



Universidad Nacional Autónoma de México
Posgrado en Ciencia e Ingeniería de materiales
Instituto de Investigaciones en Materiales

**Heterouniones de BiOBr y BiOI para aplicaciones en
fotocatálisis**

TESIS

Que para optar por el grado de:
Doctor en Ciencia e Ingeniería en Materiales

PRESENTA

M. en C. Julio Alejandro Arana Trenado

TUTOR PRINCIPAL

Dra. Monserrat Bizarro Sordo
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dra. Citlali Sánchez Aké
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM
Dr. Guillermo Santana Rodríguez
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Ciudad Universitaria, CDMX, abril 2021.



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.

Agradecimientos

Es para mí un honor y un enorme placer agradecer a todos aquellos que me han brindado apoyo y motivación para seguir adelante en distintas etapas de mi vida, y que ahora confluyen en la realización de una meta más.

A mi mamá Norma Trenado Pérez, y mi hermana Sandra Arana Trenado, que me han acompañado durante años y nunca me han dejado de ayudar cuando más lo necesitaba. También quiero mencionar a mi tía Tania Trenado Pérez, a mi abuelita María Eugenia Pérez García, y mis gatitos: Mishka, Salem, Tripón y Dracarys.

A mi maravillosa novia, Claudia Reyes Ojeda, que sin importar las circunstancias sé que puedo contar con ella incondicionalmente.

A mis amigos y compañeros del Instituto de Investigaciones en Materiales: Amauri Serrano Lázaro, Alberto Bernal Díaz, José Manuel Luna Ramos, Ricardo Emiliano García Morales, Karina Portillo Cortez, Asael Ortiz Santos, Andrés Galdámez Martínez, Julieta Reyes Arango, Uriel Jiménez, Fernanda Maldonado, Marco Cortez, Vinoth Kumar Jayaraman y Jennifer Salazar Hernández, por su valiosa ayuda en todo momento.

A mis amigos y sus familias: César Díaz Hernández, Adrián Salazar Arellano, Fernando Salazar Arellano, Roberto Palos López, Víctor Rodrigo Cantero Quintanar, Gabriela Ávila Estrada, Luis Loaeza Días, Luis Paredes Gutiérrez, Fernando Martínez López, Fernanda Pascoe y Luis Vélez, cuya valiosa amistad es invaluable.

Quero mencionar a mis seres queridos que, aunque se adelantaron en el camino de la vida, dejaron imborrables recuerdos en mí: a mi papá Julio Rafael Arana Blanco, mi abuelita María de la Luz Blanco García y mi abuelito Martín Trenado Garduño, por su valiosísimo amor, la Dra. Marel Betsabeé Monroy Peláez, una gran persona que me brindó la oportunidad de titularme bajo el programa de maestría, y a la Profa. Alejandra por mostrarme el maravilloso mundo de la música. También quiero mencionar a mis gatitos Perla, Murcie, Garfield, Valiente y Bichi, y a mi perrita Isabeau, por su enorme cariño mientras estuvieron a mi lado.

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo quien me brindó su confianza y me apoyó sinceramente dándome la oportunidad de titularme bajo su supervisión en el programa de doctorado. Quiero agradecer también a la Dra. Citlali Sánchez Aké y al Dr. Guillermo Santana Rodríguez, quienes formando parte de mi comité tutorial dieron su apoyo para la realización de este proyecto.

A los miembros del jurado: Dra. Sandra Elizabeth Rodil posada, Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, Dr. Juan Carlos Durán Álvarez y Dr. Hugo Alberto Lara García por su dedicación y apoyo en la revisión y comentarios realizados a esta tesis.

A la gran Universidad Nacional Autónoma de México por todo lo que me dió desde mi ingreso en la Facultad de Química hasta el día de hoy, y al Instituto de Investigaciones en Materiales por la grandiosa oportunidad de estudiar previamente la maestría y posteriormente el doctorado en sus instalaciones.

Agradezco sinceramente al CONACyT por el importantísimo apoyo que me brindaron financiando en todo momento este trabajo. A la DGAPA por el financiamiento otorgado bajo el proyecto PAPIIT IN108618.

También hago presente mi sincera gratitud al personal administrativo y académico: Isabel Gómez, Luisa Reséndiz, Diana Arias y Esther Carrillo por su gran apoyo en diferentes trámites tanto en el IIM como en la Unidad de Posgrado. Así mismo también al personal técnico: Maestra Adriana Tejeda Cruz por su ayuda y asesoría en las mediciones de difracción de rayos X y al Fis. Josué Esau Romero Ibarra por su valiosa cooperación con las mediciones de microscopía electrónica de barrido. Al Sr. Cain González por su contribución en la parte de cómputo y al Dr. Carlos David Ramos Vilchis por su apoyo en el mantenimiento de diversos sistemas en el laboratorio.

Contenido

Agradecimientos	2
Contenido	4
Índice de figuras	7
Índice de tablas	10
Resumen	11
Abstract	12
Abreviaturas y símbolos	13
1. Introducción	16
1.1. Proceso fotocatalítico	18
1.2. Difusión y deriva de especies cargadas en los sólidos	21
1.3. Reacciones fotocatalíticas.....	22
1.4. Materiales semiconductores	23
1.5. Heterouniones.....	26
1.5.1. Heterouniones semiconductor-semiconductor (S-S).....	26
1.5.2. Heterouniones multicomponente	28
2. Antecedentes	30
2.1. Óxidos metálicos	30
2.2. Oxihaluros de bismuto (BiOX)	32
2.2.1. Oxibromuro de bismuto (BiOBr)	33
2.2.2. Oxyoduro de bismuto (BiOI)	34
2.2.3. Heterouniones de BiOBr y BiOI	35
3. Objetivo	38
3.1. Objetivos particulares.....	38
4. Hipótesis	38
5. Metodología	39
5.1 Síntesis de oxibromuro y oxyoduro de bismuto en película delgada.....	39
6. Resultados BiOBr y BiOI	43
6.1. Caracterización estructural	43
6.2. Caracterización morfológica	44
6.3. Caracterización óptica	46

6.4. Caracterización electroquímica.....	47
7. Ensayos de degradación con índigo carmín (IC) para BiOBr y BiOI	51
7.1 Ensayos con nitrógeno	53
7.1.1. BiOBr + N ₂	54
8. Resultados de las heterouniones.....	55
8.1 Caracterización estructural	55
8.2 Caracterización óptica.....	56
8.3 Caracterización electroquímica.....	58
9. Ensayos de degradación con IC para las heterouniones	61
9.1 S-BiOI-BiOBr+N ₂	63
10. Influencia del orden de las capas en las heterouniones	64
11. Conclusiones	68
12. Referencias	69
13. Método de crecimiento	80
13.1. Rocío pirolítico	80
13.1.1. <i>Influencia de la temperatura</i>	81
13.1.2. <i>Influencia de la disolución precursora</i>	81
13.1.3. <i>Transporte del aerosol</i>	81
13.1.4. <i>Descomposición del precursor</i>	82
14. Técnicas de caracterización.....	83
14.1. Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction o XRD)	83
14.1.1. <i>Principio físico</i>	83
14.1.2. <i>Distorsiones anisotrópicas</i>	84
14.1.3. <i>Tamaño de cristalito</i>	85
14.1.4. <i>Estrés y tensión residual</i>	85
14.1.5. <i>Textura cristalográfica</i>	86
14.2. Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy o SEM)....	87
14.2.1. <i>Principio físico</i>	87
14.2.2. <i>Espectroscopía de energía dispersiva (Energy-Dispersive Spectroscopy o EDS)</i>	88
14.2.3. <i>Producción de rayos X</i>	88
14.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (Diffusive Reflectance Spectroscopy o DRS)	89

14.3.1. Cálculo de la banda prohibida	91
14.4. Mediciones electroquímicas	92
14.4.1. Capas de acumulación, agotamiento e inversión	92
14.4.2. Potencial de circuito abierto (Open-Circuit Potential u OCP)	93
14.4.3. Mott-Schottky (M-S)	95
14.4.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (electrochemical impedance spectroscopy o EIS)	97

Índice de figuras

FIGURA 1. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ÍNDIGO CARMÍN (3,3-DIOXO-2,2-BIS-INDOLILIDENO-5,5-DISULFONATO DISÓDICO).....	16
FIGURA 2. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL TRATAMIENTO PARA AGUAS RESIDUALES (HTTPS://WWW.HUARAL.PE/PTAR-HUARAL-OTASS/2018/).	17
FIGURA 3. ESQUEMA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO[14].	19
FIGURA 4. UNA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA PUEDE PROCEDER PARA SISTEMAS CON $\Delta G > 0$ Y $\Delta G < 0$ TOTALES. EN AMBOS CASOS LAS REACCIONES CON e^- Y h^+ DEBEN CUMPLIR CON $\Delta G < 0$ Y ÚNICAMENTE SE CONSIGUE MEDIANTE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA DESDE ESTADOS CON MAYOR POTENCIAL[16].	20
FIGURA 5. DIFERENCIA ESQUEMÁTICA ENTRE AISLANTE, METALES CON BANDA PARCIALMENTE LLENA Y CON BANDAS TRASLAPADAS, Y SEMICONDUCTOR CON ALGUNOS ELECTRONES EXCITADOS TÉRMICAMENTE[24].	24
FIGURA 6. A) TRANSICIÓN DIRECTA, DONDE EL PUNTO MÍNIMO DE LA CB TIENE EL MISMO VALOR K QUE EL PUNTO MÁXIMO DE LA VB, Y B) TRANSICIÓN INDIRECTA, DONDE SE INVOLUCRA TANTO UN FOTÓN COMO UN FONÓN DEBIDO A QUE EL PUNTO MÍNIMO DE LA CB Y EL MÁXIMO DE LA VB ESTÁN AMPLIAMENTE SEPARADOS [MODIFICADO DE HTTPS://REPOSITORIOINSTITUCIONAL.BUAP.MX/BITSTREAM/HANDLE/20.500.12371/1843/443616T.PDF?SEQUENCE=1&ISALLOWED=Y].	25
FIGURA 7. LOS TRES DIFERENTES TIPOS DE HETEROUNIONES NO P-N. TIPO I: CB Y VB DEL SEMICONDUCTOR B DE MENORES POTENCIALES QUE LAS RESPECTIVAS DEL SEMICONDUCTOR A. TIPO II: BRECHAS DE BANDA ESCALONADAS. TIPO III: BRECHAS DE BANDA ROTAS[23].	28
FIGURA 8. HETEROUNIÓN DE ESQUEMA Z EN ESTADO SÓLIDO[22].	29
FIGURA 9. DIAGRAMA DE LAS POSICIONES DE LAS BANDAS DE CONDUCCIÓN Y DE VALENCIA, ASÍ COMO VALORES DE BANDAS PROHIBIDAS DE ALGUNOS MATERIALES SEMICONDUCTORES. SE TOMAN COMO REFERENCIA LOS POTENCIALES REDOX PARA EL ROMPIMIENTO FOTOCATALÍTICO DE LA MOLÉCULA DE AGUA (MODIFICACIÓN[18]).	30
FIGURA 10. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS OXIHALUROS DE BISMUTO (BIOX, X=F, CL, BR O I)[42].	33
FIGURA 11. DIAGRAMAS ESQUEMÁTICOS PARA LA FORMACIÓN DE LA HETEROUNIÓN BIOI/BIOBR Y SU POSIBLE PROCESO DE SEPARACIÓN DE CARGA (TOMADA DE[90]).	37
FIGURA 12. HETEROUNIÓN DE ESQUEMA Z EN ESTADO SÓLIDO SIN MEDIADOR[27].	37
FIGURA 13. SISTEMA DE USP MODIFICADO PARA EL PROYECTO.	40
FIGURA 14. SISTEMA EMPLEADO PARA LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE ÍNDIGO CARMÍN.	42
FIGURA 15. PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE BIOBR Y BIOI OBTENIDAS	43
FIGURA 16. PATRONES DE XRD PARA A) BIOBR Y B) BIOI.	44
FIGURA 17. IMÁGENES DE SEM PARA A) BIOBR Y B) BIOI, E IMÁGENES DE EDS PARA C) BIOBR Y D) BIOI. ...	45
FIGURA 18. GRÁFICAS DE $(F(R)_{HN})^{1/2}$ RESPECTO A LA ENERGÍA DEL FOTÓN COMPARANDO LAS PELÍCULAS A) BIOBR Y B) BIOI.	46
FIGURA 19. A) OCP ALTERNANDO OBSCURIDAD E ILUMINACIÓN POR PERIODOS DE 60 s, B) EIS BAJO OBSCURIDAD (SÍMBOLOS SÓLIDOS) Y BAJO ILUMINACIÓN (SÍMBOLOS VACÍOS) EN EL INTERVALO DE 10000-0.01 Hz, Y LSV ALTERNANDO OBSCURIDAD E ILUMINACIÓN POR PERIODOS DE 5 s Y CON BARRIDO DE POTENCIAL DE 1.0 A -0.6 V PARA C) BIOBR Y D) BIOI.	48
FIGURA 20. GRÁFICAS DE M-S EN EL INTERVALO DE 100 A 1000 Hz PARA A) BIOBR Y B) BIOI. C) POTENCIALES DEL BORDE DE LA CB PROMEDIO OBTENIDOS EN EL INTERVALO DE FRECUENCIAS DE 250 A 1000 Hz, REFERENCIADOS AL NHE A PH=5.5.	49

