



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

**OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE BiOCI CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS
(Ag, Au) Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:
ING. MAIRA RAMOS LÓPEZ**

**TUTOR PRINCIPAL:
Dra. Monserrat Bizarro Sordo
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM**

**COMITÉ TUTOR:
Dr. Agileo Hernández Godillo
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM**

**Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro
Instituto de Física, UNAM**

Ciudad Universitaria, CD. MX., junio 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

A la mujer más maravillosa de este mundo que siempre me ha cuidado, mi madre.

Rocío, eres una fuente de inspiración para mí.

Agradecimientos

Agradezco a mi madre, Rocio López, por acompañarme en este camino, por ser siempre mi fuente de inspiración y ejemplo a seguir. Eres la mujer que me impulsa cada día a ser mejor persona y a prepararme cada día para enfrentar los retos profesionales que están por venir. Gracias por tu paciencia. Te amo.

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 (CONACYT), al Programa de Apoyo de Estudios de Posgrado (PAEP) y al proyecto PAPIIT IN108618.

A los técnicos: M. en C. Adriana Tejeda Cruz (XRD), Fis. Josué E. Romero Ibarra (SEM), Dr. Omar Novelo Peralta (SEM), Dra. Lourdes Bazán (SEM) y Quím. Miguel Ángel Canseco Martínez (DRS); por la caracterización de nuestros materiales. También, agradezco al Dr. David Ramírez Ortega y al Dr. Agileo Hernández Godillo, por las mediciones y análisis de electroquímica. Al M. en C. Alessio Palavicini Cruz por la medición de fluorescencia. Al Dr. Ernesto Rivera García y a la Dra. Mireille Vonlanthen por las celdas de cuarzo. Al Dr. Guillermo Santana, por el equipo de Sputtering y M. en C. Amauri Serrano Lázaro, por su ayuda en los depósitos de nanopartículas metálicas. Al Dr. Carlos Ramos por apoyo técnico en el sistema de spray. Y al Fis. Hector Cruz Manjarrez Flores Alonso por el corte de mis sustratos.

A mi tutora, Dra. Monserrat Bizarro Sordo, gracias por su apoyo en el desarrollo de este proyecto de maestría, agradezco también abrirme las puertas de su laboratorio para que esto fuera posible.

A mis amigos del posgrado por acompañarme en este camino y compartir su conocimiento. Gracias Ema, Gerardo, Giovanni, Sayab, Julieta y Luis (Güero) por su apoyo y sobre todo por su amistad.

Resumen

La fotocatalisis heterogénea es un proceso de gran interés actual por su potencial aplicación en remediación ambiental y producción de energías limpias. Es por ello que la búsqueda de fotocatalizadores eficientes se ha convertido en un tema de investigación importante. En este trabajo se obtuvieron fotocatalizadores en películas delgada de oxiclорuro de bismuto (BiOCl) por la técnica de rocío pirolítico. Se optimizó el tiempo de depósito resultando 3 minutos el tiempo ideal para obtener películas uniformes y con buena respuesta fotocatalítica en la degradación del colorante índigo carmín (IC). Las películas de BiOCl presentaron una estructura tetragonal, una morfología de láminas aleatorias y una brecha prohibida de 3.4 eV. La superficie de las películas de BiOCl se modificó con nanopartículas (NP's) de plata (Ag) y oro (Au) con la finalidad de incrementar la actividad fotocatalítica del material. Las NP's de Ag mostraron un incremento marginal de la actividad fotocatalítica, probablemente debido su estado oxidado. Mientras que las NP's de oro sí mostraron una mejora de la actividad fotocatalítica, reduciendo en 50% el tiempo de degradación del colorante IC bajo luz solar simulada. Este incremento se atribuye a una mejor separación de los portadores de carga que evitaron la recombinación. Se realizaron pruebas para detectar las especies responsables de la degradación mediante agentes de sacrificio y mediante fotoluminiscencia del ácido tereftálico y se determinó que en las películas puras de BiOCl la especie dominante es el radical hidroxilo, mientras que en las películas decoradas con Au la especie responsable fue principalmente el radical superóxido.

Abstract

Heterogeneous photocatalysis is a process of great interest due to its potential application in environmental remediation and production of clean energy. Then, the search for efficient photocatalysts has become an important research topic. In this work, photocatalytic thin films of bismuth oxychloride (BiOCl) were obtained by the spray pyrolysis technique. The deposition time was optimized, resulting a deposition time of 3 minutes the ideal to obtain uniform films with a good photocatalytic response in the degradation of indigo carmine (IC) dye. The BiOCl films exhibited a tetragonal structure, random lamellar morphology and a band gap of 3.4 eV. The surface of BiOCl films was modified with silver (Ag) and gold (Au) nanoparticles (NP) in order to increase the photocatalytic activity of the material. Ag NP's showed a marginal increase in photocatalytic activity, probably due to its oxidized state. While the gold NP's showed an improvement in photocatalytic activity, reducing by 50% the degradation time of IC dye under simulated sunlight. This increase is attributed to a better charge carrier separation that reduced the recombination. To detect the responsible species of the degradation, different tests using scavengers and the photoluminescence of terephthalic acid were carried out. It was determined that in the pure BiOCl films the dominant species was the hydroxyl radical, while in the Au decorated BiOCl films, the responsible species was mainly the superoxide radical.

Tabla de contenido

Agradecimientos	5
Resumen	7
Abstract	8
1. Introducción	15
1.1. Hipótesis.....	16
1.2. Objetivo General	16
1.3. Objetivos Particulares	16
2. Marco teórico	17
2.1. Semiconductores	17
2.2. Fotocatálisis heterogénea	19
2.3. BiOCl	21
2.4. Efecto de la adición de partículas metálicas en el fotocatalizador	23
2.5. Efecto fotoeléctrico y función de trabajo de los metales.....	26
3. Técnicas de depósito y caracterización de películas.	29
3.1. Técnicas de depósito	29
3.1.1. Rocío Piroclítico Ultrasónico.....	29
3.1.2. Sputtering	30
3.2. Caracterizaciones estructurales y morfológicas	31
Difracción de rayos X (XRD)	31
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	32
Perfilometría.....	33
3.3. Caracterizaciones ópticas	34
Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)	34
Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis).....	35
Transmitancia	36
Reflectancia Difusa	37
Técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y Modelo de Mott-Schottky	38
3.4. Hidroxilación del ácido tereftálico para detectar radicales Hidroxilo	38
3.5. Actividad fotocatalítica	39
4. Desarrollo experimental	41
Síntesis de películas de BiOCl	41
Decorado de películas de BiOCl con Au y Ag (BiOCl/Au y BiOCl/Ag)	43

5.	Resultados y discusión	45
5.1.	Películas de BiOCl depositadas por rocío pirolítico ultrasónico.....	45
5.2.	Películas de BiOCl decoradas con nanopartículas de Au y Ag.....	55
5.3.	Identificación de especies reactivas	62
	Radicales hidroxilo.....	62
	Otras especies radicales.....	64
5.4.	Mecanismo de degradación.....	68
5.5.	Discusión.....	71
6.	Conclusiones	73
7.	Apéndice A.....	77
8.	Referencias.....	79

Índice de Figuras

FIG. 2.1 DIFERENCIA ENTRE SÓLIDOS AISLANTES, SEMICONDUCTORES Y CONDUCTORES CON BASE EN LA POSICIÓN DE SUS BANDAS DE ENERGÍA. E_g : BRECHA DE BANDA.	17
FIG. 2.2 TRANSICIÓN INTERBANDA EN SÓLIDOS SEMICONDUCTORES: A) DIRECTA Y B) INDIRECTA.	18
FIG. 2.3 ESQUEMA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO EN LA SUPERFICIE DE UN SEMICONDUCTOR BAJO EXCITACIÓN LUMINOSA.	19
FIG. 2.4 ESTRUCTURA ATÓMICA DEL BiOCl	21
FIG. 2.5 ESTRUCTURA CRISTALINA DE BiOCl TIPO MATLOCKITA.[17].....	22
FIG. 2.6 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA RESONANCIA DEL PLASMÓN SUPERFICIAL EN NP METÁLICA BAJO ILUMINACIÓN.....	24
FIG. 3.1 MÉTODO DE SPUTTERING PARA DEPÓSITO DE METAL SOBRE SUSTRATO.	30
FIG. 3.2 DIAGRAMA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN UN MATERIAL CRISTALINO.	32
FIG. 3.3 VOLUMEN DE EXCITACIÓN PRIMARIO DEBIDO A LAS INTERACCIONES HAZ DE ELECTRONES Y LA MUESTRA.	33
FIG. 3.4 DIAGRAMA DE BARRIDO DE UN PERFILÓMETRO SOBRE UNA PELÍCULA.	34
FIG. 3.5 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.	35
FIG. 3.6 INTERACCIÓN DE LA LUZ CON LA MATERIA.	36
FIG. 3.7 ESQUEMA DE LA HIDROXILACIÓN DEL AT MEDIANTE RADICALES HIDROXILO.	39
FIG. 3.8 SISTEMA DE LABORATORIO PARA EVALUAR LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.	40
FIG. 4.1 DIAGRAMA DEL SISTEMA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO. LABORATORIO DE MATERIALES FOTOCATALITICOS IIM-UNAM.	42
FIG. 5.1 DIFRACTOMETRO RIGAKU-ULTIMAIV 45	45
FIG. 5.2 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE PELÍCULAS DE BiOCl A DIFERENTES ESPESORES..... 46	46
FIG. 5.3 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LA PELÍCULA DELGADA DE BiOCl 3MIN A 10,000X Y 50,000. 47	47
FIG. 5.4 CÁLCULO DE E_g A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA DE LA PELÍCULA DE BiOCl EMPLEANDO EL MODELO DE KUBELKA-MUNK. 48	48
FIG. 5.5 DEGRADACIÓN DEL IC SIN PELÍCULA (FOTÓLISIS)..... 50	50
FIG. 5.6 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL IC UTILIZANDO PELÍCULAS DE BiOCl CON TIEMPOS DE DEPÓSITO DE 3, 5, 7 Y 9 MIN. 51	51
FIG. 5.7 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL IC UTILIZANDO PELÍCULAS DE BiOCl ASÍ COMO SU PROMEDIO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR. 52	52
FIG. 5.8 CICLOS DE DEGRADACIÓN PARA EL IC EMPLEANDO LA MISMA PELÍCULA DE BiOCl 52	52
FIG. 5.9 GRÁFICOS DE MOTT-SCHOTTKY PARA PELÍCULAS DE BiOCl A) BiOCl 3 MIN (MRL59) A 1000 HZ Y B) BiOCl 3 MIN (MRL62) A 100 HZ. 53	53
FIG. 5.10 ESTRUCTURA DE BANDAS PARA EL BiOCl 54	54
FIG. 5.11 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LA PELÍCULA DELGADA DE BiOCl/Au A) 50,000x, B) 100,000x Y C) 200,000x..... 55	55
FIG. 5.12 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS DE Au EN LAS PELÍCULAS DELGADAS DE BiOCl 55	55
FIG. 5.13 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LA PELÍCULA DELGADA DE BiOCl/Ag A) 25,000x, B) 50,000x Y C) 100,000x D) ANÁLISIS EDS DE LA PELÍCULA BiOCl/Ag 56	56
FIG. 5.14 CÁLCULO DE E_g A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA EMPLEANDO LE MODELO DE KUBELKA-MUNK DE LAS PELÍCULAS DE A) $\text{BiOCl}/\text{Au}0.5\text{NM}$, B) $\text{BiOCl}/\text{Au}1\text{NM}$ Y C) $\text{BiOCl}/\text{Au}1.5\text{NM}$. 57	57
FIG. 5.15 CÁLCULO DE E_g A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA DE LA PELÍCULA DE BiOCl/Ag EMPLEANDO EL MODELO DE KUBELKA-MUNK. 58	58
FIG. 5.16 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL IC UTILIZANDO PELÍCULAS DE BiOCl/Ag CON DIFERENTES TIEMPOS DE DEPÓSITO DE Ag (NEUMÁTICO)..... 59	59
FIG. 5.17 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL IC UTILIZANDO PELÍCULAS DE BiOCl/Ag CON DIFERENTES TIEMPOS DE DEPÓSITO DE Ag (SPUTTERING). 59	59

FIG. 5.18 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL IC UTILIZANDO PELÍCULAS DE BiOCl/Au CON DIFERENTES TIEMPOS DE DEPÓSITO DE Au (SPUTTERING).	60
FIG. 5.19 COMPARACIÓN DE PELÍCULAS BiOCl, BiOCl/Ag Y BiOCl/Au CON MEJOR DEGRADACIÓN DEL IC A 120 MIN	61
FIG. 5.20 A) CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL IC UTILIZANDO PELÍCULAS DE BiOCl, BiOCl/Ag Y BiOCl/Au. B) TRATAMIENTO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN.	61
FIG. 5.21 ESPECTROS DE FLUORESCENCIA QUE MUESTRAN LA ACUMULACIÓN DE HTA A PARTIR DE LA PELÍCULA DE BiOCl IRRADIADA DURANTE UN PERÍODO DE 2 H CON 30 MIN ENTRE LECTURAS.	63
FIG. 5.22 LA PRODUCCIÓN DE HTA A PARTIR DE LA PELÍCULA DELGADA BiOCl VS TIEMPO DE IRRADIACIÓN. 63	
FIG. 5.23 ESPECTROS DE FLUORESCENCIA QUE MUESTRAN LA ACUMULACIÓN DE HTA A PARTIR DE LA PELÍCULA DE BiOCl/Au IRRADIADA DURANTE UN PERÍODO DE 3 H CON 30 MIN ENTRE LECTURAS.....	64
FIG. 5.24 LA PRODUCCIÓN DE HTA A PARTIR DE LA PELÍCULA DELGADA BiOCl/Au VS TIEMPO DE IRRADIACIÓN.	64
FIG. 5.25 EXPERIMENTOS DE CAPTURA DE ESPECIES REACTIVAS: N ₂ COMO INHIBIDOR DE O ₂ ^{•-} , PARA LA PELÍCULA DE BiOCl.....	65
FIG. 5.26 EXPERIMENTOS DE CAPTURA DE ESPECIES REACTIVAS: OXALATO DE AMONIO COMO INHIBIDOR DE H ⁺ , PARA LA PELÍCULA DE BiOCl.	66
FIG. 5.27 EXPERIMENTOS DE CAPTURA DE ESPECIES REACTIVAS: N ₂ COMO INHIBIDOR DE O ₂ ^{•-} , PARA LA PELÍCULA DE BiOCl/Au.	67
FIG. 5.28 EXPERIMENTOS DE CAPTURA DE ESPECIES REACTIVAS: OXALATO DE AMONIO COMO INHIBIDOR DE H ⁺ , PARA LA PELÍCULA DE BiOCl/Au.	67
FIG. 5.29 A) EVOLUCIÓN DEL ESPECTRO DE ABSORBANCIA DEL IC AL USAR UNA PELÍCULA DELGADA DE BiOCl. B) ESPECTRO CONTROL Y DESPUÉS DE 240 MINUTOS DE REACCIÓN EN AMBIENTE NORMAL; C) ESPECTRO CONTROL Y DESPUÉS DE 180 MIN DE REACCIÓN EN ATMÓSFERA DE N ₂ ; D) ESPECTRO CONTROL Y DESPUÉS DE 180 MIN DE REACCIÓN ADICIONANDO OXALATO DE AMONIO.....	69
FIG. 5.30 A) EVOLUCIÓN DEL ESPECTRO DE ABSORBANCIA DEL IC AL USAR UNA PELÍCULA DELGADA DE BiOCl/Au. B) ESPECTRO CONTROL Y DESPUÉS DE 150 MINUTOS DE REACCIÓN EN AMBIENTE NORMAL; C) ESPECTRO CONTROL Y DESPUÉS DE 180 MIN DE REACCIÓN EN ATMÓSFERA DE N ₂ ; D) ESPECTRO CONTROL Y DESPUÉS DE 150 MIN DE REACCIÓN ADICIONANDO OXALATO DE AMONIO.	70
FIG. 5.31 EVOLUCIÓN DEL ESPECTRO DE ABSORBANCIA DEL IC AL USAR UNA PELÍCULA DELGADA DE BiOCl/Ag. B) ESPECTRO CONTROL Y DESPUÉS DE 210 MINUTOS DE REACCIÓN EN AMBIENTE NORMAL. .	71
FIG. 7.1 DIFRACTOGRAMA DE LA PELÍCULA DE BiOCl DESPUÉS DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE IC.....	77

Índice de Tablas

TABLA 4-1 SOLUCIÓN PRECURSORA.....	41
TABLA 4-2 CONDICIONES DE DEPÓSITO LAS PELÍCULAS DE BIOCL.....	42
TABLA 4-3 CONDICIONES DE DEPÓSITO LAS PELÍCULAS DE BIOCL CON AU Y AG.	43
TABLA 5-1 COEFICIENTE DE TEXTURA DE PELÍCULAS DE BIOCL CON DIFERENTES ESPESORES.	46
TABLA 5-2 PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE LAS PELÍCULAS DE BIOCL.	47
TABLA 5-3 ANÁLISIS ELEMENTAL POR EDS.....	56
TABLA 5-4 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA PRUEBAS DE RADICALES CON AGENTES DE SACRIFICIO.....	65

1. Introducción

El agua para todos es fundamental para erradicar la pobreza, construir sociedades pacíficas y prósperas y aminorar las desigualdades, según la edición 2019 del Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos. El uso del agua ha venido aumentando un 1% anual en todo el mundo desde los años 80 del siglo pasado, promovido por una combinación de aumento de la población, desarrollo socioeconómico y cambio en los modelos de consumo. La demanda mundial de agua se espera que siga aumentando a un ritmo parecido hasta 2050, debido principalmente al aumento de la demanda en los sectores industrial y doméstico. Más de 2,000 millones de personas viven en países que padecen una fuerte escasez de agua, y aproximadamente 4,000 millones de personas sufren una grave escasez de agua durante al menos un mes al año. Los niveles de escasez seguirán aumentando a medida que crezca la demanda de agua y se incrementen los efectos del cambio climático [1].

El agua potable está reconocida como derecho humano fundamental, ya que es indispensable para asegurar el sustento y para mantener la dignidad de todos los seres humanos. La disponibilidad de agua depende de la cantidad de agua físicamente disponible y de cómo se almacena, maneja y distribuye a distintos usuarios. Incluye atributos relacionados con la gestión de las aguas superficiales y subterráneas, así como el reciclaje y reutilización del agua [1]. Por lo anterior, surge la necesidad de degradar ciertos compuestos recalcitrantes que van desde colorantes, productos de cuidado personal, fármacos, plaguicidas, entre otros que tienen riesgos a salud humana y afectan el medio ambiente.

En las últimas décadas, la contaminación ambiental ha aumentado junto con la actividad industrial. Este hecho ha atraído el interés por desarrollar nuevas tecnologías enfocadas a su descontaminación. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser una buena alternativa ecológica para favorecer la purificación del agua y del aire [2]. El proceso consiste en una serie de reacciones *redox* inducidas por electrones y huecos fotoexcitados que tienen lugar en la superficie de un semiconductor irradiado con la energía adecuada. Por el momento, el TiO_2 [3] es el material más estudiado como fotocatalizador pero su aplicación está limitada debido a una alta recombinación de cargas y la activación únicamente por la luz ultravioleta (UV). Por esta razón, se han propuesto algunos materiales alternativos, entre ellos los compuestos de base Bi, como el Bi_2O_3 , el BiVO_4 y los oxihaluros de bismuto, BiOX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [4] [5].

BiOCl , un semiconductor típico de tipo n con estructura cristalina tetragonal, tiene propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas únicas, lo que lo convierte en un candidato prometedor como catalizador, material ferroeléctrico y pigmento. Aunque muchos estudios han informado sobre la síntesis exitosa de BiOCl con jerarquías tridimensionales (3D) a través de varios métodos, la síntesis de BiOCl con morfologías bidimensionales (2D) bien definidas y nanoestructuras bien cristalizadas sigue siendo un desafío [6].

1.1. Hipótesis

El BiOCl es un fotocatalizador de brecha amplia ($E_g \sim 3.4$ eV). Se espera que la adición de nanopartículas metálicas (de oro o plata) actúen como trampa de electrones para evitar la recombinación de los portadores fotogenerados. Esto se verá reflejado en un aumento de su actividad fotocatalítica.

1.2. Objetivo General

Obtener películas delgadas nanoestructuradas de BiOCl por rocío pirolítico ultrasónico y decorarlas con nanopartículas metálicas de Ag y Au para incrementar su actividad fotocatalítica bajo luz solar simulada.

1.3. Objetivos Particulares

- Obtener películas delgadas de BiOCl por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
- Decorar la superficie del BiOCl con nanopartículas de Ag y Au.
- Evaluar la actividad fotocatalítica del BiOCl puro y modificado con nanopartículas metálicas, utilizando luz solar simulada.
- Determinar las especies reactivas que contribuyen a de la degradación de la molécula de prueba (índigo carmín).
- Caracterizar completamente los materiales (DRX, SEM, UV-Vis, perfilometría, fotoluminiscencia, propiedades ópticas y electroquímica).

2. Marco teórico

2.1. Semiconductores

Los materiales pueden clasificarse, de acuerdo con su resistividad eléctrica, en conductores, semiconductores y aislantes.

Una forma adecuada de visualizar la diferencia entre conductores, aislantes y semiconductores, es a través de la teoría de bandas de los sólidos. Dentro de este modelo, se pueden dibujar las energías disponibles de los electrones en el material como bandas continuas en lugar de tener energías discretas como en el caso de átomos libres [7]. La Fig. 2.1 ilustra este concepto de manera esquemática donde los orbitales moleculares con los electrones de valencia forman la *banda de valencia*, mientras que la banda formada por los orbitales moleculares vacíos se conoce como *banda de conducción* y la diferencia de energía entre la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia como *brecha prohibida* E_g .

En los *aislantes*, los electrones de la banda de valencia están separados de la banda de conducción, por una banda prohibida grande. De manera general, se considera a materiales con un $E_g \geq 4$ eV como aislantes[8][9], dieléctricos o no conductores, estos materiales tienen una alta resistencia que no permiten el paso de la corriente eléctrica, pues son pocos los electrones que tienen energía suficiente para saltar de la banda de valencia a la banda de conducción. En los *conductores*, como los metales, la banda de valencia se superpone con la banda de conducción, y por lo tanto, los electrones en banda de valencia tienen fácil acceso a la banda de conducción, ya que existe un continuo de estados disponibles. Por lo cual, su resistividad al paso de la corriente eléctrica es muy baja y además, pueden conducir la corriente eléctrica a bajas temperaturas.

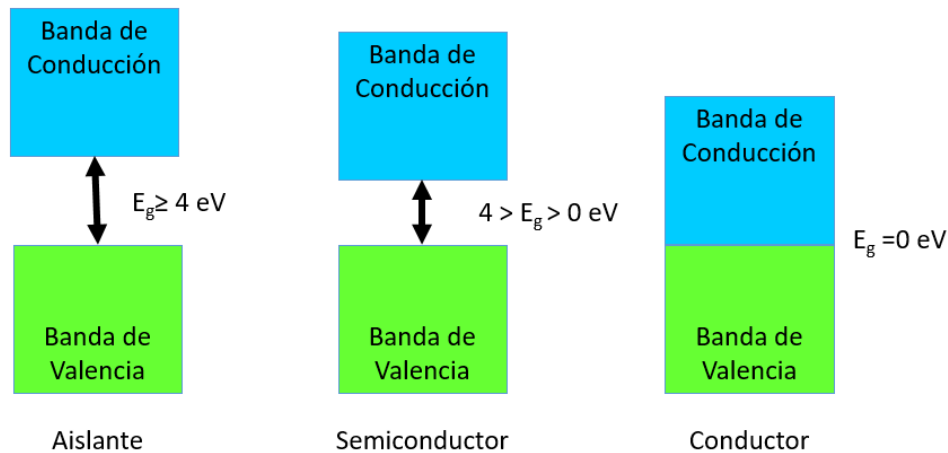


Fig. 2.1 Diferencia entre sólidos aislantes, semiconductores y conductores con base en la posición de sus bandas de energía. E_g : Brecha de banda.

