como:

$$(F(R) \cdot E)^\gamma = A'(E - E_g) \quad (3.10)$$

Entonces, se grafica  $(F(R) \cdot E)^2$  vs.  $E$ , si se tiene un semiconductor de brecha directa, y  $(F(R) \cdot E)^{1/2}$  vs.  $E$ , si se tiene uno de brecha indirecta. Finalmente, el valor de la energía se obtiene haciendo un ajuste lineal a la curva y el valor en donde la recta corte al eje X corresponderá al valor de la energía de la brecha ( $E_g$ ) [53].

Al espectrofotómetro utilizado para realizar las medidas de reflectancia difusa, se le adecúa con una esfera integradora la cual recogerá y enviará al detector toda la luz proveniente de la muestra (Figura 3.9).

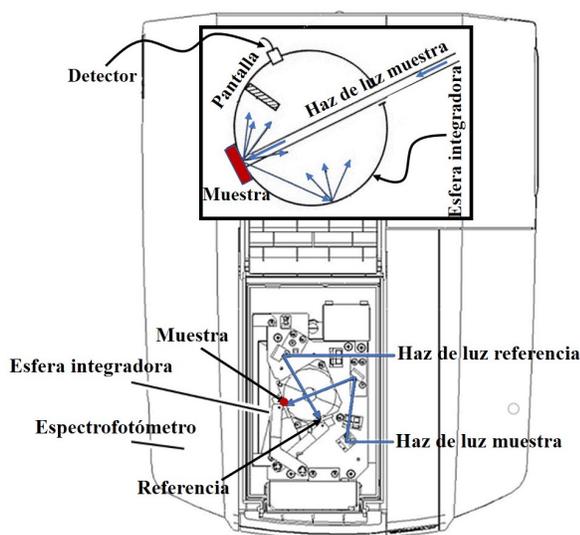


Figura 3.9: Esfera integradora acoplada al espectrofotómetro Shimadzu UV-2600.

La caracterización por reflectancia difusa, para las películas delgadas de ZnO,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se realizó usando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2600 haciendo un barrido desde 190 nm a 1100 nm.

### 3.2.2.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopía de fotoluminiscencia es una técnica no destructiva y altamente sensible, con ella se pueden analizar las propiedades intrínsecas y extrínsecas de los materiales; por ejemplo, se pueden estudiar las propiedades electrónicas de sólidos cristalinos, especialmente en sus estados excitados.

La fotoluminiscencia puede ser definida como la radiación emitida por un material (por ejemplo un semiconductor) después de haber sido fotoexcitado; es decir, que al generarse un par electrón-hueco, debido a la absorción de un fotón seguido del proceso de relajación y con la subsecuente recombinación del par fotogenerado habrá una emisión de luz, la cual tendrá una longitud de onda que estará en el rango del espectro visible ( $\sim 400$  nm a 750 nm) (Figura 3.10).

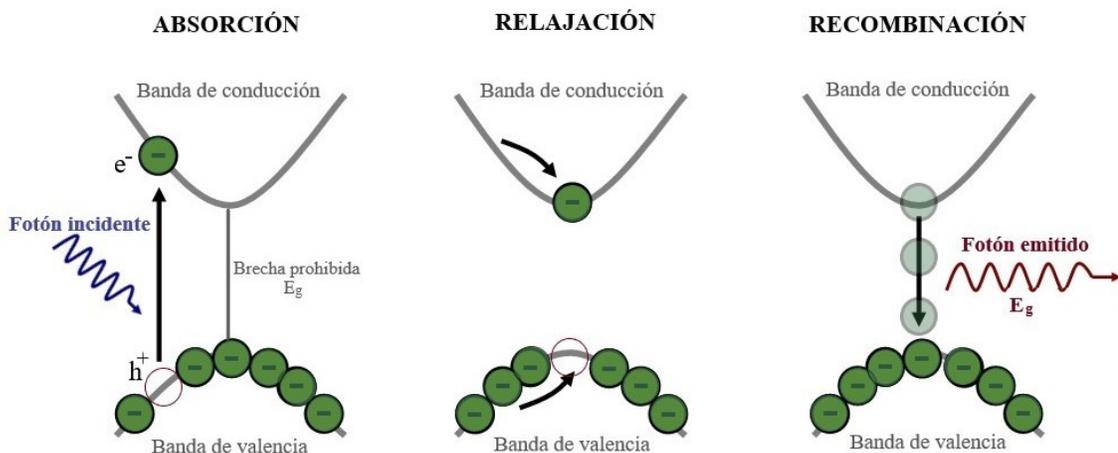


Figura 3.10: Proceso básico de la fotoluminiscencia en un semiconductor.

Algunas de las aplicaciones de esta técnica son; determinar la energía de la brecha prohibida, los tipos de defectos presentes en la superficie así como los niveles de impurezas en un material semiconductor. También, se tienen aplicaciones biológicas y médicas; como, investigaciones en metástasis del cáncer e interacciones entre las células cerebrales [54].

La configuración del sistema de caracterización por fotoluminiscencia, usado para el análisis de las películas delgadas, se muestra en la Figura 3.11. Se utilizó un láser de He-Cd con longitud de onda de excitación de  $325 \text{ nm}$  y una potencia característica de  $20 \text{ mW}$ .

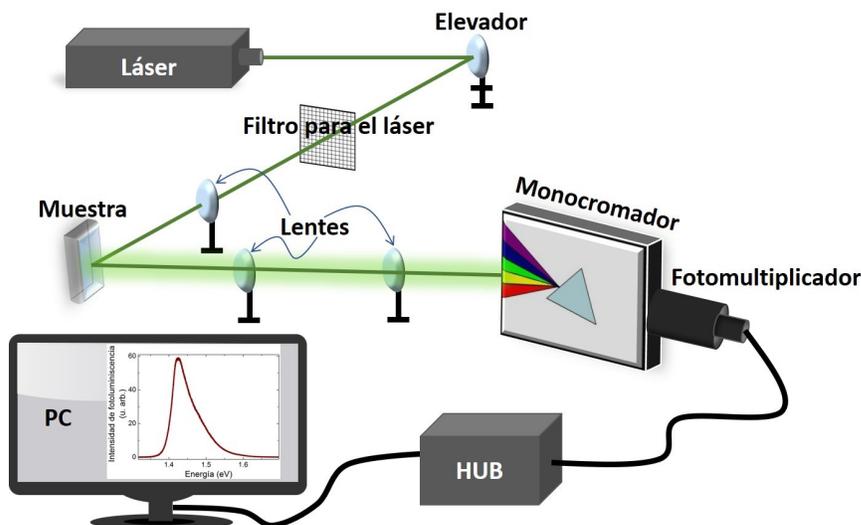


Figura 3.11: Esquema del experimento de fotoluminiscencia. Laboratorio MAVER IIM-UNAM.

### 3.2.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las películas por la degradación de una solución acuosa de índigo carmín a  $5 \text{ ppm}$  ( $IC$ ;  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ ; No. CAS: 860-22-0), de Alfa Aesar ( $\geq 85 \%$ ) con masa molecular de  $466.36 \text{ g/mol}$ . Las muestras fueron sumergidas en  $10 \text{ mL}$  de la solución con colorante y se dejaron  $60$  minutos en la oscuridad con agitación constante, a  $1200 \text{ rpm}$ . Luego, para medir la degradación del colorante se irradiaron con una lámpara de luz blanca ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ,  $8 \text{ W}$ ) y cada media hora, por  $3$  horas, se midió su absorbancia en el espectrofotómetro, Shimadzu UV-1800, haciendo un barrido desde  $190 \text{ nm}$  a  $800 \text{ nm}$ , ver Figura 3.12.

De esta forma se obtiene el espectro de absorción (Figura 3.13). Siguiendo como cambia la absorción respecto del tiempo, podemos calcular el porcentaje de degradación utilizando:

$$\% \text{ Deg} = \left( 1 - \frac{C(t)}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (3.11)$$

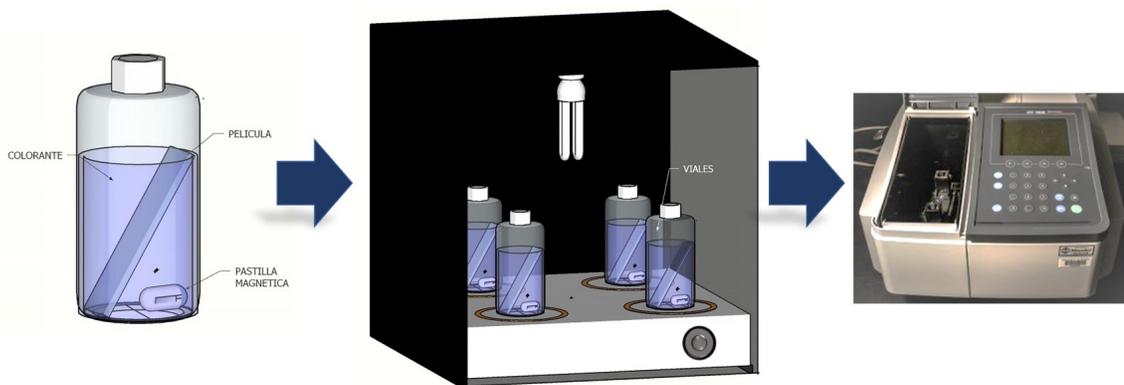


Figura 3.12: Sistema de laboratorio para evaluar la actividad fotocatalítica.

donde  $C_0$  es la concentración inicial y  $C(t)$  es la concentración pasado un tiempo  $t$ .

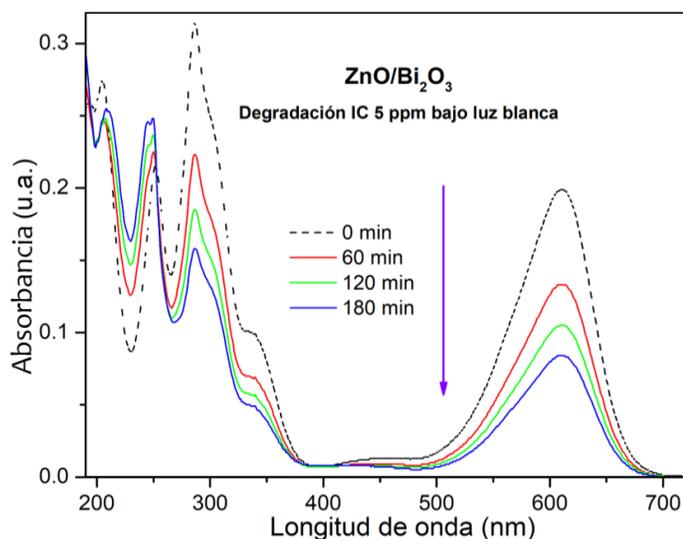


Figura 3.13: Evolución del espectro de absorción de la solución acuosa de colorante IC, en presencia de la heterounión  $ZnO/\beta-Bi_2O_3$  activada con luz blanca.

### 3.2.3.1. Identificación de radicales hidroxilo

La espectroscopía de fluorescencia nos permite verificar la producción de los radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ) en la reacción fotocatalítica, ya que estas especies altamente reactivas, son las principales responsables de la oxidación de las moléculas orgánicas.

Para realizar este experimento se preparó una disolución de ácido tereftálico en un medio alcalino; agua desionizada e hidróxido de sodio. Las concentraciones que se utilizaron se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Concentraciones para la disolución de ácido tereftálico.

Compuesto	Fórmula química	Concentración	Masa molecular
Ácido tereftálico	TA; $C_6H_4(COOH)_2$	$5 \times 10^{-4} M$	166.13 g/mol
Hidróxido de sodio	NaOH	$2 \times 10^{-3} M$	40 g/mol

Una vez preparada la disolución, las muestras fueron sumergidas en 10 mL de ella y puestas en agitación constante. Se irradiaron con luz blanca y se fueron tomando alícuotas a diferentes tiempos, para medir su espectro de emisión de fluorescencia, y así determinar la presencia de radicales hidroxilo mediante la formación del compuesto “ácido 2-hidroxitereftálico”; el cual se origina cuando el radical hidroxilo reacciona con el ácido tereftálico, como se ejemplifica en la Figura 3.14 [55].

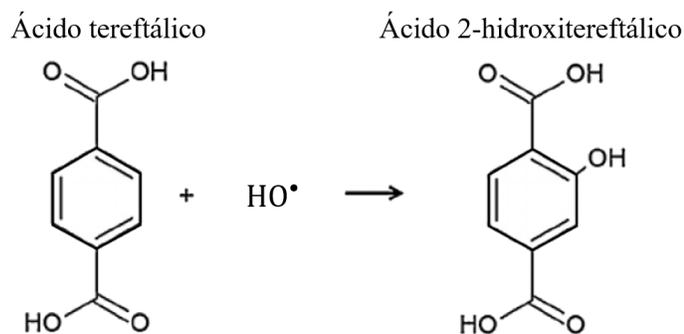


Figura 3.14: Formación del ácido 2-hidroxitereftálico a partir de la reacción entre el ácido tereftálico y el radical hidroxilo ( $HO^\bullet$ ).

El equipo que se utilizó fue un espectrofluorímetro Fluorolog 3, Horiba, con una lámpara de Xe con longitud de onda de excitación de 350 nm.

# Capítulo 4

## Resultados y análisis

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de las caracterizaciones realizadas a los semiconductores ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como al sistema heteroestructurado formado por estos materiales (ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 4.1. Obtención de las heterouniones de ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cada serie: 0&0, 1&1, 2&2, 4&4 y 5&5; obtenida por la técnica de rocío pirolítico y mediante el uso de mascarillas, está conformada por tres muestras depositadas sobre sustratos de vidrio. Se tiene entonces una película de ZnO, otra de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la tercera de ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se muestra en la Figura 4.1.

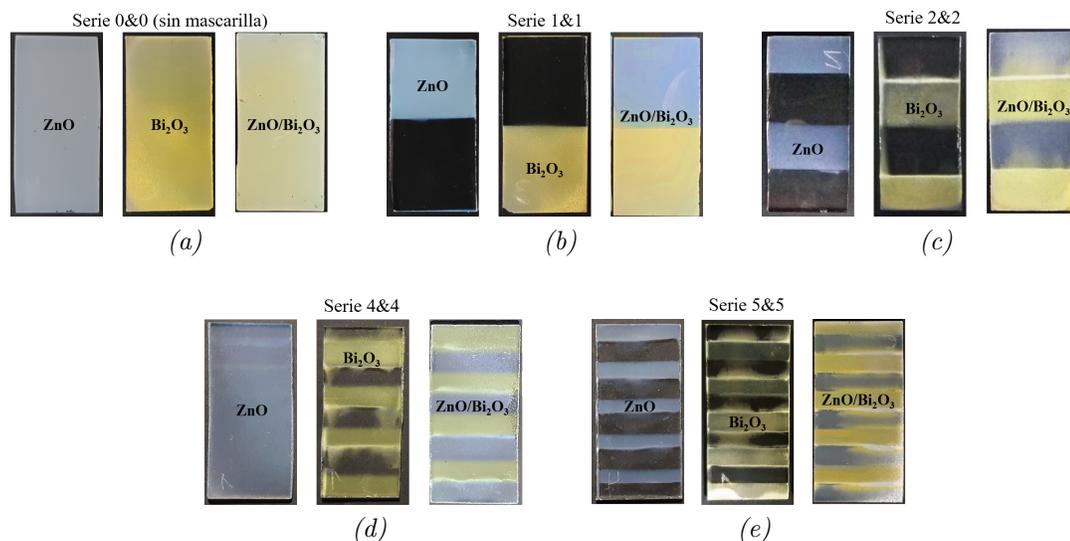


Figura 4.1: Películas delgadas de la serie 0&0 a la 5&5.