FIGURA 21. A) CURVA DE CALIBRACIÓN DEL IC, B) ESPECTRO DE ABSORBANCIA RESPECTO A LA LONGITUD DE ONDA DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN, Y C) PRODUCTOS DE REACCIÓN DEL IC POR VÍAS REDUCTIVA Y OXIDATIVA[114].	51
FIGURA 22. A) DISMINUCIÓN DE LA SEÑAL PRINCIPAL DEL IC, B) ESPECTRO DE ABSORBANCIA RESPECTO A LA LONGITUD DE ONDA Y PEQUEÑA GRÁFICA DE $\ln(C_0/C)$ RESPECTO AL TIEMPO ($k=1.319 \times 10^{-2} \text{ MIN}^{-1}$, $R^2=0.9911$) PARA EL BIOBR, Y C) DISMINUCIÓN DE LA SEÑAL PRINCIPAL DEL IC, D) ESPECTRO DE ABSORBANCIA RESPECTO A LA LONGITUD DE ONDA Y PEQUEÑA GRÁFICA DE $\ln(C_0/C)$ RESPECTO AL TIEMPO ($k=9.335 \times 10^{-4} \text{ MIN}^{-1}$, $R^2=0.9862$) PARA EL BIOI.	52
FIGURA 23. A) DISMINUCIÓN DE LA SEÑAL PRINCIPAL DEL IC Y B) ESPECTRO DE ABSORBANCIA RESPECTO A LA LONGITUD DE ONDA CON PEQUEÑA GRÁFICA DE C/C_0 RESPECTO AL TIEMPO ($k=4.230 \times 10^{-3} \text{ MIN}^{-1}$, $R^2=0.9908$) PARA BIOBR+N ₂ .	54
FIGURA 24. PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE S-BIOBR-BIOI Y S-BIOI-BIOBR OBTENIDAS.	55
FIGURA 25. COMPARACIÓN ENTRE PATRONES DE XRD PARA A) BIOBR, B) BIOI, C) S-BIOBR-BIOI Y D) S-BIOI-BIOBR. LAS SEÑALES EN COLOR AZUL Y NARANJA CORRESPONDEN A LOS ESTÁNDARES BIOBR Y BIOI, RESPECTIVAMENTE.	56
FIGURA 26. PORCENTAJE DE REFLECTANCIA RESPECTO A LA LONGITUD DE ONDA PARA LAS HETEROUNIONES A) S-BIOBR-BIOI Y B) S-BIOI-BIOBR, Y GRÁFICAS DE $(F(R)_{HN})^{1/2}$ RESPECTO A LA ENERGÍA DEL FOTÓN PARA LAS HETEROUNIONES C) S-BIOBR-BIOI Y D) S-BIOI-BIOBR.	57
FIGURA 27. A) OCP ALTERNANDO OBSCURIDAD E ILUMINACIÓN POR PERIODOS DE 60 s, B) EIS BAJO OBSCURIDAD (COLORES SÓLIDOS) Y BAJO ILUMINACIÓN (CONTORNOS) EN EL INTERVALO DE 10000-0.01 HZ, Y LSV ALTERNANDO OBSCURIDAD E ILUMINACIÓN POR PERIODOS DE 5 s Y CON BARRIDO DE POTENCIAL DE 1.0 A -0.6 V PARA C) S-BIOBR-BIOI Y D) S-BIOI-BIOBR.	59
FIGURA 28. GRÁFICAS DE M-S EN EL INTERVALO DE 100 A 1000 HZ PARA A) S-BIOBR-BIOI Y B) S-BIOI-BIOBR.	60
FIGURA 29. PARA S-BIOBR-BIOI: A) DISMINUCIÓN DE LA SEÑAL PRINCIPAL DEL IC, C) ESPECTRO DE ABSORBANCIA RESPECTO A LA LONGITUD DE ONDA CON PEQUEÑA GRÁFICA DE $\ln(C_0/C)$ RESPECTO AL TIEMPO ($k=2.150 \times 10^{-3} \text{ MIN}^{-1}$, $R^2=0.9893$), Y E) DISMINUCIÓN DE LA SEÑAL PRINCIPAL DEL IC CUANDO SE ILUMINA DESDE EL SUBSTRATO CON PEQUEÑA GRÁFICA DE C/C_0 RESPECTO AL TIEMPO ($k=4.702 \times 10^{-4} \text{ MIN}^{-1}$, $R^2=0.9826$). PARA S-BIOI-BIOBR: B) DISMINUCIÓN DE LA SEÑAL PRINCIPAL DEL IC, D) ESPECTRO DE ABSORBANCIA RESPECTO A LA LONGITUD DE ONDA CON PEQUEÑA GRÁFICA DE $\ln(C_0/C)$ RESPECTO AL TIEMPO ($k=1.893 \times 10^{-2} \text{ MIN}^{-1}$, $R^2=0.9834$) Y F) DISMINUCIÓN DE LA SEÑAL PRINCIPAL DEL IC CUANDO SE ILUMINA DESDE EL SUBSTRATO CON PEQUEÑA GRÁFICA DE C/C_0 RESPECTO AL TIEMPO ($k=3.190 \times 10^{-3} \text{ MIN}^{-1}$, $R^2=0.9999$).	62
FIGURA 30. A) DISMINUCIÓN DE LA SEÑAL PRINCIPAL DEL IC Y B) ESPECTRO DE ABSORBANCIA RESPECTO A LA LONGITUD DE ONDA CON PEQUEÑA GRÁFICA DE C/C_0 RESPECTO AL TIEMPO ($k=5.890 \times 10^{-3} \text{ MIN}^{-1}$, $R^2=0.9689$) PARA S-BIOI-BIOBR+N ₂ .	63
FIGURA 31. ESTRUCTURA DE BANDAS PROPUESTA PARA A) S-BIOBR-S-BIOI Y B) S-BIOI-BIOBR. SE EJEMPLIFICAN LAS DISTINTAS POSIBILIDADES DE TRANSPORTE DE E ⁻ Y H ⁺ CORRESPONDIENTES A LOS CASOS I) (FLECHAS VERDES), II) (FLECHAS AMARILLAS), Y III) (FLECHAS ROJAS). ILUMINACIÓN SOBRE LAS PELÍCULAS DESDE LA CAPA SUPERIOR PARA C) S-BIOBR-BIOI Y D) S-BIOI-BIOBR, E ILUMINACIÓN DESDE EL SUBSTRATO PARA E) S-BIOBR-BIOI Y F) S-BIOI-BIOBR.	66
FIGURA 32. SISTEMA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO TRADICIONAL.	80
FIGURA 33. LA LEY DE BRÄGG SE ENTIENDE DE MANERA SENCILLA CON LA ANALOGÍA DE LA REFLEXIÓN ÓPTICA DE PLANOS CRISTALOGRAFICOS[138].	83
FIGURA 34. ARREGLO ESTRUCTURAL DE LOS SÓLIDOS[112].	84
FIGURA 35. TENSIÓN DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN PARA VALORES D[112].	86

FIGURA 36. DESCRIPCIÓN ESQUEMÁTICA DE LA OPERACIÓN DE UN SEM [HTTP://WWW.INNERFIDELITY.COM/CONTENT/HARD-CORE-DIY-SCANNING-ELECTRON-MICROSCOPE]. ...	88
FIGURA 37. EMISIÓN DE RADIACIÓN X Y ELECTRÓN AUGER [HTTP://HYPERPHYSICS.PHY- ASTR.GSU.EDU/HBASEES/ATOMIC/AUGER.HTML].....	89
FIGURA 38. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO [HTTP://ES.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/ESPECTRO_ELECTROMAGNÉTICO].	90
FIGURA 39. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA ESFERA DE INTEGRACIÓN EN UN ESPECTROFOTÓMETRO UV- VIS (HTTPS://WWW.PINTEREST.COM.MX/PIN/658792251711472684/).....	91
FIGURA 40. CAPA DE ACUMULACIÓN EN UN SEMICONDUCTOR TIPO N CARGADO NEGATIVAMENTE[140].	92
FIGURA 41. CAPA DE AGOTAMIENTO EN UN SEMICONDUCTOR TIPO N CARGADO POSITIVAMENTE[140].	93
FIGURA 42. INTERFASE METAL AISLANTE SEMICONDUCTOR SIN CARGA. LOS NIVELES DE FERMI SE TOMAN COMO IGUALES, ARBITRARIAMENTE[140].	94
FIGURA 43. DIAGRAMA DE BANDAS PARA SEMICONDUCTOR TIPO N (A) ANTES DEL CONTACTO CON EL ELECTROLITO (SIN DEFECTOS O CARGAS SUPERFICIALES), (B) EN CONTACTO CON EL ELECTROLITO SIN ILUMINACIÓN, (C) EN CONTACTO CON EL ELECTROLITO A MODERADA ILUMINACIÓN Y (D) EN CONTACTO CON EL ELECTROLITO A ILUMINACIÓN INTENSA Y EN EL E_{FB} [141].	94
FIGURA 44. GRAFICAS DE MOTT SCHOTTKY PARA (A) MONOCRISTAL DE SiC TIPO P (PRIMERA CATEGORÍA) Y PARA (B) Fe2O3 DOPADO CON Al (SEGUNDA CATEGORÍA)[114].	96