En los *semiconductores* existe una banda prohibida suficientemente pequeña entre la banda de valencia y la banda de conducción, no pueden conducir corriente eléctrica a bajas temperaturas pero debido a que la brecha prohibida es relativamente pequeña los electrones pueden saltarla por excitación térmica u otra clase de excitación. De manera general, se considera a materiales que se encuentran en un intervalo de $0 < E_g < 4$ eV como semiconductores [8][9]. Con tales bandas prohibidas pequeñas, la presencia de un pequeño porcentaje de impurezas, aumenta la conductividad de forma espectacular.

La brecha prohibida puede ser de tipo directa o indirecta dependiendo de la posición relativa del máximo de la BV y el mínimo de la BC en el *espacio-k* (ver Fig. 2.2). Si estos puntos característicos ocurren en el mismo vector de onda k , entonces tendremos un material con banda directa. Si por el contrario, estos puntos característicos no están en el mismo vector de onda k , entonces tendremos un material de banda indirecta. La transición interbanda directa es un proceso de primer orden e involucra la absorción o emisión de un fotón. Mientras que la transición interbanda indirecta es un proceso de segundo orden e involucra la absorción o emisión de un fotón y un fonón, esto debido a la ley de la conservación de la energía [10].

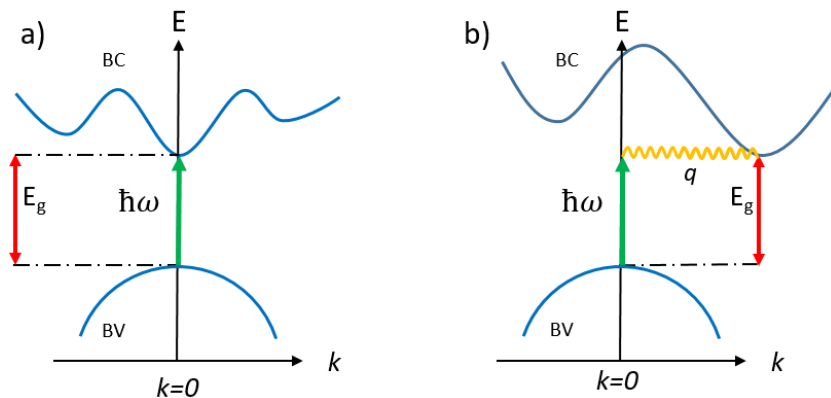


Fig. 2.2 Transición interbanda en sólidos semiconductores: a) directa y b) indirecta.

Los semiconductores y sus tecnologías asociadas se han venido desarrollando desde los años 50's. Por la extraordinaria reducción de tamaño, bajo consumo energético y costo, mayor durabilidad y confiabilidad, los dispositivos semiconductores significaron un cambio revolucionario en las telecomunicaciones, la computación, el almacenamiento de información, etc. Por ejemplo, se han utilizado para la fabricación de diodos, transistores, rectificadores, reguladores de voltaje, etc. Por otro lado, el empleo de semiconductores también ha tenido un importante crecimiento en el estudio de la fotocatalisis heterogénea en los últimos veinte años, y se ve reflejado en la gran cantidad de artículos, patentes, libros y, sobre todo, aplicaciones comerciales. Las aplicaciones tienen que ver con el control ambiental, la salud, la industria y la energía.

2.2. Fotocatálisis heterogénea

La catálisis es la reducción de la energía de activación de una reacción química en virtud de la adición de un componente que interviene en la reacción sin cambiar sus propiedades. El catalizador no forma parte de los productos de reacción. La catálisis puede ser de dos tipos: homogénea o heterogénea, dependiendo de si el catalizador está en la misma fase que los reactivos o no. La mayoría de los catalizadores heterogéneos son sólidos que actúan con reactivos en fase líquida o gaseosa. Cuando la reacción catalítica involucra la absorción de luz, se conoce como fotocatalisis.

El proceso se inicia al iluminar el material semiconductor con una longitud de onda apropiada, que debe ser mayor o igual al tamaño de su brecha de energía prohibida (E_g), que es la separación entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) del semiconductor (ver Fig. 2.3). El material absorbe la energía en forma de fotones, con los cuales excita electrones de la BV y los promueve a la BC. Cada electrón (e^-) que pasa a la BC deja atrás un “hueco” con carga positiva (h^+) en la BV. Los pares electrón-hueco foto-generados pueden 1) recombinarse rápidamente y disipar energía en forma de calor o radiación electromagnética, o 2) migrar a la superficie del fotocatalizador, lo que permite que las cargas interactúen con los compuestos a su alrededor. Los pares electrón-hueco son los responsables de iniciar las reacciones de oxidación y reducción de los reactivos que están en contacto con el semiconductor. Los huecos de la BV se comportarán como oxidantes muy poderosos, mientras que los electrones en la BC como buenos reductores¹ [11].

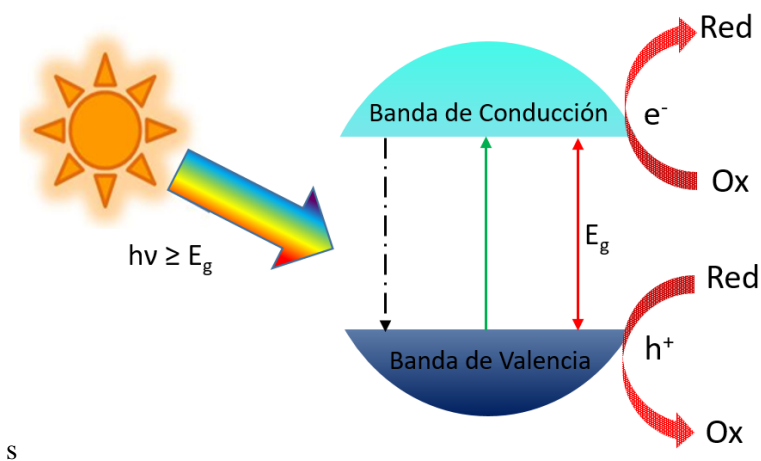


Fig. 2.3 Esquema del proceso fotocatalítico en la superficie de un semiconductor bajo excitación luminosa.

Algunas de las reacciones de óxido-reducción se describen a continuación:

Los huecos (h^+), después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas en la superficie del fotocatalizador (FC) en particular con el agua (H_2O) e iones hidroxilo (OH^-)

¹ Depende del potencial de oxidación-reducción de la banda de valencia y la banda de conducción, respectivamente.

adsorbidos. Los iones hidroxilo son producto de la autoionización del agua como se muestra en la ec.(1)



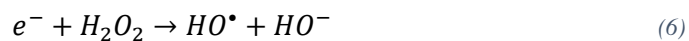
Las reacciones entre los huecos (h^+) y dichas moléculas adsorbidas pueden generar radicales hidroxilo ($\bullet OH$), como se muestra en la ec.(2) y ec.(3)



Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos. Los electrones (e^-) reaccionan con las moléculas oxígeno adsorbido (O_2), generando radicales superóxido ($O_2^{\bullet -}$), como se muestra en la siguiente ec.(4)



Ahora, los radicales $O_2^{\bullet -}$ pueden ser convertidos en peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (ver ec.(5)). A su vez, el H_2O_2 puede reaccionar con los e^- en la BC y generar nuevamente radicales $HO\bullet$ como se muestra en la ec.(6)



Finalmente, los radicales hidroxilo ($\bullet OH$) y superóxido ($O_2^{\bullet -}$), que son especies altamente reactivas, serán las encargadas de mineralizar las moléculas contaminantes hasta obtener dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) en un caso ideal.

La fotocatalisis heterogénea se ha convertido en una técnica de reacción prometedora y eficiente para combatir la crisis energética y los problemas ambientales globales como lo explica la Dra. Zhou y colaboradores[12]. Existe gran interés por desarrollar semiconductores activos bajo luz visible ($\lambda > 400$ nm) para lograr mayor aprovechamiento de la luz solar, pues ésta representa un 44% del espectro solar. [13].

2.3. BiOCl

El oxiclорuro de bismuto (BiOCl) es un semiconductor de banda prohibida indirecta entre 3.2-3.46 eV [4][14][15]. Posee una estructura tetragonal y contiene capas [Cl – Bi – O – Bi – Cl] con los átomos del halógeno a lo largo del eje c , las capas se mantienen debido a las interacciones de van der Waals a través de la dirección [001] (ver Fig. 2.4)[16]. El BiOCl también pertenece a la familia del grupo principal de oxihaluros metálicos multicomponentes V-VI-VII, una categoría significativa de compuestos ternarios debido a las excelentes propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, luminiscentes y catalíticas.

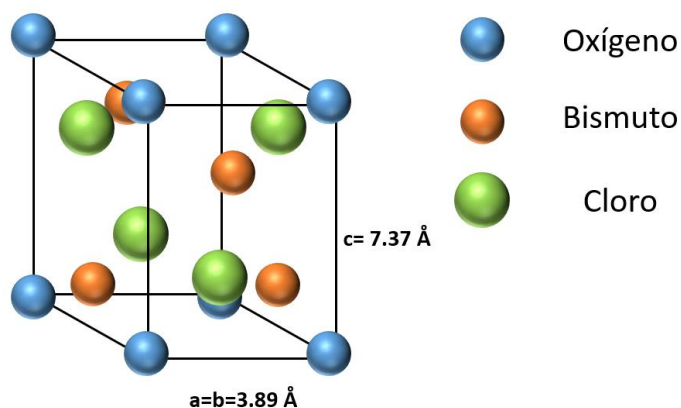


Fig. 2.4 Estructura atómica del BiOCl.

El BiOCl generalmente crece en placas u hojas debido a su estructura cristalina, la cual es de tipo matlockita (grupo espacial $P/4nmm$); esta estructura consiste en capas de [Cl-Bi-O-Bi-Cl] con un centro de bismuto (Bi) que está rodeado por cuatro átomos de oxígeno (O) y cuatro átomos de cloro (Cl) (ver Fig. 2.5)[17]. Esta nanoestructura laminar con alta cristalinidad y grosor ultradelgado puede reducir la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. Por lo tanto, los portadores de carga fotogenerados pueden transferirse a la superficie rápidamente para reaccionar con las moléculas orgánicas contaminantes. Estas propiedades implican que es un buen candidato como fotocatalizador. También ha suscitado amplio interés modificar el BiOCl para que pueda ser activo en luz visible [18].

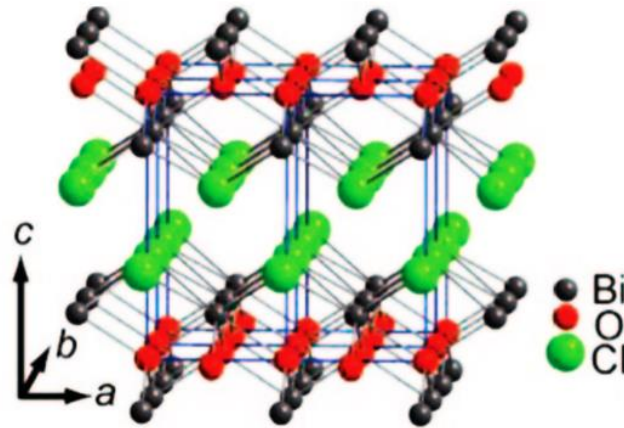


Fig. 2.5 Estructura Cristalina de BiOCl tipo matlockita [17].

Con respecto a la síntesis de BiOCl la mayoría de los trabajos reportados están enfocados en la síntesis de los materiales en polvo con diferentes formas de sus partículas [2]. Se han reportado una variedad de protocolos basados en la técnica solvotermal, hidrottermal [16][18], hidrólisis [19][14], sonoquímica, evaporación térmica [2], electroquímica [20], oxidación anódica [4][20], líquidos iónicos [21] y depósito químico en fase vapor [5]. Estos métodos generan una variedad de morfologías y microestructuras de partículas que incluyen nano y micro láminas [5][15][21], nanoplacas [14] [16][2] y micro flores [2].

Sin embargo, los polvos presentan varios inconvenientes en una posible aplicación tecnológica para la purificación o descontaminación del agua. Por ejemplo, es necesario un proceso de mezcla porque los polvos tienden a formar agregados y, además, deben realizarse procesos adicionales de separación y recuperación del fotocatalizador después de la reacción fotoquímica [8,14]. Por otro lado, para aplicaciones del fotocatalizador en aire, el polvo debe ser retenido dentro de filtros que puedan prevenir una posible dispersión del mismo por las corrientes de aire. De la misma forma la alta relación área / volumen es necesaria para el desarrollo de displays tecnológicos, situación que queda bien cubierta por la aplicación del material activo como película fina.

Los materiales con espesores que van desde nanómetros a micrómetros y altas relaciones de área superficial /volumen se denominan películas delgadas, se comportan de manera diferente a los materiales en bulto de la misma composición química y son cada vez más importantes como medio para alterar las propiedades de superficies e interfaces [22]. Existen dos factores que pueden favorecer una mayor actividad fotocatalítica cuando el BiOCl se deposita en forma de película delgada. En primera lugar, hay una mejor distribución de la masa del fotocatalizador expuesta a la irradiación de la lámpara. En consecuencia, mayor área expuesta a la irradiación promueve un mejor contacto con el medio acuoso. En segundo lugar, la orientación preferencial de planos cristalinos de la familia {001} induce una mayor actividad fotocatalítica en la película delgada BiOCl. La mayor densidad de átomos de oxígeno en la superficie de esta familia de planos cristalinos juega un papel importante para atrapar el electrón fotogenerado, situación que contribuye a mejorar la actividad fotocatalítica en combinación con la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) [2].

La adición de impurezas es un medio efectivo y simple para modificar fotocatalizadores. Las impurezas pueden introducir niveles electrónicos dentro de la brecha del semiconductor que permiten la absorción de luz de menor energía. Por lo que se considera como una opción efectiva para que el BiOCl pueda aprovechar fotones en el intervalo visible del espectro.

Para mejorar su actividad fotocatalítica, Wenyu Zhu y colaboradores depositaron nanopartículas de Ag en la superficie de BiOCl para formar nanocompuestos heteroestructurados de BiOCl-Ag. Sus resultados muestran que la eficiencia de fotodegradación de la sulfanilamida se mejoró al 82.4% utilizando BiOCl-Ag en comparación con el BiOCl, lo que indica que la adición de Ag es una forma efectiva de aumentar la actividad fotocatalítica de BiOCl. Además, estudiaron las propiedades bactericidas de BiOCl-Ag y obtuvieron una tasa bactericida del 100%. Este estudio muestra que los BiOCl modificados con Ag pueden ser un material prometedor en la aplicación de desinfección y en la degradación de antibióticos derivados de sulfonamida [6].

También se ha demostrado que las NP de Ag y Au son capaces de mejorar el rendimiento de absorción de luz de los semiconductores como resultado de su efecto de resonancia plasmónica superficial (SPR) localizada [23].

2.4. Efecto de la adición de partículas metálicas en el fotocatalizador

Muchos semiconductores fotocatalizadores, incluido el TiO₂, poseen un tamaño de brecha prohibida (o band gap) muy amplia, lo que limita su capacidad para absorber y utilizar la luz visible del espectro solar. Se sugiere decorar semiconductores con nanopartículas metálicas como una forma efectiva de disminuir el tamaño de la brecha y en consecuencia tenga la capacidad de absorber y utilizar luz visible [6]. De hecho, los científicos han hecho un gran esfuerzo en los últimos años para la fabricación de fotocatalizadores activos con luz visible para la degradación de colorantes, la generación de combustible H₂ por disociación del agua, transformaciones orgánicas, etc [12].

Para el desarrollo de fotocatalizadores eficientes con luz visible, es necesario considerar la energía de absorción ≤ 3 eV y también una separación significativa de electrones y huecos fotogenerados para ser utilizados para las reacciones de reducción u oxidación (*redox*), es decir, evitar su recombinación. En este sentido, las nanopartículas (NP) de metales nobles (por ejemplo Ag, Au, Pt) son eficientes para absorber la luz visible fuertemente debido a su resonancia de plasmón superficial (SPR) [24].

La resonancia del plasmón superficial (SPR) es el resultado de la interacción entre la luz y el metal. Son las oscilaciones colectivas de electrones de la banda de conducción en una partícula de metal generada por el campo electromagnético de la luz incidente. La SPR se atribuye a la iluminación

de la luz en las NP cuando los tamaños de partícula son comparables o más pequeños que la longitud de onda de la luz incidente como se ilustra en la Fig. 2.6 [12] [25].

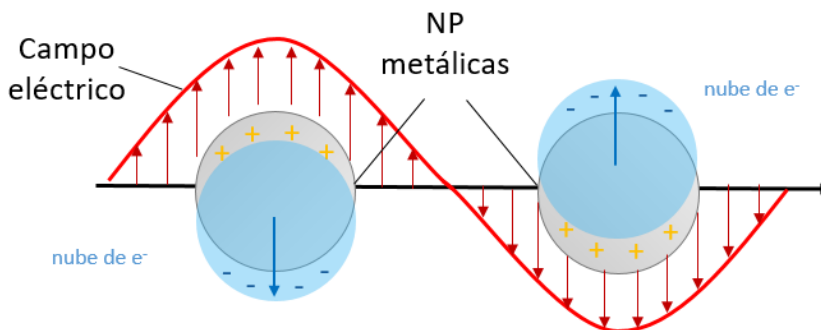


Fig. 2.6 Representación esquemática de la resonancia del plasmón superficial en NP metálica bajo iluminación.

Si ocurren los siguientes fenómenos simultáneamente en la NP bajo iluminación conducen a la oscilación de electrones en la NP, lo que se conoce como resonancia de plasmones de superficie, estos fenómenos son: (1) es una nueva generación de dipolo eléctrico (o desplazamiento de densidad de electrones), y (2) es el retroceso del electrón por la fuerza restauradora coulombica [24].

La SPR se puede modular modificando el tamaño, forma y también el entorno de las NPs. Las NPs de Au como las de Ag se utilizan con frecuencia como parte esencial de los compuestos plasmónicos debido a que estas NPs pueden absorber luz visible mediante resonancia de plasmón superficial (SPR) para mejorar la actividad fotocatalítica. Los materiales compuestos por semiconductores y NPs de metales nobles se les conoce como **fotocatalizadores plasmónicos de luz visible** y son activos por la resonancia de plasmón superficial (SPR) debido al metal noble iluminado por luz visible [12].

El depósito de pequeñas cantidades de NPs de metales nobles sobre la superficie de un semiconductor puede incrementar de manera significativa su actividad fotocatalítica, siempre y cuando estas NPs presenten propiedades plasmónicas [26][23].

Cuando en la fotocatalisis heterogénea se emplean NPs de metales nobles las reacciones *redox* se inician con la absorción de luz por las NPs metálicas a una longitud de onda determinada. Después, los electrones e^- en la banda de conducción de las NPs del metal son excitados por acción de la resonancia del plasmón superficial. Posteriormente, las NPs metálicas generan un campo eléctrico muy intenso cerca de su superficie. Debido a este campo eléctrico se generan los pares hueco-electrón en el semiconductor. La irradiación de NPs metálicas cerca de su frecuencia de resonancia de plasmón puede generar intensos campos eléctricos locales cerca de la superficie de las nanopartículas. Simulaciones electromagnéticas que emplean el método de dominio de tiempo de diferencia finita (FDTD) han demostrado que la intensidad del campo eléctrico de los “*puntos calientes*” plasmónicos locales puede alcanzar hasta 1,000 veces la del campo eléctrico incidente. Se puede traducir que en

estas regiones de "*puntos calientes*", la tasa de generación del par electrón-hueco puede ser hasta 1,000 veces mayor que la del campo electromagnético incidente [23]. Por tanto, se genera localmente una mayor cantidad de pares electrón – hueco debido a la mejora del campo local de las NPs plasmónicas. También, debido a que el campo eléctrico está a unos cuantos nanómetros en la superficie de las nanopartículas, la mayoría de los pares electrón-hueco inducidos por el plasmón participan en el proceso fotocatalítico a través de las reacciones de *redox* [27].

Los nanomateriales o compuestos activos de la resonancia del plasmón superficial (SPR) son muy eficaces para llevar a cabo reacciones catalíticas *redox* en presencia de luz visible debido a la formación del par electrón-hueco, y se denominan fotocatalizador plasmónico de luz visible. Los procesos se pueden demostrar a través de la oxidación por "huecos (h^+)" y la reducción por "electrones (e^-)" [6].

Además, los metales nobles pueden servir como trampas de electrones que promueven la separación de pares electrón-hueco de manera más efectiva y, a su vez, suministrar más sitios activos para las reacciones *redox* durante el proceso fotocatalítico [6][28][29]. En general, depositar NP de metales nobles en la superficie del semiconductor podría ser una alternativa novedosa para el desarrollo de catalizadores activos bajo luz visible, y la interfase metal-semiconductor es adecuada para la separación efectiva del par electrón–hueco fotogenerado [12].

El efecto SPR del metal noble en las nanoestructuras o nanocompuestos (fotocatalizadores plasmónicos) ha dado origen a diversas aplicaciones como biotecnología, óptica de campo cercano, sensores catalíticos, celdas solares, espectroscopía de molécula única, espectroscopía Raman de superficie mejorada; además de varios tipos de reacciones como la fotodegradación de colorantes orgánicos, reacción de óxido-reducción (*redox*), hidroxilación, síntesis de imina, reacción de acoplamiento cruzado, la generación de combustible H_2 por disociación del agua y reducción de CO_2 [12].

El BiOCl presenta varias limitaciones que le impiden funcionar eficientemente como fotocatalizador debido a que en primer lugar, tiene una brecha prohibida ancha de 3.2– 3.5 eV [5][28], lo que limita su fotoabsorción a la región UV únicamente. Otra limitación es la alta tasa de recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados en o cerca de la superficie, lo que conduce a una eficiencia general baja durante la reacción fotocatalítica. Para mejorar el rendimiento fotocatalítico de BiOCl, se ha investigado la adición directa con nanopartículas metálicas de co-catalizador como Ag, Au, Pt y otros [6][28]. Sin embargo, la mayoría de los estudios con BiOCl se han hecho en polvos [29] [30], y la síntesis de BiOCl 2D aún es un desafío. La elaboración de películas de BiOCl elaborados previamente en nuestro grupo de trabajo por la M. en C. Laura Gomez requirió de 2 pasos: primero un depósito por rocío pirolítico neumático de películas de Bi_2O_3 y posteriormente un baño químico en una solución de HCl durante 1 hora. La ventaja de esta metodología fue que para el depósito de la película de Bi_2O_3 la solución empleada fue homogénea y transparente, lo cual para esta técnica de rocío pirolítico es de suma importancia. Las desventajas son (i) el tiempo de preparación de las películas, (ii) tener que realizar un segundo paso y (iii) por medio de la técnica de

baño químico no hubo una transformación completa de Bi_2O_3 a BiOCl , pues antes de lograrla la película comienza a desprenderse del sustrato [31].

En este trabajo, desarrollamos un proceso de un solo paso para preparar películas delgadas de BiOCl (BiOCl -2D) por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Esta técnica tiene como ventajas su bajo costo, proceso en atmósfera no controlada, bajo tiempo de depósito, temperaturas de depósito relativamente bajas ($<500^\circ\text{C}$), entre otras. Además, se incorporaron nanopartículas de plata y oro (NP de Ag y Au) sobre la superficie de las películas de BiOCl mediante la técnica de sputtering para mejorar su eficiencia en fotocatalisis.

2.5. Efecto fotoeléctrico y función de trabajo de los metales

El efecto fotoeléctrico consiste en la emisión de electrones por un material al ser iluminado, es decir, al incidir sobre él una radiación electromagnética. Los fotones tienen una energía característica determinada por la frecuencia de onda de la luz. Si un átomo absorbe energía de un fotón y tiene más energía que la necesaria para expulsar un electrón del material y además posee una trayectoria dirigida hacia la superficie, entonces el electrón puede ser expulsado del material. Esta emisión de electrones desde la superficie por la acción de la luz se denomina *efecto fotoeléctrico* [32]. Si la energía del fotón es demasiado pequeña, el electrón es incapaz de escapar de la superficie del material.

A la temperatura ambiente, los electrones más energéticos se encuentran cerca del nivel de Fermi. La energía que hay que dar a un electrón para llevarlo desde el nivel de Fermi hasta el exterior del material se llama función de trabajo Φ , la frecuencia mínima necesaria, de radiación incidente, para sacar un electrón del metal, recibe el nombre de frecuencia umbral ν_0 . El valor de esa energía es muy variable y depende del material, estado cristalino y, sobre todo, de las últimas capas atómicas que recubren la superficie del material. Los metales alcalinos como calcio, cesio y sodio presentan las funciones de trabajo más bajas [32] [33].