## 4.2. Caracterización de las heterouniones de ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 4.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 4.2 se presentan los difractogramas de rayos X de las películas delgadas de los semiconductores ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pertenecientes a la serie 5&5.

Para el caso del ZnO (Figura 4.2a) se observan señales correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110) y (103), que son característicos de la fase hexagonal tipo wurtzita del ZnO, de acuerdo con la carta cristalográfica 01-070-2551. El material presenta una orientación preferencial en el plano (002). Mientras que para el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.2b) se aprecian las señales de los planos (201), (220), (321), (421) y (402), las cuales son típicas de la fase  $\beta$  (tetragonal) del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de acuerdo con la carta cristalográfica 01-076-0147.

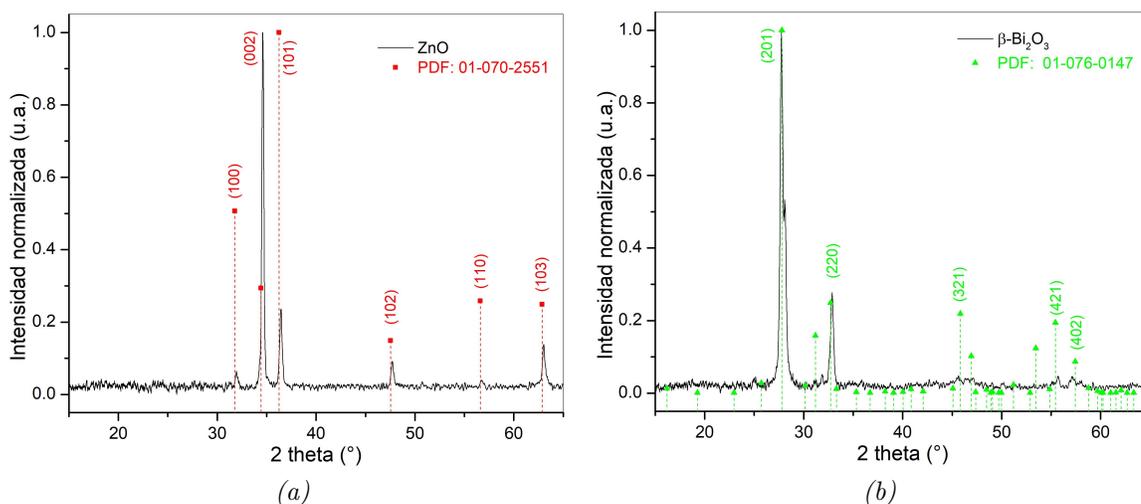


Figura 4.2: Patrones de difracción de las películas delgadas de (a) ZnO y (b)  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenidas por la técnica de rocío pirolítico.

Para confirmar la orientación preferencial de ambos materiales se calculó el coeficiente de textura ( $T_{C(hkl)}$ ), dado por la Ecuación 3.3, a partir de las reflexiones más intensas respectivamente. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.1. Para el ZnO se corrobora que hay un mayor número de cristales orientados en el plano (002) creciendo en dirección del eje c. Por otra parte, en el  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los valores son cercanos a 1, esto indica que los cristales no adquirieron una orientación prefe-

rencial durante su crecimiento.

Tabla 4.1: Estimación de los parámetros estructurales de (a) las películas delgadas de ZnO y (b) las películas delgadas de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	(hkl)	$T_{C(hkl)}$	D [nm]	Parámetro de red [Å]
(a)	(002)	2.94	33 - 40	Teórico/Referencia
	(101)	0.19		$a_0 = b_0 = 3.2490, c_0 = 5.2070$
	(102)	0.46		Experimental
	(103)	0.41		$a = b = 3.2361, c = 5.1935$
	(hkl)	$T_{C(hkl)}$	D [nm]	Parámetro de red [Å]
(b)	(201)	0.95	12 - 14	Teórico/Referencia
				$a_0 = b_0 = 7.7380, c_0 = 5.7310$
	(220)	1.05		Experimental
				$a = b = 7.7041, c = 5.8000$

A su vez, se determinó el tamaño de cristal ( $D$ ) utilizando la ecuación de Scherrer, a partir de la Ecuación 3.2. Además, mediante el programa de análisis PDXL2 se estimaron los parámetros de red ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) de cada material, los cuales son comparables con los registrados en el patrón de referencia. Los resultados también se presentan en la Tabla 4.1.

Cuando acoplamos los semiconductores, formando las heterouniones ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los patrones de difracción que se obtienen son los mostrados en la Figura 4.3. Al compararlos con los difractogramas de los semiconductores individuales (Figura 4.2) se puede observar que exhiben los picos de reflexión debidos al ZnO y al  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, en las muestras de H(2&2) y H(5&5), la intensidad del pico (101) fue mayor que la del pico (002), contrario a lo que se obtiene en el depósito del ZnO de manera individual.

Los valores del coeficiente de textura de las heterouniones se muestran en la Tabla 4.2. Los resultados indican que para el caso de H(2&2) y H(5&5) no hay un crecimiento preferencial marcado, mientras que para las otras heterouniones se presenta una orientación preferencial a lo largo del plano (002).

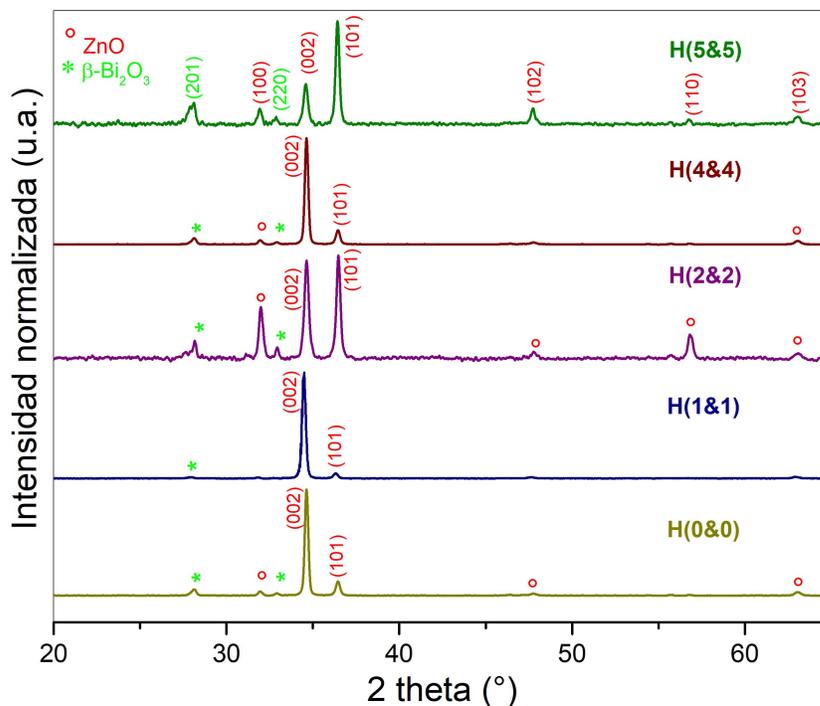


Figura 4.3: Patrones de difracción de las heterouniones semiconductoras obtenidas por la técnica de rocío pirolítico.

Tabla 4.2: Coeficientes de textura del ZnO en las heterouniones ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Heterounión	$T_{C(100)}$	$T_{C(002)}$	$T_{C(101)}$	$T_{C(102)}$	$T_{C(110)}$	$T_{C(103)}$
H(0&0)	0.10	4.40	0.17	0.17	-	0.17
H(1&1)	-	1.97	0.03	-	-	-
H(2&2)	0.89	2.80	0.88	0.40	0.82	0.20
H(4&4)	0.08	3.64	0.14	-	-	0.14
H(5&5)	0.45	2.01	1.31	1.37	0.33	0.53

Para analizar si este cambio en la intensidad de los diferentes picos del ZnO, en las heterouniones H(5&5) y H(2&2), tuvo lugar durante el depósito de la película de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se sintetizaron películas de ZnO las cuales fueron sometidas a tratamiento térmico, para simular el proceso de recocido que sufren durante el depósito de la segunda capa (435°C por aprox. 15 min). En la Figura 4.4 se presentan los difractogramas de tres películas de ZnO. Una de ellas fue tratada térmicamente durante 30 minutos, en los cuales la temperatura subió desde 0°C hasta los 455°C. La otra película fue tratada por 20 minutos a una temperatura constante de 455°C y finalmente se comparan con una muestra sin tratamiento térmico.

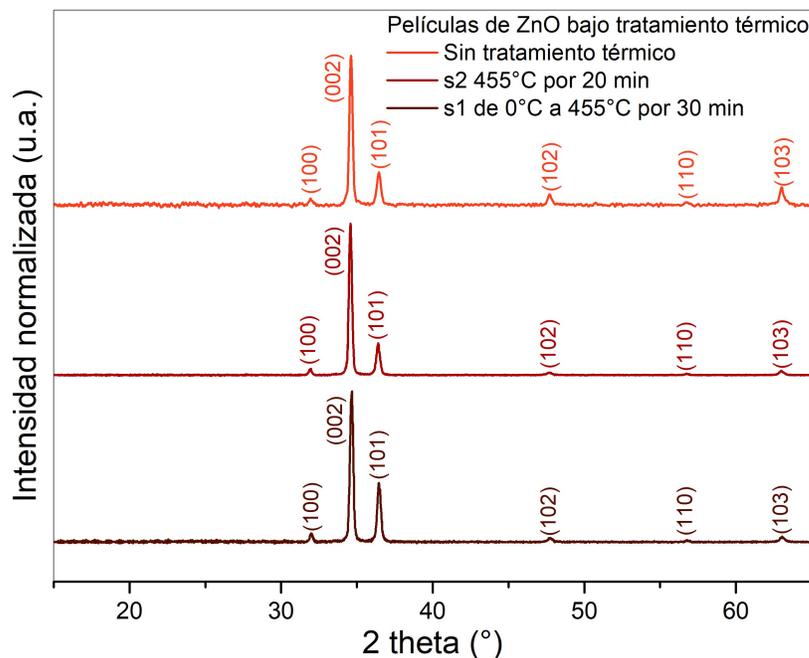


Figura 4.4: Efecto de la temperatura y el tiempo en las películas de ZnO.

Como se puede apreciar, en todos los casos, la orientación preferencial de crecimiento es en el plano (002), sin embargo, cabe destacar que entre mayor es el tiempo del tratamiento térmico, la diferencia de intensidades entre los picos (002) y (101) disminuye, ya que los cristales por influencia de la temperatura se re-orientan en ciertas direcciones y planos cristalográficos, en este caso a lo largo de la reflexión (101).

Estos resultados indican que el cambio en la intensidad de los picos del ZnO, en las heterouniones semiconductoras, no es debido al proceso de recocido que sufren las películas de ZnO durante el depósito de las de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por consiguiente, se infiere que las películas delgadas de ZnO, desde su síntesis individual, ya presentaban un cambio en su dirección preferencial, probablemente debido a fluctuaciones en la temperatura o a variaciones en los parámetros de depósito, bajo la técnica de rocío pirolítico neumático.

#### 4.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A continuación se muestran las micrografías de las películas delgadas de los semiconductores ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidas a una resolución de 100,000x y 25,000x con el detector SEI (Serie 0&0: Figura 4.5).

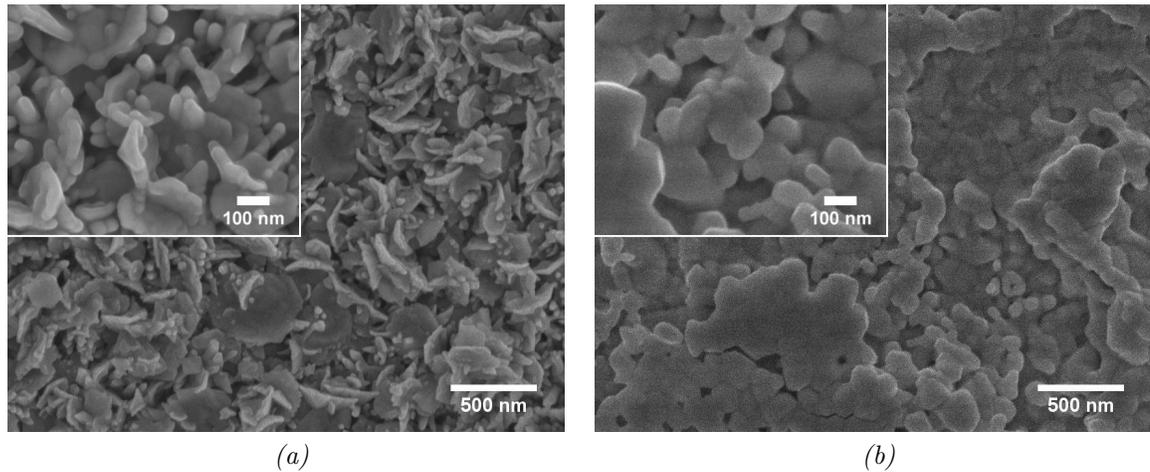


Figura 4.5: Microscopía electrónica de barrido de las películas delgadas de (a) ZnO y (b)  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, correspondientes a la serie 0É0.

En las películas de ZnO, Figura 4.5a, se aprecian estructuras en forma de hojuelas, cuyos tamaños oscilan entre los 300 *nm* y 500 *nm*, pobladas con unas formas irregulares en forma de espigas distribuidas aleatoriamente. Estas espigas presentan dimensiones que van desde los 20 *nm* hasta los 50 *nm* aproximadamente.

Para el caso de las películas de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 4.5b, la morfología que exhiben está constituida por aglomeraciones distribuidas al azar, con dimensiones de 45 *nm* a 130 *nm*.

Las micrografías para la heterounión H(4&4) se obtuvieron con resoluciones de 100,000 $x$  y 25,000 $x$  con el detector SEI (Figura 4.6b y 4.6c) y de 100 $x$  con el detector LBE (Figura 4.6a).

Cuando formamos una heterounión semiconductor ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podemos observar lo siguiente:

1. Cuando se obtiene una micrografía, mediante el detector LBE, con una diferencia significativa en el contraste de la imagen, podemos verificar la existencia de los diferentes materiales en la película obtenida; teniendo en cuenta que las zonas con mayor número atómico aparecerán más brillantes en la imagen.