Índice de tablas

TABLA 1. CARACTERIZACIÓN ENERGÉTICA DE BANDAS DEL BIOBR, MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y MOLÉCULAS DE PRUEBA UTILIZADAS EN LAS COMBINACIONES.	34
TABLA 2. CARACTERIZACIÓN ENERGÉTICA DE BANDAS DEL BIOI, MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y MOLÉCULAS DE PRUEBA UTILIZADAS EN LAS COMBINACIONES.	35
TABLA 3. CARACTERIZACIÓN ENERGÉTICA DE BANDAS DEL BIOBR Y BIOI, MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y MOLÉCULAS DE PRUEBA UTILIZADAS CON LAS HETEROUNIONES.	36
TABLA 4. COEFICIENTES DE TEXTURA PARA BIOBR. EXISTE MAYOR TEXTURA EN LAS ORIENTACIONES DE LOS PLANOS (001) Y (002).	44
TABLA 5. COEFICIENTES DE TEXTURA PARA BIOI. EXISTE MAYOR TEXTURA EN LA ORIENTACIÓN DEL PLANO (002).	44
TABLA 6. PORCENTAJE ATÓMICO PROMEDIO DE ELEMENTOS OBTENIDOS CON EDS PARA MUESTRAS DE BIOBR Y BIOI ELEGIDAS AL AZAR.	46
TABLA 7. CAMBIOS EN EL TAMAÑO ENERGÉTICO DE LA BANDA PROHIBIDA CON EL INCREMENTO EN LA CARGA DE BIOBR[132], [133].	57

Resumen

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que pertenece a los procesos de oxidación avanzada (POA) y tiene grandes perspectivas en aplicaciones ambientales y generación de energías limpias. En este proceso se requiere un semiconductor (denominado fotocatalizador) que mediante la absorción de luz generará portadores de carga (e^- h^+) responsables de iniciar reacciones de oxidación y reducción. Por mucho tiempo, se han buscado fotocatalizadores que puedan absorber luz visible, con la finalidad de aprovechar una mayor fracción de la radiación solar; sin embargo, el reducir la brecha prohibida del semiconductor tiene como consecuencia la disminución del potencial oxidativo o reductor del material. Esto es un efecto colateral negativo, pues se pierde la capacidad de producir especies altamente reactivas como los radicales hidroxilo, los radicales superóxido y otras especies reactivas de oxígeno.

Para solventar dicho inconveniente se ha propuesto la formación de heterouniones, que es el acoplamiento de dos materiales que absorben fotones en el intervalo del visible y cuyas posiciones de bandas permiten la transferencia de portadores de carga entre ellos. Las heterouniones además buscan disminuir la recombinación de portadores fotogenerados y favorecer el transporte e interacción de las cargas con el medio que contiene la molécula objetivo a degradar.

Un grupo de materiales de mucho interés actual lo conforman los llamados oxihaluros de bismuto ($BiOX$, con $X=Cl, Br, I$). Su estructura laminar les confiere interesantes propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas y los hace atractivos para aplicaciones ambientales. De este grupo, el oxibromuro de bismuto ($BiOBr$) y el oxyoduro de bismuto ($BiOI$) pueden absorber luz visible y fueron elegidos para este trabajo. La síntesis de estos materiales en película delgada por medio de la técnica de rocío pirolítico resultó ser un desafío dada la escasa literatura existente y la dificultad de obtener disoluciones homogéneas de las sales precursoras. Tales retos llevaron a la modificación del sistema tradicional en lo que se denominó rocío pirolítico ultrasónico de doble puerto.

Con este sistema modificado, se obtuvieron los semiconductores puros que fueron caracterizados y probados en la degradación fotocatalítica de índigo carmín. La actividad fotocatalítica resultante fue de 100% de degradación para el $BiOBr$ y 16.75% para el $BiOI$ después de 3 h de irradiación con luz solar simulada. No se detectó la presencia de la forma leuco del índigo carmín, lo cual implica una vía de reacción oxidativa. Posteriormente las heterouniones se depositaron como bicapas con dos arreglos distintitos: $S-BiOBr-BiOI$ y $S-BiOI-BiOBr$. La primera heterounión resultó ineficiente al alcanzar sólo 33.84% de degradación, mientras la segunda alcanzó el 100% a sólo 2 h bajo iluminación. Las diferencias más destacables entre las películas delgadas son apreciables en las caracterizaciones electroquímicas. Se encontró que existe una relación entre los órdenes de depósito de las capas y su iluminación con el desempeño fotocatalítico. El orden de iluminación incluso cambia la cinética de pseudo primer orden a un orden cero, como también ocurre cuando las pruebas de degradación se realizan en ausencia de oxígeno.

Abstract

Heterogeneous photocatalysis is a process belonging to the advanced oxidation processes (AOPs) and has a widely potential in environmental and clean energy generation applications. In these processes a semiconductor material (also known as photocatalyst) absorbs light and generates charge carriers (e^-h^+) which will initiate oxidation and reduction reactions. For a long time, visible-light active photocatalysts have been searched in order to take advantage of a larger fraction of the solar radiation on earth; nevertheless, narrowing the semiconductor's band gap results in a decrease of its oxidative or reductive potentials. This is a negative side effect, as the ability to produce highly reactive species such as hydroxyl or superoxide radicals (among other reactive species) is lost.

To overcome this disadvantage, the formation of heterojunctions has been proposed, which is the coupling of two materials, that absorb visible-light photons, and whose band positions allow charge transfer among them. Besides, heterojunctions decrease the recombination probability of photogenerated charge carriers and enhance their transport and interaction with the target molecule to degrade contained in the media.

Bismuth oxyhalides (BiOX, with X=F, Cl, Br, I) is a group of materials that has caught enormous attention recently. Their lamellar structure provides them with interesting optical, electrical, and photocatalytic properties and make them attractive for environmental remediation. From this group, bismuth oxybromide (BiOBr) and bismuth oxyiodide (BiOI) were chosen since they can absorb visible-light photons. Their thin film synthesis by ultrasonic spray pyrolysis turned out to be a challenge due to the few reports and difficulty to obtain homogeneous solutions from precursor salts. That led to the modification of a traditional system onto a dual-port ultrasonic spray pyrolysis.

With this modified system, pure BiOBr and BiOI thin films were synthesized. The films were characterized and evaluated by indigo carmine photocatalytic degradation. Photocatalytic activity reached a 100% degradation using BiOBr and a 16.75% degradation using BiOI after 3 h under solar simulated light irradiation. No leuco IC formation was detected, meaning reaction went through an oxidative via. Subsequently, heterojunctions were deposited as bilayers with two different arrangements: S-BiOBr-BiOI and S-BiOI-BiOBr. The former was inefficient reaching only a 33.84% degradation, whereas the latter reached 100% degradation after only 2 h under the same irradiation. The main differences in the thin films were observed in the electrochemical analyses. It was found a relationship between layer deposition order and their illumination order with the photocatalytic performance. Illumination order even changes the kinetics from a pseudo-first order to a zero order, as it also occurs when degradation tests are run in absence of oxygen.

Abreviaturas y símbolos

[%at]	Porcentaje atómico
[°C]	Grado centígrado
[Å]	Ångstrom
[A]	Intensidad de corriente
[eV]	Electronvoltio
[h]	Hora
[Hz]	Frecuencia
[J]	Energía
[K]	Kelvin
[L]	Litro
[m]	Metro
[M]	Molaridad
[min]	Minuto
[ppm]	Partes por millón
[rpm]	Revoluciones por minuto
[s]	Segundo
[V]	Potencial
[W]	Potencia
[Ω]	Ohm
ΔG	Cambio en la energía de Gibbs
AOP	Procesos de oxidación avanzados (advanced oxidation processes)
Bi ₂ O ₃	Óxido de bismuto
BiOBr	Oxibromuro de bismuto
BiOI	Oxioduro de bismuto
CB	Banda de conducción (conduction band)
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa (difusive reflectance spectroscopy)
e ⁻	Electrón

E_A	Energía de activación
E_{fb}	Potencial de banda plana (flat-band potential)
E_g	Brecha de banda (band gap)
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica (electrochemical impedance spectroscopy)
h^+	Hueco
H_2O	Agua
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
IC	Índigo carmín (indigo carmine)
LSV	Voltamperometría de barrido lineal (linear-sweep voltamperometry)
MS	Mott-Schottky, MS
n_F	Nivel de Fermi
NHE	Electrodo normal de hidrógeno (normal hydrogen electrode)
O_2	Oxígeno
$O_2^{\cdot-}$	Anión radical superóxido
OCP	Potencial de circuito abierto (open-circuit potential)
OH^{\cdot}	Radical hidroxilo
Ox	Oxidante
Red	Reductor
ROS	Especies reactivas de oxígeno (Reactive oxygen species)
S	Substrato
SC	Semiconductor
SEM	Microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy)
TiO_2	Óxido de titanio
USP	Rocío pirolítico ultrasónico (ultrasonic spray pyrolysis)
UV	Ultravioleta
VB	Banda de valencia (valence band)
V_{ph}	Fotovoltaje (photovoltage)
XRD	Difracción de rayos X (X-ray diffraction)

ZnO Óxido de zinc

1. Introducción

En muchos aspectos el agua y su contaminación es un tema de gran interés que concierne al mundo entero[1], así como también su protección y manejo responsable[2]. Aunque el uso más común es para consumo doméstico, el agua es necesaria para la irrigación, plantas hidroeléctricas, transporte e infraestructura, turismo y recreación[3]. Así mismo, las fuentes de contaminación son muy variadas, algunas son: degradación de materia orgánica, derrames accidentales, desechos urbanos e industriales, descargas de la cría de animales, piscicultura, agricultura, y explotación de mantos acuíferos[4]. Una de las principales fuentes proviene de los efluentes industriales. Estos efluentes contienen una gran cantidad, tanto de agentes inorgánicos como son: cadmio, cromo, hierro, plomo mercurio, titanio y zinc, agentes orgánicos: dioxinas, aromáticos polinucleares, bifenilos policlorados, aminas, amidas y aceites minerales, y también biológicos como los pesticidas y fármacos[5]. La disminución en la calidad del agua afecta a flora, fauna y humanos por igual[6]. La mayoría de los contaminantes son cancerígenos y mutágenos peligrosos, además de que pueden provocar desordenes psicológicos y neurológicos[7].