Para observar el efecto fotoeléctrico de manera cuantitativa se usa el método derivado por Einstein, este método plantea que: la energía de un fotón absorbido es igual a la energía necesaria para liberar un electrón más la energía cinética del electrón emitido. Que matemáticamente se expresa como:

$$E_{\text{fotón}} = \Phi + E_K \quad (7)$$

Si la energía del fotón está dada por la ec (8).

$$E_{\text{fotón}} = h\nu \quad (8)$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia. Y la energía cinética del electrón emitido esta dada por la ec (9).

$$E_K = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (9)$$

donde m_e es la masa en reposo de un electrón y v velocidad. Empleando las ecuaciones (8) y (9) podemos reescribir la ec (7) como:

$$h\nu = \Phi + \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (10)$$

Si la energía del fotón ($h\nu$) no es mayor que la función de trabajo (Φ), ningún electrón será emitido. La función de trabajo es la energía mínima necesaria para que el electrón pase a través de la superficie del metal, escape a las fuerzas atractivas que lo mantienen fijo al metal y obtenga energía cinética. La función de trabajo del material emisor determina la frecuencia umbral de la luz que puede liberar a los electrones [32].

En conclusión, algunas leyes que rigen el efecto fotoeléctrico son: (i) Para un metal y una frecuencia de radiación incidentes dados, la cantidad de fotoelectrones emitidos es directamente proporcional a la intensidad de luz incidente. (ii) Para cada metal dado, existe una cierta frecuencia mínima de radiación incidente debajo de la cual ningún fotoelectrón puede ser emitido. Esta frecuencia se conoce como “frecuencia umbral” y (iii) Por encima de la frecuencia umbral, la energía cinética máxima del fotoelectrón emitido es independiente de la intensidad de la luz incidente, pero dependiente de la frecuencia de la luz incidente [32] [33].

3. Técnicas de depósito y caracterización de películas.

En el presente capítulo se abordara las técnicas experimentales para realizar depósitos de películas de distintos materiales como óxidos metálicos, así como las técnicas empleadas para su caracterización.

3.1. Técnicas de depósito

Para el depósito de las películas y la adición de nanopartículas metálicas se utilizaron dos técnicas, la técnica rocío pirolítico para obtener películas de BiOCl y sputtering para el decorado de la superficie con nanopartículas de plata (Ag) y oro (Au).

3.1.1. Rocío Pirolítico Ultrasónico

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico (USP, por sus siglas en inglés) consiste en la generación de gotitas inducidas por ondas ultrasónicas. Esta técnica tiene numerosas cualidades que incluyen su simplicidad y costo bajo ya que es un proceso en atmosfera abierta; tiene alta tasa de depósito, capacidad para escalar y depositar en superficies amplias, se pueden preparar películas multicapas, entre otras [34].

El proceso general implica una fuente de atomización para formar gotas de una solución precursora. Las gotitas formadas se transportan a una zona caliente donde ocurre la evaporación del disolvente y la descomposición de la sal para finalmente formar el compuesto deseado sobre un sustrato [35].

La atomización ultrasónica es un método muy efectivo para la producción de gotas ultra pequeñas y, después de que las gotas se pirolizan, se produce la formación de materiales en escala nanométrica [35].

Para la formación de las películas se deben optimizar las variables de depósito como son la composición y concentración de los precursores, el tipo de disolvente, la temperatura del sustrato, la distancia existente la solución nebulizada y el sustrato, el tipo y velocidad del gas portador y el tamaño de gota[34].

3.1.2. Sputtering

“Sputtering” o pulverización catódica es uno de los fenómenos físicos resultantes de la interacción de partículas de alta energía con una superficie sólida; este fenómeno se aprovecha para limpiar o erosionar superficies o bien se recupera el material erosionado para preparar películas delgadas o recubrimientos[36].

El mecanismo del fenómeno es simple, una superficie de un material sólido se bombardea con átomos o moléculas con una energía cinética muy grande, al impactar la superficie sólida metálica, los proyectiles transfieren parte de su energía a los átomos de la red, si la energía transferida es mayor a la energía de amarre, estos átomos o moléculas de la red son eyectados, pasando de la fase sólida a la fase vapor, es posible que los átomos individuales adquieran la suficiente energía a través de los procesos de colisión para escapar de la superficie. Los átomos, moléculas o cúmulos eyectados se pueden recuperar en una superficie para formar una nueva estructura o película delgada sobre un sustrato o soporte como se ilustra en la Fig. 3.1.

El argón es un gas inerte, el cual es escogido para actuar como el medio de erosión más común, porque es un gas noble, pesado y sobre todo es abundante. También tiene una bajo potencial de ionización. La naturaleza inerte de argón inhibe la formación de compuestos en la superficie del blanco.

Este método físico para preparar películas delgadas y recubrimientos ha sustituido a nivel de investigación e industrial, al método de evaporación térmica al vacío ya que con el sputtering pueden prepararse recubrimientos de materiales metálicos, aleaciones, semiconductores, polímeros, orgánicos, óxidos entre otros.

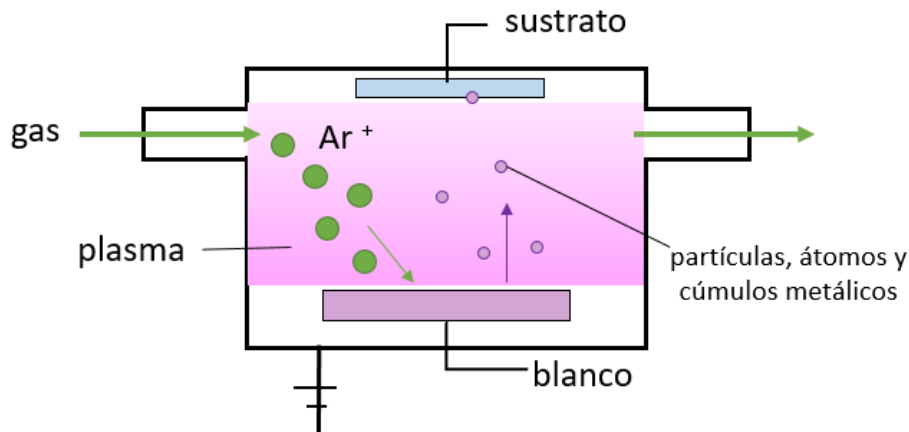


Fig. 3.1 Método de sputtering para depósito de metal sobre sustrato.

3.2. Caracterizaciones estructurales y morfológicas

Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización empleada para analizar cualquier especie policristalina, incluyendo sólidos monolíticos, películas delgadas y polvos. Permite conocer las fases cristalinas presentes en el material y las propiedades estructurales como son el tipo, tamaño y forma de celda, tamaño de cristal, orientación preferencial.

En una muestra cristalina, los átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, por lo que al hacer incidir un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, son dispersados en todas direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones son del tipo destructivo, cancelándose entre sí, pero en determinadas ocasiones, debido a la periodicidad de los átomos, planos cristalográficos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen, dando origen al fenómeno de difracción. Este fenómeno puede describirse con la *Ley de Bragg*.

Bragg y su hijo imaginaron la difracción como una reflexión de rayos X originada por espejos que representan los planos de átomos de la red cristalina, estos planos están separados entre sí por una distancia d . Se hacen incidir haces de rayos X, de longitud de onda λ , sobre los planos imaginarios con un ángulo de incidencia θ .

Recordando que para que la reflexión exista es necesario que después de dicha reflexión los haces estén en fase y esto solo ocurrirá si la distancia que recorre de más el segundo haz es un número entero de veces la longitud de onda (ver Fig. 3.2). Matemáticamente esto es:

$$AB + BC = n\lambda \quad (11)$$

y por geometría

$$AB = BC = d \sin \theta \quad (12)$$

con lo que queda la ec.(13) que es conocida como la Ley de Bragg[37].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (13)$$

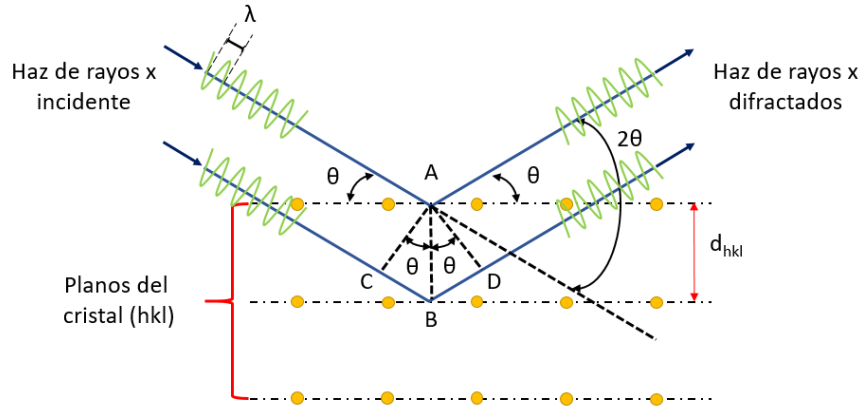


Fig. 3.2 Diagrama de difracción de rayos X en un material cristalino.

También, a partir de las intensidades registradas en el patrón de difracción podemos calcular el coeficiente de textura de un plan dado $T_{C(hkl)}$, utilizando la ec. (14):

$$T_{C(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{\frac{1}{n} \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}} \quad (14)$$

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 para el cálculo. Con el coeficiente de textura una estimación cuantitativa de la orientación preferencial del crecimiento de las películas, al considerar su desviación de una muestra estándar (polvos). Entonces, si $T_{C(h_1k_1l_1)} \approx 1$ implicará que los cristales están orientados aleatoriamente, pero si $T_{C(h_1k_1l_1)} \gg 1$ significa que hay un mayor número de cristales orientados en la dirección $(h_1k_1l_1)$.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer información morfológica de la superficie (topografía y estructura cristalográfica) y composición del material a analizar. Las imágenes de SEM se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía (5-30 kV) con la materia.

Las señales que se utilizan para la obtención de la imagen se originan de un cierto volumen por debajo de la superficie de la muestra, llamado *volumen de interacción* (ver Fig. 3.3) [38][39]. La forma y dimensiones de este volumen son otros factores que determinan la resolución del microscopio. Como resultado de la interacción de los electrones del haz incidente y los átomos de la

muestra, se originan electrones que salen de la superficie y pueden ser detectados para formar una señal.

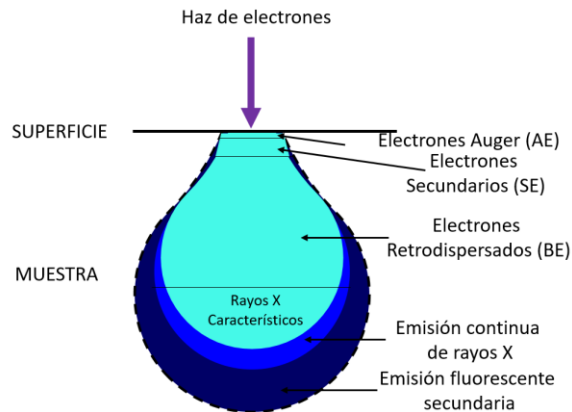


Fig. 3.3 Volumen de excitación primaria debido a las interacciones haz de electrones y la muestra.

Según su interacción, se agrupan en electrones retrodispersados (BE, *Backscattered Electrons*) y electrones secundarios (SE, *Secondary Electrons*).

Los SE provienen de una dispersión inelástica de los electrones del haz incidente con la muestra, poseen baja energía, se originan en una pequeña zona contigua a la superficie y permiten obtener las imágenes de alta resolución [38][39].

Los BE provienen de una dispersión elástica, poseen alta energía, se originan en zonas más profundas del volumen de interacción, permiten una imagen de la superficie a menor resolución pero tienen una fuerte dependencia con el número atómico Z ; lo que permite identificar diferentes elementos en las distintas fases del material [38][39].

Hoy en día, los SEM se utilizan en muchos campos de aplicación, incluida la investigación médica y de materiales, la industria de semiconductores y los laboratorios de ciencias forenses [38].

Perfilometría

La perfilometría es una técnica de análisis superficial. Es posible medir espesores de películas delgadas utilizando un perfilómetro. Este tiene una punta móvil que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra, de manera horizontal, aplicando sobre ella una fuerza constante (ver Fig. 3.4) (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza pueden variarse en función de las características de la muestra). La punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra, lo que permite obtener su perfil de rugosidad y con ello determinar su espesor.

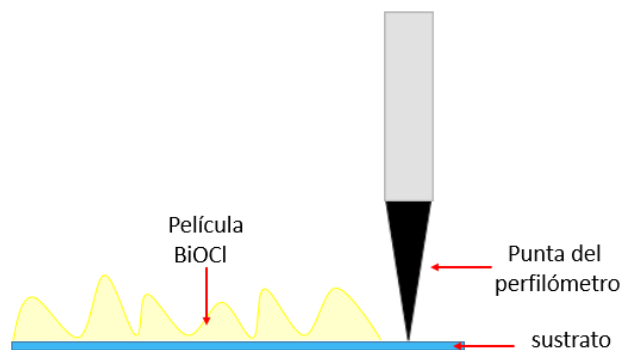


Fig. 3.4 Diagrama de barrido de un perfilómetro sobre una película.

Para poder aplicar esta técnica, se requiere que la muestra tenga un escalón, de esta forma los desplazamientos verticales que sufre la punta a lo largo de su recorrido por la superficie de la muestra además de obtener su perfil de rugosidad permite determinar el espesor de la película.

3.3. Caracterizaciones ópticas

Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) es un método no destructivo y altamente sensible con el cual se puede investigar las propiedades electrónicas de los materiales, especialmente en sus estados excitados. La fotoluminiscencia se puede definir como la radiación emitida por una molécula o un sólido que se excita mediante la absorción de fotones (fotoexcitación). En el campo de la física del estado sólido, la espectroscopía de fotoluminiscencia se ha aplicado ampliamente para la determinación de los niveles de banda prohibida o impurezas de materiales semiconductores y también sus sitios de defectos[40].

La PL implica la excitación de una muestra con una fuente de luz monocromática y la detección de la luz emitida. La fuente de excitación suele ser un láser con una longitud de onda que suele oscilar entre 270 y 514.5 nm. Se obtiene un espectro de fotoluminiscencia midiendo la luz emitida en un intervalo de longitudes de onda. Se utiliza un monocromador para seleccionar bandas estrechas de longitudes de onda de la luz emitida de la muestra que se mide utilizando un detector como un fotomultiplicador, fotodiodo o dispositivo acoplado a carga[9].

Uno de los avances más importantes en la PL ha sido su aplicación en el campo de la catálisis. Las innovaciones recientes en tecnologías espectroscópicas han permitido la adquisición de fotoluminiscencia con alta resolución, lo que lleva a una comprensión más completa de la naturaleza química de los sitios catalíticamente activos y de los mecanismos que impulsan las reacciones catalíticas. La alta sensibilidad del análisis de fotoluminiscencia ha permitido la detección y determinación de las concentraciones extremadamente bajas de los materiales fotosensibles (por ejemplo semiconductores) [40].

De hecho, la PL resuelta en el tiempo también se ha aplicado para dilucidar la dinámica que inicia las reacciones fotocatalíticas que implican un proceso de recombinación del par electrón-hueco fotogenerados. La aplicación eficiente de la PL puede dar una idea de la naturaleza de los estados excitados de las especies objetivo y de varios procesos fotoquímicos. Estos procesos fotoquímicos y fotofísicos pueden usarse para explicar los principios básicos de la reactividad fotocatalítica de los catalizadores [40].

La fotoluminiscencia PL como una poderosa espectroscopía óptica no destructiva se ha empleado ampliamente en los estudios de las propiedades ópticas de los semiconductores y ha avanzado drásticamente en la comprensión de las características optoelectrónicas de los materiales relacionados. No solo puede revelar las estructuras de bandas electrónicas de los materiales, como la banda prohibida, sino que también proporciona una perspectiva de las impurezas y los defectos de nivel profundo [41].

Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectrofotometría ultravioleta-visible se fundamenta en la absorción de la radiación por parte de la materia en diferentes regiones del espectro electromagnético, la región ultravioleta (200-400 nm) y visible (400-800 nm) [40].

La región ultravioleta-visible a pesar de ser una región muy estrecha en el espectro electromagnético (ver Fig. 3.5) es de suma importancia para a espectroscopia de absorción UV-Vis, esto debido a que las diferencias de energía corresponden a las de los estados electrónicos de átomos y moléculas que son característicos de la estructura molecular de los compuestos [42].

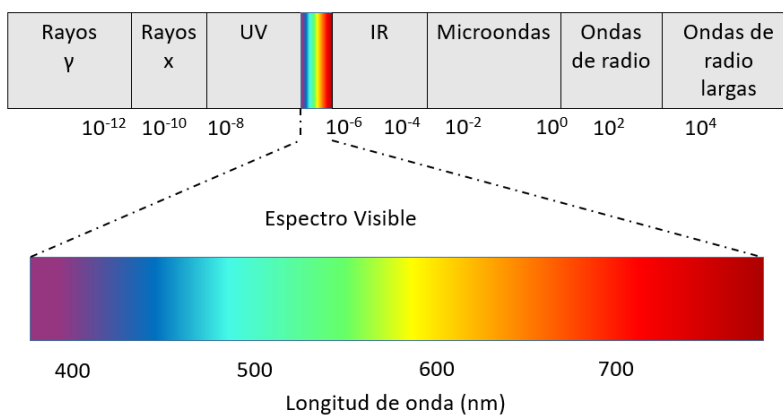


Fig. 3.5 Espectro electromagnético.

La luz, al pasar o interactuar con diferentes medios, presenta una serie de fenómenos como son reflexión, refracción, difracción, absorción, difusión, polarización, etc. Con respecto a la interacción de la luz con la materia, cuando un haz de luz incide sobre un material, los fotones incidentes interactúan con los electrones de valencia y pueden ocurrir los siguientes fenómenos: i)

que la radiación sea absorbida por el material (absorción); ii) que la radiación atraviese el material sin interacción (transmisión) y iii) que el haz incidente cambie de dirección al llegar a la superficie del material (reflexión) (ver Fig. 3.6) [43].

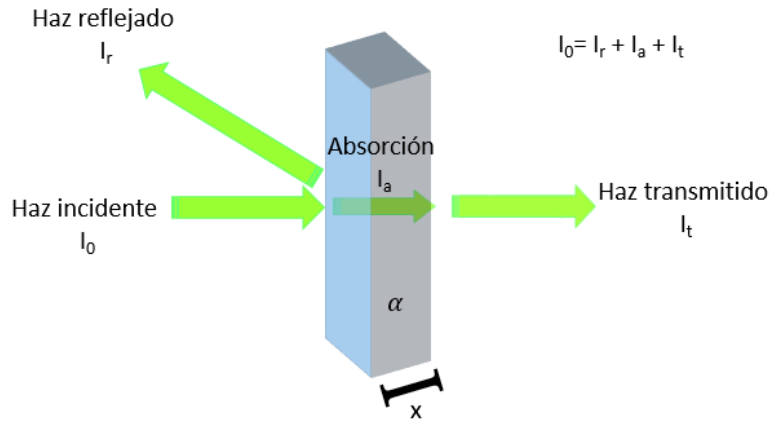


Fig. 3.6 Interacción de la luz con la materia.

Los fenómenos principales en los que se basa la espectrofotometría son principalmente la absorción y la transmisión. Para poder entender cómo se utilizan se debe tener en cuenta la *Ley de Lambert Beer* ec.(15), esta ecuación desprecia la contribución por reflexión.

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha \cdot x) \quad (15)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente, I_t es la intensidad registrada una vez que ha atravesado la muestra, α es el coeficiente de absorción lineal del material para esos fotones y x es la longitud atravesada por la luz.

Transmitancia

La transmitancia (T) es la fracción de luz incidente que logra atravesar la muestra [40] y se representa normalmente en forma porcentual:

$$\% T = \frac{I_t}{I_0} * 100 \quad (16)$$

La relación entre T y α , la podemos obtener al analizar las ecuaciones (15) y (16) .

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-\alpha \cdot x) \quad (17)$$

$$\frac{1}{T} = \exp(\alpha \cdot x) \rightarrow \alpha = \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (18)$$

Conociendo el coeficiente de absorción α , y a partir del espectro de transmitancia es posible determinar el valor de la energía de la brecha prohibida E_g , empleando la ecuación de Tauc:

$$(\alpha \cdot E)^\gamma = C_1(E - E_g) \quad (19)$$

donde $E = h\nu$ es la energía del fotón, A es una constante de proporcionalidad y el coeficiente γ tiene el valor de $1/2$ para un material de brecha indirecta o 2 para uno de brecha directa.

Reflectancia Difusa

Al irradiar una muestra con luz, la reflexión de la radiación puede ser de dos tipos: *especular* y *difusa*. De manera general, las medidas de reflectancia contienen ambos tipos de reflexión, la *especular* (superficial), nos brinda poca información sobre la composición de la muestra, y la *difusa*, corresponde a aquella que es absorbida temporalmente por la muestra antes de ser re-emitida. La energía total reflejada equivale a la suma de la reflexión especular y difusa.

Se emplea la reflectancia difusa cuando el material se encuentra en una fase altamente dispersa (polvos), cuando la superficie de un material sólido es rugosa, con bajo brillo, el tamaño de partícula sea comparable o menor que la longitud de onda de la radiación incidente o el material sea suficientemente delgado.

Es posible calcular la función *Kubelka-Munk* a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa y determinar el ancho de la banda prohibida E_g . La función de *Kubelka-Munk* $F(R)$ se muestra a continuación[44]:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (20)$$

donde R es la reflectancia difusa del material, K y S son los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente. Cuando el material se dispersa de manera perfectamente difusa el coeficiente de absorción K es igual a 2α , donde α es el coeficiente de absorción lineal de la ecuación (19). Si consideramos que el coeficiente de dispersión S es constante a lo largo de rango de longitudes de onda de la medición, podemos expresar la función de *Kubelka-Munk* $F(R)$ como:

$$(F(R) \cdot E)^\gamma = C_2(E - E_g) \quad (21)$$

Para obtener el valor del ancho de banda prohibida, se grafica $(F(R) \cdot E)^2$ vs E , si se tiene un semiconductor de brecha indirecta o $(F(R) \cdot E)^{1/2}$ vs E si se tiene uno de brecha directa, como

es el caso del BiOCl. Finalmente, el valor de E_g se obtiene realizando una regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida para cada método y extrapolando la recta hasta $F(R) = 0$ y se encuentra la intersección con el eje de las abscisas (E), que corresponde al valor del ancho de banda prohibida[44].

Técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y Modelo de Mott-Schottky

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que sirve para comprender la evaluación de la degradación, el comportamiento resistivo y la actividad electroquímica de los materiales de almacenamiento de energía utilizados en baterías, pseudocondensadores y supercondensadores, entre otros. Para adquirir eficazmente los resultados de EIS, los voltajes impuestos al electrodo de trabajo en el que se obtienen los espectros de EIS, deben seleccionarse críticamente [45].

El modelo de Mott-Schottky se utiliza tradicionalmente para medir el potencial de banda plana E_{fb} de un material semiconductor y para determinar las densidades del portador de carga de los semiconductores a granel en contacto con los electrolitos. Esto está intrínsecamente relacionado con la fase presente en el electrodo y, como consecuencia, sirve como un medio para evaluar la conductividad y para entender mejor los procesos de electrones y de transferencia de iones en la interfaz electrodo-electrolito. Al variar el potencial en la interfase electrodo-electrolito, se mide la capacitancia de carga espacial dentro del semiconductor. Como consecuencia, se puede estudiar la ubicación de los niveles de energía en la unión electrodo-electrolito, a saber, el potencial de banda plana EFB, el borde de la banda de conducción EC y el borde de la banda de valencia EV. Esta herramienta es una medida confiable de la distancia energética entre el nivel de Fermi y el nivel característico más cercano del semiconductor [45].