Por lo tanto, en la Figura 4.6a podemos identificar al  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual se encuentra en la parte derecha de la imagen (zona brillante) mientras que el ZnO

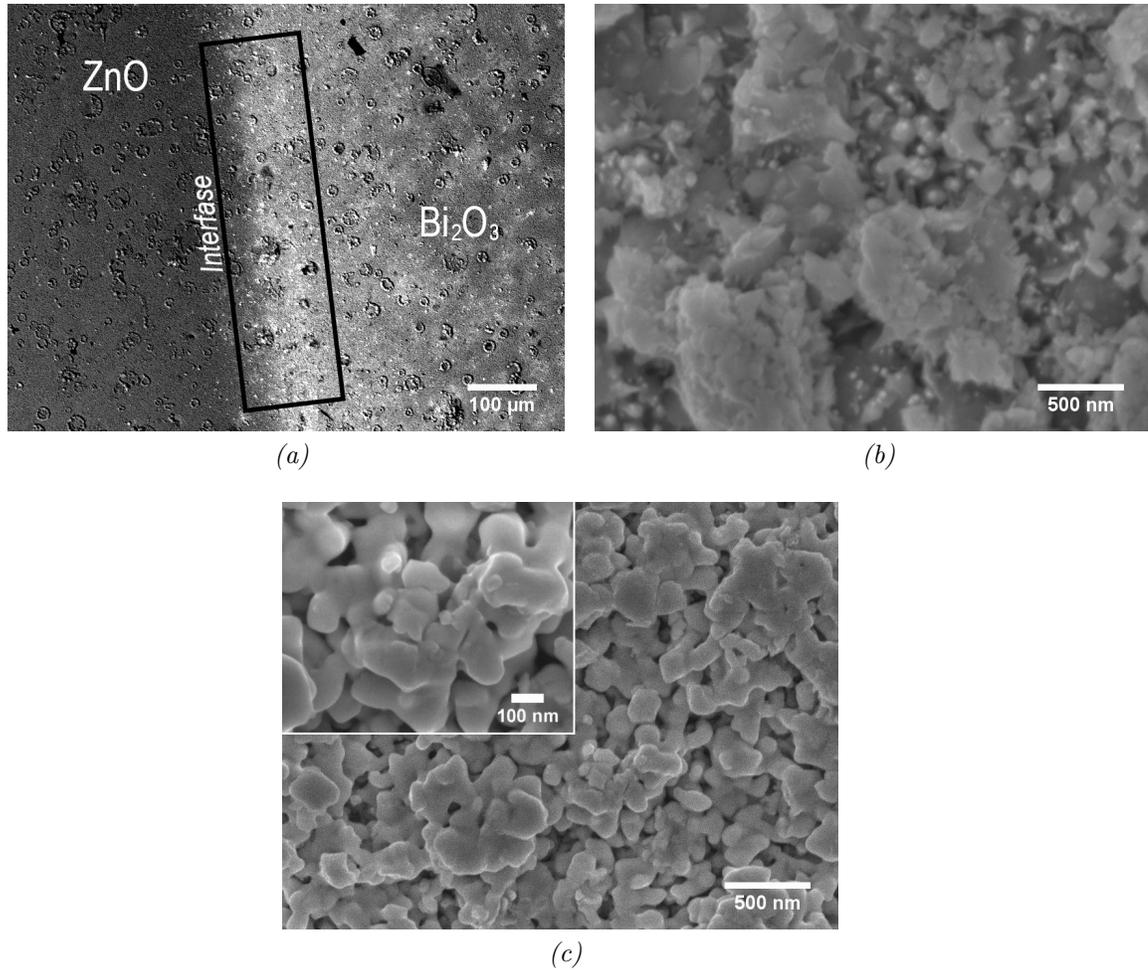


Figura 4.6: Microscopía electrónica de barrido de la heterounión semiconductor:  $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , de la serie 4E4. (a) Interfase entre los dos semiconductores, (b) morfología en la interfase y (c) morfología de la película de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  depositada sobre la película de  $\text{ZnO}$ .

se encuentra en la parte izquierda (zona más oscura).

2. En la Figura 4.6b se muestra la morfología de la interfase (recuadro negro en la Figura 4.6a); correspondiente a la unión entre los semiconductores. Se puede observar que en esta zona la morfología cambia respecto a la que presentan los semiconductores individualmente (ver Figura 4.5), ya que no presenta algún arreglo en particular, o parecido. En este caso se exhiben agregados con dimensiones que oscilan entre los  $50\text{ nm}$  y  $1\ \mu\text{m}$  aproximadamente.
3. En la Figura 4.6c se presenta la imagen de la heterounión vista como una bicapa, es decir, la película de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (completamente) sobre la película de

ZnO. Como se puede apreciar, la morfología de la heterounión es muy similar, o igual, a la morfología que presenta el  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.5b); en este caso se tienen aglomeraciones de entre 150 nm y 300 nm. Este resultado podría secundar el hecho de que el crecimiento de ambas capas, ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se da de forma separada.

### 4.2.3. Energía de la brecha de banda ( $E_g$ )

Debido a que las películas delgadas de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las heterouniones ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersan demasiado la luz, no es posible distinguir entre la absorción y la dispersión para hacer el análisis a partir del coeficiente de absorción lineal  $\alpha$  mediante estudios de transmitancia. Para estimar el valor de la brecha de banda se utilizó el modelo de Kubelka-Munk ( $F(R)$ ) y los espectros de reflectancia difusa de los materiales. En las gráficas de las Figura 4.7 y 4.8 se presentan los espectros correspondientes a las películas delgadas de la serie 0&0.

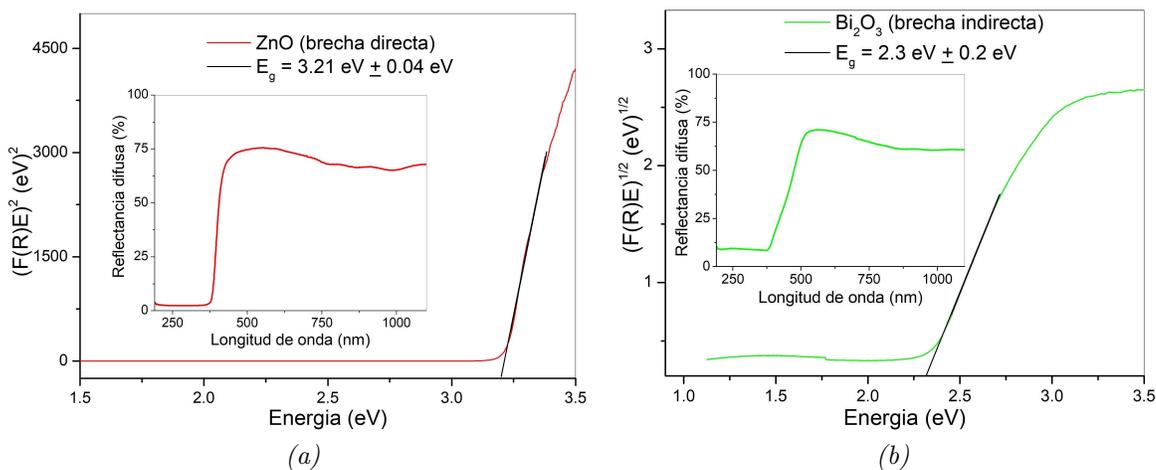


Figura 4.7: Cálculo de  $E_g$  a partir de los espectros de reflectancia difusa, de las películas de la serie 0&0, y el modelo de Kubelka-Munk para el (a) ZnO, (b)  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para el ZnO (Figura 4.7a) se obtuvo un valor de  $3.21 \text{ eV} \pm 0.04 \text{ eV}$ , el cual aproxima bastante a los reportados en la literatura ( $3.2 - 3.3 \text{ eV}$ ) [56], este valor de  $E_g$  nos indica que nuestra película de ZnO se activará al ser irradiada con fotones de longitud de onda menores o iguales a  $386 \text{ nm}$ , es decir, es activo en la región UV.

En el caso del  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.7b) se encontró que la energía de la brecha

es de  $2.3 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ , al compararlo con valores ya reportados,  $2.4 \text{ eV}$  [21, 57], notamos que no hay una diferencia significativa. Entonces, este tipo de material se puede activar con fotones que tengan una longitud de onda menor o igual a  $539 \text{ nm}$ ; es decir, es activo bajo la región del visible.

Finalmente, para la heterounión  $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (Figura 4.8a) notamos que el fenómeno de reflectancia difusa se lleva a cabo en dos procesos; comportamiento esperado ya que estamos en presencia de dos materiales, estos procesos se reflejan en la gráfica  $((F(R)E)^{1/2} \text{ vs. } E)$  como dos pendientes. Con base en estas, se calculó  $E_g$  para la primera región del espectro dando como resultado  $2.77 \text{ eV} \pm 0.38 \text{ eV}$ , mientras que para la segunda región  $E_g$  es igual a  $2.35 \text{ eV} \pm 0.40 \text{ eV}$ . Estos valores son de energía son más bajos que el obtenido para el  $\text{ZnO}$  de forma individual, esto indica que el acoplamiento del  $\text{ZnO}$  con el  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  a llevado a un corrimiento al rojo a su brecha de banda y extendiendo su fotoactividad a la región del visible. Este mismo comportamiento también es registrado por los grupos de investigación de Ramachandran [34] y Premalatha [35] al acoplar estos semiconductores.

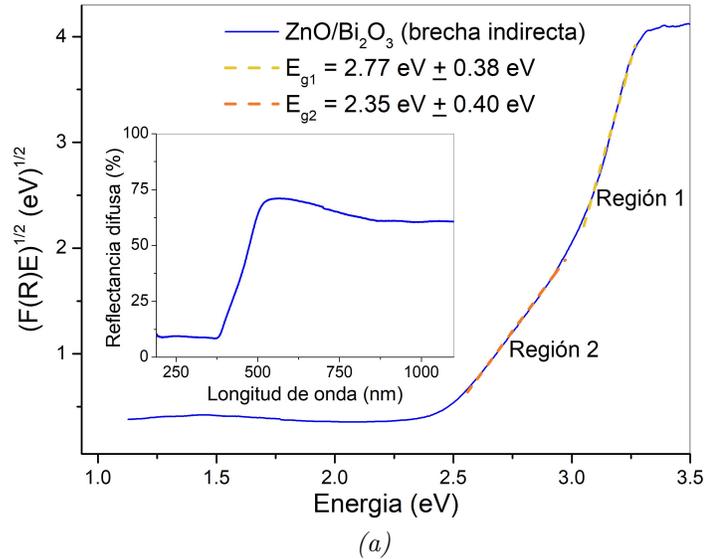


Figura 4.8: Cálculo de  $E_g$  a partir de los espectros de reflectancia difusa, de las películas de la serie  $0\text{E}0$ , y el modelo de Kubelka-Munk para la heterounión semiconductor  $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

#### 4.2.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica

##### Curva de calibración del colorante IC

En la Figura 4.9a se muestran los espectros de absorción de una solución acuosa de colorante índigo carmín (IC) a diferentes concentraciones, de 2.5 ppm a 50 ppm, en donde el máximo principal, debido al doble enlace que proporciona el color, está a 611 nm. Asimismo, se presenta la curva de calibración de la solución IC, en la Figura 4.9b, donde se puede apreciar que en este rango de concentraciones (a 611 nm) los valores de absorbancia mantienen un comportamiento lineal. Las propiedades fotocatalíticas de las películas fueron evaluadas utilizando IC a 5 ppm con su pH natural (5.5 – 6).

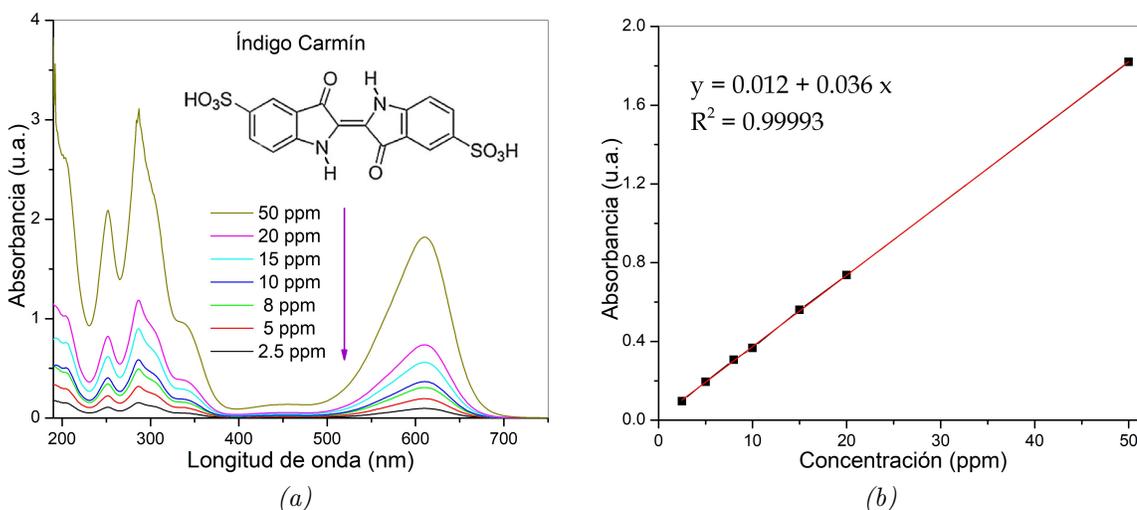


Figura 4.9: (a) Espectro de absorción del colorante índigo carmín (IC) a diferentes concentraciones y (b) la curva de calibración midiendo la absorbancia en 611 nm.

##### 4.2.4.1. Comparación de las propiedades fotocatalíticas entre los semiconductores y la heterounión

En la Figura 4.10a se presentan las curvas de degradación del IC al utilizar las películas de la serie 0&0 (sin mascarilla) bajo irradiación de luz blanca ( $\lambda > 400$  nm, 8 W).

Al finalizar el periodo de oscuridad, 1 hora, notamos que la absorbancia inicial del colorante (a 5 ppm) disminuye menos del 10%, lo que indica que las películas no presentan una adsorción significativa del colorante.

A las 3 horas de exposición de luz, la película de ZnO alcanza un porcentaje de degradación del 26.13%, mientras que la película de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> logra un porcentaje del 5.03%. Por el contrario, cuando tenemos a los semiconductores acoplados el porcentaje de degradación aumenta al 57.79% y además, este resultado es mayor que la suma de los valores obtenidos por los semiconductores de forma individual. Calculando las constantes de rapidez de reacción, obtenemos nuevamente un valor mayor para la heterounión,  $k_{app} = 4.24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , en comparación con el ZnO y el  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $k_{app} = 1.42 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  y  $k_{app} = 0.20 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  respectivamente (ver Figura 4.10b). Por lo tanto, podemos decir que hay un efecto sinérgico al formar una heterounión, lo cual tiene un impacto positivo en el desempeño fotocatalítico al compararla con los semiconductores de forma individual.

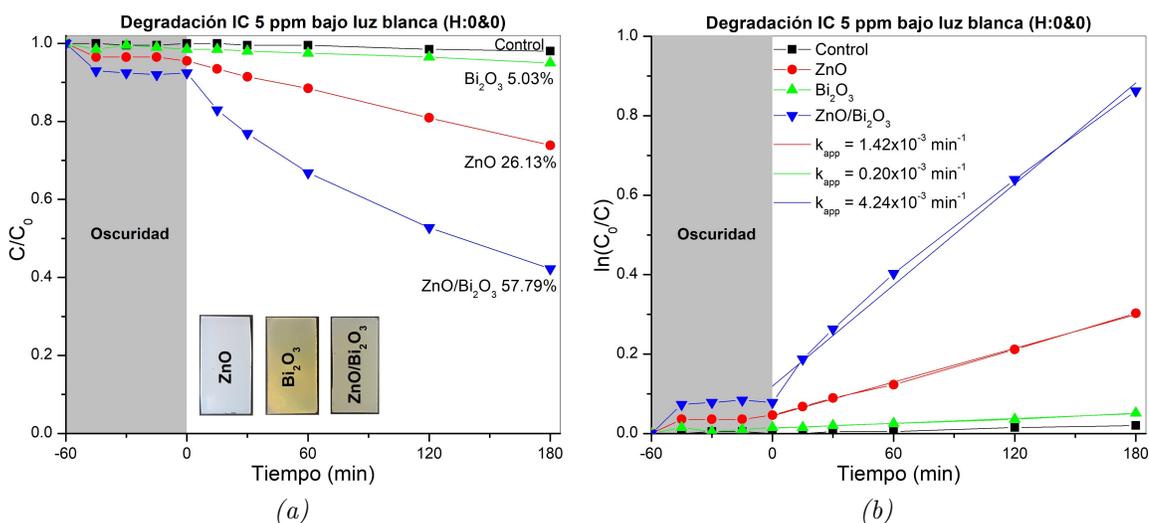


Figura 4.10: (a) Curvas de degradación del IC utilizando las películas de la serie 0&0 y (b) tratamiento cinético de pseudo-primer orden.