Entre los efluentes industriales también se encuentran los colorantes orgánicos utilizados principalmente en telas, papel, fármacos, cosméticos y alimentos[8]. Se estima que el 30% de los colorantes empleados en la industria permanecen inalterados y son desechados[9], y a pesar de ser permisible la liberación en efluentes con contenido entre 5-15% no deja de ser un problema de contaminación[10]. En China, el uso de colorantes origina efluentes de entre $3\text{-}4 \times 10^6$ m³ en las aguas residuales al día, 35% del total de las aguas residuales, con un incremento anual debido a su demanda de más del 1%[11]. Uno de los colorantes comúnmente usados es el índigo carmín (IC). El índigo carmín (también conocido como azul ácido 74) es una molécula aniónica utilizada como colorante y de extenso uso en sectores como son alimentos, cosméticos, textiles, fármacos, química analítica y biología[11]. Pertenece a la clase de los indigoides cuyo color es resultado de un sistema conjugado o cromóforo H, tal grupo consiste en un enlace doble C=C unido a dos grupos aceptores CO y dos donadores NH[10] (figura 1).

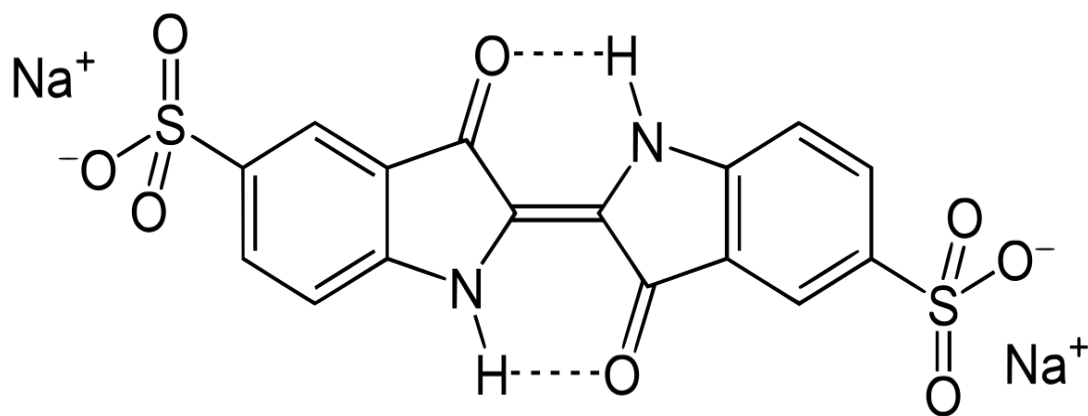


Figura 1. Estructura química del índigo carmín (3,3'-dioxo-2,2'-bis-indolilideno-5,5'-disulfonato disódico).

En grandes cantidades el IC provoca irritación tanto en la piel como en los ojos, donde daña permanentemente la córnea y la conjuntiva[12], además de cierto grado de toxicidad en los ecosistemas acuíferos que resulta en mutaciones celulares que derivan en cáncer y daños neuronales[13]. Es así como resulta importante la remoción de esta molécula de los mantos acuíferos debido a las descargas de las aguas residuales, siendo un problema todavía de actualidad.

Para remover los contaminantes del agua se requiere o extraerlos o degradarlos en su totalidad. Para el tratamiento de aguas es todavía muy usado un método que involucra tres grandes etapas en las que se combinan técnicas físicas, biológicas y químicas (figura 2).

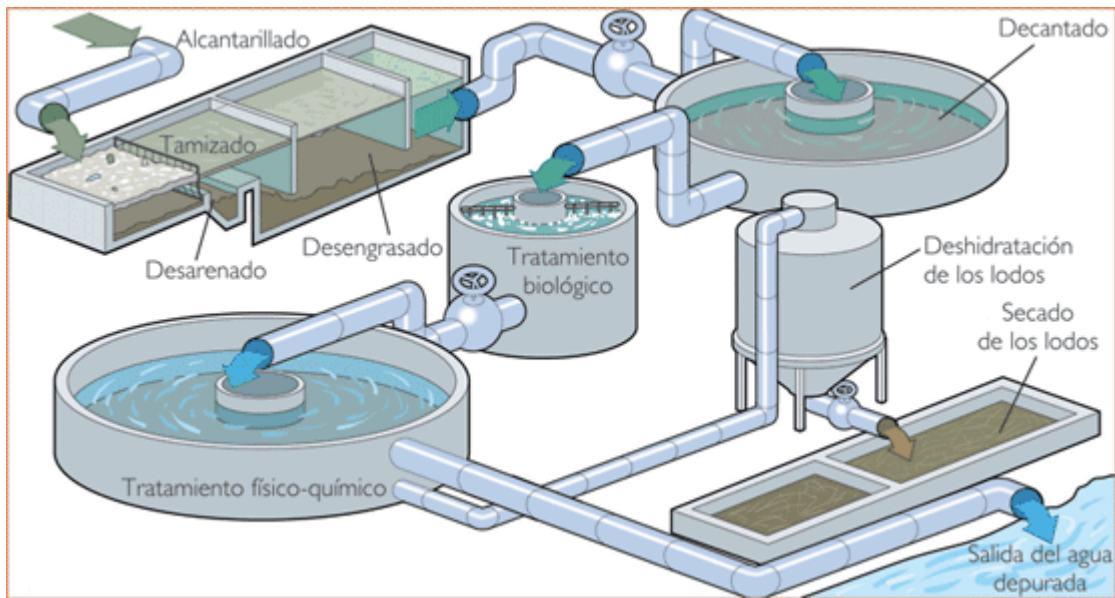


Figura 2. Representación esquemática del tratamiento para aguas residuales (<https://www.huaral.pe/ptar-huaral-otass/2018/>).

El tratamiento primario tiene como finalidad quitar sólidos grandes del efluente, para lo cual se utilizan rendijas o pantallas, así como procesos de filtración con arena y maceración. El tratamiento secundario recurre al uso de lo que se conoce como lodo activado y a la sedimentación para así eliminar el contenido biológico del agua. Por último, el tratamiento terciario tiene el objetivo de mejorar la calidad del agua antes de su descarga e incluye procesos como la filtración, remoción de nutrientes y desinfección. Sin embargo, la calidad del agua que se obtiene por este método de tratamiento está todavía lejos de ser lo suficientemente adecuada para su consumo.

Es para esa última etapa, el tratamiento terciario, para la cual se propone el uso de la fotocatalisis heterogénea. La palabra fotocatalisis proviene del griego “*phos*” (luz) y “*katalyō*” (separar, descomponer). La fotocatalisis heterogénea pertenece a los procesos de oxidación avanzados (Advanced Oxidation Process o AOP), tomó relevancia a finales del siglo XX y se le ha referido como un método eficiente en Química Verde. Es una disciplina que contiene conceptos de diversas áreas como son la fotoquímica, electroquímica, química analítica, radioquímica, química de materiales, ciencia de superficies, electrónicos y catálisis tradicional[14], [15]. La catálisis tradicional es un proceso mediante el cual la energía de

activación (E_A) de una reacción química termodinámicamente favorecida (espontánea, $\Delta G < 0$) se reduce con la ayuda de un catalizador. Dicho catalizador cambia los estados intermediarios y por lo tanto acelera la reacción, el catalizador se regenera en el último paso. La actividad catalítica se define como la rapidez de reacción por sitio activo, siendo este último un espacio físico donde ocurre el cambio químico, y junto con la frecuencia de cambio (número de transformaciones por unidad de tiempo para cada sitio activo) usualmente se utilizan para caracterizar el desempeño de un catalizador[14].

Aunque para la fotocatalisis heterogénea se toman los conceptos más importantes de la teoría electrónica y la física de semiconductores aplicados a la catálisis, ciertas diferencias hacen que algunos investigadores la consideren una disciplina aparte. Haciendo una analogía con la catálisis, la fotocatalisis debería ser válida sólo para reacciones espontáneas donde la acción de la luz sobre un fotocatalizador incrementaría la velocidad de la reacción respecto a la reacción únicamente bajo la acción de la luz (fotólisis), estableciendo un equilibrio químico. Sin embargo, es posible proceder con reacciones termodinámicamente desfavorecidas (no espontáneas, $\Delta G > 0$) a través de la fotocatalisis (tipo fotosintéticas) en donde el sistema carece de equilibrio[15]. Además, la actividad fotocatalítica no se puede definir como en el caso de actividad catalítica dado que: i) no existen sitios activos en el fotocatalizador, ii) existe una región del fotocatalizador o suspensión que no participa en la reacción (parte oscura) y iii) la velocidad de reacción fotocatalítica depende fuertemente de las condiciones de reacción[16]. Se denomina fotocatalisis heterogénea porque se necesitan al menos dos medios, uno sólido conocido como fotocatalizador y que es un material semiconductor, y otro líquido o gaseoso en donde se encuentra la molécula objetivo. El fotocatalizador entonces debe absorber luz y generar portadores de carga (electrones y huecos) que posteriormente interactuarán con las especies adsorbidas en su superficie, y debe permanecer inalterado tanto en composición como en estructura durante y después de la reacción. La degradación, e incluso la mineralización (oxidación completa)[17] de los contaminantes orgánicos procede por la combinación de la transferencia directa de electrones desde la molécula contaminante a los huecos (vistos como cargas positivas) en el semiconductor, y mediante la formación de especies que desencadenan reacciones por radicales libres (radicalarias).

1.1. PROCESO FOTOCATALÍTICO

La primera etapa del proceso fotocatalítico es la absorción de luz por el semiconductor (figura 3), lo cual ocurrirá únicamente para radiación electromagnética con energía igual o superior a la de la banda prohibida del material. El fotón promoverá entonces la excitación de un electrón (e^-) de la banda de valencia (Valence Band o VB) a la banda de conducción (Conduction Band o CB) con la creación de un hueco (h^+) en la VB. Para que estas especies cargadas puedan interactuar con las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor dichos pares fotogenerados (portadores de carga) o pares $e^- h^+$ [18] deben ser capaces de moverse libremente hasta alcanzar la superficie del material. El e^- puede transferirse a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor (conocidas como aceptores) incluyendo al oxígeno (O_2) reduciéndolas, dando lugar al anión radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$). Por su parte, los electrones de las especies adsorbidas en la superficie del material (conocidas

como donadores) pueden transferirse a los h^+ , los donadores incluyen al anión hidroxilo (OH^-) y al agua (H_2O) oxidándolas, formando el radical hidroxilo (OH^\cdot)[19]. Existe otra etapa en la cual los pares fotogenerados sencillamente se vuelven a unir en vez de separarse y migrar, teniendo por característica la liberación de energía en forma de luz y/o calor. Este proceso se conoce como recombinación de los portadores de carga, es inevitable y puede ocurrir tanto en el bulto como en la superficie del material. Todo el proceso consta de un total de cinco etapas en las cuales también destacan los procesos físicos requeridos[14]:

- Difusión de las moléculas objetivo en el fluido.
- Adsorción de las moléculas objetivo en la superficie del fotocatalizador.
- Reacción de las moléculas objetivo adsorbidas (absorción de luz, recombinación, reducción y oxidación).
- Desorción de los productos de la superficie del fotocatalizador.
- Difusión de los productos en el fluido.

Donde queda implícito que las reacciones redox entre el fotocatalizador y la molécula a degradar transcurren en la superficie del material semiconductor donde yacen las moléculas adsorbidas.