3.4. Hidroxilación del ácido tereftálico para detectar radicales Hidroxilo

El ácido tereftálico (TPA), que no es fluorescente, da un producto único fluorescente, el ácido 2-hidroxitereftálico (HTPA), cuando reacciona con el radical hidroxilo debido a su estructura simétrica (ver Fig. 3.7). El TPA se ha utilizado para la medición de radicales hidroxilo por fluorometría sobre todo para la investigación *in vitro* (Barreto [46]; Qu [47]; Saran y Summer [48]; Linxiang [49]) pues la detección de radicales hidroxilo en entornos fisiológicos y su cuantificación es una de las tareas más exigentes en la investigación biológica.

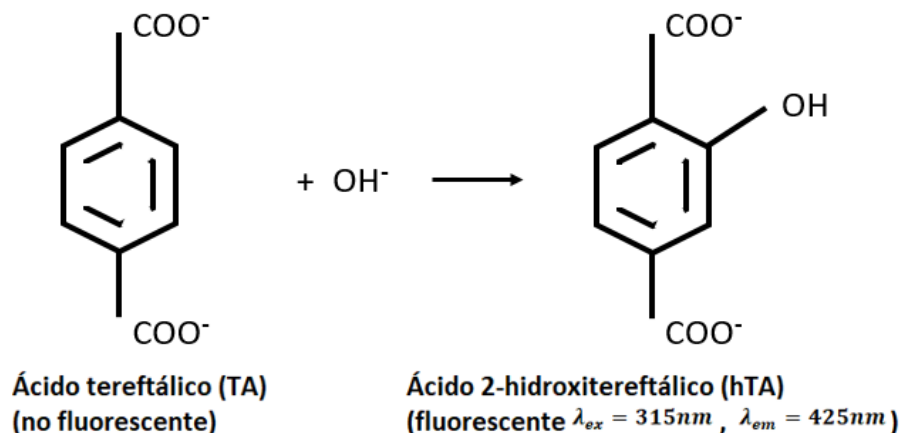


Fig. 3.7 Esquema de la hidroxilación del AT mediante radicales hidroxilo.

En los espectros de emisión de fluorescencia para el espectro de emisión del ácido tereftálico se puede observar un pico principal a 398 nm y para el ácido 2-hidroxitereftálico el pico de emisión principal se encuentra a 425 nm .

Los radicales hidroxilo son difíciles de medir porque su existencia es fugaz (con una vida útil de microsegundos) y porque los radicales hidroxilo son extremadamente reactivos, dando lugar a una multiplicidad de productos. Un enfoque para medir radicales ha sido "atrapar el espín" y luego buscar el electrón impar mediante el uso de resonancia de espín electrónico (ESR). Una limitación práctica de este enfoque es el costo y la disponibilidad del equipo ESR [46].

3.5. Actividad fotocatalítica

Para medir la actividad fotocatalítica de las películas de BiOCl, BiOCl/Ag y BiOCl/Au las películas fueron sumergidas en una solución del colorante índigo carmín (IC) a una concentración de 5 mg/L que se usó como molécula de prueba. Las muestras se irradiaron con un simulador solar que cuenta con una fuente lumínica con un espectro que va de $336\text{-}1010 \text{ nm}$ (UV-NIR). La irradiancia y la potencia del simulador solar fueron de 360 W/m^2 y 150 W respectivamente.

Se midió la absorbancia inicial (C_0) de la solución de IC y como función del tiempo de irradiación a distintos intervalos ($C(t)$) con un espectrofotómetro UV-vis 1800 de Shimadzu. Las mediciones se analizaron con el software UV-Probe y se obtuvo el porcentaje de degradación de acuerdo a la ecuación (22)[20]:

$$\% \text{ degradación} = \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) * 100 \quad (22)$$

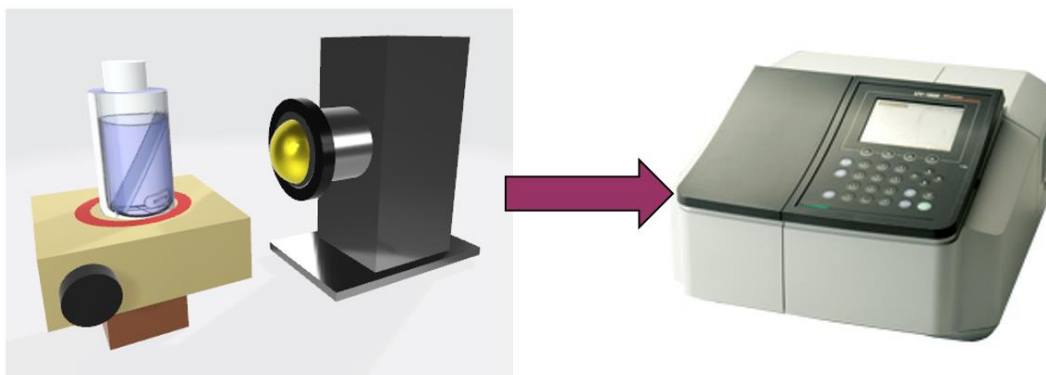


Fig. 3.8 Sistema de laboratorio para evaluar la actividad fotocatalítica.

La caracterización de las películas de BiOCl, BiOCl/Ag y BiOCl/Au, se realizó usando un espectrofotómetro de doble haz *Shimadzu UV-2600* acoplado con una esfera de integración para así poder obtener toda la luz proveniente de la muestra.

4. Desarrollo experimental

En este capítulo se describe la metodología empleada para la síntesis de películas delgadas depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico y decorado con nanopartículas metálicas.

Síntesis de películas de BiOCl

Las películas delgadas de BiOCl fueron depositadas sobre sustratos de vidrio *corning* de 12 mm de ancho por 25 mm de largo. Previo al depósito, los sustratos se limpiaron sumergiéndolos en un baño ultrasónico consecutivamente con tricloroetileno, acetona y metanol, durante 10 minutos cada uno y finalmente se secaron con nitrógeno.

La sal precursora para obtener las películas de BiOCl fue BiCl₃, ya que es fuente tanto de bismuto como de cloro. Sin embargo, no es fácil la obtención de una disolución adecuada para atomizarse y formar la película deseada. A pesar de que la sal de BiCl₃ es soluble parcialmente en agua, su nebulización y transporte hacia el sustrato caliente no genera una película. Por otro lado, el BiCl₃ no es soluble en otros disolventes como metanol, ácido acético, ácido nítrico, a diferentes concentraciones en H₂O. Varios de los disolventes probados formaron una suspensión mientras se mantuvieron en agitación, pero al eliminarla agitación se produjo la precipitación inmediata de la sal. En otros casos, como la solución de HNO₃ disuelto en H₂O al 25% se obtuvo una solución homogénea pero tampoco hubo formación de una película. Al utilizar acetona como disolvente, se formó una suspensión mucho más estable que con los disolventes anteriores. Esto permitió llevar a cabo la nebulización de esa suspensión y acarrear las partículas precursoras hasta el sustrato, donde se llevó a cabo la reacción de oxidación para formar el BiOCl deseado (ver Tabla 4-1).

Tabla 4-1 Solución precursora.

Solvente	Solubilidad	Depósito
Agua (H₂O)	Solubilidad parcial, Suspensión (semitransparente)	No
Metanol (CH₃OH)	Insoluble	-
Ácido Acético (CH₃COOH)	Soluble, pero al agregar H ₂ O se vuelve insoluble	-
Ácido Nítrico (HNO₃)	Soluble, HNO ₃ disuelto en H ₂ O al 15% forma solución transparente	No
Acetona (C₃H₆O)	Suspensión (blanca)	Sí
Acetona/ Agua	Suspensión (menos blanca)	No

Las películas delgadas de BiOCl fueron sintetizadas por rocío pirolítico ultrasónico (ver Fig. 4.1). El reactivo BiCl₃ (grado de reactivo > 98%, Sigma Aldrich) fue disuelto en acetona con una concentración 0.1 molar, bajo agitación constante del cual se obtuvo una suspensión estable. La suspensión se transformó en una niebla con un equipo de ultrasonido, posteriormente esta niebla que contiene la solución precursora se arrastra con un flujo de aire de 937 mLmin⁻¹ hacia una boquilla por la cual se rocía la niebla sobre sustratos de vidrio limpios a 300 °C con un flujo de aire director de 488 mLmin⁻¹.

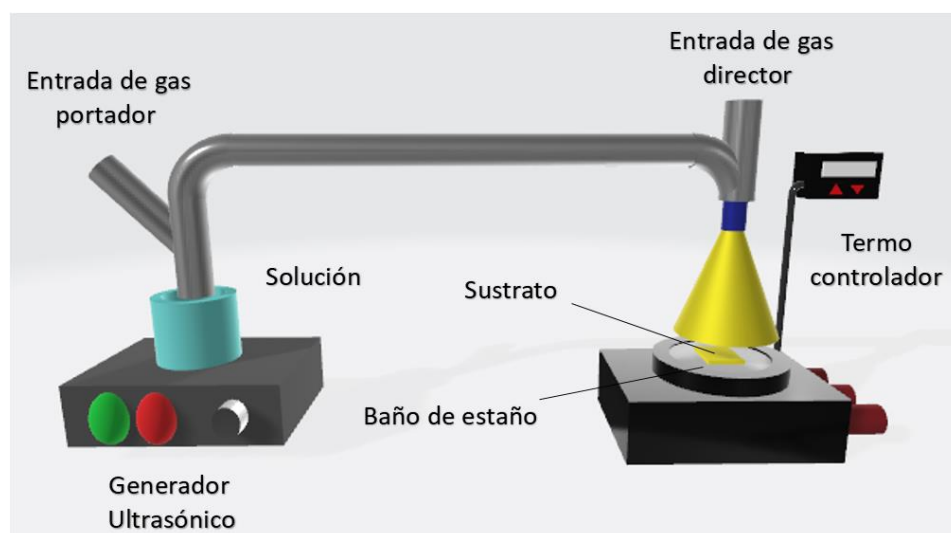


Fig. 4.1 Diagrama del sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico. Laboratorio de Materiales Fotocatalíticos IIM-UNAM.

Se obtuvieron películas variando el tiempo de depósito para estudiar sus características y determinar la estabilidad de la suspensión durante el depósito. En la Tabla 4-2 se muestran las condiciones de depósito de las películas de BiOCl.

Tabla 4-2 Condiciones de depósito las películas de BiOCl.

Nombre de la muestra	Tiempo de depósito [min]	Cantidad de suspensión [ml]	Espesor [nm]
BiOCl 3min (MRL24)	3	12	143 ± 15
BiOCl 5 min (MRL25)	5	18	431 ± 17
BiOCl 7min (MRL26)	7	25	892 ± 36
BiOCl 9min (MRL27)	9	38	1671 ± 69

Fue posible medir espesores de películas delgadas de BiOCl utilizando un perfilómetro como se describe en la sección 3.2. El perfilómetro tiene una punta móvil que se pone en contacto con la

muestra, la punta recorre la superficie de la muestra (horizontalmente) aplicando sobre ella una fuerza constante, la punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra lo que permite obtener su perfil de rugosidad y con ello determinar su espesor.

Decorado de películas de BiOCl con Au y Ag (BiOCl/Au y BiOCl/Ag)

Las nanopartículas de metales nobles se depositaron por la técnica de sputtering sobre las películas de BiOCl previamente obtenidas por rocío pirolítico con 3 min de depósito. Para el depósito de las NPs de Ag y Au se emplearon los siguientes blancos de la marca Ted Pella con 99.99% de pureza. Las condiciones de depósito se muestran en la Tabla 4-3. Se depositaron películas de Au y Ag a diferentes espesores 0.5, 1 y 1.5 nm con el equipo de recubrimiento Sputtering DC (*Cressington 6002-8*) y con ayuda de un medidor de espesor, cristal de cuarzo, (*Cressington modelo 93004-20*); se llevó a cabo el depósito con el objetivo de tener nanopartículas metálicas decorando la superficie de la película de BiOCl. No hubo coalescencia de las nanopartículas que muestre una película metálica uniforme de NP metálicas de Ag y Au sobre la película de BiOCl. Al hacer el análisis por SEM las micrografías mostraron que sobre la película de BiOCl hay una distribución de las nanopartículas, resultados que se mostraran más adelante.

Tabla 4-3 Condiciones de depósito las películas de BiOCl con Au y Ag.

Nombre de la muestra	Tiempo medio de depósito [s]	Cantidad (espesor)[nm]	Partículas metálicas
BiOCl/ Au1.5nm (MRL68)	9.5 ± 0.3	1.5	Au
BiOCl/ Au1nm (MRL70)	7.7 ± 0.3	1	
BiOCl/ Au0.5nm (MRL69)	4.4 ± 0.3	0.5	
BiOCl/ Ag1.5nm (MRL64)	13.8 ± 0.3	1.5	Ag
BiOCl/ Ag1nm (MRL65)	11.3 ± 0.3	1	
BiOCl/ Ag0.5nm (MRL66)	7.3 ± 0.3	0.5	

La técnica de sputtering se emplea normalmente para producir recubrimientos o películas delgadas. En este trabajo se utilizaron tiempos muy cortos de depósito para obtener únicamente cúmulos metálicos de Ag o Au sobre la superficie del BiOCl, sin llegar a formar una película continua. El espesor mostrado en la Tabla 4-3, corresponde a la cantidad del metal depositado en el cristal de cuarzo del equipo durante el experimento, pero no proporciona datos sobre si la película es uniforme sobre el sustrato empleado. Estudios previos de microscopía electrónica, muestran que para esas condiciones y tiempos cortos de depósito no se obtienen películas continuas, sino cúmulos. Se ha aprovechado esta característica para decorar la superficie de las películas de BiOCl con nanopartículas de Ag y Au.

5. Resultados y discusión

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de las películas de BiOCl y la modificación de las mismas mediante la adición de partículas metálicas de Au y Ag.

5.1. Películas de BiOCl depositadas por rocío pirolítico ultrasónico

Mediante XRD se identificaron los compuestos presentes, se determinaron sus fases cristalinas, tamaño de cristal y orientación preferencial de las películas de BiOCl, BiOCl/Ag y BiOCl/Au. Se utilizó un difractómetro *Rigaku-UltimaIV system* (CuK α radiación $\lambda=0.15406$ nm, 40kV, 44mA) ver Fig. 5.1.



Fig. 5.1 Difractómetro Rigaku-UltimaIV

En la Fig. 5.2 se presentan los difractogramas de rayos X de las películas delgadas de BiOCl sintetizadas por rocío pirolítico con diferentes tiempos de depósito. En todos los difractogramas se observan señales correspondientes a los planos (001), (002), (101), (110), (102) y (003) que son todos picos característicos de la fase Bismoclita (BiOCl) de acuerdo con la base de datos ICDD PDF: 01-085-0861 y es consistente con los resultados que obtuvo J. Stephenson, y colaboradores [21]. En el caso de las películas de BiOCl con 3, 5 y 7 min de depósito se observa que el pico (001) es el de mayor intensidad, pero en la película de 9 min el pico más intenso fue el (101). Esto indica un cambio en la orientación preferencial de los cristales a mayores tiempos de depósito. El plano más intenso en el patrón de polvos es el plano (101), como la relación de intensidades de las muestras con 3, 5 y 7 min de depósito respecto al patrón de referencia son diferentes entonces existe una preferencia por el plano (001).

Tabla 5-1 Coeficiente de textura de películas de BiOCl con diferentes espesores.

$T_{C(hkl)}$ Pico	BiOCl 3min (MRL24)	BiOCl 5min (MRL25)	BiOCl 7min (MRL26)	BiOCl 9min (MRL27)
(001)	2.100	1.399	1.066	0.358
(002)	2.204	2.036	2.035	1.550
(101)	0.050	0.095	0.120	0.828
(110)	0.103	0.056	0.092	0.567
(102)	0.071	0.062	0.094	0.264
(003)	1.472	2.350	2.593	2.432

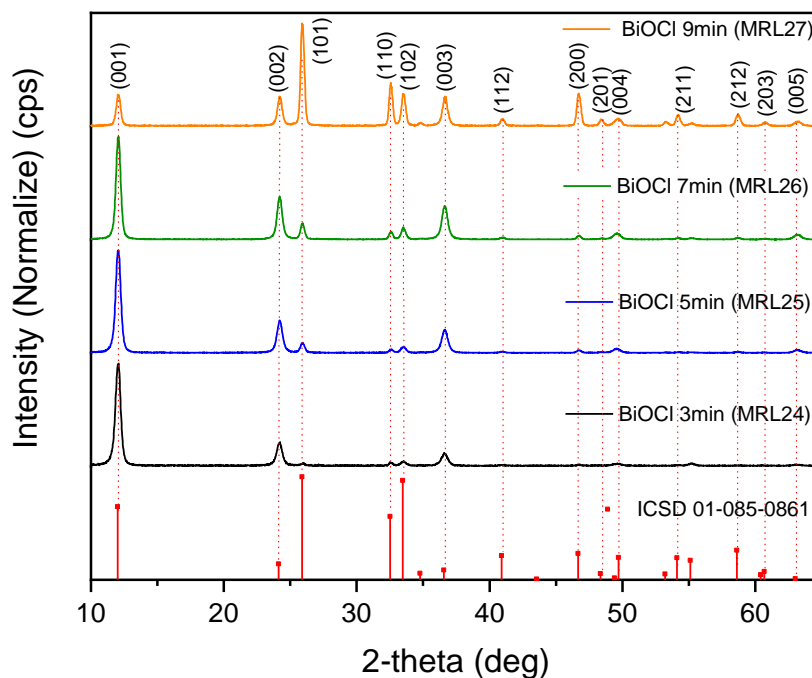


Fig. 5.2 Patrones de difracción de películas de BiOCl a diferentes espesores.

Se puede argumentar que el cambio en la textura (el pico más intenso) en la muestra de más tiempo de depósito, se debe a que la suspensión precursora durante el depósito de las películas de BiOCl por rocío pirolítico ultrasónico se precipita debido a que no es una solución homogénea, o existe un cambio en la composición de las gotas atomizadas, justo por la sedimentación de la solución precursora, que se observa con mayor claridad en tiempos más largos de depósito. También observamos que la película con 3 min de depósito que obtuvimos es uniforme y de 143 ± 15 nm de espesor (ver Tabla 4-2), el cual es suficiente para realizar las pruebas fotocatalíticas posteriores.

Además, mediante el programa de análisis PDXL2 se estimaron los parámetros de red (a, b, c, α , β y γ) los cuales son comparables con los registrados en el patrón de referencia (ver Tabla 5-2), los cuales nos indican que tenemos un sistema cristalino tetragonal.

Tabla 5-2 Parámetros estructurales de las películas de BiOCl de 3min.

Parámetro	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V[Å ³]
Patrón 01-085-0861	3.89	3.89	7.37	111.524
Calculado por PDXL2	3.889	3.889	7.365	111.384

A continuación se muestran las micrografías de las películas delgadas del semiconductor BiOCl obtenidas a una resolución de 50,000x y 10,000x con el detector SEI.

Las películas de BiOCl, BiOCl/Ag y BiOCl/Au fueron caracterizadas por un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM-7600F*. Microscopio equipado con cañón de emisión de campo tipo Schottky, permite obtener imágenes con alta resolución espacial y optimizar su funcionalidad analítica. Cuenta con un Lente objetiva Semi-In Lens que permite obtener ultra alta resolución. Además el SEM está equipado con 4 detectores para la obtención de imágenes. Dos detectores de electrones secundarios, uno colocado fuera de la lente objetiva (LEI) y otro detector tipo In Lens (SEI). Dos detectores de electrones retrodispersados, uno colocado fuera de la lente objetiva (LBE) y otro colocado dentro de la columna (RIBE). En este SEM se obtuvieron imágenes de la morfología de cada una de las películas.

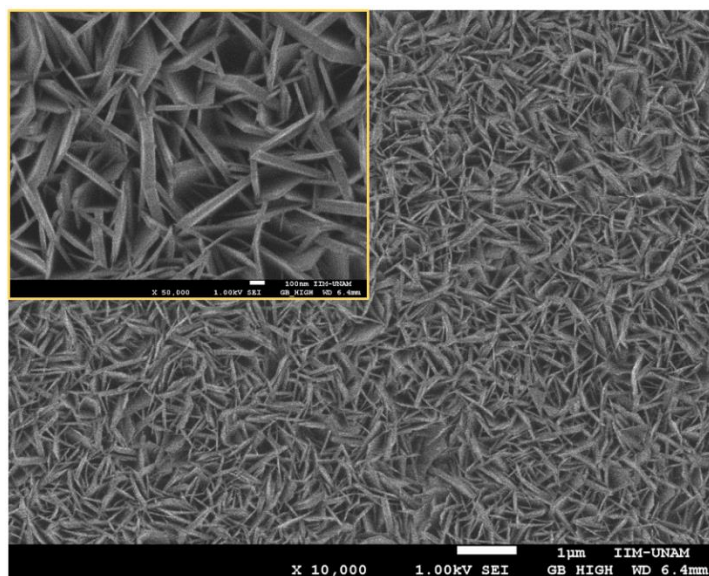


Fig. 5.3 Microscopía electrónica de barrido de la película delgada de BiOCl 3min a 10,000x y 50,000.

En la película de BiOCl, se aprecian estructuras en forma laminares con espesores que oscilan entre 20 y 100 nm, distribuidas de manera al azar (ver Fig. 5.3). Tenemos estructuras 2D que podemos comparar con otros autores, en la literatura encontramos estructuras con espesores muy delgados en diferentes formas como son discos 100-300 nm [6], placas de 100-300 nm [14], nanoplacas [16], placas de $\sim 1\mu\text{m}$ de espesor 50-200 nm [5], escamas de 540 ± 160 nm [21], láminas de 100nm de espesor [4], flores de 15 nm producidas por el apilamiento de placas [2], entre otras más.

Las películas delgadas de BiOCl dispersan demasiado la luz, por lo tanto la luz no se trasmite en las películas. No es posible distinguir la absorción de la dispersión para hacer el análisis a partir del coeficiente de absorción lineal α mediante estudios de transmitancia. Por lo tanto, para poder precisar el valor de la brecha de banda de las películas de BiOCl se utilizaron los espectros de reflectancia difusa de las películas y el modelo de *Kubelka-Munk* ($F(R)$).

Cabe señalar que a partir del espectro de reflectancia difusa no es posible evaluar el coeficiente de absorción. Para determinar dicho coeficiente se requiere de un tratamiento matemático basado en la teoría de *Kubelka-Munk*, a través del cual se obtiene un espectrograma de absorción convertido a partir del cual es posible determinar la brecha prohibida.

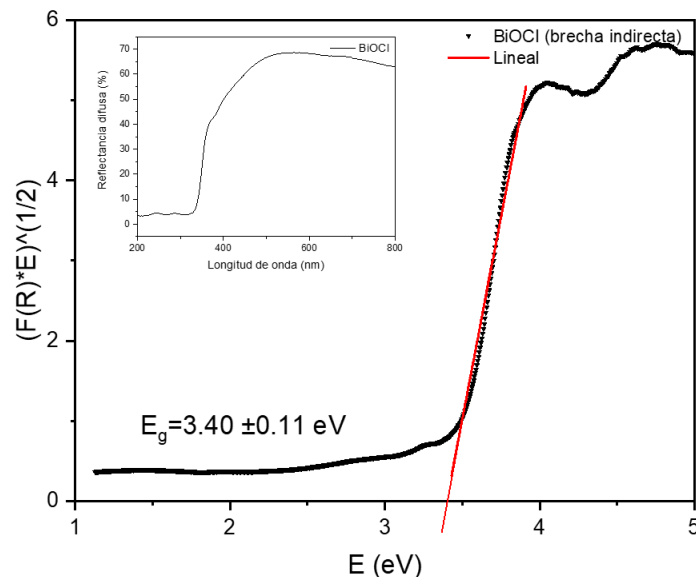


Fig. 5.4 Cálculo de E_g a partir de los espectros de reflectancia difusa de la película de BiOCl empleando el modelo de *Kubelka-Munk*.

En la Fig. 5.4 se presentan el gráfico de Tauc construido a partir de las mediciones de reflectancia difusa de las películas de BiOCl. El análisis muestra una relación lineal de $(F(R) * E)^{1/2}$ con la energía de excitación, consistente con una transición indirecta de la energía de banda prohibida. El valor estimado de la brecha prohibida fue de $3.40 \text{ eV} \pm 0.11 \text{ eV}$, el cual fue calculado de manera

similar por J. Stephenson y colaboradores, siendo su valor de 3.41 eV (~ 364 nm) [21], por lo cual podemos concluir que nuestras estimaciones son correctas.