Esta misma tendencia se sigue para todas las series evaluadas (de la 0&0 a la 5&5), es decir, los porcentajes de degradación mayores, al igual que las constantes de rapidez de reacción, corresponden a las heterouniones semiconductoras, luego le siguen las películas de ZnO y finalmente, los porcentajes menores corresponden a las películas de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; lo cual secunda la existencia de un efecto sinérgico al formar una heterounión.

#### 4.2.4.2. Comparación de las propiedades fotocatalíticas entre las diferentes heterouniones

En la Figura 4.11 se muestran los resultados obtenidos de la degradación del IC, al modificar el acoplamiento de las áreas expuestas de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  en las heterouniones. Como puede observarse, al cabo de 3 horas de exposición (Figura 4.11a), la heterounión que presenta un mayor porcentaje de degradación es la H(0&0) con el 57.79 %, seguida de H(1&1) con el 53.23 %, luego H(2&2) con el 46.83 % y finalmente la heterounión H(5&5) con el 39.79 %. Estos resultados indican que al tener un menor número de franjas  $\mathbb{S} - \mathbb{S}$ , será mejor el desempeño del fotocatalizador. Las constantes de rapidez de reacción calculadas (Figura 4.11b) corroboran lo anterior, obteniendo un valor mayor para H(0&0), seguida de H(1&1), H(2&2) y por último H(5&5), cuyos valores obtenidos fueron  $k_{app} = 4.24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{app} = 3.18 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{app} = 2.61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  y  $k_{app} = 2.31 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  respectivamente. Y entonces, se tiene que la  $k_{app}$  de H(0&0) es 1.8 veces mayor que la  $k_{app}$  del H(5&5).

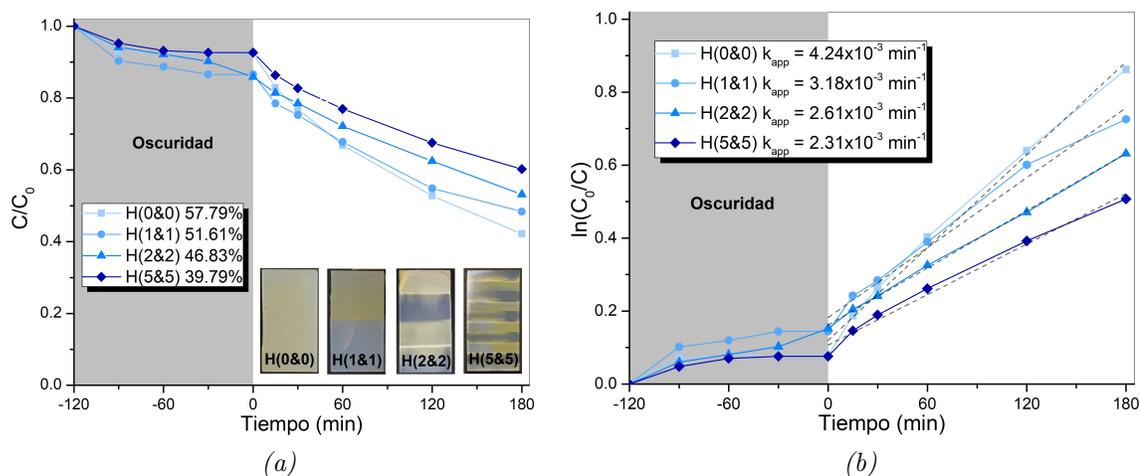


Figura 4.11: (a) Curvas de degradación del IC utilizando las heterouniones semiconductoras, con diferente número de franjas, y (b) tratamiento cinético de pseudo-primer orden.

En la Tabla 4.3 se muestran los valores recabados de los porcentajes de degradación (calculados directamente de la gráfica " $C/C_0$  vs. *Tiempo*"), los de adsorción (calculado en la parte de oscuridad), los de la fotólisis del colorante (fragmentación de la molécula de IC en solución únicamente por la exposición a la luz), las constantes de rapidez de reacción y el valor de lo que llamaremos "Degradación efectiva" la cual la definimos como  $Deg_{eff}$ :

$$\%Deg_{eff} = \%Deg - \%Adsorción - \%Fotólisis \quad (4.1)$$

Tabla 4.3: Degradación efectiva del IC a 5 ppm.

Heterounión	Degradación	Adsorción	Fotólisis	Deg <sub>eff</sub>	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )
H(0&0)	57.79%	7.54%	2.01%	48.24%	4.24 × 10 <sup>-3</sup>
H(1&1)	51.61%	13.44%	0%	38.17%	3.18 × 10 <sup>-3</sup>
H(2&2)	46.83%	14.15%	1.46%	31.22%	2.61 × 10 <sup>-3</sup>
H(5&5)	39.79%	7.33%	1.57%	30.89%	2.31 × 10 <sup>-3</sup>

Haciendo estas consideraciones, todavía se obtienen valores mayores de degradación conforme disminuye el número de franjas.

Por lo tanto, se confirma que la actividad fotocatalítica de la heterounión sin mascarilla H(0&0), es decir, depositar una película en forma de bicapa, tendrá un mejor desempeño, comparada con los semiconductores individuales ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Lo cual contradice una de las hipótesis planteadas, en donde se consideraba que entre mayor número de franjas se tuvieran, mayor sería el efecto sinérgico de estos semiconductores.

Para complementar este análisis, las películas de la serie 0&0 se sometieron a dos pruebas adicionales: espectroscopía de fotoluminiscencia y transmitancia.

**Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)** Se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia de las películas delgadas de ZnO,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de la heterounión ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrados en la Figura 4.12, con la finalidad de estimar los diferentes procesos de emisión de las muestras, ya sea por la recombinación de los pares electrón-hueco o por las transiciones de los portadores hacia niveles de energía dentro de la banda prohibida.

El ZnO presenta principalmente dos bandas de emisión; una aproximadamente a los 382 nm (en el UV) y otra banda más ancha centrada alrededor de los 490 nm (en el visible). La emisión a los 382 nm se atribuye a la recombinación banda-banda, o recombinación radiativa; lo cual concuerda con el valor de la brecha prohibida encontrada para el ZnO, 3.21 eV ± 0.04 eV (Figura 4.7a). La emisión en el visible corresponde a la recombinación de los portadores de carga con niveles dentro de la

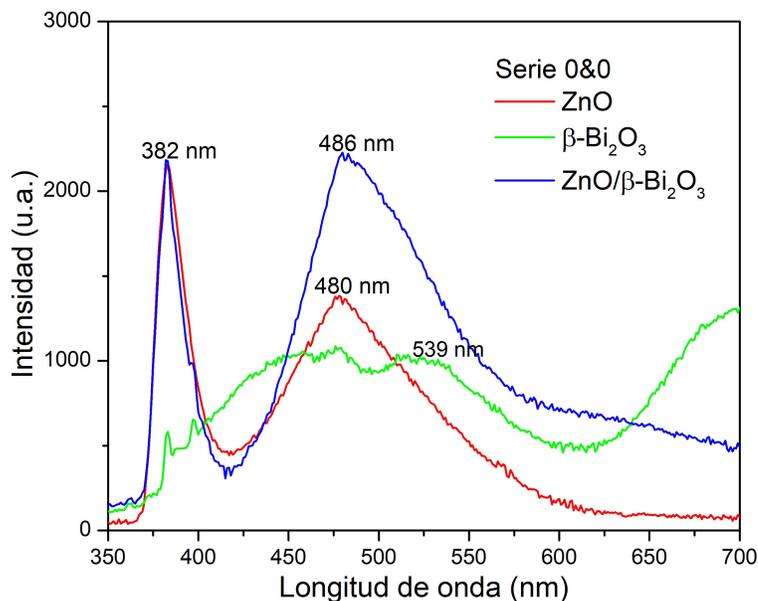


Figura 4.12: Espectro de fotoluminiscencia de las películas delgadas de la serie 0&0.

brecha prohibida, los cuales se deben a la existencia de defectos en la película, tales como vacancias de oxígeno o átomos intersticiales de zinc. La presencia de defectos se asocia con una baja actividad fotocatalítica, ya que pueden actuar como centros de recombinación. Sin embargo, debido a la presencia de defectos en las películas de ZnO, se generan estados electrónicos localizados dentro de la brecha de banda lo que permite la activación de este material con luz menos energética, a pesar de presentar un  $E_g$  de  $3.21 \text{ eV} \pm 0.04 \text{ eV}$ .

El  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una emisión muy ancha, pero de menor intensidad comparada con las otras muestras, centrada alrededor de los  $540 \text{ nm}$ , la cual puede atribuirse a la transición banda-banda [58], consistente con el valor de la brecha de banda del material ( $2.3 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ ). Mientras que las transiciones de baja energía, entre  $600 \text{ nm}$  y  $750 \text{ nm}$ , son principalmente atribuidas a defectos en el cristal asociados a vacancias de oxígeno o intersticios de bismuto [22].

La emisión obtenida de la heterounión semiconductor H(0&0) presenta las contribuciones tanto del ZnO como del  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo más evidente la superposición de las contribuciones en la región entre  $450 \text{ nm}$  y  $550 \text{ nm}$  del espectro.

La relación entre la intensidad de la emisión excitónica y de la emisión en el visible se emplea a menudo para determinar cualitativamente la calidad cristalina de la muestra; al observar el espectro del ZnO y de la heterounión (Figura 4.12)

se aprecia que las películas tiene una buena calidad cristalina ya que la emisión debida a los defectos es menor que la emisión debida a le recombinación entre el par electrón-hueco fotogenerado [59, 60].

**Transmitancia** Al obtener los espectros de transmitancia de los semiconductores no acoplados y de la heterounión, mostrados en la Figura 4.13, podemos apreciar que la película de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  exhibe porcentajes de transmitancia de casi el 45 % en la región del visible, mientras que las de ZnO y la heterounión ZnO/ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  presentan valores del 75 % y 50 %, respectivamente, aproximadamente a los 1000 nm, pero disminuyen rápidamente hacia la región del ultravioleta.

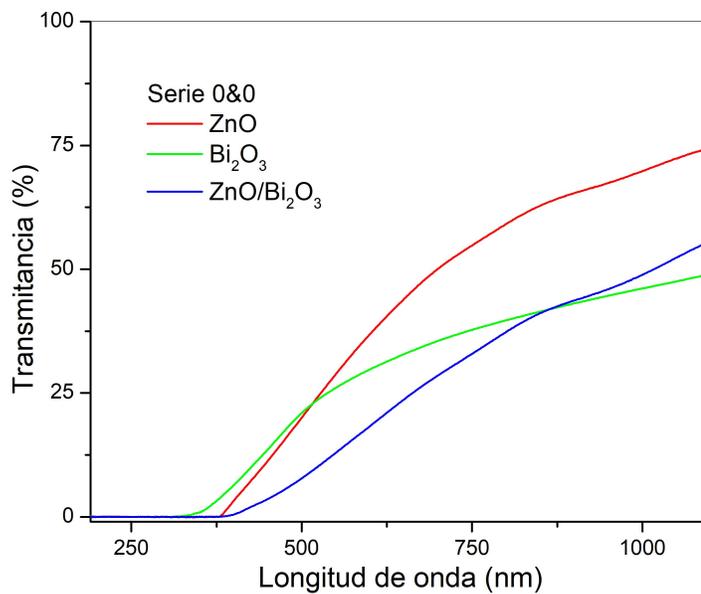


Figura 4.13: (a) Espectros de transmitancia de la serie 0&0 conformada por las películas delgadas de ZnO,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y la heterounión ZnO/ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Esto nos indica que suficiente luz puede atravesar hasta el sustrato, y en consecuencia, habrá una excitación tanto del  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (que está en la superficie) como del ZnO.

#### 4.2.4.3. Nuevas consideraciones

Atendiendo los resultados obtenidos, en donde se observa que a menor número de franjas la actividad fotocatalítica es mejor, se prepararon otras muestras bajo la metodología anteriormente mencionada (sección 3.1) pero realizando dos modificaciones, la primera tiene que ver con el ancho de las franjas de un semiconductor

respecto del otro y la segunda variando la cantidad de disolución de BiAc.

**Modificación 1:** Se realizó una variante de la heterounión H(2&2) cambiando el ancho de las franjas para tener una mayor o una menor cantidad de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> expuesto en la superficie, sin embargo, se sigue manteniendo el número de franjas igual a 4, es decir, 2 por cada semiconductor. La heterounión nombrada ahora como H(2&2)-B se muestra en la Figura 4.14. La heterounión B1 presenta una menor área expuesta de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con la expuesta de ZnO, mientras que en la heterounión B2 se presenta el caso contrario.

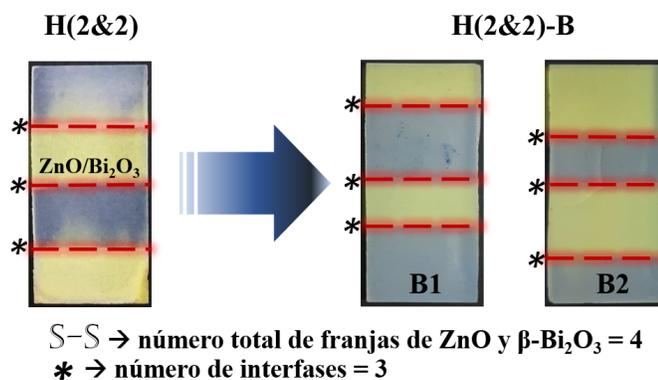


Figura 4.14: Heterounión H(2&2)-B variando el área expuesta de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respecto de la del ZnO.

Al evaluar la actividad fotocatalítica de las heterouniones H(2&2)-B (ver Figura 4.15), se obtuvo que la heterounión B1, con franjas delgadas de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alcanza un porcentaje de degradación del 14.21 %, mientras que la heterounión B2, con franjas gruesas de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, logra un porcentaje del 17.77 %. Esto indica que entre mayor cantidad de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se tenga en la superficie mayor será la actividad fotocatalítica del material heteroestructurado.

**Modificación 2:** Haciendo una variación de la heterounión H(0&0) ahora llamada “H(0&0)-C”, incrementamos el grosor de la película de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El cambio en esta serie radica únicamente en la variación del volumen de la disolución precursora de BiAc a depositar, las concentraciones de las disoluciones y las condiciones de depósito siguen siendo las presentadas en la Tablas 3.1 y la Tabla 3.2.