Así, la etapa que involucra al proceso fotocatalítico c) se puede desglosar de la siguiente manera donde se incluye [20]:

- ♣ Absorción de luz: $SC + h\nu \rightarrow SC(e_{CB^-} + h_{VB^+})$
- ♣ Recombinación: $e_{CB^-} + h_{VB^+} \rightarrow \text{Calor} (+ h\nu)$
- ♣ Reducción: $\text{Adsorbato} + e_{CB^-} \rightarrow \text{Adsorbato}^-$
- ♣ Oxidación: $\text{Adsorbato} + h_{VB^+} \rightarrow \text{Adsorbato}^+$

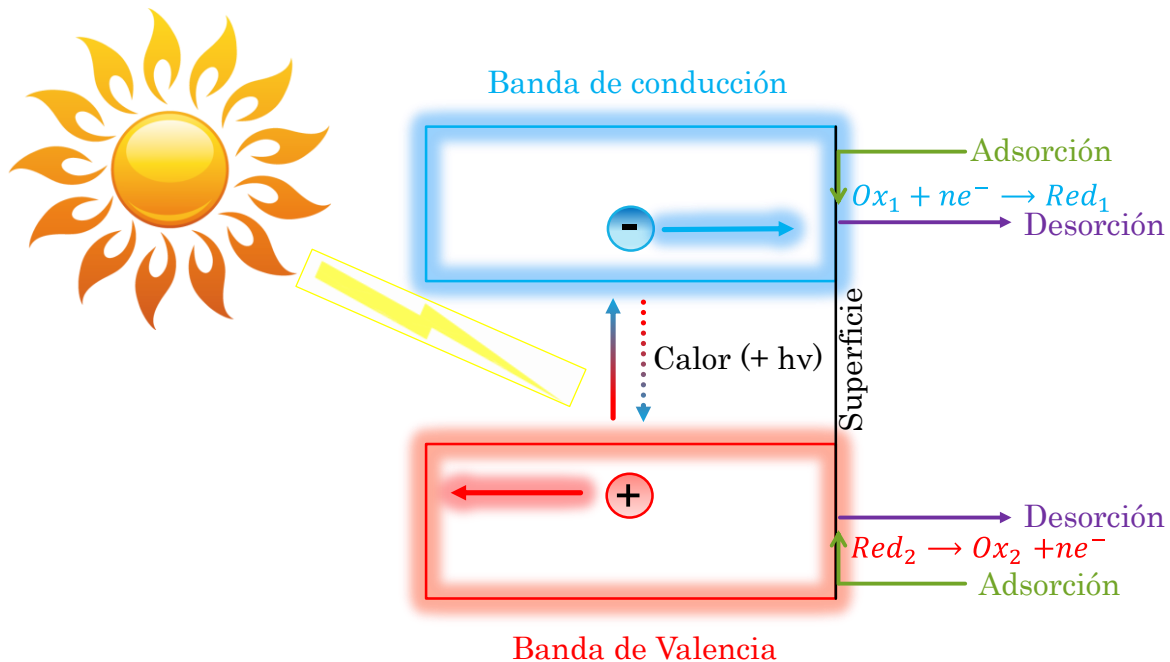


Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico[14].

Una reacción fotocatalítica total procede aun si no está termodinámicamente favorecida ($\Delta G > 0$), es decir es una reacción no espontánea (figura 4), siempre y cuando las etapas de oxidación y reducción estén espacial o químicamente separadas. Además, las reacciones redox individuales deben ser espontáneas (tener un $\Delta G < 0$), con lo cual la reacción total procede luego de la fotoexcitación[18]. Esta es una gran diferencia con respecto a la catálisis tradicional, donde únicamente se pueden llevar a cabo reacciones con $\Delta G < 0$. Como consecuencia, un requerimiento importante para la reacción fotocatalítica es que el potencial del borde de la CB sea más catódico (más negativo) y el potencial del borde de la VB sea más anódico (más positivo), que el potencial redox del oxidante (aceptor) y del reductor (donador), para que se tenga un cambio negativo en la energía de Gibbs.

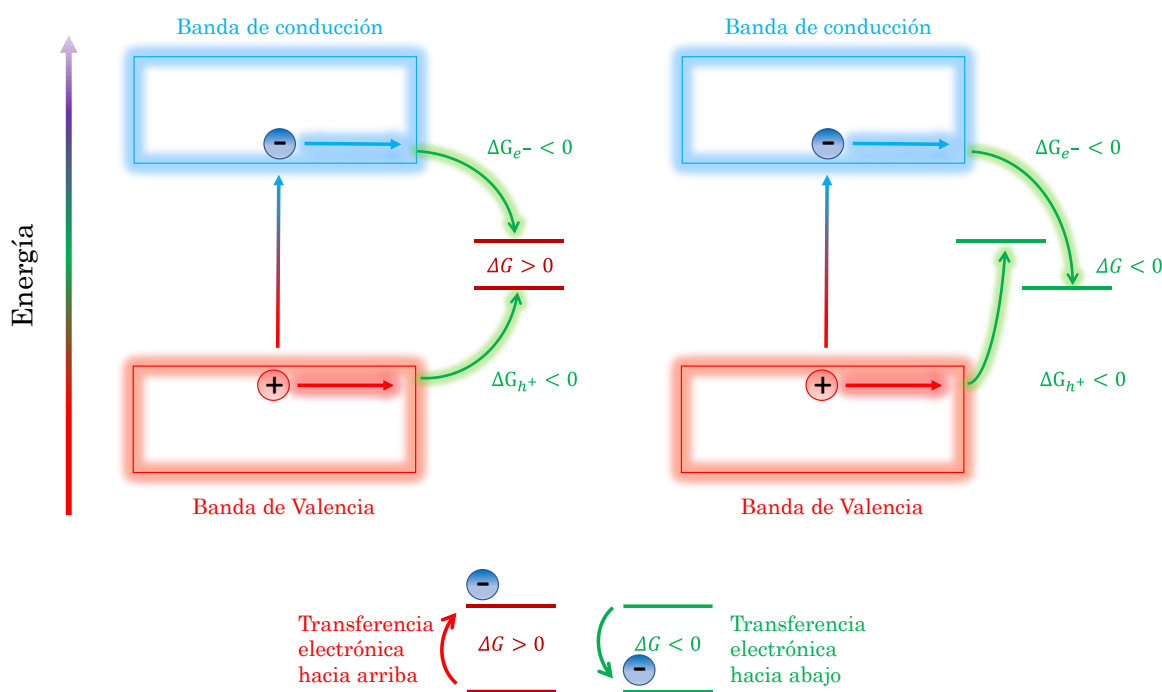
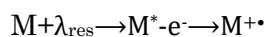


Figura 4. Una reacción fotocatalítica puede proceder para sistemas con $\Delta G > 0$ y $\Delta G < 0$ totales. En ambos casos las reacciones con e^- y h^+ deben cumplir con $\Delta G < 0$ y únicamente se consigue mediante transferencia electrónica desde estados con mayor potencial[16].

Para la fotocatalisis heterogénea se deben cumplir las condiciones anteriormente mencionadas. Al incluir un proceso redox de especies adsorbidas en la superficie del fotocatalizador es importante discriminar entre una reacción redox debida a la fotocatalisis y aquella asistida por transiciones moleculares. Un ejemplo es lo que ocurre con la sensibilización en el cual la molécula a degradar (M) actúa como fotosensibilizador absorbiendo resonantemente luz que le permite alcanzar un estado excitado en el cual es capaz transferir electrones a la CB del fotocatalizador formando una especie radical que posteriormente es fácilmente degradable[21]:



Este proceso depende de la longitud de onda que pueda ser absorbida por la molécula y que en el caso de los colorantes ocurre en el intervalo del visible. Se han propuesto métodos como la elaboración de un espectro de acción que consiste en la gráfica de eficiencia fotónica (o eficiencia cuántica aparente (ϕ), que es la razón de productos y fotones incidentes en el sistema de reacción) respecto a la longitud de onda. Al ser complicado, otra medida indirecta es comparar el grado de decoloración usando luz visible y luz de longitud de onda no resonante con el espectro de absorbancia del colorante (p. ej. UV). Si la velocidad de reacción bajo luz visible es igual o mayor respecto a aquella usando luz UV, entonces la sensibilización es considerable.

1.2. DIFUSIÓN Y DERIVA DE ESPECIES CARGADAS EN LOS SÓLIDOS

La absorción de luz, en los sólidos, está clasificada en dos regiones espectrales: intrínseca o fundamental y extrínseca. La primera se refiere a las transiciones entre bandas, es decir de la VB a la CB generando los pares e^-h^+ , mientras que la segunda está asociada a la excitación de estados de defecto de a) defectos puntuales intrínsecos de dimensión cero (0-D): vacancias e intersticios y átomos o iones de impurezas, b) defectos lineales unidimensionales (1-D) como dislocaciones y c) estados bidimensionales (2-D) como los estados intrínsecos superficiales. A su vez el proceso de recombinación está dividido en dos grupos: recombinación directa de los e^- de la CB con los h^+ de la VB, y recombinación indirecta a través de defectos, también llamados centros de recombinación. Si la fotogeneración de pares ocurre en el bulto del fotocatalizador los portadores de carga deben alcanzar la superficie del semiconductor para participar en las reacciones redox. Los estados de defectos, tanto en el bulto como en la superficie del semiconductor, participan como trampas para las especies fotogeneradas. Al ocurrir absorción de la luz no uniforme se obtiene una densidad de portadores también no uniforme, creándose así un gradiente de concentración y la difusión de portadores. Si se aplica un campo eléctrico (usualmente cerca de la superficie debido a las cargas superficiales) entonces ocurre el fenómeno conocido como deriva de portadores de carga. Al combinar tanto iluminación como el campo eléctrico el resultado es la manifestación de fotoconductividad, una propiedad que se puede relacionar con la movilidad de los portadores mediante la ecuación (1)[15]:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (1)$$

Donde μ es la movilidad, e es la carga del electrón, m^* es la masa efectiva que está determinada por la estructura electrónica del sólido, y τ es el tiempo medio entre colisiones elásticas que se entiende como eventos de dispersión entre electrones y huecos con la red cristalina (fonones) y defectos cristalinos. Para incrementar la movilidad y que más portadores alcancen la superficie se requiere incrementar el tiempo medio, es decir disminuyendo las colisiones con materiales que tengan la menor cantidad posible de defectos cristalinos. En contraste, cuando un portador es atrapado por un defecto, se tiene una colisión perfectamente inelástica donde la efectividad de atrapamiento de portadores está caracterizada por una cantidad fenomenológica denominada sección transversal de captura (σ_{tr})[15]:

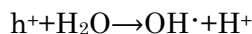
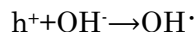
$$\frac{dN}{dt} = \sigma_{tr} v n \quad (2)$$

En donde dN/dt es el número de portadores atrapados por defecto por unidad de tiempo, v es la velocidad media de portadores (10^7cms^{-1}) y n es la concentración de los portadores. Los valores de σ_{tr} están determinadas por las propiedades de los defectos y varían de 10^{-21} a 10^{-20} cm^2 (favorecido energéticamente, pero existe una barrera de activación), hasta 10^{-11} a 10^{-10} cm^2 (centro Coulómbico fuertemente atractivo, la dispersión del exceso de energía es efectiva). Los valores usuales de σ_{tr} están entre 10^{-16} y 10^{-15} cm^2 para defectos neutros.