Nuestra estimación de la brecha prohibida ajusta bien a los valores reportados en la literatura, tanto teóricos como experimentales, para el oxiclورو de bismuto (BiOCl), que es un semiconductor de brecha prohibida indirecta entre (3.2-3.46 eV) [4][14][15][50]. Este valor de brecha nos indica que nuestra película de BiOCl se activará al ser irradiada con fotones de longitud de onda menores o iguales a *365 nm*, es decir, en la región ultravioleta (UV). Recordando que un semiconductor se activa al ser irradiado con luz de igual o mayor energía que la de su brecha prohibida, de allí la importancia de poder determinar el tamaño de la brecha de las películas de BiOCl. Pues con estos datos podemos determinar la longitud de onda que debe tener la luz con la cual se irradiaran las películas.

Nuestros análisis y cálculos para determinar el tamaño de la brecha son consistentes con los realizados por J. Hu y colaboradores, ellos observan que sus muestras de BiOCl son transparentes en la región visible y descartan la fotoabsorción de sus muestras [16].

A continuación, se evaluó la actividad fotocatalítica de las películas BiOCl mediante la degradación de una solución acuosa del colorante orgánico índigo carmín (IC) a 5ppm. Las películas fueron sumergidas en 10 mL de la solución IC.

Primero, se analizó el equilibrio adsorción-desorción del colorante con las películas de BiOCl, para ello la solución de IC con la película fueron puestas en la oscuridad durante 30 minutos con agitación magnética (1200 rpm) para alcanzar dicho equilibrio. Se observó que la concentración de colorante después de estos 30 min fue muy similar a la concentración inicial, confirmando una adsorción mínima del colorante en la superficie de las películas del semiconductor como puede verse en la Fig. 5.6.

Luego, se midió la fotólisis del colorante IC, que es la degradación de la molécula IC únicamente por efecto de la luz. En la Fig. 5.5 podemos observar que el colorante tiene una degradación de 10.1% después de 3 horas de irradiación solar simulada. Para cada uno de los experimentos se midió la fotólisis del colorante IC y este valor se mantuvo de manera prácticamente constante en todos los experimentos.

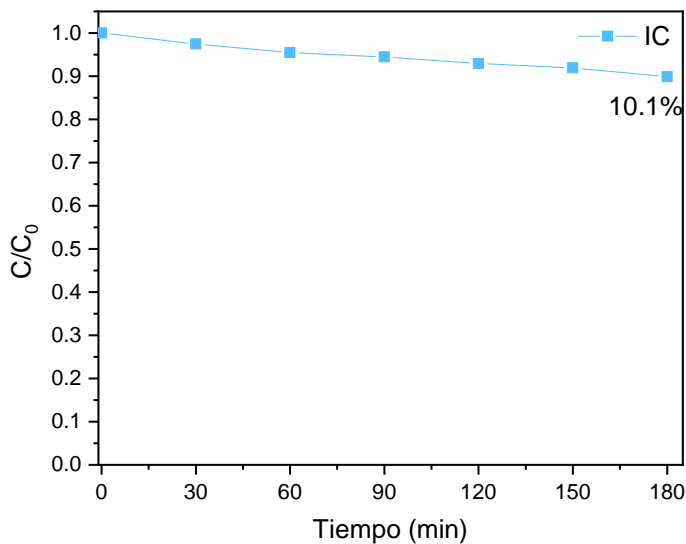


Fig. 5.5 Degradación del IC sin película (fotólisis).

Posteriormente, las películas dentro de la solución de IC se iluminaron con un simulador solar, con longitudes de onda que va de 336 hasta 1010 nm (UV-visible) como se describió en la sección 3.4 del presente trabajo. Se midió la absorbancia inicial de las muestras (C_0) y a distintos intervalos de tiempo ($C(t)$). Las mediciones se analizaron con el software UV-Probe y se obtuvo el porcentaje de degradación de acuerdo a la ecuación (22).

Se midió la actividad fotocatalítica de las películas de BiOCl de 3, 5, 7 y 9 min de depósito (ver Fig. 5.6). Donde se observó que las películas de BiOCl con 3 y 7 min de depósito fueron las obtuvieron un porcentaje mayor de degradación. Se tomó la decisión de usar como referencia para las películas decoradas con NPs metálicas de Ag y Au a la película de BiOCl con 3 min de depósito porque requiere menor cantidad de material y menor tiempo de depósito en comparación con película de BiOCl con 7 min de depósito.

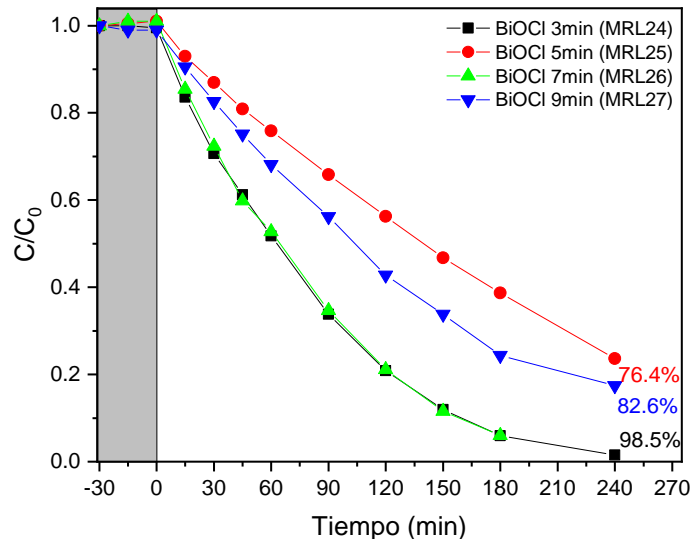


Fig. 5.6 Curvas de degradación del IC utilizando películas de BiOCl con tiempos de depósito de 3, 5, 7 y 9 min.

A continuación, se prepararon varias películas de BiOCl con 3 min depósito. En la Fig. 5.7 se presentan las curvas de degradación del colorante IC con las diferentes películas de BiOCl preparadas bajo las mismas condiciones. Se puede observar que tenemos una variación entre ellas, atribuimos esta variación a que no contamos con una solución precursora uniforme sino una suspensión, en la que la composición de cada gota nebulizada no fue exactamente la misma. Sin embargo, estas películas son notablemente superiores a las obtenidas previamente en nuestro grupo de trabajo, fueron conseguidas a partir de la transformación por baño químico con HCl de películas de Bi₂O₃ depositadas por rocío pirolítico neumático [31]. Las películas aquí elaboramos tienen las siguientes ventajas i) se obtienen películas de BiOCl en un solo paso con un tiempo muy corto de depósito (3 min) por rocío pirolítico ultrasónico; ii) la película tiene una sola fase, es decir, BiOCl puro; y iii) el recubrimiento es uniforme y tiene buena adherencia al sustrato. En las películas hechas por transformación química no se logra ninguna de estas características.

Para poder analizar los resultados, calculamos un promedio y una desviación estándar de los valores obtenidos para todas las muestras de 3 min de BiOCl, las cuales se pueden observar en la Fig. 5.7. La curva en color negro representa el promedio y su desviación estándar aparece como el intervalo en color negro. Después de 3 horas de exposición a irradiación se obtuvo un promedio de degradación de 82%, el comportamiento de la degradación promedio es muy similar a la muestra que representa la curva en rosa la MRL67b.

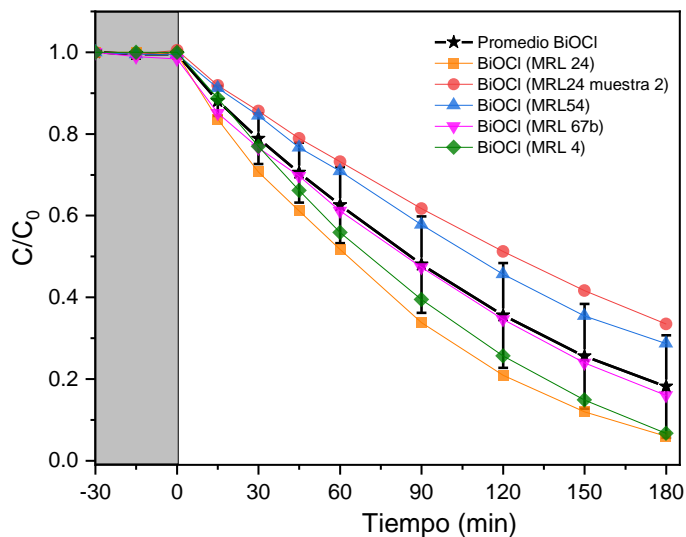


Fig. 5.7 Curvas de degradación del IC utilizando películas de BiOCl así como su promedio y desviación estándar.

Por otra parte, se probó la estabilidad del semiconductor BiOCl sometiendo a varios ciclos de degradación la misma película. Entre cada ciclo la película se enjuagó con agua desionizada en caso de que exista adsorción del colorante IC sobre la superficie.

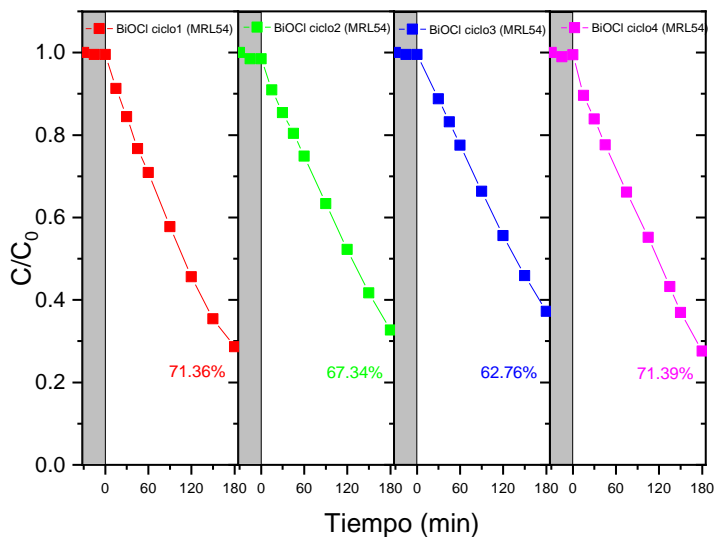


Fig. 5.8 Ciclos de degradación para el IC empleando la misma película de BiOCl.

Estos resultados experimentales (ver Fig. 5.8) indican que la actividad fotocatalítica del BiOCl es estable y tiene un buen rendimiento ya que después de cuatro ciclos de uso continuo, la película alcanzó un porcentaje de degradación similar al inicial de 71.36%. Además, estos resultados son coherentes con los obtenidos por X. Zhang y colaboradores. En el trabajo reportado por X. Zhang,

se evaluó la estabilidad de películas de BiOCl depositadas sobre titanio siguiendo la degradación de naranja de metilo (MO, con una concentración de 10 mg /L) y utilizando una lámpara UV de 250 W con una longitud de onda de emisión principal de 365 nm. Ellos observaron que usando su película de BiOCl, la relación de degradación de MO alcanza el 98% después de 2.5 h en el primer ciclo y todavía permanece en el 90% en el quinto ciclo [20].

Una vez probada la estabilidad de las películas de BiOCl se analizó el posicionamiento de las bandas del semiconductor.

Para obtener información acerca de las posiciones de las bandas del semiconductor BiOCl se sometieron películas del mismo semiconductor a pruebas de espectroscopía de impedancias electroquímica. El modelo *Mott-Schottky* se utilizó para calcular el potencial de banda plana E_{fb} con los datos obtenidos de la Fig. 5.9. Se observa que el material es un semiconductor tipo-n, ya que la pendiente es positiva, este resultado es consistente con los obtenidos por J. Stephenson [21], lo cual indica que la mayoría de los portadores de carga son electrones e^- . Los datos fueron medidos usando el electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).

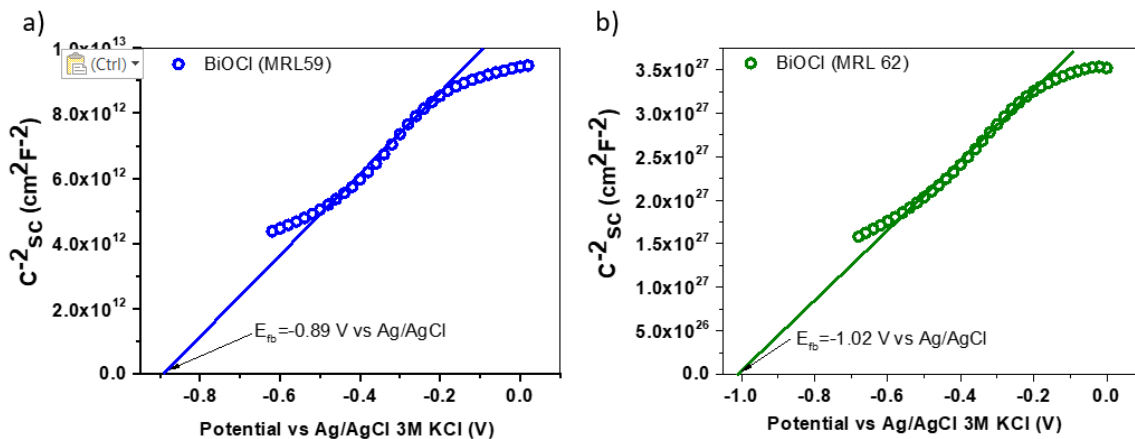


Fig. 5.9 Gráficos de Mott-Schottky para películas de BiOCl a) BiOCl 3 min (MRL59) a 1000 Hz y b) BiOCl 3 min (MRL62) a 100 Hz.

Para ambas películas de BiOCl (ver Fig. 5.9) se observan E_{fb} similares -0.89 V y -1.02 V respectivamente con respecto al electrodo de Ag/AgCl lo que implica que hay consistencia a diferentes frecuencias. Considerando que el semiconductor BiOCl es tipo-n el potencial de banda plana (E_{fb}) es equivalente a la posición del borde de la BC, para encontrar el borde de la BV aplicamos la ec. (23)

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad (23)$$

También se pueden estandarizar o comparar los datos medidos con el electrodo de Ag/AgCl comparados los del electrodo reversible de hidrógeno (RHE) empleando la ec. (24) [51][52]

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 * pH + E_{Ag/AgCl}^0 [V] \quad (24)$$

donde E^0 a 25°C

$$E_{Ag/AgCl}^0 = 0.1976 [V] \quad (25)$$

La Fig. 5.10 muestra el diagrama de bandas del BiOCl a pH neutro (pH=7), junto con algunos potenciales redox de especies reactivas de oxígeno como radicales hidroxilo $\bullet OH$ y radicales súper óxido $O_2^{\bullet -}$, que fueron calculados a partir de la ec. (24) y los valores reportados en la literatura[53] [54] [55]. Podemos ligar estos resultados con los obtenidos empelando agentes de sacrificio donde se comprobó la existencia de súper óxido $O_2^{\bullet -}$ y los experimentos de fluorescencia donde se comprobó la existencia de radicales hidroxilo $\bullet OH$ para las películas de BiOCl, como se mostrará más adelante.

De acuerdo con los potenciales *redox*, se verifica que las bandas de valencia y de conducción del BiOCl tienen una posición adecuada para la formación tanto de radicales hidroxilo como de radicales superóxido, ambos con un poder oxidante importante para la degradación de moléculas orgánicas.

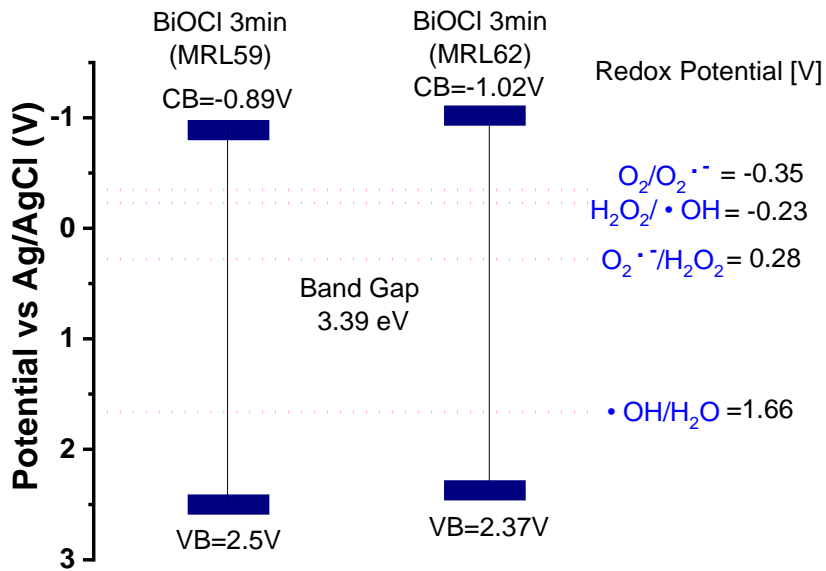


Fig. 5.10 Estructura de bandas para el BiOCl.

Para hacer más eficiente el fotocatalizador, se procedió a decorar las superficies del semiconductor BiOCl con nanopartículas metálicas como una forma efectiva de disminuir la velocidad de recombinación de los portadores de carga, pares electrón-hueco, durante la actividad fotocatalítica.

5.2. Películas de BiOCl decoradas con nanopartículas de Au y Ag

La Fig. 5.11 muestra las micrografías de la película de BiOCl con nanopartículas de Au, obtenidas con diferentes magnificaciones con el detector SEI. En las películas BiOCl/Au se pueden observar las mismas estructuras laminares que corresponden a BiOCl y además se aprecian unos pequeños cúmulos que corresponden a Au. Se hizo un análisis del tamaño de los cúmulos de Au usando el software *ImageJ* los cuales tienen un tamaño de partícula de entre 11 a 20 nm, la dispersión del tamaño de partícula se observa en la Fig. 5.12.

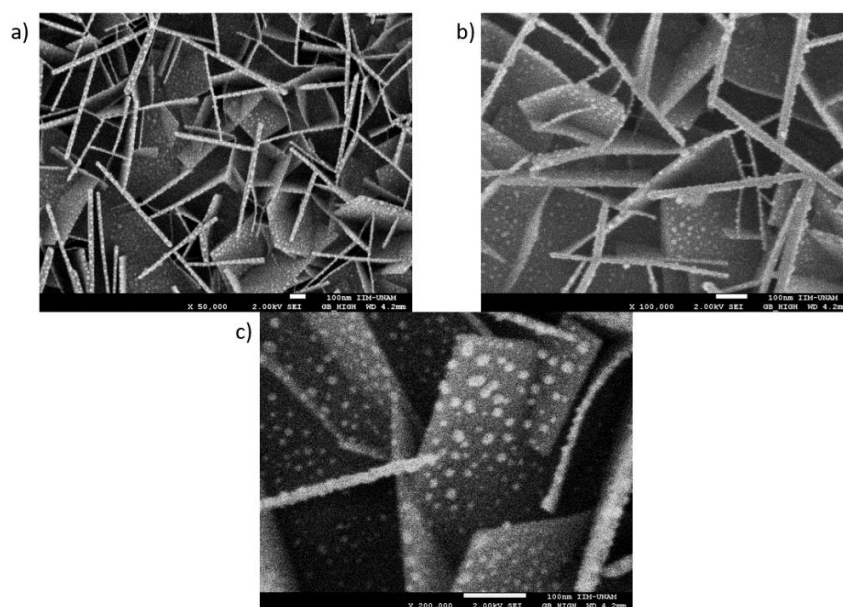


Fig. 5.11 Microscopía electrónica de barrido de la película delgada de BiOCl/Au a) 50,000x, b) 100,000x y c) 200,000x.

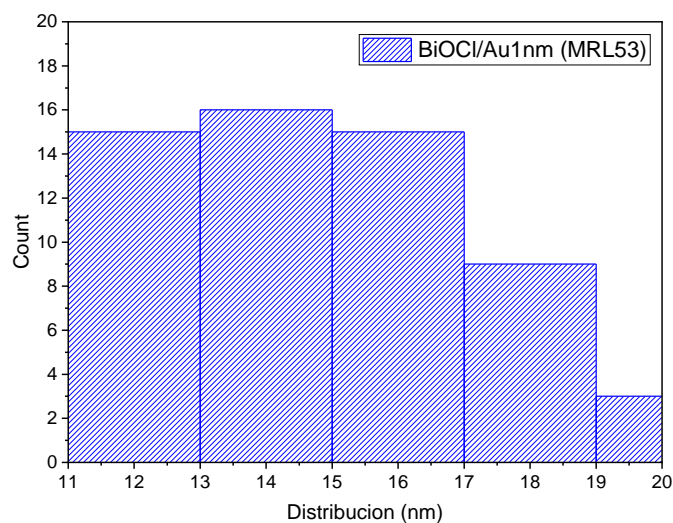


Fig. 5.12 Distribución de tamaño de partículas de Au en las películas delgadas de BiOCl.

La Fig. 5.13 muestra las micrográficas de la película de BiOCl con Ag, con diferentes magnificaciones con el detector SEI. En las películas BiOCl/Ag se pueden observar las mismas estructuras laminares que corresponden a BiOCl, pero no se distingue a las partículas metálicas de Ag, pero se corroboró la presencia de Ag por medio de un análisis elemental utilizando espectroscopia de rayos-X de energía dispersa (EDS) que analiza los rayos-X generados como producto de la interacción del haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido con la película de BiOCl/Ag sometida a análisis para la identificación y cuantificación de rayos-X característicos de elementos como lo muestra la Fig. 5.13 y Tabla 5-3.

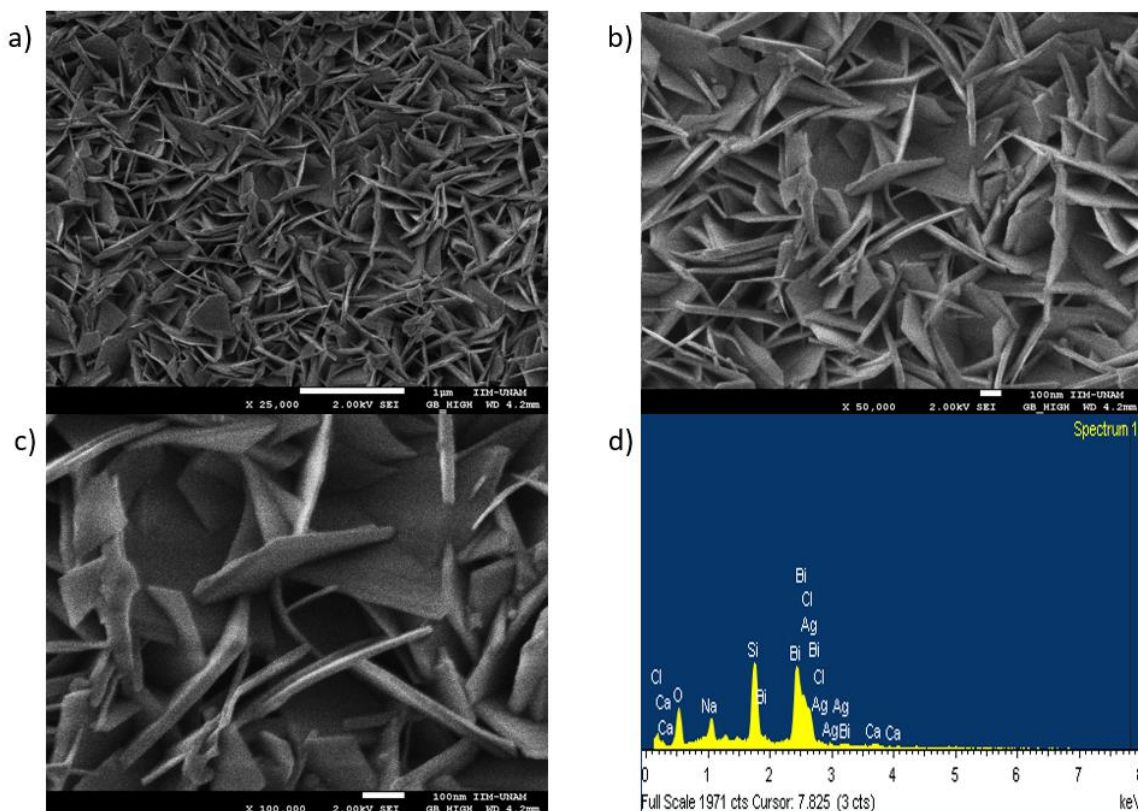


Fig. 5.13 Microscopía electrónica de barrido de la película delgada de BiOCl/Ag a) 25,000x, b) 50,000x y c) 100,000x d) Análisis EDS de la película BiOCl/Ag.