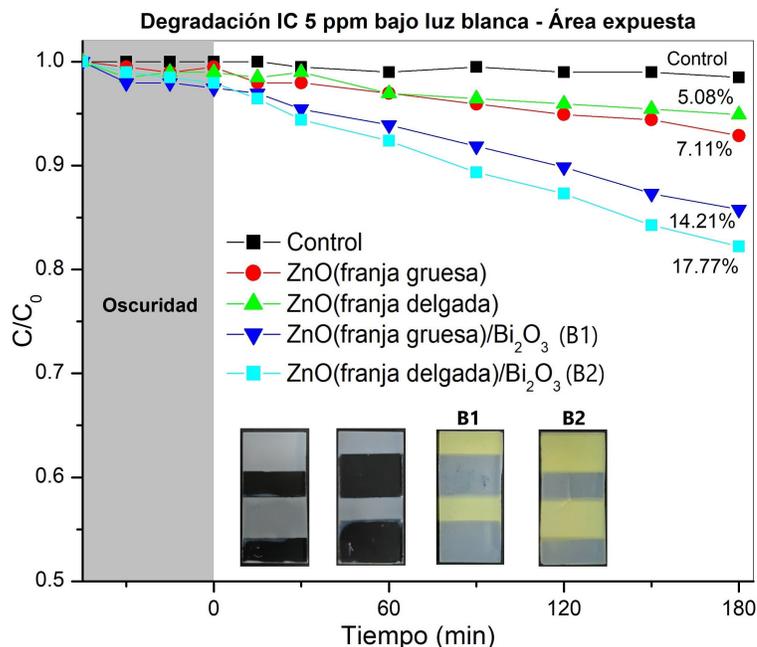


Figura 4.15: Curvas de degradación del IC utilizando las películas  $H(2\beta 2)-B$ .

Se sintetizaron cuatro heterouniones  $H(0\&0)-C$  etiquetadas como: C1, C2, C3 y C4, las cuales se sintetizaron con 100 mL, 150 mL, 200 mL y 250 mL de disolución de BiAc, respectivamente. Los resultados XRD indican que las heterouniones C1 y C2 si son del material deseado:  $ZnO/\beta-Bi_2O_3$ , en tanto que C3 y C4 presentan al ZnO con una mezcla de fases de  $\alpha-$  y  $\beta-$  del  $Bi_2O_3$ . Los patrones de difracción de las muestras C1-C4 se presentan en el Apéndice A.

En la Figura 4.16a se muestran las curvas de degradación del IC utilizando las heterouniones C1 y C2 con 100 mL y 150 mL de BiAc, respectivamente. El mayor porcentaje de degradación se obtuvo bajo la heterounión C2 con un 31.16 %, mientras que C1 degradó el 22.61 %. En la Figura 4.16b se presentan las curvas de degradación del IC utilizando C3 y C4 con 200 mL y 250 mL de BiAc, respectivamente. Como puede apreciarse, se sigue cumpliendo que entre mayor cantidad de  $Bi_2O_3$  se tenga en la superficie mayor será la actividad fotocatalítica, a pesar de no haber obtenido el material deseado. En este caso, la heterounión C4 degradó el 27.27 % y C3 el 21.21 %.

Estos resultados nos indican que el espesor de la película de  $\beta-Bi_2O_3$ , es la clave para potencializar el acoplamiento de los semiconductores ZnO y  $\beta-Bi_2O_3$ .

La búsqueda del rango de espesores ideal para la película de  $\beta-Bi_2O_3$ , así

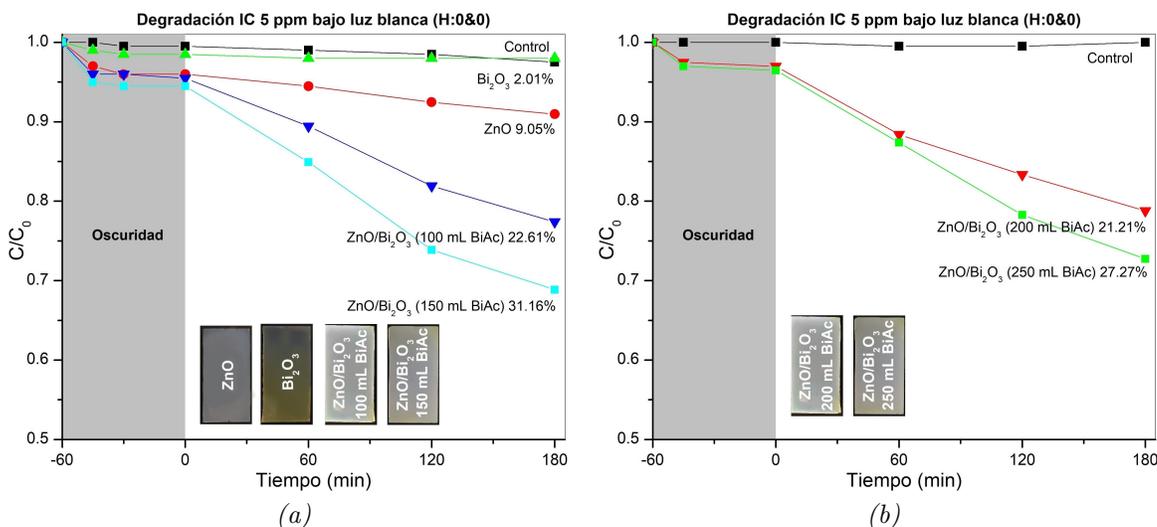


Figura 4.16: Curvas de degradación del IC utilizando las películas  $H(0\&0)-C$  con (a) 100 mL, 150 mL de BiAc ( $ZnO/\beta-Bi_2O_3$ ) y (b) 200 mL, 250 mL de BiAc ( $ZnO/\alpha-\beta-Bi_2O_3$ ).

como la forma óptima de sintetizar el material deseado ( $ZnO/\beta-Bi_2O_3$ ) queda como trabajo a futuro.

#### 4.2.4.4. Identificación de especies reactivas de oxígeno

##### Radicales hidroxilo

Para identificar la presencia de radicales hidroxilo en la reacción fotocatalítica se usó la técnica de fluorescencia. En la Figura 4.17 se presentan los espectros de emisión de fluorescencia de la solución de ácido tereftálico al usar la heterounión  $H(0\&0)$  bajo luz blanca. Para efectos comparativos también se muestra el espectro de fluorescencia del compuesto ácido 2-hidroxitereftálico, reportado por Portillo-Vélez [40], el cual se origina cuando el ácido tereftálico reacciona con los radicales hidroxilo, lo cuales fueron creados a partir de la activación de la película de  $ZnO^*$  bajo luz UV.

En la Figura 4.17 se presenta el espectro del ácido tereftálico, en color negro y etiquetado como Control, cuyo pico principal aparece a los 398 nm. Podemos observar también que los espectros del ácido tereftálico, en tonos azules, en presencia de la heterounión  $H(0\&0)$  a diferentes tiempos son idénticos al espectro del control, presentando de igual forma una señal a los 398 nm. Sin embargo, se esperaba la aparición de una señal cerca de los 425 nm correspondiente a la fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico [55], el cual es producto de la reacción del ácido tereftálico

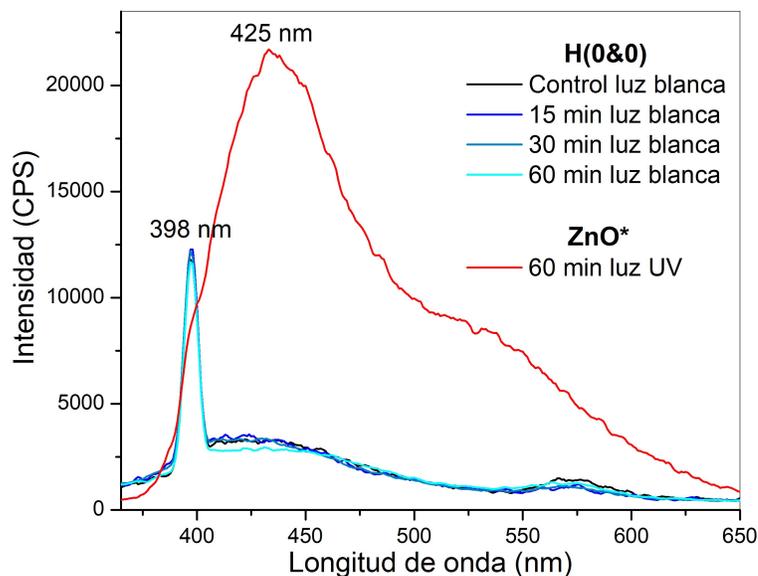


Figura 4.17: Espectros de emisión de fluorescencia de la solución de ácido tereftálico para identificar la presencia de  $HO^\bullet$ .

con los radicales  $HO^\bullet$ , como se muestra en el espectro, de color rojo, al utilizar al  $ZnO^*$  activado con luz UV. Por lo tanto, el pico en  $425\text{ nm}$  indica la formación de radicales  $HO^\bullet$ .

Finalmente, estos resultados nos indican que el  $ZnO$  puede producir radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ) únicamente bajo iluminación UV. Por el contrario, bajo iluminación visible, tanto el  $ZnO$  como el  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y la heterounión  $ZnO/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  no producen radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ), lo que origina un mecanismo de reacción diferente para la decoloración del IC respecto al que presenta el  $ZnO$  bajo luz UV.

### Otras especies radicales

Para identificar otras posibles especies radicales responsables de la degradación del colorante IC, se utilizó nitrógeno ( $N_2$ ) para desplazar el oxígeno ( $O_2$ ) y evitar la formación de radicales superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), nitrógeno con oxalato de amonio ( $N_2+AO$ ) como inhibidor de huecos ( $h^+$ ) y oxígeno ( $O_2$ ).

El sistema analizado es el mismo que el que se presentó en la sección “3.2.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica”, la única diferencia es que las trampas radicalarias fueron burbujeadas, a lo largo de todo el experimento, dentro de los viales.

Durante este proceso se presentaron algunas dificultades para mantener estable al sistema y evitar la pérdida/evaporación de la solución acuosa de IC, por esta razón los resultados obtenidos, mostrados en la Figura 4.18, no pueden ser totalmente concluyentes, puesto que el tener valores negativos de degradación indica un aumento en la concentración del colorante, esto significaría que se está creando (o agregando) IC en lugar de eliminarse.

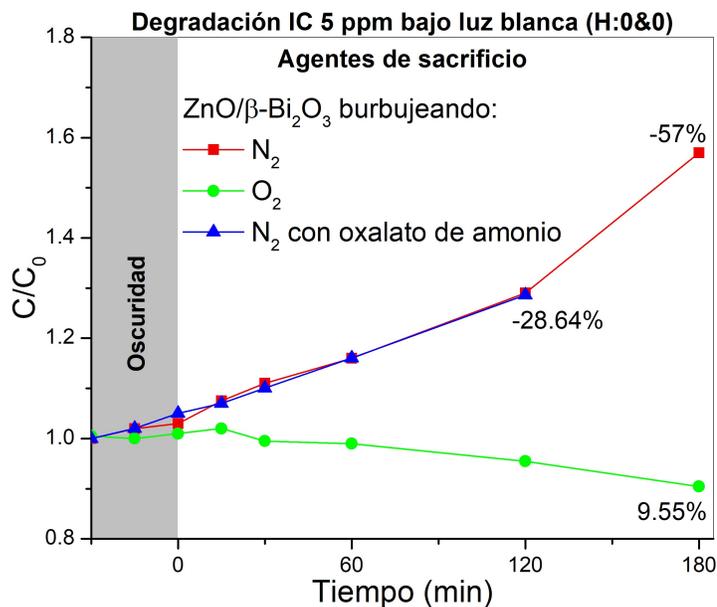


Figura 4.18: Curvas de degradación del IC utilizando las heterouniones semiconductoras tipo 0&0, bajo luz blanca, al usar N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> con oxalato de amonio y O<sub>2</sub> como trampas radicalarias.

El único proceso que logró estabilizarse y arrojar valores positivos de degradación (de casi el 10%), es cuando se burbujó al sistema con O<sub>2</sub>, favoreciendo así la generación de radicales O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Este resultado es un posible indicador de que las especies radicales responsables de la degradación del colorante IC son los O<sub>2</sub><sup>•-</sup>.

#### 4.2.4.5. Mecanismo de degradación

Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran la evolución del espectro de absorción de la solución acuosa de colorante IC, como función del tiempo de irradiación, bajo luz blanca al usar las películas de la serie 0&0.

Los espectros de absorción mostrados en las Figuras 4.19a y 4.19c, corresponden al ZnO y al  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, ambos exhiben tres bandas de absorción

centradas alrededor de 251 nm, 286 nm y 611 nm.

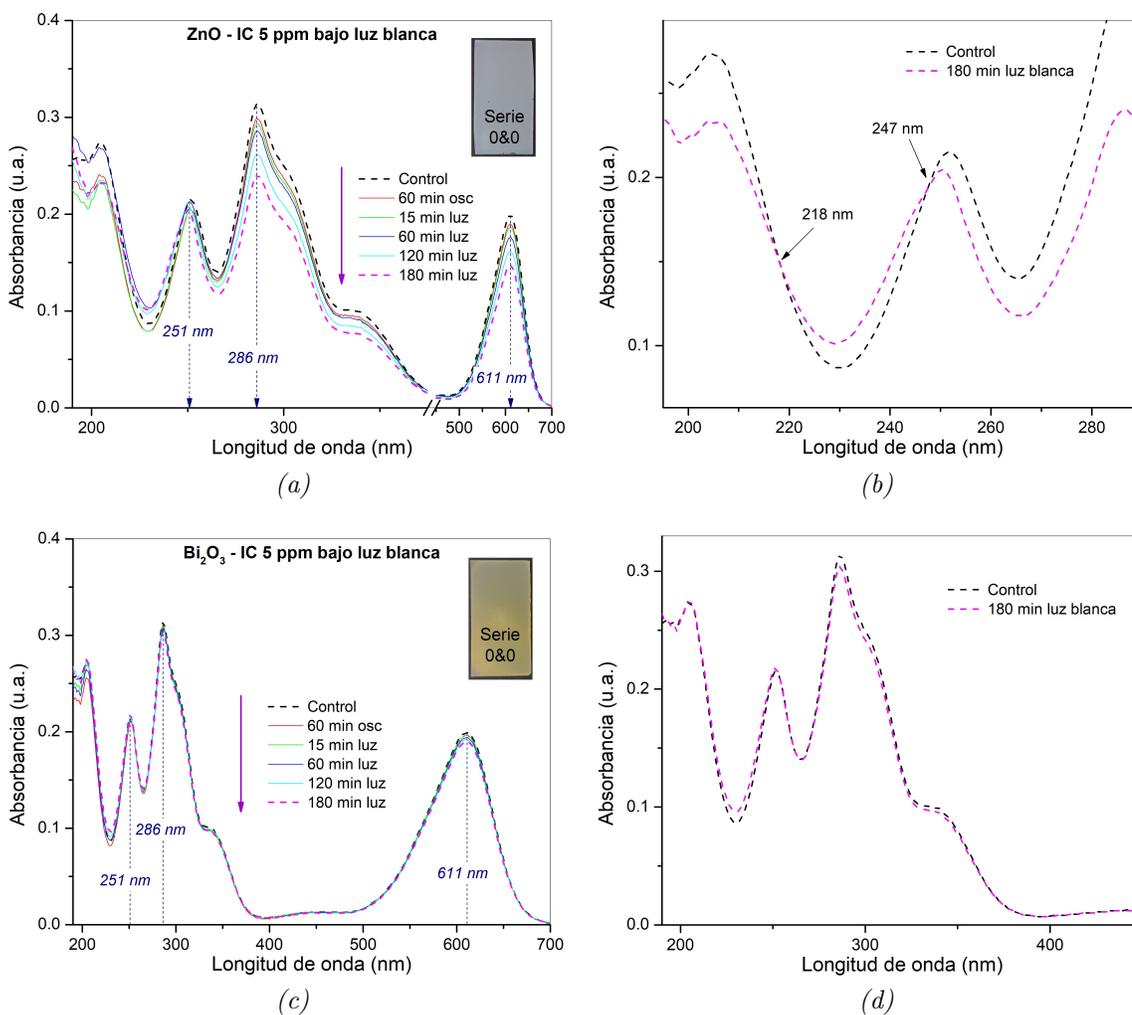


Figura 4.19: Evolución del espectro de absorción del IC al usar una película delgada de (a, b) ZnO y una de (c, d)  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para el caso del ZnO, después de 180 min de irradiación, se tiene un bajo decremento de dichas bandas (Figura 4.19a), indicando apenas la destrucción del grupo indigoide [10] y la probable formación del ácido isatín sulfónico, como producto secundario [61]. Para el caso del  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se puede apreciar una variación en el espectro de absorción (Figura 4.19c y Figura 4.19d), lo que sugiere que no hay una degradación del colorante. Sin embargo, se ha registrado que las películas delgadas de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no degradan al colorante, sólo lo decoloran vía reductiva generando como subproducto la forma leuco del IC [62].