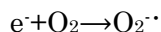
1.3. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS

La intercambio de especies cargadas en la superficie del semiconductor entre los pares e^-h^+ en el mismo y las moléculas de agua, oxígeno y los aniones hidroxilo adsorbidos lleva a la formación de especies reactivas de oxígeno (reactive oxygen species o ROS)[17]:

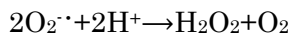
- ♣ Los huecos (h^+) fotogenerados son capaces de recibir electrones de aniones hidroxilo y moléculas de agua adsorbidos en la superficie del fotocatalizador para dar lugar a la formación del radical hidroxilo.



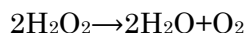
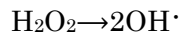
- ♣ En ausencia de aceptores de electrones la probabilidad de recombinación es mucho mayor. La presencia de oxígeno en el medio y en la superficie del semiconductor contribuye a la disminución en la probabilidad de recombinación debido a la captura de electrones y a la formación del anión radical superóxido, un precursor de casi todas las especies reactivas de oxígeno.



- ♣ La dismutación (proceso en el cual dos moléculas de la misma sustancia actúan cada una como aceptor y donador de electrones) del anión radical superóxido produce peróxido de hidrógeno.

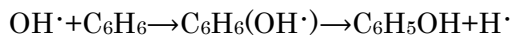


- ♣ Y el peróxido de hidrógeno se puede reducir parcialmente para formar radicales hidroxilos, o reducir totalmente para formar agua.



Es sabido que los radicales hidroxilos son oxidantes fuertes (sólo más débiles que el anión fluoruro, F^-), que reaccionan tanto con bacterias adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, como con compuestos orgánicos, oxidándolos o degradándolos. Las reacciones químicas desencadenadas por el radical hidroxilo en agua se clasifican en las siguientes categorías ejemplificadas con distintas moléculas a continuación[22]:

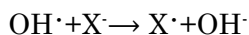
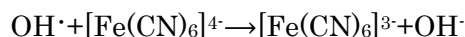
- ♣ Adición: El radical hidroxilo (grupo entrante) forma un intermediario mediante su reacción con una especie orgánica. El intermediario formado lleva a la formación de un producto y la eliminación de otro radical (grupo saliente).



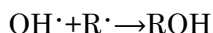
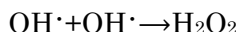
- ♣ Remoción de hidrógeno: El radical hidroxilo interactúa con la molécula orgánica favoreciendo la eliminación del hidrógeno como agua y la formación del radical correspondiente, que posteriormente conduce a otros productos de reacción.



- ♣ Transferencia de electrones: El radical hidroxilo atrapa electrones de un anión convirtiéndose en anión hidroxilo y dejando un anión de carga menor. Si un ion negativo se oxida se forma un átomo radical libre.



- ♣ Interacción de radicales: Esta es la etapa final del mecanismo de reacción por radicales libres. Dos radicales hidroxilos reaccionan entre sí o el radical hidroxilo reacciona con un radical distinto y forma un producto estable.



La presencia de especies reactivas de oxígeno, y en especial del $\text{OH}\cdot$, en la fotocatalisis[23] es importante dado que son sustancias de gran capacidad oxidativa y alta reactividad.

1.4. MATERIALES SEMICONDUCTORES

La conductividad eléctrica es la respuesta de los electrones frente a un campo eléctrico. Los electrones en los cristales están repartidos en una distribución de estados localizados tan próximos entre sí que se vuelven indistinguibles y pasan a formar bandas de energía (CB y VB) las cuales se encuentran separadas entre sí por regiones de energía en las que no existen orbitales electrónicos ondulatorios. Tales regiones se conocen como bandas prohibidas o bandas de energía prohibida y son resultado de la interacción de ondas de los electrones de conducción con los núcleos iónicos del cristal[24]. El cristal se comportará como aislante si las bandas permitidas están llenas o vacías pues no habrá ningún electrón capaz de interactuar con el campo eléctrico (figura 5). Así mismo, si la banda llena está separada por una banda prohibida de la siguiente banda superior permitida, será imposible variar el movimiento de los electrones si están llenos todos los estados accesibles. Se puede asociar el comportamiento de aislante a un cristal cuya celda primitiva (celda de volumen mínimo que llenará todo el espacio mediante la repetición de operaciones de translación) que tiene un número par de electrones de valencia. Por otro lado, el cristal se comportará como metal si una o más bandas están parcialmente llenas (10-90%) o si las bandas permitidas están

solapadas. También en los casos donde se tenga un número impar de electrones de valencia en la celda primitiva o, si teniendo un número par existe traslape de las bandas permitidas, originándose así dos bandas parcialmente llenas en vez de una llena (figura 5). Los metales alcalinos y los metales nobles tienen un electrón de valencia por celda primitiva, es decir, se comportarán como metales. Los metales alcalinotérreos tienen dos electrones de valencia por celda primitiva, sin embargo, sus bandas se solapan dando como resultado el comportamiento metálico, aunque no tan bueno como otros metales. El diamante, el silicio y el germanio tienen cada uno dos átomos de valencia cuatro, ocho electrones de valencia por celda primitiva sin traslape de bandas, con lo cual son aislantes en el cero absoluto.

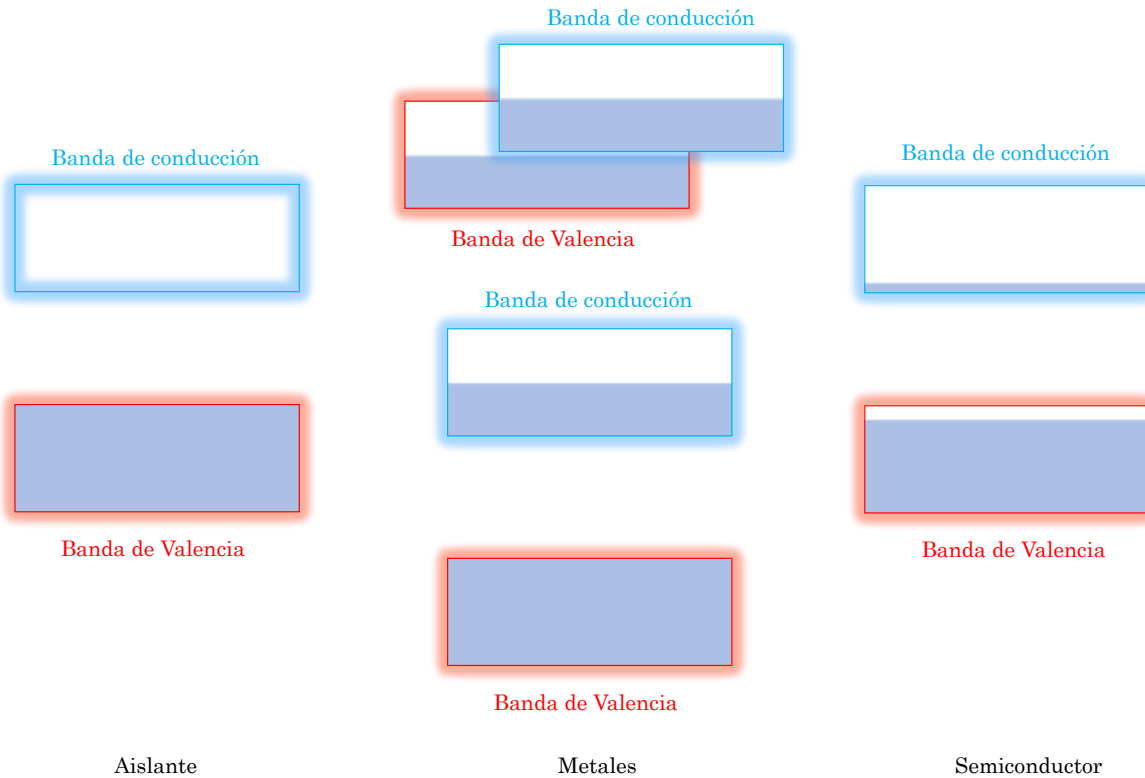


Figura 5. Diferencia esquemática entre aislante, metales con banda parcialmente llena y con bandas traslapadas, y semiconductor con algunos electrones excitados térmicamente[24].

El comportamiento de semiconductor se manifestará si una o dos bandas están ligeramente llenas o vacías, lo cual es resultado de excitación térmica (figura 5) o déficit de electrones debido a defectos cristalinos. Los semiconductores se clasifican generalmente por su resistividad eléctrica a temperatura ambiente (10^{-2} - $10^9 \Omega\text{cm}$) y dependen fuertemente de ella. Los semiconductores poseen una conductividad intrínseca distinta de la conductividad por impurezas y defectos (extrínseca), aunque en el cero absoluto (0 K) la mayoría de los semiconductores puros y perfectos (intrínsecos) serán aislantes si se toma el valor arbitrario de resistividad superior a $10^{14} \Omega\text{cm}$ como referencia para discriminarlos. Los semiconductores también se caracterizan por tener una banda prohibida entre el punto más bajo de la CB y el más alto de la VB, a estos puntos se les llama bordes. El fenómeno de promover electrones de la VB a la CB deja orbitales vacantes o huecos en la VB, que también contribuyen en la conductividad eléctrica. El umbral de absorción óptica determina el ancho

de la banda prohibida. En el proceso de absorción directa (transición directa) un fotón es absorbido por el cristal, formándose un e^- y un h^+ . En el proceso de absorción indirecta (transición indirecta) una transición directa de un fotón con la energía de la distancia mínima de la banda prohibida no satisface los requisitos de conservación de los vectores de ondas (k), por lo que el proceso requerirá la aparición de un fonón (de momento q), el cual es una fuente accesible de cantidad de movimiento para el cristal debido a su baja energía ($\sim 0.01-0.03$ eV)[24]. La energía necesaria para el proceso indirecto es mayor que la requerida únicamente por la banda prohibida.

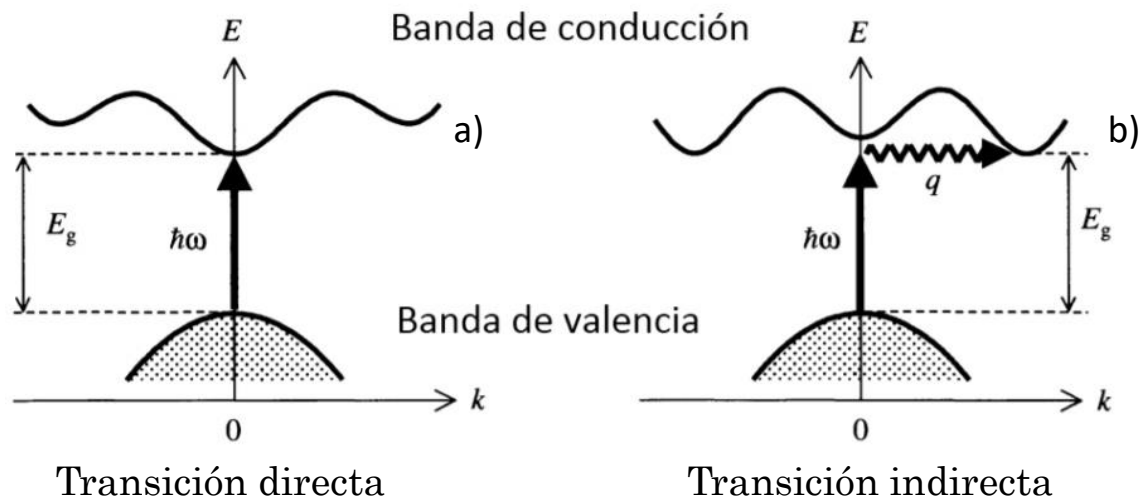


Figura 6. a) Transición directa, donde el punto mínimo de la CB tiene el mismo valor k que el punto máximo de la VB, y b) Transición indirecta, donde se involucra tanto un fotón como un fonón debido a que el punto mínimo de la CB y el máximo de la VB están ampliamente separados [modificado de <https://repositorioinstitucional.buap.mx/bitstream/handle/20.500.12371/1843/443616T.pdf?sequence=1&isAllowed=y>].