Tabla 5-3 Análisis elemental por EDS.

Element	Weight%	Atomic%
O	13.21	42.48
Na	2.92	6.53
Si	11.00	20.15
Cl	9.41	13.66
Ca	1.10	1.41
Ag	1.79	0.85
Bi	60.58	14.92
Totals	100.00	100.00

Posteriormente, se hizo el cálculo de la brecha para diferentes muestras de BiOCl/Au cada una de ellas con cantidades diferentes de Au depositado en la superficie de las películas de BiOCl. En la Fig. 5.14 a) la película BiOCl/Au0.5nm tiene la menor cantidad de Au depositado sobre la superficie y una brecha de $3.42 \text{ eV} \pm 0.16 \text{ eV}$, para la Fig. 5.14 b) la película BiOCl/Au1nm con una cantidad intermedia de Au entre las películas anteriores y una brecha de $3.43 \text{ eV} \pm 0.17 \text{ eV}$ y la Fig. 5.14 c) la película BiOCl/Au1.5nm la película con mayor cantidad de Au depositado sobre la superficie y una brecha de $3.36 \text{ eV} \pm 0.27 \text{ eV}$. Como podemos observar los valores son similares entre sí y están alrededor de 3.4 eV y al ser muy similar al obtenido para la película de BiOCl sin partículas metálicas, podemos concluir que la adición de nanopartículas metálicas de Au en la superficie de la película de BiOCl no afecta de manera significativa el tamaño de la brecha. De igual manera, las películas de BiOCl/Au se activaran al ser irradiadas con fotones en la región UV.

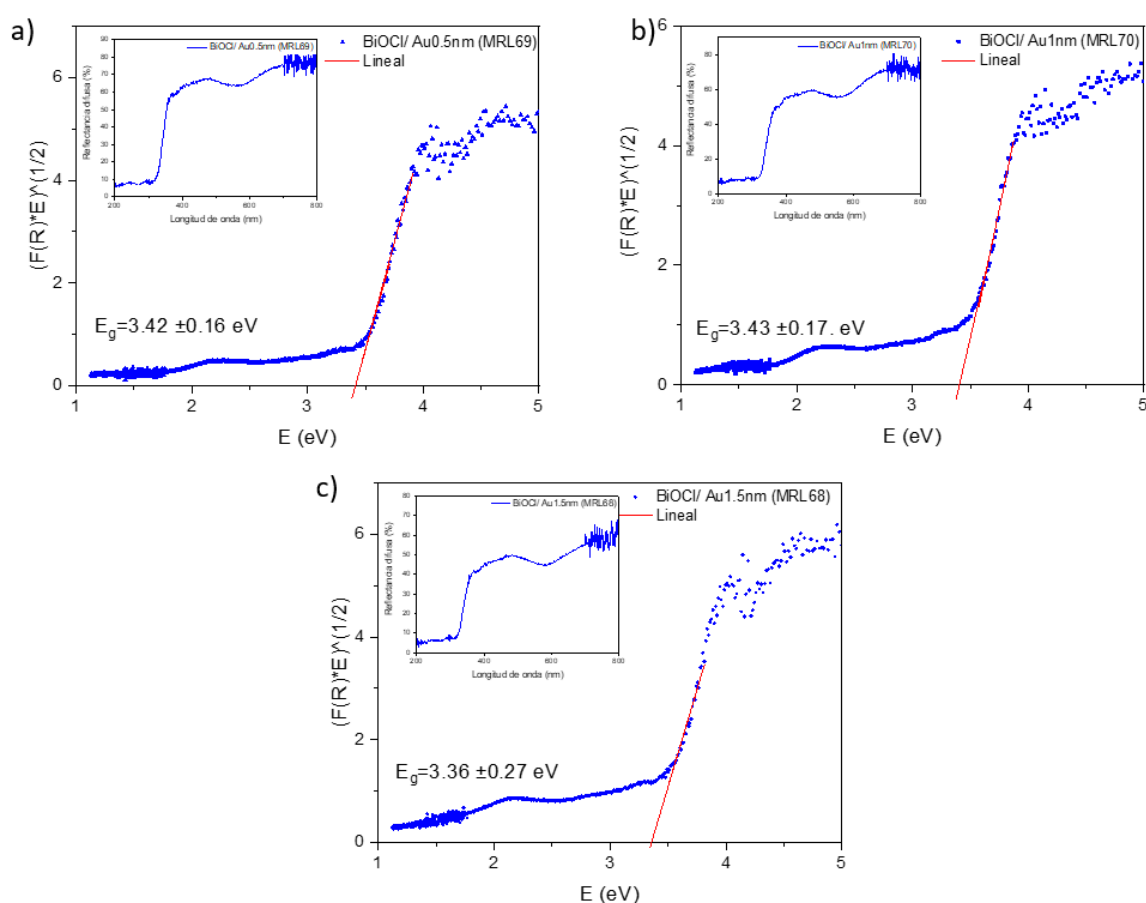


Fig. 5.14 Cálculo de E_g a partir de los espectros de reflectancia difusa empleando el modelo de Kubelka-Munk de las películas de a) BiOCl/Au0.5nm, b) BiOCl/Au1nm y c) BiOCl/Au1.5nm.

Por último, se hizo el cálculo de la brecha para la película de BiOCl/Ag, la Ag fue depositado en la superficie de las películas de BiOCl. En la Fig. 5.15 se muestran el espectro resultante y se obtuvo una brecha de $3.45 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$. De igual manera que las películas decoradas con Au, el valor para la brecha de películas con Ag está alrededor de 3.4 eV y al ser muy similar al obtenido para la

película de BiOCl sin partículas metálicas, podemos concluir que la adición de partículas metálicas de Ag tampoco afecta de manera significativa el tamaño de la brecha. Por lo tanto, las películas de BiOCl/Ag se activarán al ser irradiadas con fotones en la región UV.

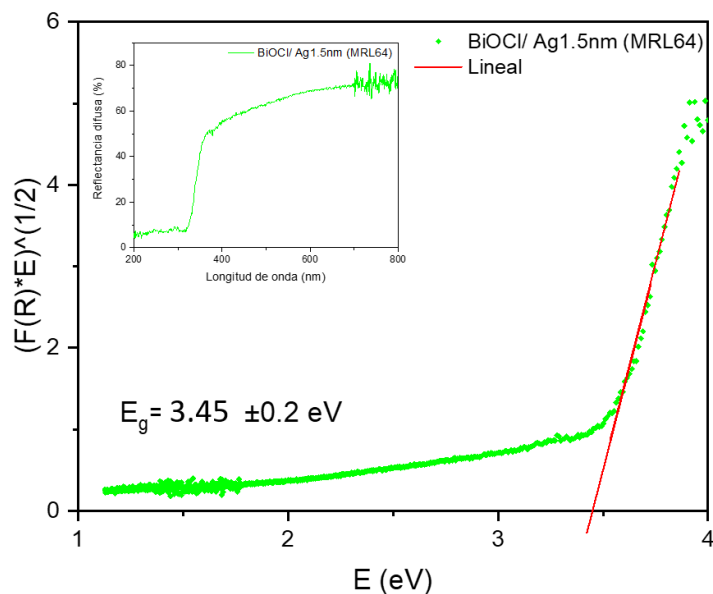


Fig. 5.15 Cálculo de E_g a partir de los espectros de reflectancia difusa de la película de BiOCl/Ag empleando el modelo de Kubelka-Munk.

Ahora analizaremos la actividad fotocatalítica de las películas de BiOCl con partículas metálicas (BiOCl/Ag y BiOCl/Au) como se hizo con las películas de BiOCl. Para ello, evaluamos nuevamente la degradación de la molécula de prueba colorante orgánico índigo carmín (IC)

En la Fig. 5.16 se presentan las curvas de degradación del IC con películas delgadas de BiOCl/Ag con diferentes tiempos de depósito de Ag (10s, 20s, 30s y 40s). El resultado de agregar partículas de Ag por rocío pirolítico neumático no representó una mejora para la película de BiOCl. Probablemente la plata depositada no se quedó en su estado metálico, sino en estado oxidado lo que disminuyó la actividad de la película.

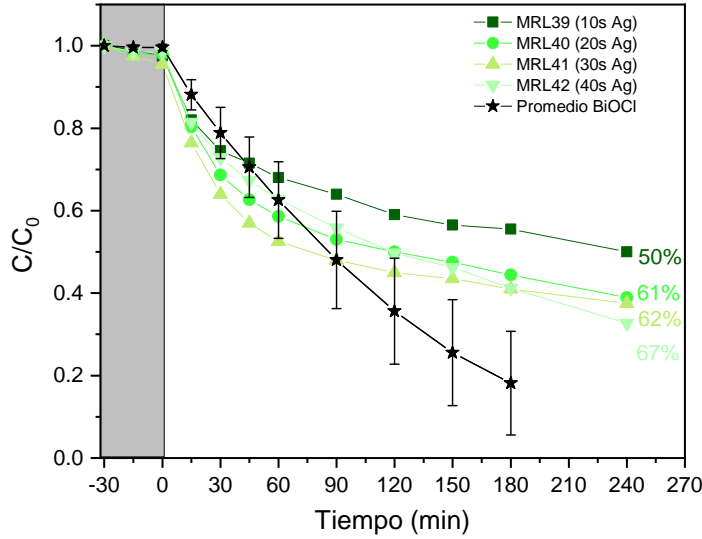


Fig. 5.16 Curvas de degradación del IC utilizando películas de BiOCl/Ag con diferentes tiempos de depósito de Ag (Neumático).

Se procedió a decorar nuevamente las películas de BiOCl con partículas metálicas de Ag empleando ahora la técnica de Sputtering. En la Fig. 5.17 se presentan las curvas de degradación del IC con películas delgadas de BiOCl/Ag con espesores de Ag (0.5nm, 1nm y 1.5nm).

Podemos observar que en algunos casos BiOCl/Ag1.5nm y BiOCl/Ag0.5nm la degradación fue ligeramente mayor que para la película de BiOCl pura. Sin embargo, esta mejora está dentro de la desviación estándar de nuestras películas de BiOCl y por lo tanto no podemos determinar con certeza si la mejora fue debida a la presencia de las partículas metálicas en la superficie del semiconductor o por variaciones intrínsecas de la película.

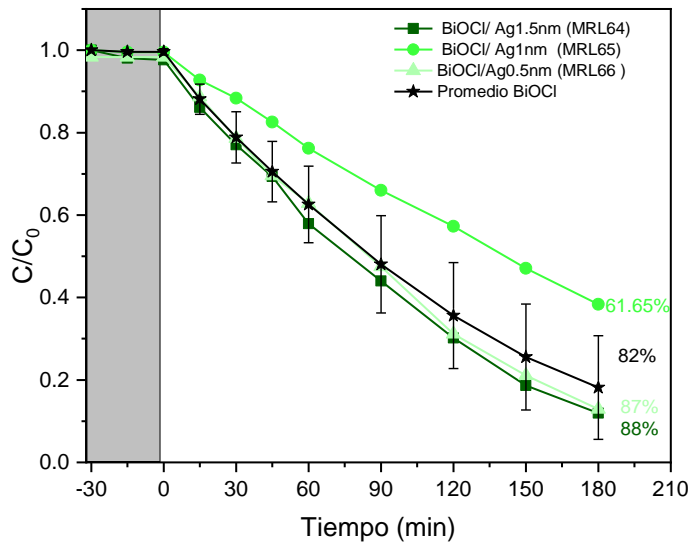


Fig. 5.17 Curvas de degradación del IC utilizando películas de BiOCl/Ag con diferentes tiempos de depósito de Ag (Sputtering).

En la Fig. 5.18 se presentan las curvas de degradación del IC con películas delgadas de BiOCl/Au con espesores de Au (0.5nm, 1nm y 1.5nm).

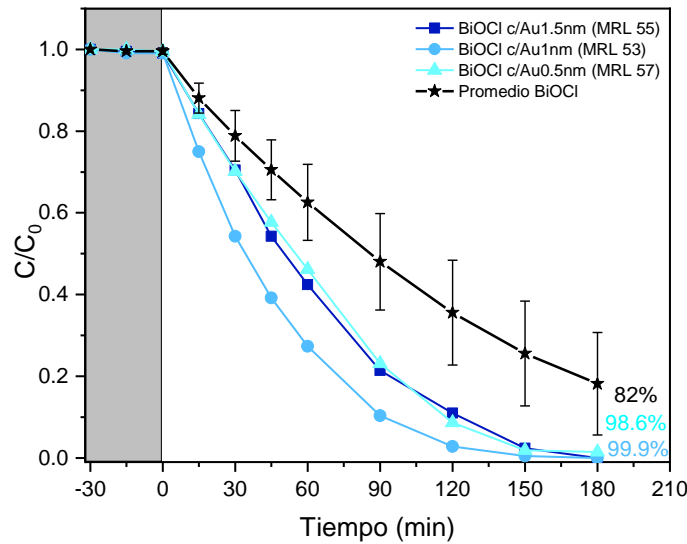


Fig. 5.18 Curvas de degradación del IC utilizando películas de BiOCl/Au con diferentes tiempos de depósito de Au (Sputtering).

Podemos observar claramente que las películas BiOCl/Au tienen mayor degradación del colorante IC en 3 h que la película de BiOCl sin partículas metálicas, estas mejoras están fuera de la desviación estándar de nuestras películas de BiOCl y por lo tanto podemos determinar con certeza que la mejora se debe a la presencia de las nanopartículas metálicas de Au en la superficie del semiconductor. De las películas con Au determinamos que la mejor fue BiOCl/Au1nm por tener 99.9% de degradación con menor cantidad de Au, puesto que la muestra BiOCl/Au1.5nm también obtuvo 99.9% de degradación en 3 h. Si analizamos la degradación en el régimen difusivo, es decir cuando $C/C_0 > 0.2$ en la gráfica 5.17, podemos observar que la película con mejor degradación fue BiOCl/Au1nm, pues supera el 95% de degradación a los 120 minutos de reacción.

Si hacemos una comparación de las muestras con mayor degradación de cada serie ahora en el régimen difusivo podemos observar que la que mejor actividad fotocatalítica la tuvo la muestra BiOCl/Au1nm al tener 97.2 % de degradación en 2 horas (ver Fig. 5.19 y Fig. 5.20a)).

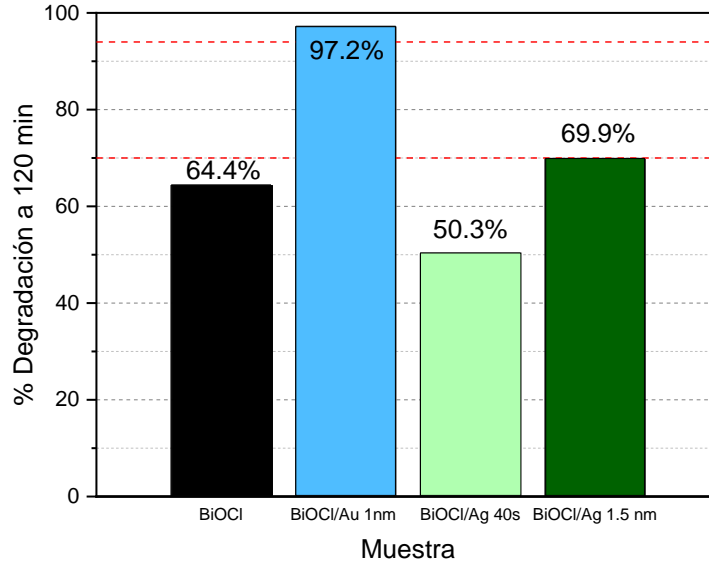


Fig. 5.19 Comparación de películas BiOCl, BiOCl/Ag y BiOCl/Au con mejor degradación del IC a 120 min

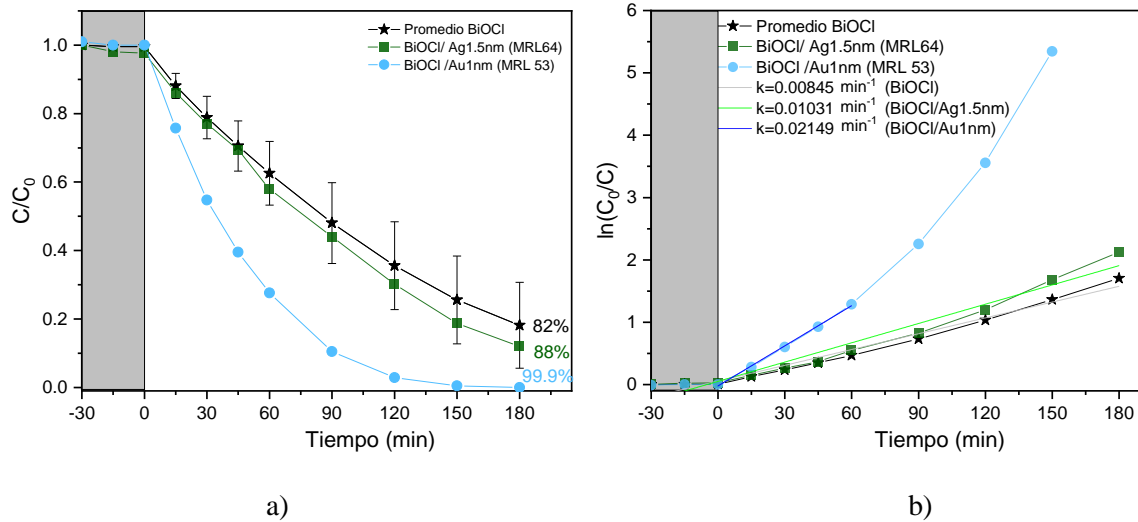


Fig. 5.20 a) Curvas de degradación del IC utilizando películas de BiOCl, BiOCl/Ag y BiOCl/Au. b) Tratamiento cinético de pseudo-primer orden.

La cinética química aborda cuestiones importantes en la fotocatalisis heterogénea, se refiere a la velocidad de reacción y el rendimiento. La cinética química está relacionada con la desaparición o aparición de sustancias químicas, las cuales tienen consecuencias directas sobre la velocidad de reacción. Durante las reacciones fotocatalíticas se pueden formar diversos productos en distintas cantidades, por lo que es conveniente medir las velocidades de reacción basadas en la desaparición o aparición de los productos midiendo la propiedad que sea más fácil de medir, como puede ser la concentración. La mayoría de los procesos que se han estudiado se monitorean con base en la desaparición de especies iniciales son conocidos como modelos de decaimiento.

Emplearemos el modelo cinético de pseudo primer orden pues la velocidad de reacción depende de la concentración del colorante y puede presentar varias pendientes a bajas concentraciones. Calculando las constantes de rapidez de reacción, obtenemos que la de mayor valor corresponde a la película que contiene Au con $k = 0.02149 \text{ min}^{-1}$, en comparación con las películas de BiOCl y BiOCl/Ag1.5nm, $k = 0.00845 \text{ min}^{-1}$ y $k = 0.01031 \text{ min}^{-1}$ respectivamente (ver Fig. 5.20 b)). Por lo tanto podemos concluir que la película BiOCl/Au1nm tiene mejor actividad fotocatalítica.

5.3. Identificación de especies reactivas

Radicales hidroxilo

Para identificar la presencia de radicales hidroxilo en la reacción fotocatalítica se realizó un método cualitativo, la técnica de fluorescencia. A continuación se presentan los espectros de emisión de fluorescencia en las películas de BiOCl y BiOCl/Au, para ello se utilizó una solución de *Ácido Tereftálico* (TA). La reacción de TA con radicales $\bullet\text{OH}$ producido a partir de H_2O_2 u otra fuente ofrece una manera conveniente de seguir el curso de la producción de radicales de oxígeno.

BiOCl

Los espectros de fluorescencia en la Fig. 5.21 demuestran una reacción de hidroxilación de ácido tereftálico, el cual reacciona en presencia de radicales hidroxilos, produciendo *ácido 2-hidroxitereftálico* o *hidroxitereftalato* (HTA) (ver Fig. 3.7) [47], mostrando una acumulación de HTA a 430 nm con la película delgada de BiOCl durante un período de irradiación de 2 h. La producción de HTA debido a la película delgada de BiOCl aumentó de manera casi lineal con el tiempo de irradiación como se muestra en la Fig. 5.22.

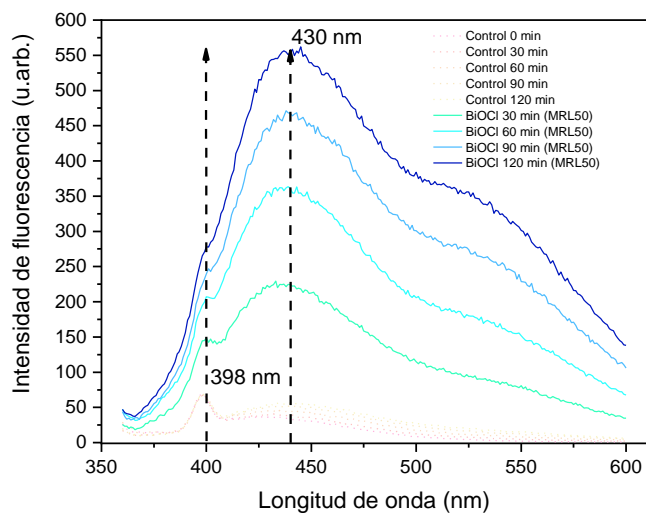


Fig. 5.21 Espectros de fluorescencia que muestran la acumulación de HTA a partir de la película de BiOCl irradiada durante un período de 2 h con 30 min entre lecturas.

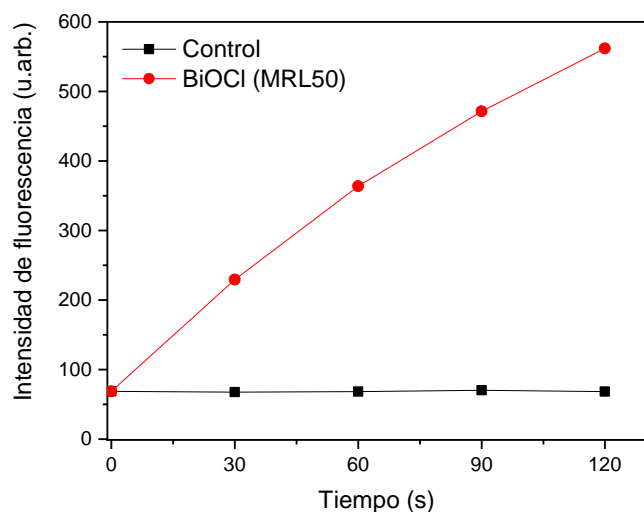


Fig. 5.22 La producción de HTA a partir de la película delgada BiOCl vs tiempo de irradiación.

BiOCl/Au

La reacción de hidroxilación de ácido tereftálico con la película de BiOCl/Au, mostró una baja acumulación de HTA a 427nm durante un período de irradiación de 3 h (ver Fig. 5.23). La producción de HTA a partir de la película delgada de BiOCl/Au aumentó casi de manera lineal con el tiempo de irradiación como se muestra en la Fig. 5.24, pero en mucho menor cantidad comparada con la película de BiOCl. Esto indica que la adición de partículas de Au disminuye notablemente la formación de radicales hidroxilo del BiOCl.

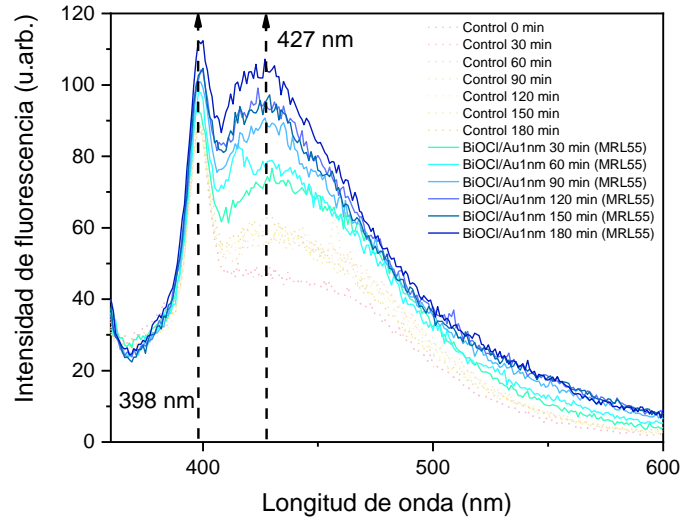


Fig. 5.23 Espectros de fluorescencia que muestran la acumulación de HTA a partir de la película de BiOCl/Au irradiada durante un período de 3 h con 30 min entre lecturas.