La Figura 4.20 muestra el espectro de absorción del colorante IC como función del tiempo de irradiación, al usar la heterounión semiconductor  $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . En este caso se tiene un decremento notable en las bandas centradas a los  $286 \text{ nm}$  y  $611 \text{ nm}$ , lo cual indica nuevamente la destrucción del grupo indigoide, sin embargo, se tiene la aparición de dos bandas de absorción a  $211 \text{ nm}$  y a  $245 \text{ nm}$  y la presencia de puntos isobécticos alrededor de los  $200 \text{ nm}$  y  $252 \text{ nm}$ . La presencia de dichos puntos isobécticos sugiere la formación de productos secundarios como: 2-amino-5-sulfoácido benzoico, 2,3-dioxo-14-indole-5 ácido sulfónico y 2 amino-a-oxo-5-sulfoácido bencenacético, los cuales son originados debido a la destrucción del grupo indigoide al reaccionar con los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  [22]. Sin embargo, estos productos secundarios no son degradados inmediatamente a ácidos carboxílicos ya que los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  no tienen un alto poder oxidativo [10, 61].

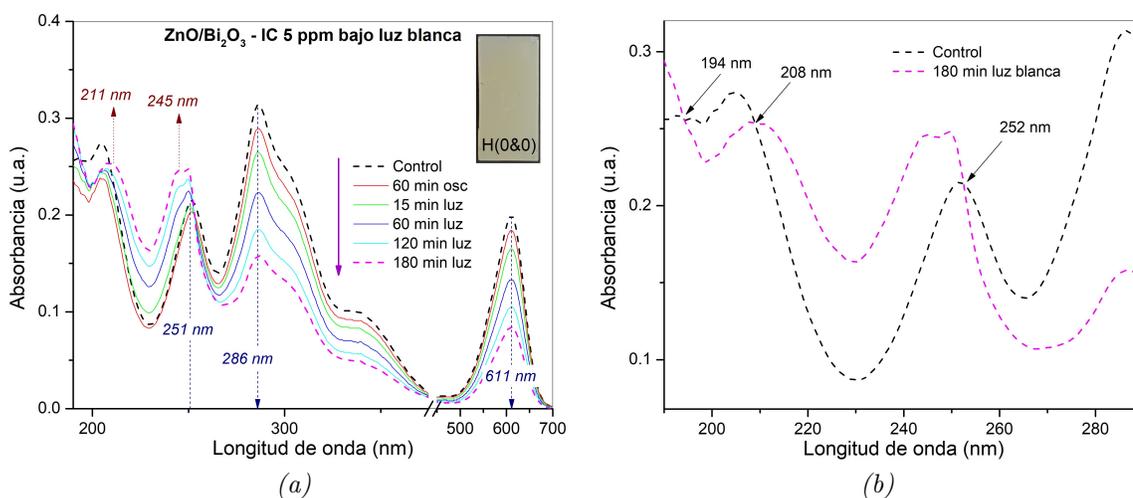


Figura 4.20: (a) Evolución del espectro de absorbancia del IC al usar la heterounión  $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y (b) su comportamiento entre los  $190 \text{ nm}$  y los  $290 \text{ nm}$ .

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en las pruebas realizadas para identificar las especies reactivas de oxígeno, en las heterouniones semiconductoras, concluyendo así que la reacción fotocatalítica ocurre vía radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .

#### 4.2.4.6. Posicionamiento de las bandas de energía

Para obtener información acerca de las posiciones de las bandas de energía de los semiconductores  $\text{ZnO}$  y  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , estos fueron sometidos a pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica llevadas a cabo por el "Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía" en el Centro de Investigación en Ciencia

Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria del Instituto Politécnico Nacional.

El modelo de Mott-Schottky se utilizó para calcular el potencial de banda plana, con los datos proporcionados, como se muestra en la Figura 4.21. Se observa que ambos materiales son semiconductores tipo-n, ya que la pendiente es positiva, y por lo tanto la mayoría de los portadores de carga son electrones ( $e^-$ ).

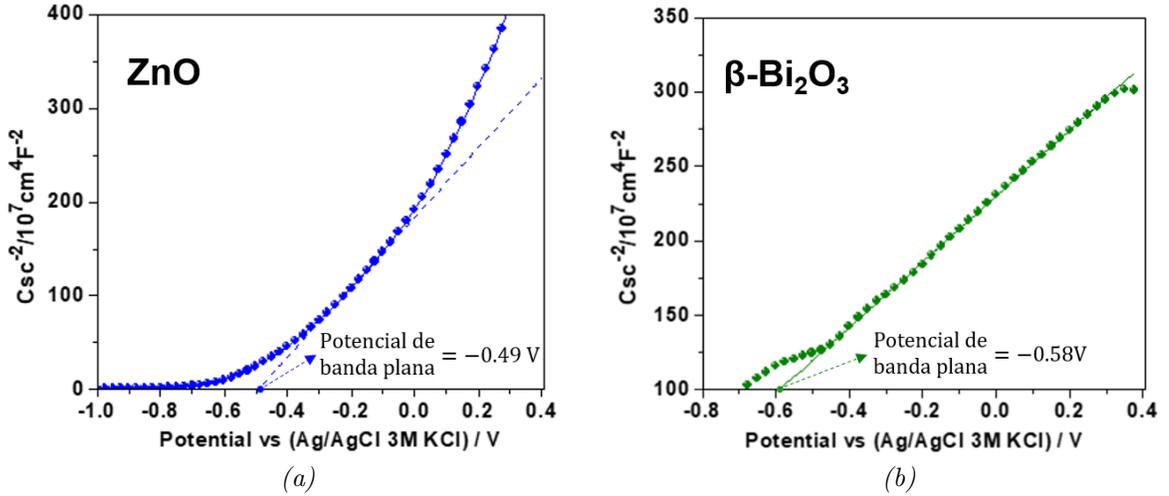


Figura 4.21: Gráficos de Mott-Schottky ( $\text{pH} \sim 7$ ) para (a) ZnO y (b)  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Para estandarizar los datos medidos con el electrodo de plata/cloruro de plata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) a la referencia estándar del electrodo normal de hidrógeno ( $\text{NHE}$ ), los valores obtenidos de potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ) se ajustan sumando  $0.210 \text{ V}$  [63]. De esta forma podemos obtener la estructura de las bandas de energía. Tomando en cuenta que para un semiconductor tipo-n el  $E_{bp}$  es equivalente a la posición del borde de la BC [10, 64], mientras que para encontrar el borde de la BV aplicamos:  $E_{BV} = E_{BC} + E_g$ . Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Conversión de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  a  $\text{NHE}$  y cálculo de la posición de las bandas de valencia y conducción.

Semiconductor	$E_{bp}$ [V]		$E_g$ [eV]	$E_{BC}$ [V]	$E_{BV}$ [V]
	$\text{Ag}/\text{AgCl}$	$\text{NHE}$			$E_{BV} = E_{BC} + E_g$
ZnO	-0.49	-0.28	3.2	-0.28	2.92
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	-0.58	-0.37	2.3	-0.37	1.93

En la Figura 4.22 se muestra el diagrama de bandas del ZnO y el  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (a

$pH \sim 7$ ), junto con algunos potenciales redox de especies reactivas de oxígeno como: radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ) y radicales superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) [65].

Como puede apreciarse en la Figura 4.23 la heterounión entre los semiconductores es del tipo II. La transferencia de electrones será de la BC del  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  a la BC del ZnO, mientras que los huecos se moverán de la BV del ZnO a la BV del  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , de esta forma las reacciones de oxidación se llevarán a cabo en la BC del ZnO y las de reducción en la BV del  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

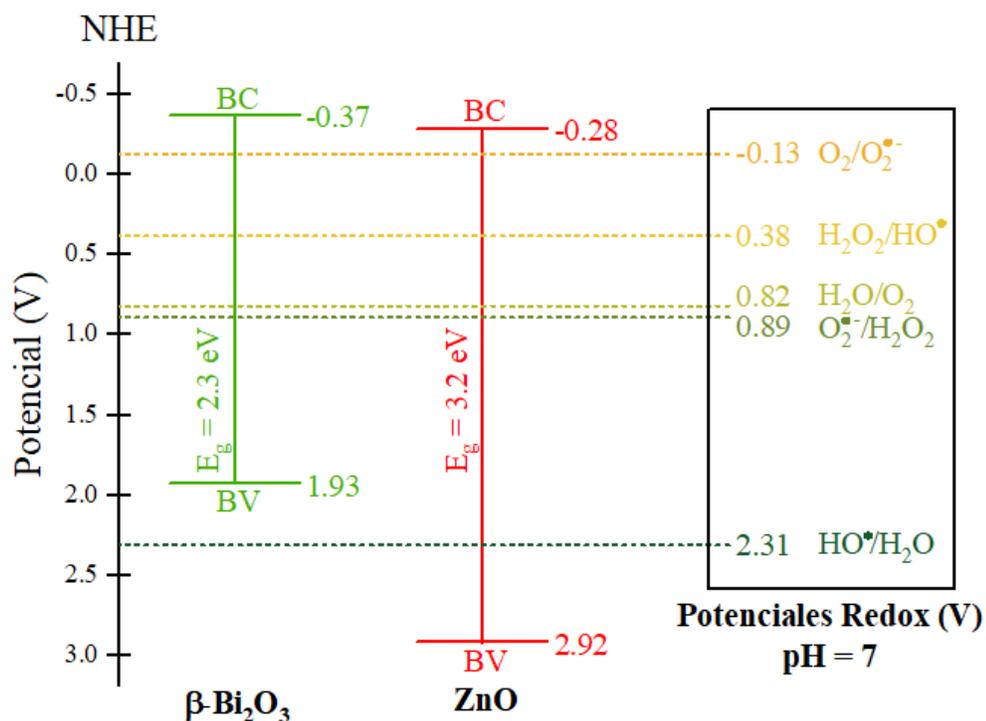


Figura 4.22: Estructura de bandas para el ZnO y el  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Con estos datos comprobamos que la heterounión ZnO/ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  no produce radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ), sin embargo sí puede generar radicales superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), lo que comprueba los resultados preliminares de que las especies radicales responsables de la degradación del colorante IC son los  $O_2^{\bullet-}$ .

Experimentos más cuidadosos o específicos hacen falta para saber cuales son las otras especies reactivas que participan en la degradación del colorante IC, dichos experimentos salen del alcance de esta tesis y se recomienda como trabajo a futuro.

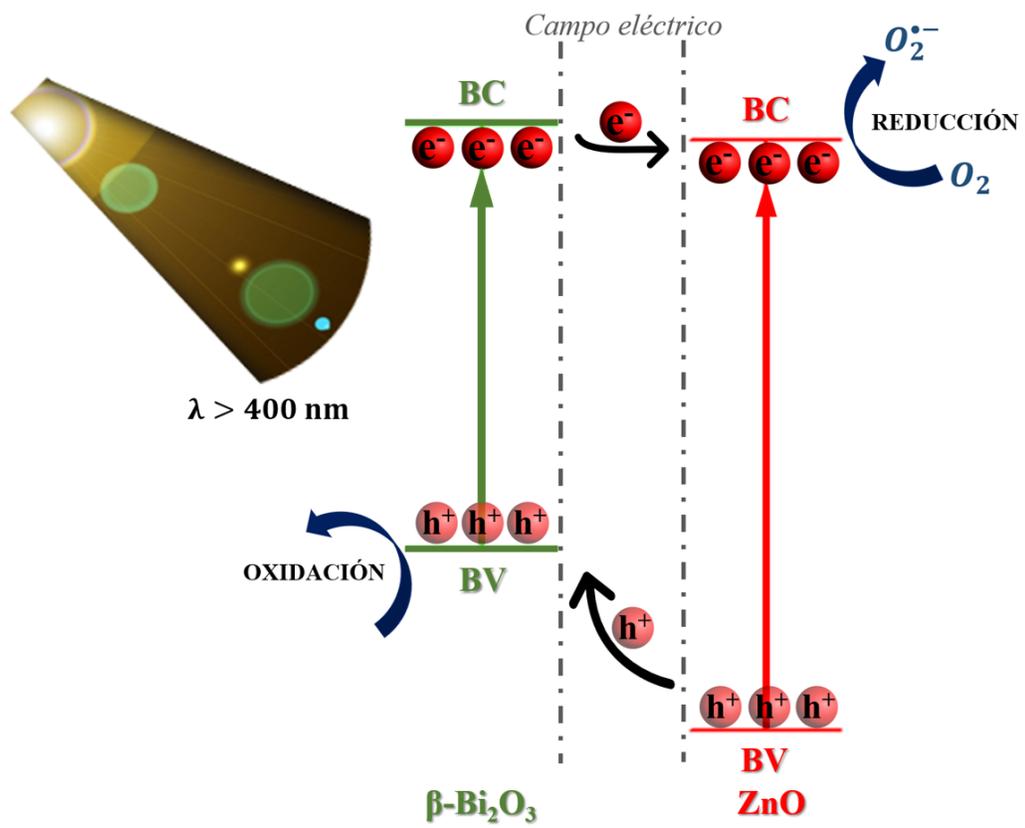


Figura 4.23: Representación esquemática de la heterounión tipo II para ZnO/ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

# Capítulo 5

## Discusión

Los resultados obtenidos demuestran que la construcción de un sistema heteroestructurado en forma de película delgada, cuyos componentes sean los semiconductores ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mejora la eficiencia fotocatalítica comparada con los materiales de forma individual. Sin embargo, la hipótesis establecida en donde las heterouniones con un mayor número de franjas deberían exhibir una mayor actividad fotocatalítica no se cumple. Esto nos lleva a replantear ¿dónde se está dando la interacción clave entre los semiconductores?

En la Figura 5.1, se representan esquemáticamente las heterouniones vistas de perfil y no desde arriba. Desde esta perspectiva, las heterouniones de lado izquierdo son equivalentes ya que todas cuentan con un área expuesta de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1.61  $cm^2$ , mientras que la heterounión de lado derecho tiene un área expuesta de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 3.23  $cm^2$ . Estas áreas expuestas son equivalentes a la superficie de unión entre ambos semiconductores. Entonces, considerando que la interacción clave entre los semiconductores se da en dicha superficie de unión y no en la periferia de las franjas  $\mathbb{S} - \mathbb{S}$ , se cumple que entre más superficie de unión se tenga, mayor será la actividad fotocatalítica de la heterounión.