Para aplicaciones fotocatalíticas principalmente se han estudiado semiconductores binarios como, por mencionar algunos; TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS y ZnS , debido a sus propiedades, tales como, características de transporte, estructura electrónica, propiedades de absorción de luz y tiempo de vida de estado excitado.

También se han estudiado compuestos ternarios, sin embargo, no se ha profundizado en ellos debido a la falta de pruebas que demuestren su buen o potencial desempeño como fotocatalizadores. Algunos ejemplos son: $SrZrO_3$, $PbCrO_4$, $CuInS_2$, y Cu_2SnS_3 [22].

Los óxidos y sulfuros cuaternarios se han estudiado incluso menos en comparación con los binarios y ternarios. Algunos ejemplos son: Bi_2AlVO_7 , Cu_2ZnSnS_4 y $FeZn_2Cu_3O_{6.5}$ [22].

También se han utilizado distintas estrategias para modificar los semiconductores con la finalidad de mejorar la actividad fotocatalítica del material. Aunque la luz ultravioleta es el intervalo más energético que alcanza la superficie terrestre se encuentra en cantidades muy limitadas ($\sim 3-5\%$ de la radiación total en la superficie terrestre), por lo tanto, se busca aprovechar la luz visible ya que después del ultravioleta es el intervalo más energético y que

además está disponible en grandes cantidades (~42% de la radiación total en la superficie terrestre). Algunos ejemplos son[16]:

- ♣ Modificación superficial e interfacial controlando morfología y tamaño de partícula
- ♣ Materiales compositos o acoplados (heterouniones). Es el acoplamiento entre dos semiconductores con brechas de banda de distintas aprovechando la diferencia de los potenciales de VB y CB entre los constituyentes favoreciendo la separación de los pares fotogenerados.
- ♣ Dopaje con metales de transición, con no metales, dopaje adjunto (metal-metal, metal-no metal y no metal-no metal). La finalidad es incrementar la respuesta del fotocatalizador hacia longitudes de onda correspondientes al intervalo del visible al crear niveles de impureza entre las VB y CB reduciendo en apariencia la brecha de banda del material.
- ♣ Depósito de metales nobles. En términos simples se disminuye la probabilidad de recombinación de las especies fotogeneradas.
- ♣ Sensibilización mediante metales complejos y colorantes orgánicos. Aprovechando las propiedades redox y la absorción en el visible los electrones son susceptibles a ser transferidos a la CB de los semiconductores iniciando una reacción catalítica.

1.5. HETEROUNIONES

En fotocatalisis, las heterouniones (también conocidas como acoplamientos) son una de las técnicas actualmente de mayor interés para la modificación de las propiedades fotocatalíticas de distintos materiales fotocatalizadores, o de materiales con potenciales aplicaciones fotocatalisis. Una heterounión es definida como la interfase entre dos semiconductores distintos cuyas estructuras de bandas diferentes pueden permitir un desempeño fotocatalítico superior comparando con el desempeño de los materiales individuales. Las heterouniones representativas se dividen en cuatro grandes categorías dependiendo de los constituyentes[25]:

- ♣ Semiconductor-Semiconductor (S-S)
- ♣ Semiconductor-Metal (S-M)
- ♣ Semiconductor-Grupo Carbono (S-C)
- ♣ Multicomponente

1.5.1. HETEROUNIONES SEMICONDUCTOR-SEMICONDUCTOR (S-S)

Este tipo de heterouniones se divide a su vez en dos categorías; heterouniones tipo p-n y heterouniones tipo no p-n. El presente trabajo de investigación está centrado en esta segunda categoría.

Tanto VB como CB de cada semiconductor pueden ser caracterizadas en términos energéticos expresando una magnitud. Esas magnitudes se denominan potenciales y representan el valor máximo de la VB y el valor mínimo de la CB, y usualmente se representan en referencia al electrodo normal de hidrógeno [eV]. A su vez se añade el

adjetivo catódico o anódico dependiendo si el valor es negativo o positivo. Al tener en contacto materiales con valores distintos de banda prohibida serán también distintos los potenciales correspondientes a VB y CB, permitiéndose así el flujo de electrones en la heterounión y aprovechándose al máximo los portadores de carga, es decir electrones y huecos. Los posibles arreglos conllevan a la clasificación de la heterounión tipo p-n en tres diferentes tipos[26] (figura 7):

Tipo I. La CB y VB de un semiconductor A tienen un potencial más catódico y anódico, respectivamente, en comparación con los potenciales correspondientes de CB y VB del semiconductor B. Durante la fotoabsorción, los pares fotogenerados se acumularán en el semiconductor B estando energéticamente favorecida la migración del semiconductor A al B. Sin embargo, debido a la menor banda prohibida del semiconductor B, no habrá separación eficiente de los pares e^-h^+ , incrementándose la probabilidad de recombinación. A su vez, a mayor tiempo de iluminación la transferencia de portadores al semiconductor B se verá disminuida debido a efectos coulómicos repulsivos. Las reacciones redox en el semiconductor B estarán limitadas al menor potencial de sus bandas.

Tipo II. Esta heterounión se conoce como de bandas escalonadas. La CB tiene un potencial más catódico y la VB un potencial menos anódico en el semiconductor A comparando con los respectivos potenciales para el semiconductor B. En este arreglo los electrones fotogenerados del semiconductor A están favorecidos a migrar al semiconductor B, mientras los huecos fotogenerados del semiconductor B están favorecidos a transferirse al semiconductor A. Aunque se obtiene una separación de carga más eficiente, la capacidad redox se compromete porque la reducción ocurrirá en el semiconductor B y la oxidación en el semiconductor A, ambos con los menores potenciales catódicos y anódicos. La migración de portadores puede verse desfavorecida por repulsiones electrostáticas debido a la presencia de electrones y huecos en los semiconductores constituyentes como respuesta a la fotoabsorción individual.

Tipo III. Esta heterounión también se conoce como de banda rotas. Es similar al tipo II pero, el efecto escalonado es tan pronunciado que las bandas prohibidas no se traslapan. La ausencia de traslape impide la migración de pares fotogenerados.

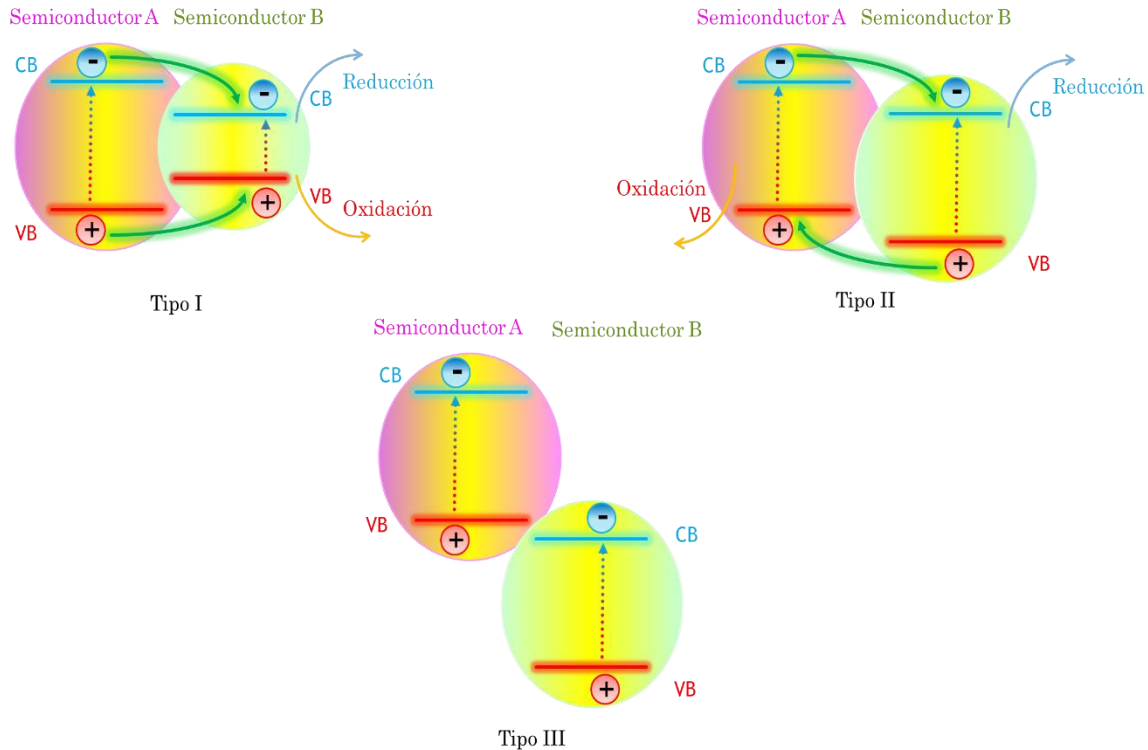


Figura 7. Los tres diferentes tipos de heterouniones no p-n. Tipo I: CB y VB del semiconductor B de menores potenciales que las respectivas del semiconductor A. Tipo II: Brechas de banda escalonadas. Tipo III: Brechas de banda rotas[23].

1.5.2. HETEROUNIONES MULTICOMPONENTE

Como su nombre lo indica estas heterouniones requieren dos o más componentes diferentes activos bajo luz visible y un sistema de transferencia electrónica. También se le conoce como heterouniones de esquema Z. El esquema Z convencional se construye únicamente en fase líquida[27].

Se han construido heterouniones de esquema Z en estado sólido con la participación de un metal como mediador. Al ocurrir la fotoexcitación, los electrones en la CB del semiconductor A se transfieren al metal a través de la barrera Schottky porque la CB (o el nivel de Fermi) del semiconductor A es más catódica que la del metal. Este proceso es más rápido que la recombinación en el semiconductor. El metal es capaz de almacenar una gran cantidad de electrones y más huecos están disponibles para el proceso de oxidación en el semiconductor A. Dado que el nivel de Fermi (con energía de Fermi, E_F) del metal está por arriba de la VB del semiconductor B, los huecos se transfieren del semiconductor B al metal y también más rápido que la recombinación (figura 8). Así tenemos más electrones disponibles para la reducción en el semiconductor B. El metal contribuye como centro de recombinación y mejora la transferencia de carga interfacial con la separación completa de pares fotogenerados en ambos semiconductores. Los electrones y huecos fotogenerados se acumulan en la CB y VB con mayores potenciales de reducción y oxidación, respectivamente[25], eliminando la desventaja de las heterouniones S-S tipo II y se pueden utilizar en medios sólido, líquido y gaseoso. La desventaja de estos arreglos es que los

metales usados son generalmente costosos (platino, plata, y oro) reduciendo su aplicación a gran escala.