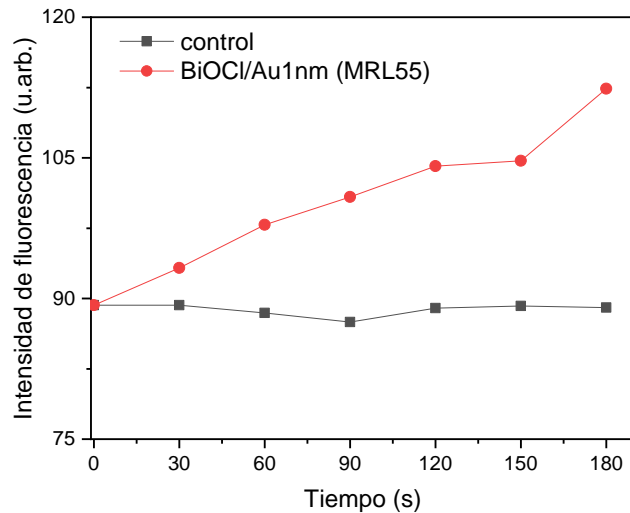


Fig. 5.24 La producción de HTA a partir de la película delgada BiOCl/Au vs tiempo de irradiación.

Otras especies radicales

Para evaluar la presencia y relevancia de especies oxidativas, se han aplicado sustancias orgánicas e inorgánicas capaces de interferir en los procesos de oxidación avanzada. Estas sustancias se denominan agentes de sacrificio o *scavengers*, que reaccionan rápida y específicamente con un radical, generando una especie estable que no interfiere con la reacción, eliminando así el efecto de este radical en la degradación. Con el fin de identificar otras posibles especies radicales responsables de la degradación del colorante IC, se realizaron pruebas donde se agregaron diferentes agentes de sacrificio. Se usa como inhibidor de radicales súper oxido $O_2^{\cdot-}$ p-benzoquinona. Para inhibir la

formación de huecos h^+ se emplean especies donadoras de e^- como el oxalato y el ácido fórmico, para nuestro experimento empleamos al oxalato de amonio con nitrógeno. Y para confirmar la contribución de los radicales hidroxilo $\cdot OH$ se emplean los alcoholes, en nuestro caso empleamos al metanol o tert-butanol [56][57].

Para evaluar la especies radicales responsables de la degradación del colorante IC. Se emplearon las siguientes concentraciones de los agentes de sacrificio mostradas en la Tabla 5-4.

Tabla 5-4 Condiciones experimentales para pruebas de radicales con agentes de sacrificio.

Sustancia	Inhibe	Concentración
Nitrógeno N_2	Súperóxidos $O_2^{\cdot-}$	Burbujeo constante
Oxalato de Amonio	Huecos h^+	4 mM
Tert-Butanol	Hidroxilos $\cdot OH$	5 mM

La degradación del colorante IC disminuyó significativamente cuando se burbujeó nitrógeno N_2 durante la reacción, como se muestra en la Fig. 5.25; la gráfica en color negro es la degradación de IC por medio de la película de BiOCl sin emplear agentes de sacrificio y las gráficas en color azul y rosa son la degradación del colorante pero usando N_2 , el cual desplaza al oxígeno O_2 disuelto en el agua, por ello no existe una especie química a reducir y por lo tanto se inhiben los radicales $O_2^{\cdot-}$. Con este experimento se confirma la presencia de radicales $O_2^{\cdot-}$. Por lo tanto, $O_2^{\cdot-}$ podría ser una de las principales especies activas para la degradación del IC bajo irradiación solar simulada. Podemos suponer que la película de BiOCl al ser irradiada con luz solar simulada, los electrones en la banda de valencia fueron motivados hasta la banda de conducción, los electrones generados mostraron una vida útil larga, lo que podría reaccionar eficientemente con O_2 para producir $O_2^{\cdot-}$. Posteriormente, el $O_2^{\cdot-}$ reaccionó con el IC y condujo a la degradación de colorante.

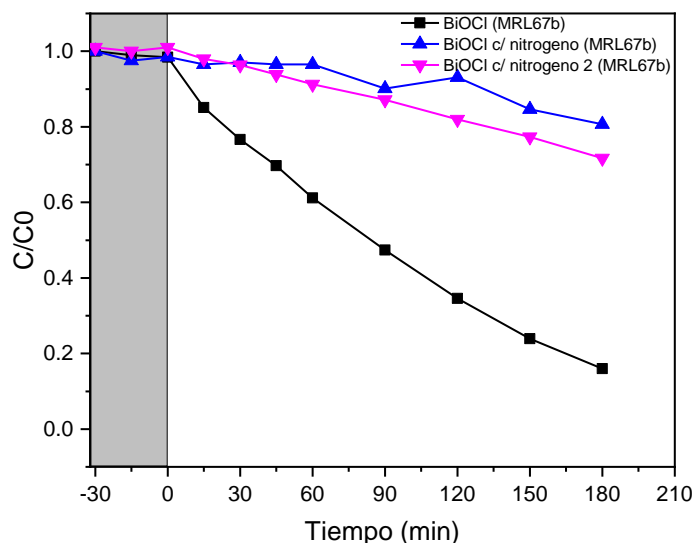


Fig. 5.25 Experimentos de captura de especies reactivas: N_2 como inhibidor de $O_2^{\cdot-}$, para la película de BiOCl.

La degradación del IC no se vio afectada significativamente por la adición de oxalato de amonio, como se muestra en la Fig. 5.26, lo que indica que los huecos h^+ no fueron las principales sustancias activas en la reacción fotocatalítica con la película de BiOCl. La gráfica en color negro es la degradación de IC por medio de la película de BiOCl y las gráficas en color verde claro es la degradación del colorante pero usando oxalato de amonio como inhibidor de los radicales h^+ , parecería que la degradación del IC es mayor con el inhibidor pero esto se debe a que existe mucha fotólisis en el IC debido a la presencia del oxalato de amonio, si restamos dicha fotólisis a la reacción fotocatalítica obtendremos la degradación debida solo al oxalato de amonio representada en la gráfica punteada de color verde oscuro.

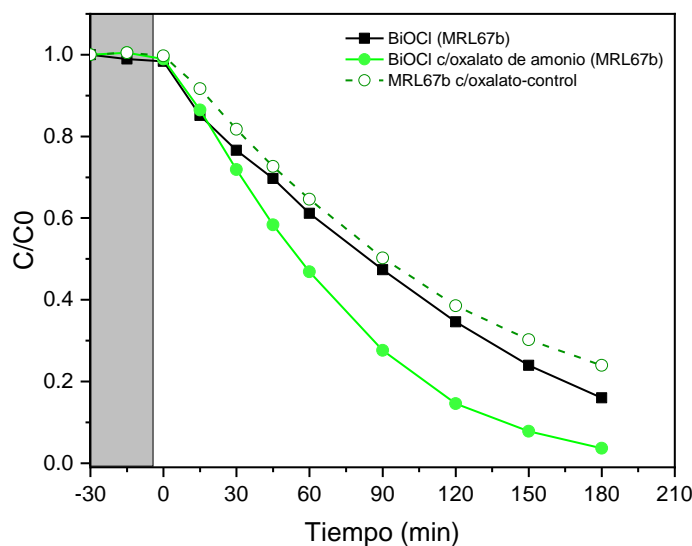


Fig. 5.26 Experimentos de captura de especies reactivas: oxalato de amonio como inhibidor de h^+ , para la película de BiOCl.

BiOCl/Au

La degradación del colorante IC disminuyó ligeramente cuando se burbujeó nitrógeno N_2 durante la reacción, como se muestra en la Fig. 5.27; la gráfica en color negro es la degradación de IC por medio de la película de BiOCl, la gráfica en color rojo es debido a la película de BiOCl/Au y la gráfica de color azul es la degradación del colorante usando N_2 como inhibidor de los radicales $O_2^{\bullet-}$. A diferencia de lo que ocurrió con la película de BiOCl, cuando se agregaron partículas de Au la reacción no se vio muy afectada al inhibir las especies de oxígeno mediante el burbujeo de nitrógeno. Con esto podemos decir que los radicales $O_2^{\bullet-}$ no juegan un papel fundamental en la reacción de degradación del IC.

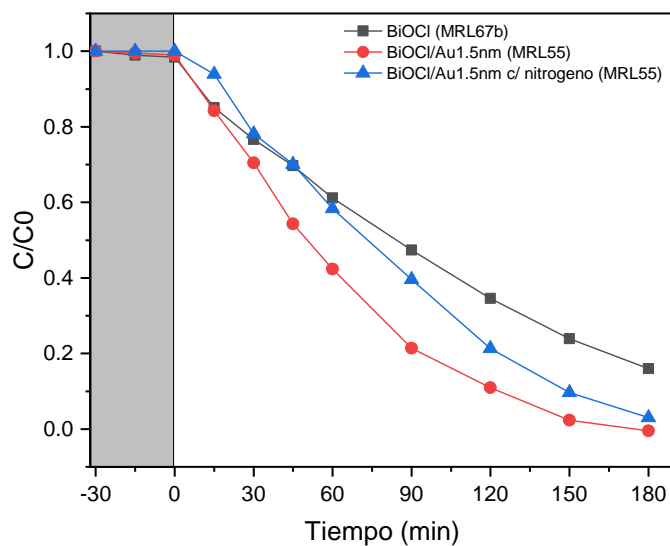


Fig. 5.27 Experimentos de captura de especies reactivas: N_2 como inhibidor de O_2^* , para la película de BiOCl/Au.

La degradación del IC no se vio afectada significativamente por la adición de oxalato de amonio, como se muestra en la Fig. 5.28, lo que indica que los huecos h^+ no fueron las principales sustancias activas en la reacción fotocatalítica con la película de BiOCl/Au. La gráfica en color negro es la degradación de IC por medio de la película de BiOCl, la gráfica en color rojo es debido a la película de BiOCl/Au y la gráfica en color verde claro es la degradación del colorante pero usando oxalato de amonio como inhibidor de los radicales h^+ , parecería que la degradación del IC es mayor con el inhibidor pero esto se debe a que existe mucha fotólisis en el IC debido a la presencia del oxalato de amonio, si restamos dicha fotólisis a la reacción fotocatalítica obtendremos la degradación debida solo al oxalato de amonio representada en la gráfica punteada de color verde oscuro.

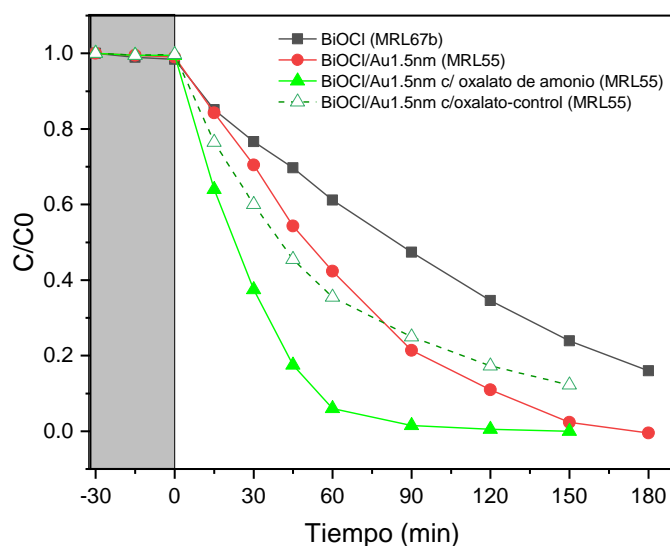


Fig. 5.28 Experimentos de captura de especies reactivas: oxalato de amonio como inhibidor de h^+ , para la película de BiOCl/Au.

5.4. Mecanismo de degradación

A continuación se muestran los espectros de absorción de la solución acuosa de colorante IC como función del tiempo de irradiación bajo luz solar simulada al usar las películas de BiOCl, BiOCl/Au y BiOCl/Ag.

En el caso de la película de BiOCl, se aprecia la desaparición de la banda en 611 nm que corresponde al doble enlace de la molécula de IC, asociada a su color azul característico; también se observa la disminución significativa de la banda de 286 nm y dos puntos isobécticos en 249 y 212 nm (ver Fig. 5.29 a) y b)). Este comportamiento se asocia con la formación de ácido isatín sulfónico y de ácido 2-amino-5-sulfo-benzóico. Estos subproductos de reacción se obtienen por la oxidación del IC vía radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ o superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ [58]. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno (con la subsecuente inhibición de especies de oxígeno), el mecanismo de reacción cambia drásticamente, como se puede observar en la Fig. 5.29c). En este caso, la banda principal disminuye un poco, quedando lejos de desaparecer. Además, se observan puntos isobécticos en 486, 357 y 276 nm que indican la formación de la especie leuco-IC, que se forma por una reacción de reducción. Finalmente, en la Fig. 5.29 d) se muestra la evolución en presencia de oxalato de amonio (inhibidor de h^+). En este caso, desaparece la banda principal de 611, disminuye la banda de 286 nm, pero se alcanza a observar la presencia de puntos isobécticos en 435, 372 y 253 nm. Esto puede indicar que existen varios subproductos del IC, tanto ácido isatín sulfónico como presencia del leuco-IC aunque en menor concentración. De aquí se puede concluir que las especies dominantes en el BiOCl son el radical hidroxilo en primer lugar y el radical superóxido en segundo, como se mostró en la Fig. 5.25. y se confirmó con las pruebas electroquímicas.

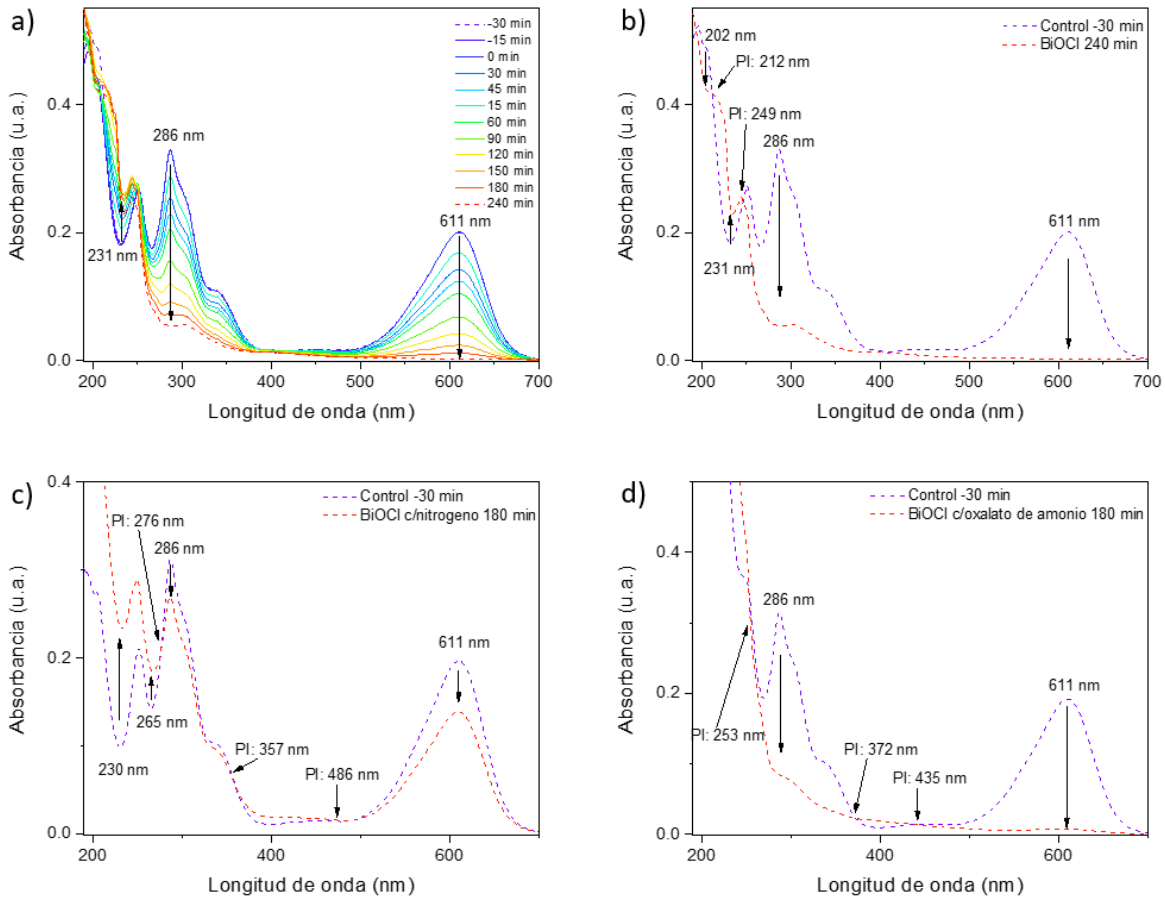


Fig. 5.29 a) Evolución del espectro de absorción del IC al usar una película delgada de BiOCl. b) Espectro control y después de 240 minutos de reacción en ambiente normal; c) espectro control y después de 180 min de reacción en atmósfera de N₂; d) espectro control y después de 180 min de reacción adicionando oxalato de amonio.

Cuando se decora la película de BiOCl con nanopartículas de oro en la superficie, la reacción fotocatalítica cambia ligeramente respecto a la que no tiene oro (BiOCl). El pico principal de 611 nm disminuye notablemente, al parecer en menor tiempo (150 min) en comparación con la película de BiOCl. Por otro lado, se observan dos puntos isobésticos en 243 y 211 nm (ver Fig. 5.30 a) y b)). Esto indica que puede haber otras especies secundarias presentes en la solución analizada. En la Fig. 5.30 c) podemos observar que cuando la reacción está en atmósfera de N₂, ocurre un cambio importante, porque en este caso la banda principal casi desaparece, a diferencia de la muestra sin oro en atmósfera de N₂ (ver Fig. 5.29 c)); además, se observa como la absorbancia aumenta a menores longitudes de onda. Los espectros de absorción indican que hubo una reacción dominante de oxidación, pero también hubo reducción llevando a la formación de una baja concentración de leuco-IC, además de otros subproductos. Finalmente, cuando se adiciona oxalato de amonio, la película de BiOCl/Au produce una disminución de prácticamente todas las bandas de absorción del IC, excepto a longitudes de onda menores a 243 nm.

A pesar de las diferencias observadas, el mecanismo principal es una oxidación atribuida a especies reactivas de oxígeno. En el caso de la muestra pura, los radicales hidroxilos •OH son los

que dominan la reacción, mientras que en las muestras decoradas con oro, pueden ser superóxidos $O_2^{\bullet-}$ y en menor medida los radicales hidroxilo, y otras especies.

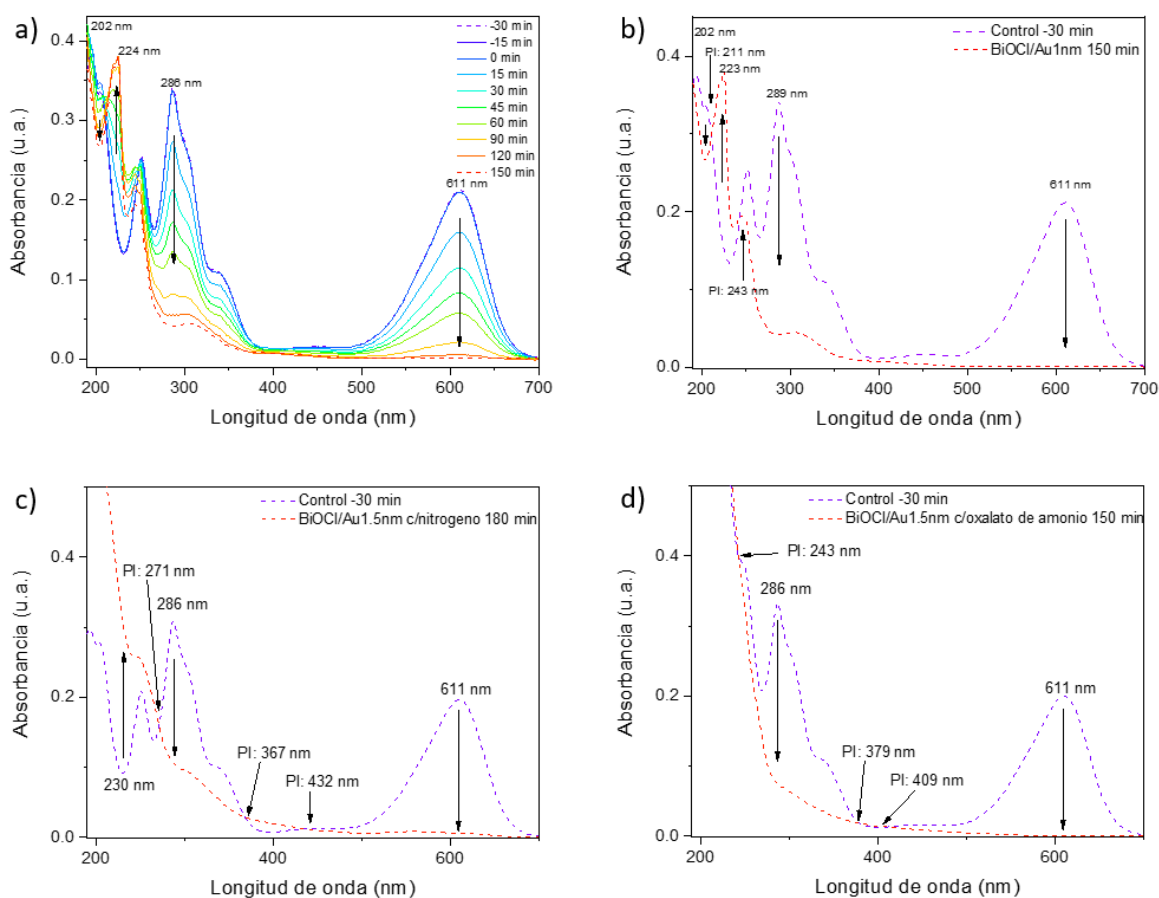


Fig. 5.30 a) Evolución del espectro de absorbancia del IC al usar una película delgada de BiOCl/Au. b) Espectro control y después de 150 minutos de reacción en ambiente normal; c) espectro control y después de 180 min de reacción en atmósfera de N_2 ; d) espectro control y después de 150 min de reacción adicionando oxalato de amonio.

Cuando se decora la película de BiOCl con nanopartículas de plata en la superficie, la reacción fotocatalítica cambia ligeramente respecto a la que no tiene (BiOCl). Si bien el pico principal de 611 nm disminuye notablemente, no desaparece por completo en los 210 minutos de reacción. Por otro lado, únicamente se observa un punto isobéptico en 248 nm pero la absorbancia aumenta a menores longitudes de onda. Esto indica que puede haber otras especies secundarias presentes en la solución analizada además del ácido isatín sulfónico (ver Fig. 5.30).

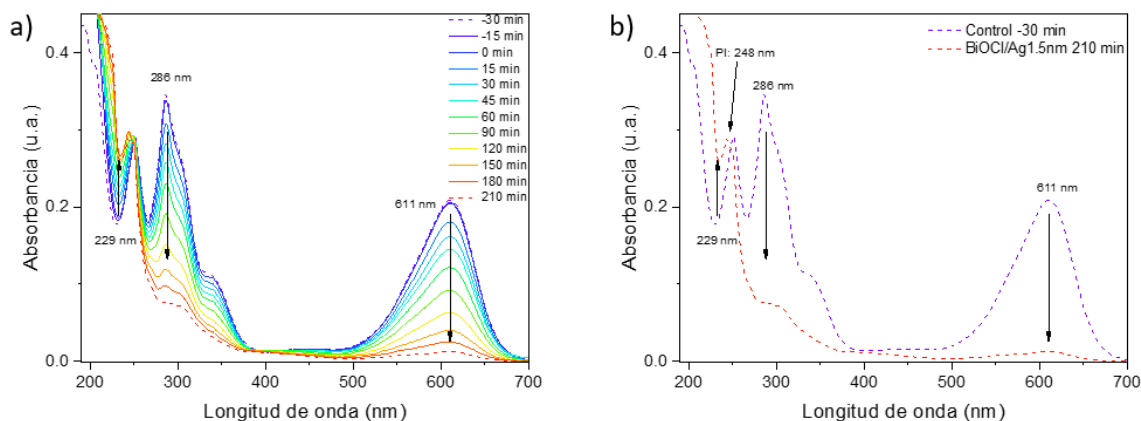


Fig. 5.31 Evolución del espectro de absorción del IC al usar una película delgada de BiOCl/Ag. b) Espectro control y después de 210 minutos de reacción en ambiente normal.