Al analizar de perfil la heterounión H(2&2)-B, como se muestra en la Figura 5.2, notamos que la heterounión B2 presenta una mayor área expuesta de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con la expuesta de ZnO, lo que implica una mayor superficie de contacto entre los semiconductores. Mientras que en la heterounión B1 se presenta el caso contrario. Por lo tanto, B2 tiene una superficie de unión mayor que B1, lo que se implicaría una mejor actividad fotocatalítica. El estudio fotocatalítico realizado a estas muestras, presentado en la sección 4.2.4.3, comprueba este hecho y por lo

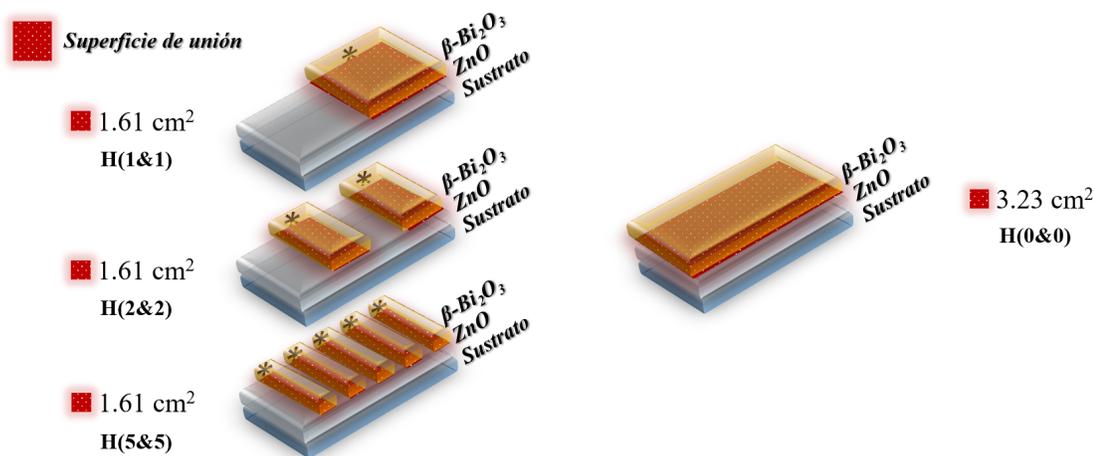


Figura 5.1: Representación esquemática de las heterouniones vistas de perfil.

tanto se tiene que la heterounión B2 es más eficiente que la heterounión B1. En el Apéndice B se presenta un análisis de la heterounión H(1&1) bajo este supuesto, “la superficie de unión”.

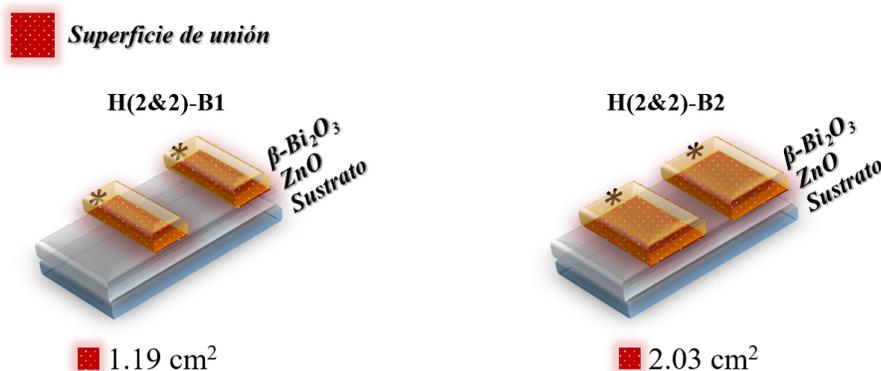


Figura 5.2: Representación esquemática de heterouniones H(2&2)-B variando el área expuesta de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  respecto de la del  $\text{ZnO}$ .

Los resultados obtenidos demuestran que a mayor superficie de unión mejor será la actividad fotocatalítica de la heterounión  $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , además, el espesor de la película de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  también juega un papel importante para hacer el proceso aún más eficiente. Por lo tanto, la heterounión más eficiente es la obtenida como una bicapa completa, H(0&0), y aunque no fue posible determinar el espesor adecuado para mejorar el proceso fotocatalítico, el efecto de este se reflejó en las pruebas realizadas a las heterouniones obtenidas al variar el volumen de la disolución de BiAc, desde  $100 \text{ mL}$  hasta  $250 \text{ mL}$ .

Para las pruebas de evaluación fotocatalítica se utilizó una lámpara de luz blanca ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ). Bajo esta fuente de irradiación, se encontró que la heterounión semiconductora de ZnO y  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  no produce radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), así como tampoco lo hacen los semiconductores de manera individual.

El mecanismo de reacción para la decoloración del IC ocurre vía radicales superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), y no hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) como en el caso de el ZnO cuando se activa con luz UV. Estos  $\text{O}_2^{\bullet-}$  son producidos por los electrones ( $e^-$ ) en la BC de ambos semiconductores.

La eficiencia de este tipo de tecnologías aun requiere de mejoras, así como de una adecuada descripción de las reacciones posibles en la superficie de la heterounión, ya que los parámetros que benefician ciertas reacciones pueden tener un efecto negativo en otras, y de esta forma encontrar la mejor opción para su aplicación en los procesos de tratamiento de agua mediante fotocátalisis heterogénea.

# Capítulo 6

## Conclusiones

- La técnica de rocío pirolítico neumático permite obtener fácilmente heterouniones semiconductoras de ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Mediante las técnicas de XRD, SEM y PL se confirma la presencia de los semiconductores, ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en todas las configuraciones de mascarillas.
- Las heterouniones de ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhiben una mejor actividad fotocatalítica ya que son más eficientes para la decoloración del IC, bajo luz blanca, en comparación con los semiconductores individuales, es decir, se presenta un efecto sinérgico al acoplarlos y además el nuevo material obtenido sí es activo en el rango del visible ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ).
- La actividad fotocatalítica de las diversas heterouniones formadas (H(0&0) a H(5&5)), contrario a lo que se esperaba, va aumentando conforme disminuye el número de franjas de ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Siendo más eficiente la heterounión obtenida como una bicapa completa H(0&0), es decir, la película de ZnO totalmente cubierta por la de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, se encontró que el espesor de la película de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> juega un papel importante para hacer el proceso fotocatalítico aún más eficiente.
- El ZnO puede producir radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ) únicamente bajo iluminación UV. No obstante, bajo iluminación visible tanto el ZnO, como el  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la heterounión ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no producen radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ), lo que origina un mecanismo de reacción diferente para la decoloración del colorante IC respecto al que presenta el ZnO bajo luz UV.
- Bajo luz visible ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ), la degradación del colorante IC al usar la

heterounión ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurre vía radicales superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), producidos por los electrones ( $e^-$ ) en la BC de ambos semiconductores.

# Apéndice A

## XRD-Nuevas consideraciones

A continuación se presentan los patrones de difracción correspondientes a las heterouniones H(0&0)-C1 (Figura A.1), H(0&0)-C2 (Figura A.2), H(0&0)-C3 (Figura A.3) y H(0&0)-C4 (Figura A.4), las cuales se sintetizaron con 100 mL, 150 mL, 200 mL y 250 mL de disolución de BiAc, respectivamente.

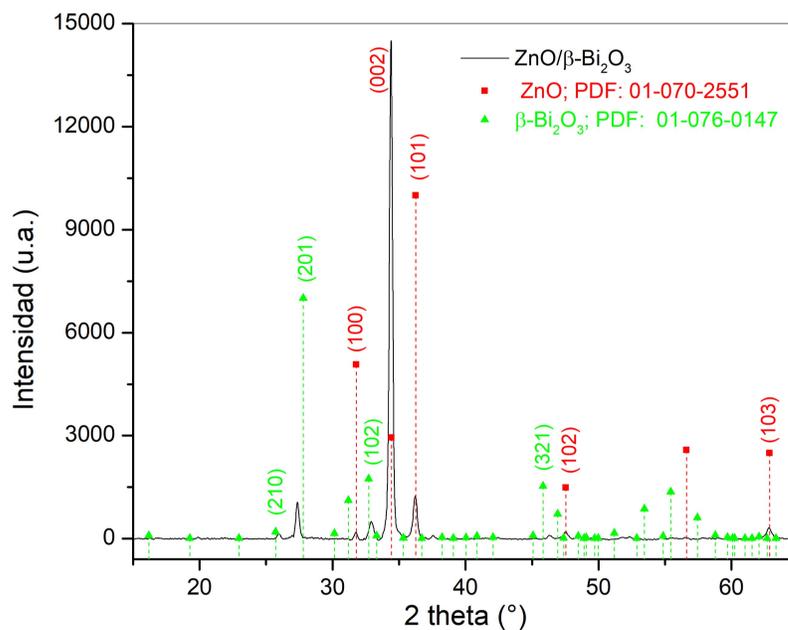


Figura A.1: XRD - C1 sintetizada con 100 mL de disolución de BiAc.

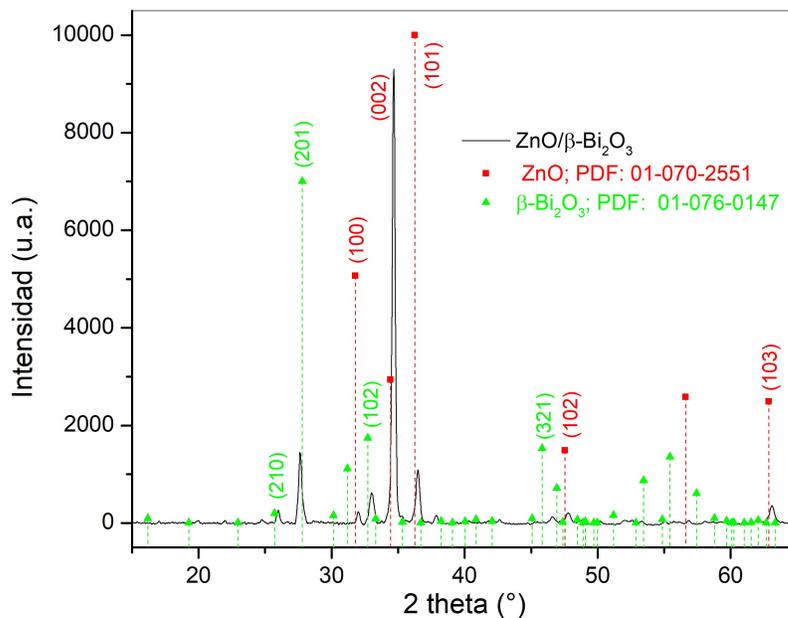


Figura A.2: XRD - C2 sintetizada con 150 mL de disolución de BiAc.

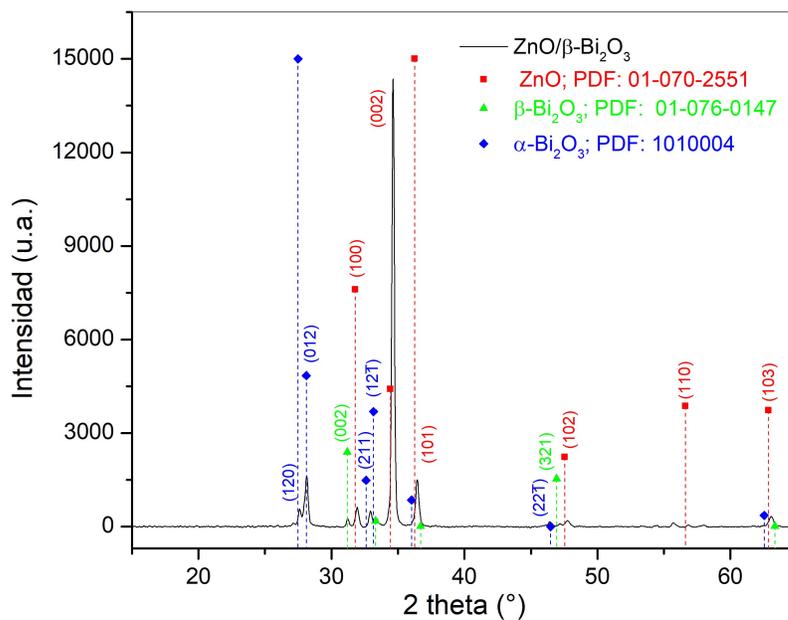


Figura A.3: XRD - C3 sintetizada con 200 mL de disolución de BiAc.

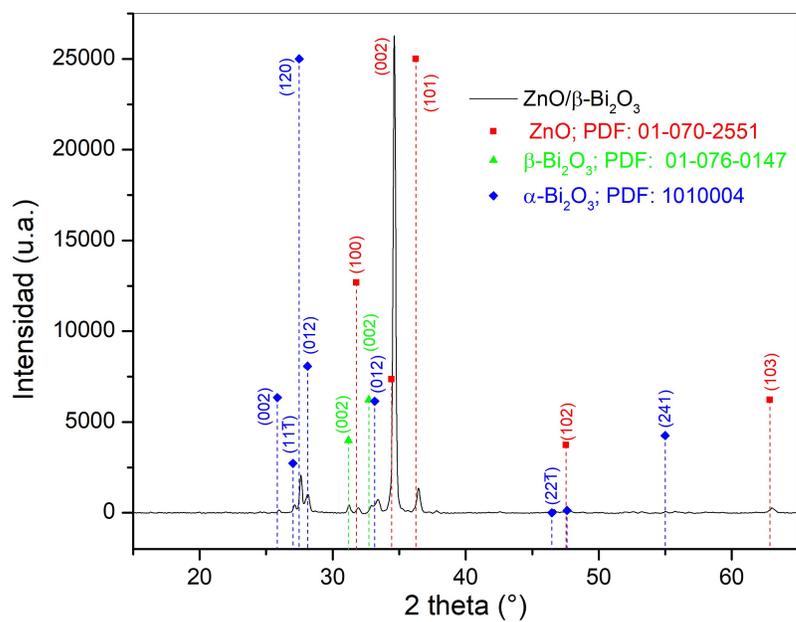


Figura A.4: XRD - C4 sintetizada con 250 mL de disolución de BiAc.

## Apéndice B

### Estudio fotocatalítico de la serie 1&1

En la Figura B.1 se presentan las curvas de degradación del IC al utilizar las películas de la serie 1&1 bajo irradiación de luz blanca. La serie cuenta con dos tipos de heterouniones:

- La primera sintetizada convencionalmente, es decir, una capa completa de ZnO y sobre esta la película de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este caso tenemos: número de franjas = 2, número de interfaces = 1 y superficie de unión = 1.61 cm<sup>2</sup>.
- Mientras que en la segunda heterounión ambas películas están sobre el vidrio. En este caso tenemos: En este caso tenemos: número de franjas = 2, número de interfaces = 1 y superficie de unión = 0 cm<sup>2</sup>.

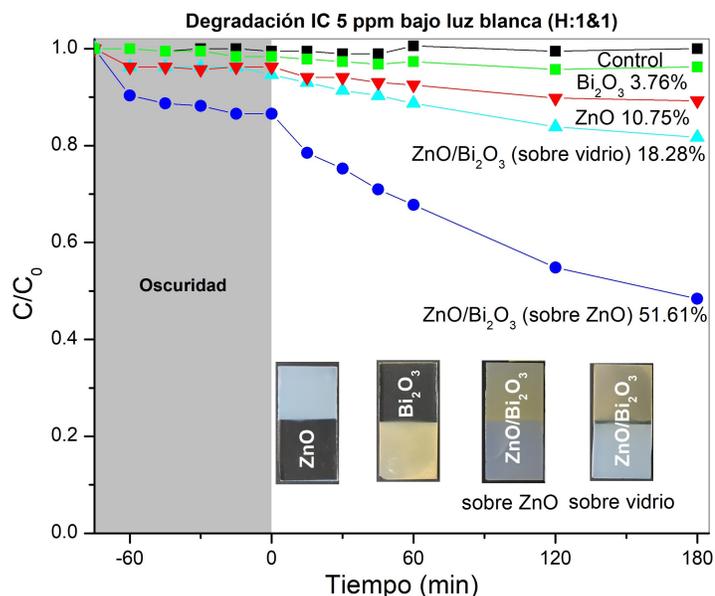


Figura B.1: Curvas de degradación del IC utilizando las películas de la serie 1&1.