La adición de nanopartículas de Au favorece degradación del colorante IC, pues redujo el tiempo de degradación en 90 min. La mejora del BiOCl por la presencia de NPs de Au se puede atribuir al efecto de la resonancia el plasmón superficial pues las NPs de Au generan un campo eléctrico muy intenso cerca de su superficie, lo que genera los pares hueco-electrón debido a que el campo eléctrico está a unos cuantos nanómetros en la superficie de las NPs. La mayoría de los pares hueco-electrón inducidos por el plasmón participan en el proceso fotocatalítico a través de las reacciones de *redox*. Además, los metales nobles pueden servir como trampas de electrones que promueven la separación de pares electrón-hueco de manera más efectiva y, a su vez, suministrar sitios más activos para las reacciones *redox* durante el proceso fotocatalítico como lo explicamos en la sección 2.4 de este trabajo de investigación. Para corroborar esta hipótesis se proponen realizar experimentos UV-Vis para ver si se observaba el plasmón superficial de las NPs de Au.

5.5. Discusión

Para el valor de la brecha prohibida se decidió medir la reflectancia difusa ya que las películas delgadas de BiOCl presentan mucha opacidad y dispersan la luz, por lo tanto la luz no se trasmite a través de las películas. Debido a esto no es posible distinguir la absorción de la dispersión para hacer el análisis a partir del coeficiente de absorción lineal α mediante transmitancia. Previamente en nuestro grupo de trabajo, la M. en C. Laura Gómez empleo esta técnica y obtuvo resultados favorables en el cálculo de la brecha prohibida de oxihaluros de Bismuto en película delgada como son BiOF, BiOBr, BiOI y BiOCl. Por lo tanto, para poder preciar el valor de la brecha de banda de las películas de BiOCl se utilizaron los espectros de reflectancia difusa de las películas, se calculó el coeficiente α y se hizo la gráfica α vs E. El valor de la brecha prohibida se toma donde corta la pendiente el eje de las abscisas, es decir cuando el coeficiente de absorción lineal es igual a cero. Además, los valores de brecha prohibida de las películas de BiOCl con o sin la adición de partículas metálicas son similares entre sí y están alrededor de 3.4 eV , este valor de brecha nos indica nuestra película de BiOCl se activará al ser irradiada con fotones de longitud de onda menores o iguales a 365 nm , es decir, en el ultravioleta cercano.

En las pruebas de decoloración del Índigo carmín se obtuvo un porcentaje de degradación en el régimen difusivo de 64.4% para la película de BiOCl, mientras que para la película de BiOCl con Ag aumentó a 69.9% pero debido a que este porcentaje entra dentro del valor de desviación estándar de las películas de BiOCl no podemos asegurar con certeza que este aumento en el porcentaje de degradación se deba a la adición de nanopartículas metálicas de plata y por último para la película de BiOCl con Au se obtuvo un porcentaje de degradación de 97.2% , para esta película podemos concluir que la adición de nanopartículas de oro mejoró considerablemente la actividad fotocatalítica de la película.

De la hipótesis establecida en donde se espera que la adición de nanopartículas metálicas (Ag y Au) actúen como trampa de electrones para evitar la recombinación de los portadores fotogenerados y esto se vea reflejado en un aumento de su actividad fotocatalítica, los resultados demuestran que la adición de nanopartículas metálicas de Ag y Au en la superficie de la película delgada de BiOCl, mejora la eficiencia fotocatalítica comparada con el material sin nanopartículas metálicas y podemos asumir que este aumento en la actividad fotocatalítica se debe a que las nanopartículas metálicas en la superficie del material funciona como trampas de electrones para evitar la rápida recombinación de los pares electrón-hueco y les permita migrar a la superficie del fotocatalizador, lo que favorece que las cargas interactúen con los compuestos a su alrededor y se desencadenen las reacciones de oxidación y reducción de los reactivos que están en contacto con el semiconductor.

La eficiencia de este tipo de materiales aún requiere de mejoras como una adecuada aplicación de las técnicas de síntesis, ya que la variación de las películas de BiOCl debido a la sedimentación de la solución precursora limita las posibilidades de hacer reproducibles los resultados de estos experimentos y de esta forma poder encontrar una opción aplicable con resultados similares en los procesos de tratamiento de agua mediante la fotocatálisis heterogénea.

El estudio de la mejora de la Resonancia de Plasmón Superficial (RPS) en fotocatálisis es un proceso complejo y multifacético, que requiere la consideración de muchos parámetros del material, incluido el dopaje y/o adición de NPs metálicas, la banda prohibida, la morfología de los semiconductores fotocatalíticos, etc.... Si bien algunos de estos aspectos se han estudiado, es difícil comparar los resultados de diferentes estudios debido a la amplia variedad de propiedades y preparación de los materiales. Se necesitan más estudios para comprender completamente estos efectos y optimizar este fenómeno para una máxima eficiencia de la actividad fotocatalítica.

6. Conclusiones

- La técnica de rocío pirolítico ultrasónico permitió la obtención de películas de BiOCl en únicamente 3 minutos de depósito. Este proceso fue en un solo paso, a presión atmosférica y temperatura relativamente baja (300°C). De los estudios de difracción de rayos-X se puede concluir que las películas de BiOCl obtenidas por esta técnica están en una sola fase *Bismoclita* (BiOCl).
- Las películas de BiOCl presentaron una morfología laminar con espesores que oscilan entre 20 y 100nm, distribuidas al azar.
- Se aprovechó que a tiempos cortos de depósito no se obtienen películas continuas de Ag y Au por el método de Sputtering. Por lo cual, se utilizó esta técnica para decorar la superficie de las películas de BiOCl con nanopartículas de Ag y Au, siendo que esta técnica se emplea normalmente para producir recubrimientos o películas delgadas.
- La estimación de los valores de la brecha prohibida de las películas de BiOCl, BiOCl/Ag y BiOCl/Au por medio de la función *Kubelka-Munk* para semiconductores de brecha indirecta fue muy similar, con un valor de brecha de 3.4 eV . Se puede concluir que la adición de nanopartículas metálicas no afecta de manera significativa el tamaño de la brecha. Esto se debe a que las nanopartículas metálicas no forman parte de la estructura cristalina como dopante, solamente se decora la superficie del semiconductor para que funcionen como trampa de e^- y ayuden a que la tasa de recombinación del par electrón- hueco fotogenerado sea más lenta.
- La adición de partículas de plata no mejoró la actividad fotocatalítica del BiOCl, por ninguna de las dos técnicas empleadas. Una posible explicación es que la plata haya quedado en estado oxidado y no como plata metálica cuando se depositó por rocío pirolítico. Cuando se depositó por sputtering la mejoría no superó la desviación estándar que presentaron las películas puras, por lo que no se puede concluir de forma contundente.
- Las nanopartículas de oro depositadas por sputtering sí mejoraron la actividad fotocatalítica de las películas de BiOCl, logrando reducir el tiempo para la degradación del IC a la mitad (90 min).
- Se identificó que los radicales hidroxilos son la principal especie, seguida de los radicales superóxidos, responsables de la degradación fotocatalítica del IC.

- En general, la adición de NP de metales nobles en semiconductores (es decir, nanocompuestos de metal-semiconductores) podría ser una opción novedosa para el desarrollo de fotocatalizador activo de luz visible que pueda absorber la luz visible fuertemente, y la interfaz de metal-semiconductor es adecuada para la separación efectiva de par electrón- hueco fotogenerado.

Trabajo futuro

El principal problema enfrentado en el presente trabajo fue la reproducibilidad de las muestras, atribuida a que no se obtuvo una solución homogénea con los precursores sino una suspensión que después de un tiempo precipitaba. Para mejorar el control del depósito de películas de BiOCl por rocío pirolítico se propone evitar la sedimentación buscando obtener una solución coloidal de la sal precursora. Se propone, agregar al disolvente un tensoactivo, con el objetivo de formar micelas inversas que encapsulen a la sal precursora para formar un coloide, el cual es más estable que la suspensión. En cuanto a la presencia posterior del tensoactivo en la película de BiOCl se buscaría que fuera uno de tipo orgánico para una posterior eliminación por medio de un tratamiento térmico a baja temperatura de la película, ya que el calentamiento a una temperatura mayor a 250°C puede reducir al bismuto.

También se puede completar el presente trabajo de investigación con experimentos que permitan observar el plasmón superficial de las NPs metálicas y con ello corroborar la hipótesis de que la mejora del BiOCl decorado con NPs de Au se debe a la resonancia del plasmón superficial.

Otro punto importante a desarrollar, sería aportar evidencia adicional sobre la posible oxidación de la Ag en las películas de películas de BiOCl/Ag sintetizadas en este trabajo por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

7. Apéndice A.

En algunas muestras, posterior a las pruebas de fotodegradación de IC bajo radiación UV-visible las películas tuvieron un cambio de color, tornándose un poco oscuras, por lo que se decidió analizar nuevamente las películas después de la degradación. La Fig. 7.1 presenta el difractograma de una película después de la degradación del colorante IC. En el difractograma se observan señales correspondientes a los planos (001), (002), (101), (110), (102) y (003) que son picos característicos de la fase Bismocrita (BiOCl) de acuerdo a con la base de datos ICDD ficha número 01-085-0861, pero también podemos observar señales correspondientes a los planos (003) y (012) que son picos característicos de Bismuto en fase metálica de acuerdo con la base de datos ICDD ficha número 00-044-1246, por lo que se puede concluir que después de la degradación del colorante IC existe una mineralización del semiconductor BiOCl .

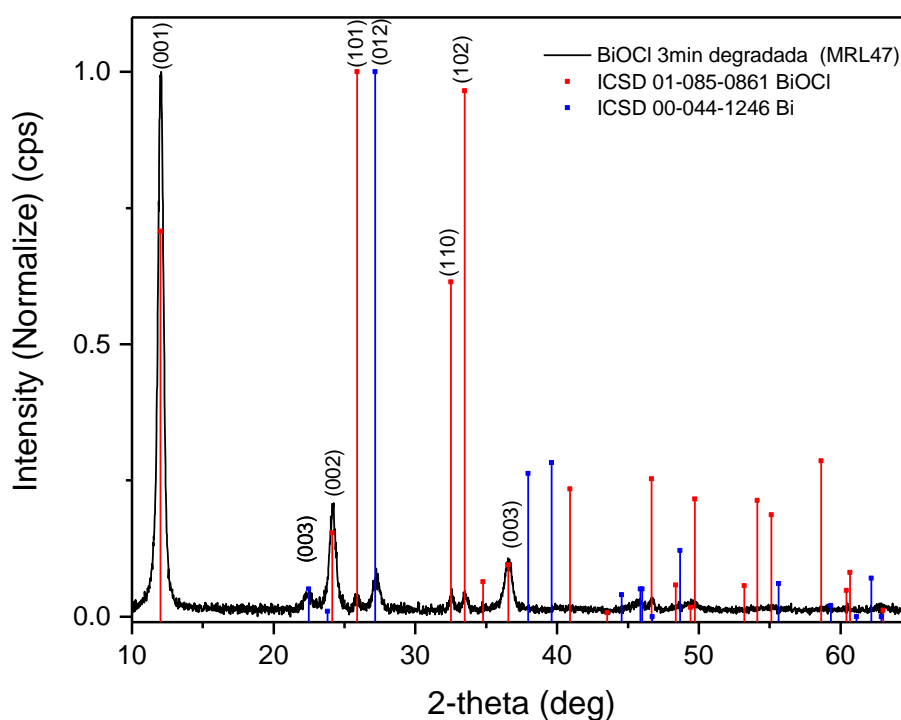


Fig. 7.1 Difractograma de la película de BiOCl después de la degradación del colorante IC.

Para probar la estabilidad de BiOCl durante el proceso fotocatalítico Ke-Lei Zhang y colaboradores analizan nuevamente al final del proceso mediante DRX. El patrón de DRX no cambió después de la reacción. De este modo ellos concluyen que el fotocatalizador es estable durante la reacción y puede usarse repetidamente [14]. Nuestros resultados no siempre son congruentes con los obtenidos por Zhang, puesto que posterior a las degradaciones algunas películas cambiaron de color y al hacer el análisis de DRX muestra la presencia de fase metálica de Bismuto.

8. Referencias

- [1] Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la UNESCO., “Informe Mundial de Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019: NO DEJAR A NADIE ATRÁS,” UNESCO, París, 2019.
- [2] E. L. Cuellar, J. O. Cortéz, A. M. Cruz, A. G. Loera, and U. O. Méndez, “Photocatalytic activity of BiOCl thin films deposited by thermal evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. 659, no. October 2017, pp. 57–63, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.04.044.
- [3] A. Fujishima and K. Honda, “Electroquimical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972, doi: 10.1038/238038a0.
- [4] H. AN, Y. DU, T. WANG, C. WANG, W. HAO, and J. ZHANG, “Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I),” *Rare Met.*, vol. 27, no. 3, pp. 243–250, 2008, doi: 10.1016/S1001-0521(08)60123-0.
- [5] D. S. Bhachu *et al.*, “Bismuth oxyhalides: synthesis, structure and photoelectrochemical activity,” *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 4832–4841, 2016, doi: 10.1039/c6sc00389c.
- [6] W. Zhu, Z. Li, Y. Zhou, and X. Yan, “Deposition of silver nanoparticles onto two dimensional BiOCl nanodiscs for enhanced visible light photocatalytic and biocidal activities,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 69, pp. 64911–64920, 2016, doi: 10.1039/c6ra09964e.
- [7] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [8] D. Askeland, P. P. Fulay, and W. J. Wright, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 7 ed. Cengage Learning, 2016.
- [9] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties.*, 3rd editio. Berlin: Springer-Verlag, 2005.
- [10] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors. An Introduction Including Nanophysics and Applications.*, 3rd ed. Springer International, 2016.
- [11] M. Bizarro, “Materiales para combatir la contaminación del agua,” *Mater. Av.*, vol. 16, pp. 15–21, 2011.
- [12] Z. Xuemei, G. Liu, Y. Jiaguo, and F. Wenhong, “Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based,” *J. Mater. Chem.*, pp. 21337–21354, 2012, doi: 10.1039/c2jm31902k.
- [13] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, and H. Arakawa, “Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst,” *Nature*, vol. 414, pp. 625–627, 2001, doi: DOI: 10.1038/414625a.
- [14] K. L. Zhang, C. M. Liu, F. Q. Huang, C. Zheng, and W. D. Wang, “Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 125–129, 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.08.002.
- [15] T. Jing, Y. Dai, X. Ma, W. Wei, and B. Huang, “The photocatalytic properties of ultrathin bismuth oxychloride nanosheets: A first principles study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 10, pp. 7261–7268, 2016, doi: 10.1039/c5cp07437a.
- [16] J. Hu, W. Fan, W. Ye, C. Huang, and X. Qiu, “Insights into the photosensitivity activity of

- BiOCl under visible light irradiation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 158–159, pp. 182–189, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.04.019.
- [17] H. Peng, C. K. Chan, S. Meister, X. F. Zhang, and Y. Cui, “Shape evolution of layer-structured bismuth oxychloride nanostructures via low-temperature chemical vapor transport,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 247–252, 2009, doi: 10.1021/cm802041g.
- [18] Z. Li, B. Ma, X. Zhang, Y. Sang, and H. Liu, “One-pot synthesis of BiOCl nanosheets with dual functional carbon for ultra-highly efficient photocatalytic degradation of RhB,” *Environ. Res.*, vol. 182, no. November 2019, p. 109077, 2020, doi: 10.1016/j.envres.2019.109077.
- [19] S. K. Poznyak and A. I. Kulak, “Photoelectrochemical properties of bismuth oxyhalide films,” *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 11–12, pp. 1941–1947, 1990, doi: 10.1016/0013-4686(90)87103-9.
- [20] X. Zhang, X. Liu, C. Fan, Y. Wang, W. Yunfang, and Z. Liang, “A novel BiOCl thin film prepared by electrochemical method and its application in photocatalysis,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 132–133, pp. 332–341, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.12.010.
- [21] J. Stephenson, V. Celorrio, D. Tiwari, S. R. Hall, D. C. Green, and D. J. Fermín, “Photoelectrochemical properties of BiOCl microplatelets,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 819, no. June 2017, pp. 171–177, 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.10.024.
- [22] K. Mylvaganam, Y. Chen, W. Liu, M. Liu, and L. Zhang, “Hard thin films: Applications and challenges,” *Anti-Abrasive Nanocoatings Curr. Futur. Appl.*, pp. 544–567, 2014, doi: 10.1016/B978-0-85709-211-3.00021-2.
- [23] W. Hou and S. B. Cronin, “A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis,” *Adv. Funct. Mater.*, pp. 1–8, 2012, doi: 10.1002/adfm.201202148.
- [24] M. M. Khan, D. Pradhan, and Y. Sohn, Eds., *Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis*. Springer International, 2017.
- [25] J. Pal, A. K. Sasmal, M. Ganguly, and T. Pal, “Surface Plasmon Effect of Cu and Presence of n-p Hetero- Junction in Oxide Nanocomposites for Visible Light Photocatalysis Surface Plasmon Effect of Cu and Presence of n-p Hetero- Junction in Oxide Nanocomposites for Visible Light Photocatalysis,” *J. Phys. Chem.*, 2015, doi: 10.1021/jp5114812.
- [26] S. W. Cao, Z. Yin, J. Barber, F. Y. C. Boey, S. C. J. Loo, and C. Xue, “Preparation of Au-BiVO₄ heterogeneous nanostructures as highly efficient visible-light photocatalysts,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 1, pp. 418–423, 2012, doi: 10.1021/am201481b.
- [27] J. C. Durán-Álvarez, E. Avella, and R. Zanella, “Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos,” *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 8, no. 14, pp. 17–39, 2015, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2015.14.52510.
- [28] X. Xu, Q. Yan, X. Gu, and Y. Luo, “The preparation and photocatalytic performance of BiOCl @ Ag, a visible - light responsive catalyst,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 9, pp. 8892–8902, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01217-z.
- [29] Y. Gao *et al.*, “Microwave-assisted synthesis of flower-like Ag – BiOCl nanocomposite with enhanced visible-light photocatalytic activity,” *Mater. Lett.*, vol. 136, pp. 295–297, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.08.026.

- [30] W. J. Kim, D. Pradhan, B. K. Min, and Y. Sohn, "Adsorption/photocatalytic activity and fundamental natures of BiOCl and BiOCl_{1-x} prepared in water and ethylene glycol environments, and Ag and Au-doping effects," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pp. 711–725, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.10.008.
- [31] 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, doi: 10.1039/c8dt02642d.
- [32] M. Rodríguez-Meza and J. Cervantes Cota, "El efecto fotoeléctrico," *Cienc. ergo-sum*, vol. 13, no. 3, pp. 303–311, 2006.
- [33] C. Escudero, E. Jaime, and S. González, "Hacia la conciencia cuántica a partir del efecto fotoeléctrico," *Enseñanza las Ciencias*, vol. 34, no. 3, pp. 183–200, 2016, doi: 10.5565/rev/ensciencias.1998.
- [34] S. Rahemi Ardekani, A. Sabour Rouh Aghdam, M. Nazari, A. Bayat, E. Yazdani, and E. Saievar-Iranizad, "A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 141, no. June, p. 104631, 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.104631.
- [35] B. W. Mwakikunga, "Progress in ultrasonic spray pyrolysis for condensed matter sciences developed from ultrasonic nebulization theories since michael faraday," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 46–80, 2014, doi: 10.1080/10408436.2012.687359.
- [36] D. Depla, S. Mahieu, and J. E. Greene, *Sputter Deposition Processes*, Third Edit. Elsevier Ltd., 2010.
- [37] D. E. Sands, *Introduction to Crystallography*. New York: Dover Publications, Inc., 1993.
- [38] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy. An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Alberta, Canada.: Springer, 2016.
- [39] P. L. Gai and E. D. Boyes, *Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003.
- [40] M. Che and J. C. Védrine, *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts Vol.1*. Germany: Wilvy-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2012.
- [41] J. Shao *et al.*, "Modulated photoluminescence spectroscopy with a step-scan Fourier transform infrared spectrometer," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77, no. 6, 2006, doi: 10.1063/1.2205622.
- [42] H.-H. Perkampus, *UV-Vis Spectroscopy and its applications*, First Edit. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- [43] V. y T. en S. Tecnología y Prestación a Servicios de Salud. Medicamentos Esenciales, *Manual de mantenimiento para equipos de laboratorio*. Washintong, D.C, 2005.
- [44] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, and U. Pal, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 53, no. 5, pp. 18–22, 2007.
- [45] A. Adán-Más, T. M. Silva, L. Guerlou-Demourgues, and M. F. Montemor, "Application of the Mott-Schottky model to select potentials for EIS studies on electrodes for electrochemical charge storage," *Electrochim. Acta*, vol. 289, pp. 47–55, 2018, doi:

10.1016/j.electacta.2018.08.077.

- [46] J. C. Barreto, G. S. Smith, N. H. P. Strobel, P. A. McQuillin, and T. A. Miller, "Terephthalic acid: A dosimeter for the detection of hydroxyl radicals in vitro," *Life Sci.*, vol. 56, no. 4, pp. 89–96, 1994, doi: 10.1016/0024-3205(94)00925-2.
- [47] X. Qu, L. J. Kirschenbaum, and E. T. Borish, "Hydroxyterephthalate as a Fluorescent Probe for Hydroxyl Radicals: Application to Hair Melanin," *Photochem. Photobiol.*, vol. 71, no. 3, pp. 307–313, 2000, doi: 10.1562/0031-8655(2000)0710307haafpf2.0.co2.
- [48] M. Saran and K. H. Summer, "Assaying for hydroxyl radicals: Hydroxylated terephthalate is a superior fluorescence marker than hydroxylated benzoate," *Free Radic. Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 429–436, 1999, doi: 10.1080/10715769900300991.
- [49] L. Linxiang *et al.*, "An HPLC assay of hydroxyl radicals by the hydroxylation reaction of terephthalic acid," *Biomed. Chromatogr.*, vol. 18, no. 7, pp. 470–474, 2004, doi: 10.1002/bmc.339.
- [50] A. M. Ganose, M. Cuff, K. T. Butler, A. Walsh, and D. O. Scanlon, "Interplay of Orbital and Relativistic Effects in Bismuth Oxyhalides: BiOF, BiOCl, BiOBr, and BiOI," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 7, pp. 1980–1984, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00349.
- [51] F. Li *et al.*, "One-step construction of {001} facet-exposed BiOCl hybridized with Al₂O₃ for enhanced molecular oxygen activation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 22, pp. 7985–7995, 2016, doi: 10.1039/c6cy01306f.
- [52] L. M. Torres and A. Montes-Rojas, "Conversión de potenciales entre distintos electrodos de referencia: Una analogía para facilitar su comprensión," *Boletín la Soc. Química México*, vol. 11, no. 1, pp. 12–14, 2017.
- [53] J. Kou, C. Lu, J. Wang, Y. Chen, Z. Xu, and R. S. Varma, "Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 3, pp. 1445–1514, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00396.
- [54] P. Singh *et al.*, "Systematic review on applicability of magnetic iron oxides–integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water," *Mater. Today Chem.*, vol. 14, p. 100186, 2019, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.08.005.
- [55] J. R. Arango, "Heterouniones semiconductoras de ZnO y Bi₂O₃ con actividad fotocatalítica en el visible," Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- [56] S. Cui, G. Shan, and L. Zhu, "Solvothermal synthesis of I-deficient BiOI thin film with distinct photocatalytic activity and durability under simulated sunlight," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 219, pp. 249–258, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.07.026.
- [57] J. T. Schneider, D. S. Firak, R. R. Ribeiro, and P. Peralta-Zamora, "Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 27, pp. 15723–15733, 2020, doi: 10.1039/d0cp02411b.
- [58] 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, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.09.001.