A las 3 horas de exposición de luz, la película de ZnO alcanza un porcentaje de degradación del 10.75 %, mientras que la película de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> logra un porcentaje del 3.76 %. Cuando tenemos la heterounión de ambos materiales sobre vidrio el porcentaje de degradación aumenta a 18.28 %, solo 4 % arriba de la suma del porcentaje logrado por los materiales individuales. Por el contrario, cuando formamos la heterounión convencional (sobre ZnO) obtenemos un porcentaje del 51.61 % el cual es casi tres veces mayor que el obtenido por la heterounión sobre vidrio. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla B.1.

Tabla B.1: Degradación efectiva del IC a 5 ppm.

Heterounión	Degradación	Adsorción	Fotólisis	Deg <sub>eff</sub>	$k_{app}$ ( $min^{-1}$ )
<b>Sobre ZnO</b>	51.61 %	13.44 %	0 %	38.17 %	$3.18 \times 10^{-3}$
<b>Sobre vidrio</b>	18.28 %	5.38 %	0 %	12.9 %	$0.83 \times 10^{-3}$
<b>ZnO</b>	10.75 %	3.76 %	0 %	6.99 %	$0.40 \times 10^{-3}$
<b><math>\beta</math>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.76 %	1.61 %	0 %	2.15 %	$0.13 \times 10^{-3}$

Por lo tanto, podemos confirmar la presencia de un efecto sinérgico al acoplar los semiconductores ZnO y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y además que la interacción clave entre estos materiales se da en lo que definimos como “superficie de unión”, generada al depositar la película de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la de ZnO y por consiguiente, a mayor superficie de unión mayor será la actividad fotocatalítica del material heteroestructurado.

# Bibliografía

- [1] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors. An Introduction Including Nanophysics and Applications*. Graduate Texts in Physics, Germany: Springer International Publishing Switzerland, third ed., 2016.
- [2] S. Pearton, D. Norton, K. Ip, Y. Heo, and T. Steiner, “Recent progress in processing and properties of ZnO,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, pp. 293–340, mar 2005.
- [3] OMS, “Organización Mundial de la Salud,” 1948.
- [4] J. C. Durán-Álvarez, E. Avella, and R. Zanella, “Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos,” *Mundo Nano*, vol. 8, pp. 17–39, jan 2015.
- [5] L. F. Garcés Giraldo, E. A. Mejía Franco, and J. J. Santamaría Arango, “La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales,” *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 1, pp. 83–92, jun 2004.
- [6] E. García-Ramírez, *Películas delgadas de  $TiO_2 + ZnO$  y sus propiedades fotocatalíticas*. Tesis maestría, Instituto Politécnico Nacional, CDMX, 2011.
- [7] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications,” *Top. Catal.*, vol. 34, pp. 49–65, may 2005.
- [8] M. C. Nevárez-Martínez, P. J. Espinoza-Montero, F. J. Quiroz-Chávez, and B. Ohtani, “Fotocatalisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del  $TiO_2$ ,” *Av. en Química*, vol. 12, no. 3, pp. 45–59, 2017.
- [9] M. Bizarro, “Materiales para combatir la contaminación del agua,” *Mater. Av.*, vol. 16, pp. 15–21, feb 2011.

- [10] J. Medina, N. S. Portillo-Vélez, M. Bizarro, A. Hernández-Gordillo, and S. E. Rodil, “Synergistic effect of supported  $ZnO/Bi_2O_3$  heterojunctions for photocatalysis under visible light,” *Dye. Pigment.*, vol. 153, pp. 106–116, jun 2018.
- [11] D. R. Askeland and W. J. Wright, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Cengage Learning, 7a. ed., 2016.
- [12] J. P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics*. Harper’s physics series, Harper & Row, New York, Evanston & London and John Weatherhill, Inc., Tokyo, 1966.
- [13] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. United States of America: Harcourt, Inc., college ed., 1976.
- [14] A. Mills and M. Valenzuela, A., “Semiconductores y fotocatalisis,” *Mater. Av.*, vol. 2, pp. 39–48, feb 2004.
- [15] O. M. Alfano, A. Arancibia, E. R. Bandala, S. A. Bilmes, J. Blanco Gálvez, M. A. Blesa, R. J. Brandi, R. J. Candal, A. I. Cardona, A. E. Cassano, M. Chocrón, G. Colón, D. Curcó, C. A. Estrada Gasca, S. Gelover, J. Giménez Farreras, M. A. Grella, J. R. Guimarães, A. Gutarra, J. Ibáñez, W. F. Jardim, A. Jimenez González, M. G. Lagorio, T. Leal, M. I. Litter, C. Lizama, B. Loeb, S. Malato Rodríguez, H. D. Mansilla, C. A. Martín, M. Paoletta, J. Peral, R. Pizarro, P. Repetto, G. M. Restrepo, J. Rodríguez, E. San Román, B. Sánchez, and E. Vigil Santos, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Buenos Aires, Argentina: La Plata, 2001.
- [16] H. Morkoc and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [17] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 041301, aug 2005.
- [18] L. F. Verdeja, P. García Coque, and M. Huerta Nosti, “El Óxido de Zinc: Propiedades y aplicaciones,” *Rev. Minas*, pp. 87–96, jan 2017.
- [19] L. Moreno Montoya and P. J. Arango, “Caracterización estructural y morfológica de películas de ZnO crecidas sobre sustratos de vidrio,” *Dyna*, vol. 151, pp. 37–45, mar 2007.

- [20] M. Weber, M. Schlesinger, M. Walther, D. Zahn, C. A. Schalley, and M. Mehring, “Investigations on the growth of bismuth oxido clusters and the nucleation to give metastable bismuth oxide modifications,” *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 232, pp. 185–207, jan 2017.
- [21] L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe, and C. Harnagea, “Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films,” *Surf. Sci.*, vol. 507-510, pp. 480–485, jun 2002.
- [22] J. Medina, M. Bizarro, C. Gomez, O. Depablos-Rivera, R. Mirabal-Rojas, B. Monroy, A. Fonseca-Garcia, J. Perez-Alvarez, and S. E. Rodil, “Sputtered bismuth oxide thin films as a potential photocatalytic material,” *Catal. Today*, vol. 266, pp. 144–152, may 2016.
- [23] F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, “The molecular structure of bismuth oxide by Raman spectroscopy,” *J. Solid State Chem.*, vol. 97, pp. 319–331, apr 1992.
- [24] V. Fruth, M. Popa, D. Berger, R. Ramer, M. Gartner, A. Ciulei, and M. Zaharescu, “Deposition and characterisation of bismuth oxide thin films,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 2171–2174, jan 2005.
- [25] X. Yang, X. Lian, S. Liu, G. Wang, C. Jiang, J. Tian, J. Chen, and R. Wang, “Enhanced photocatalytic performance: a  $\beta - Bi_2O_3$  thin film by nanoporous surface,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, p. 035103, jan 2013.
- [26] J.-M. Herrmann, “Fundamentals and misconceptions in photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, pp. 85–93, dec 2010.
- [27] H. Li, W. Tu, Y. Zhou, and Z. Zou, “Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance: Recent Progress and Future Challenges,” *Adv. Sci.*, vol. 3, p. 1500389, nov 2016.
- [28] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, “Heterojunction Photocatalysts,” *Adv. Mater.*, vol. 29, p. 1601694, may 2017.
- [29] C. Di Valentin and G. Pacchioni, “Trends in non-metal doping of anatase  $TiO_2$ : B, C, N and F,” *Catal. Today*, vol. 206, pp. 12–18, may 2013.
- [30] J. Calow, P. Deasley, S. Owen, and P. Webb, “A review of semiconductor heterojunctions,” *J. Mater. Sci.*, vol. 2, pp. 88–96, jan 1967.

- [31] X. Gu, C. Li, S. Yuan, M. Ma, Y. Qiang, and J. Zhu, “ZnO based heterojunctions and their application in environmental photocatalysis,” *Nanotechnology*, vol. 27, p. 21, oct 2016.
- [32] S. Balachandran and M. Swaminathan, “Facile Fabrication of Heterostructured  $Bi_2O_3$ -ZnO Photocatalyst and Its Enhanced Photocatalytic Activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 26306–26312, dec 2012.
- [33] W. Chen, T.-Y. Liu, T. Huang, X.-H. Liu, G.-R. Duan, X.-J. Yang, and S.-M. Chen, “A novel yet simple strategy to fabricate visible light responsive  $C, N - TiO_2/g - C_3N_4$  heterostructures with significantly enhanced photocatalytic hydrogen generation,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 122, pp. 101214–101220, 2015.
- [34] S. Ramachandran and A. Sivasamy, “Effective charge separation in binary  $ZnO - Bi_2O_3$  photocatalytic material for the treatment of simulated wastewater,” *Mater. Today Proc.*, vol. 17, pp. 101–110, 2019.
- [35] N. Premalatha and L. Rose Miranda, “Surfactant modified  $ZnO - Bi_2O_3$  nanocomposite for degradation of lambda-cyhalothrin pesticide in visible light: A study of reaction kinetics and intermediates,” *J. Environ. Manage.*, vol. 246, pp. 259–266, sep 2019.
- [36] S. Yi, X. Yue, D. Xu, Z. Liu, F. Zhao, D. Wang, and Y. Lin, “Study on photo-generated charge transfer properties and enhanced visible-light photocatalytic activity of p-type  $Bi_2O_3/n - type ZnO$  heterojunctions,” *New J. Chem.*, vol. 39, no. 4, pp. 2917–2924, 2015.
- [37] C. Li, J. Zhang, J. Yang, T. Wang, X. Lv, and Z. Tang, “Methods to improve the photocatalytic activity of immobilized  $ZnO/Bi_2O_3$  composite,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 402, pp. 80–86, jul 2011.
- [38] L. Filipovic, S. Selberherr, G. C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, and F. Schrank, “Modeling Spray Pyrolysis Deposition,” *World Congr. Eng.*, vol. II, pp. 6–11, 2013.
- [39] D. Perednis and L. J. Gauckler, “Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis,” *J. Electroceramics*, vol. 14, pp. 103–111, mar 2005.
- [40] N. S. Portillo-Vélez, *Estudio de la morfología del ZnO sobre sus propiedades fotocatalíticas*. Tesis doctoral, UNAM, CDMX, 2016.

- [41] L. S. Gómez-Velázquez, *Determinación de la actividad fotocatalítica del óxido de bismuto y oxiclورو de bismuto en polvo y en película delgada*. Tesis licenciatura, UNAM, CDMX, 2015.
- [42] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley series in metallurgy and materials, Addison-Wesley Publishing Company, second ed., 1978.
- [43] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 7 ed., 2007.
- [44] C. S. Barrett and T. B. Massalski, *Structure of metals: crystallographic methods, principles and data*. McGraw-Hill series in materials science and engineering, United States of America: McGraw-Hill, Inc., third ed., 1966.
- [45] J. A. Andrade-Arvizu, M. F. García-Sánchez, M. Courel-Piedrahita, F. Pulgarín-Agudelo, E. Santiago-Jaimes, E. Valencia-Resendiz, A. Arce-Plaza, and O. Vigil-Galán, “Suited growth parameters inducing type of conductivity conversions on chemical spray pyrolysis synthesized SnS thin films,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 121, pp. 347–359, 2016.
- [46] JEOL Ltd., *JSM-7600F FIELD EMISSION SCANNING ELECTRON MICROSCOPE: OPERATION GUIDE*. Manual Users, 2008.
- [47] J. Renau-Piqueras and M. Faura, “Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido,” *Sección Microsc. Electrónica*, no. 5, pp. 73–92.
- [48] M. Ipohorski and P. B. Bozzano, “Microscopía Electrónica de Barrido en la Caracterización de Materiales,” *Cienc. Invest.*, vol. 63, no. 3, pp. 43–53, 2013.
- [49] UCSB NANOFAB, “Step Profile Dektak IIA,” 2018.
- [50] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Laboratory Manuals, Michigan: Springer-Verlag, first ed., 1992.
- [51] A. Dolgonos, T. O. Mason, and K. R. Poeppelmeier, “Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method,” *J. Solid State Chem.*, vol. 240, pp. 43–48, aug 2016.
- [52] J. M. Albella Martín, A. M. Cintas, T. Miranda, and J. M. Serratosa, *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*. Textos universitarios, Madrid España: Editorial CSIC - CSIC Press, ilustrada ed., 1993.

- [53] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, and U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures,” *Rev. Mex. Física*, vol. 53, pp. 18–22, jul 2007.
- [54] M. Che and J. C. Védrine, *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*. John Wiley-Sons, 2012.
- [55] K.-i. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, “Detection of active oxidative species in  $TiO_2$  photocatalysis using the fluorescence technique,” *Electrochem. commun.*, vol. 2, pp. 207–210, mar 2000.
- [56] V. K. Jayaraman, A. Hernández-Gordillo, and M. Bizarro, “Importance of precursor type in fabricating ZnO thin films for photocatalytic applications,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 75, pp. 36–42, mar 2018.
- [57] T. A. Gadhi, A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, P. Jagdale, A. Tagliaferro, and S. E. Rodil, “Efficient  $\alpha/\beta - Bi_2O_3$  composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture,” *Ceram. Int.*, vol. 42, pp. 13065–13073, aug 2016.
- [58] X. Du, Y. Liu, X. Wang, J. Feng, and C. Ren, “Rapid preparation of  $\alpha, \beta - Bi_2O_3$  and  $\alpha/\beta - Bi_2O_3$  heterojunction with enhanced photocatalytic properties,” *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 55, pp. 71–76, mar 2019.
- [59] B. Madavali, H.-S. Kim, and S.-J. Hong, “Thermally decomposition of high quality flower-like ZnO nanorods from zinc acetate dihydrate,” *Mater. Lett.*, vol. 132, pp. 342–345, oct 2014.
- [60] N. Karak, P. K. Samanta, and T. K. Kundu, “Green photoluminescence from highly oriented ZnO thin film for photovoltaic application,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 124, pp. 6227–6230, dec 2013.
- [61] A. Hernández-Gordillo, V. Rodríguez-González, S. Oros-Ruiz, and R. Gómez, “Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs,” *Catal. Today*, vol. 266, pp. 27–35, may 2016.
- [62] L. S. Gómez-Velázquez, A. Hernández-Gordillo, M. J. Robinson, V. J. Leppert, S. E. Rodil, and M. Bizarro, “The bismuth oxyhalide family: thin film synthesis and periodic properties,” *Dalt. Trans.*, vol. 47, no. 35, pp. 12459–12467, 2018.
- [63] R. S. Rodgers, “Potentials of Common Reference Electrodes,” 2009.

- [64] G. Pastor-Moreno, “Electrochemical studies of moderately boron doped diamond in non aqueous electrolyte,” in *Electrochem. Appl. CVD Diam.*, ch. 5, p. 18, 2002.
- [65] C. Brandt and R. van Eldik, “Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) Oxides. Atmospheric-Relevant Processes and Mechanisms,” *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 119–190, jan 1995.