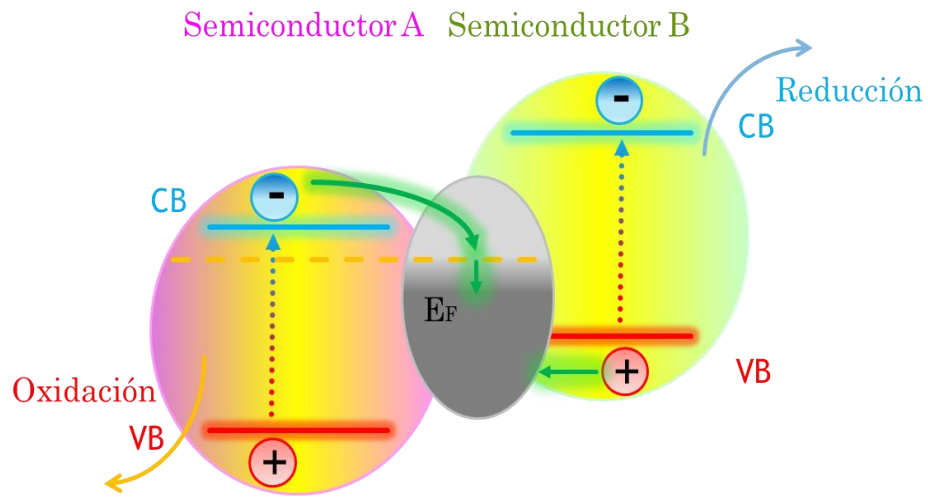


Figura 8. Heterounión de esquema Z en estado sólido[22].

2. Antecedentes

2.1. ÓXIDOS METÁLICOS

Los óxidos metálicos son los materiales semiconductores más usados como fotocatalizadores, principalmente por ser de bajo costo y gran estabilidad química. Los más estudiados son el óxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO). Los altos potenciales anódicos y catódicos de sus bandas de valencia y conducción, respectivamente, los hacen energéticamente adecuados para aplicaciones como rompimiento fotocatalítico de la molécula de agua, desinfección y degradación de contaminantes orgánicos (figura 9). La desventaja de estos materiales son sus bandas prohibidas muy grandes y la baja movilidad de portadores[28]. Otros semiconductores cuentan con bandas prohibidas que permiten la absorción de la luz visible, por ejemplo; el trióxido de tungsteno (WO_3), trióxido de molibdeno (MoO_3) y el pentóxido de vanadio (V_2O_5), además de mejores propiedades de transporte (figura 9). No obstante, el utilizar semiconductores con bandas prohibidas más pequeñas compromete la habilidad redox del material puesto que los potenciales anódico y/o catódico de las bandas de valencia y de conducción serán distintos y es probable que alguno, en ciertos caso ambos, no satisfagan los requerimientos termodinámicos, restringiendo así la gama de especies que pueden oxidar y/o reducir. El fotocatalizador debe desempeñar ambas reacciones, de lo contrario su aplicación real estará severamente limitada.

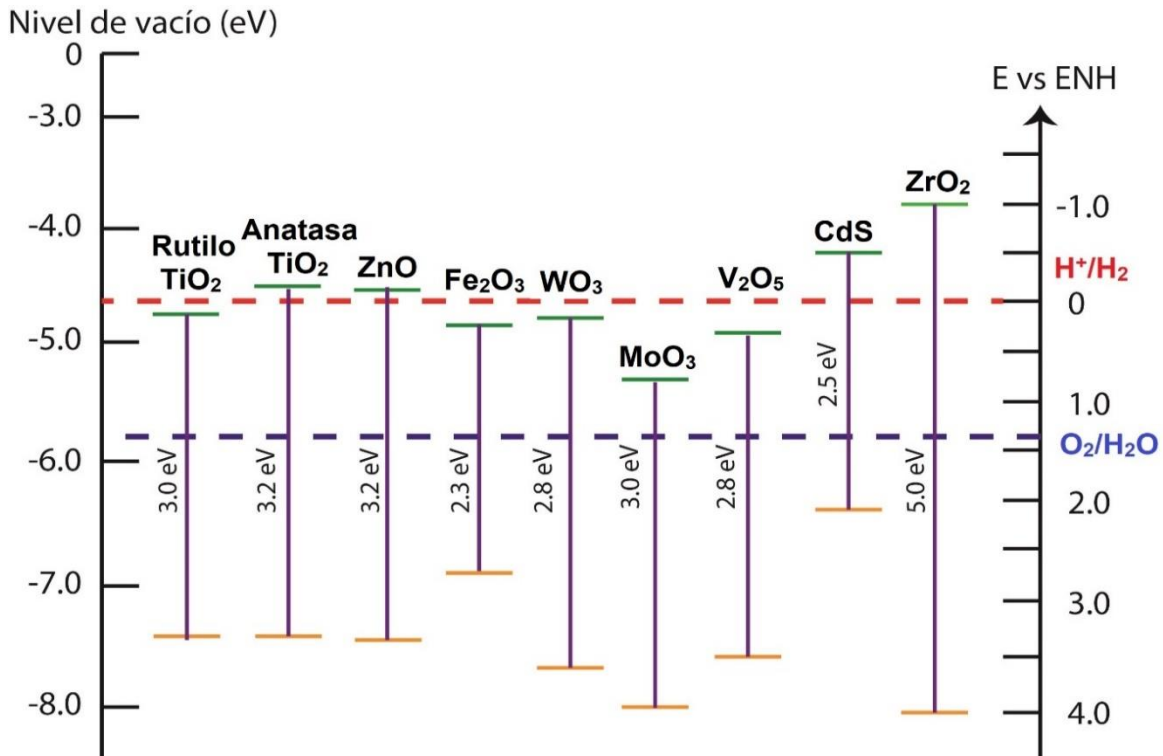


Figura 9. Diagrama de las posiciones de las bandas de conducción y de valencia, así como valores de bandas prohibidas de algunos materiales semiconductores. Se toman como referencia los potenciales redox para el rompimiento fotocatalítico de la molécula de agua (modificación[18]).

Como se mencionó anteriormente existen distintas estrategias para modificar los semiconductores y aprovechar así la luz visible. La idea consiste en disminuir la banda prohibida del material, permitiendo la fotoactivación a longitudes de onda mayores y que las especies fotogeneradas lleven a cabo procesos redox al absorber fotones de menor energía[29]. Esto es el denominado cambio hacia el rojo.

El TiO_2 es un material muy estable, no tóxico, abundante y de actividad fotocatalítica relativamente eficiente[30]. Su desventaja es que los pares fotogenerados tienden a recombinarse más que a participar en reacciones redox. El TiO_2 absorbe fotones en la región ultravioleta, un porcentaje del 3 – 5%[31] de la radiación total en la superficie terrestre, debido a su banda prohibida (3.2 eV para el polimorfo anatasa y 3.0 eV para el rutilo). Para el TiO_2 se han utilizado una gran cantidad de especies como dopantes, tanto catiónicas como aniónicas, que incluyen metales de transición y no metales como nitrógeno, carbono, sulfuro y fluoruro. Los inconvenientes que se presentan con el dopaje es su posible participación como centros de recombinación[32]. Otros intentos del cambio hacia el rojo del borde de absorción involucra la sensibilización con colorantes que participan como generadores de electrones bajo la absorción de luz visible, colorantes que a largo plazo se oxidan debido a la transferencia de sus electrones hacia la CB del semiconductor[29]. La modificación superficial incluye el depósito sobre TiO_2 de nanopartículas de metales nobles presentando una mejora en el desempeño en un amplio intervalo de la luz, aunque la corrosión afecta estas nanoestructuras durante el proceso de degradación. Una alternativa consiste en el recubrimiento de las nanoestructuras con óxidos metálicos usando técnicas como depósito de capa atómica (atomic layer deposition o ALD)[30], pero estos factores propician que el proceso sea más costoso.

El ZnO ha demostrado ser eficiente en la degradación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos y en el rompimiento fotocatalítico de la molécula de agua. El transporte de portadores es más rápido (aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor en comparación con el TiO_2). Es un material que posee una gran respuesta a la luz[33], de fácil preparación, abundante, no tóxico y de bajo costo. Sus desventajas son similares a las del TiO_2 ; su absorción está restringida a la región ultravioleta ($E_g \approx 3.2$ eV) [34] y sufre de rápida recombinación[35]. El dopaje del ZnO también ha sido una de las estrategias más empleadas, pero las desventajas de esta son similares a las que presenta el TiO_2 . Los defectos que se presentan en el material pueden actuar como trampas de electrones y huecos, favoreciendo la recombinación y disminuyendo la actividad fotocatalítica. Importante es considerar tanto la fotoinestabilidad como la fotocorrosión que sufre el ZnO en solución acuosa, condiciones ácidas, y en presencia de la misma radiación ultravioleta[36]. En ocasiones es necesario el depósito de una capa de pasivación, menos fotoactiva y que minimice la velocidad de fotocorrosión[37].

El óxido de bismuto (Bi_2O_3) es un material semiconductor no tóxico y con aplicaciones como: sensores de gases, biosensores y en celdas de combustible[38]. En el área de la fotocatalisis se ha empleado para el rompimiento fotocatalítico de la molécula de agua y en la descomposición de contaminantes orgánicos. El Bi_2O_3 es un semiconductor cuya banda prohibida está en el intervalo de 2.1 a 2.9 eV, haciéndolo un material capaz de absorber fotones con energía correspondiente al intervalo visible. El valor de la banda prohibida está

relacionado con la fase que presenta: α -Bi₂O₃ (monoclínico), β -Bi₂O₃ (tetragonal), γ -Bi₂O₃ (cúbica centrada en el cuerpo), δ -Bi₂O₃ (cúbica centrada en las caras), ε -Bi₂O₃ (ortorrómbico), y ω -Bi₂O₃ (triclínico)[39]. De dichas fases sólo α -Bi₂O₃ ($E_g \approx 2.91$ eV) es estable en un intervalo amplio de temperaturas, y de las fases metaestables sólo las primeras cuatro tienen aplicaciones prácticas en fotocatalisis, siendo δ -Bi₂O₃ la menos estudiada por su gran banda prohibida (~ 3.01 - 3.55 eV)[40]. El uso de Bi₂O₃ en fotocatalisis se ha visto limitado por la alta recombinación de los portadores fotogenerados[41], así como cierta inestabilidad química al observarse su transformación a subcarbonato de bismuto (Bi₂CO₅, $E_g = 3.4$ eV) en presencia de dióxido de carbono (CO₂) y agua. Algunas estrategias para modificar el semiconductor incluyen el dopaje con metales, con iones, y la formación de heterouniones, sin embargo, aún no se han podido superar del todo estas desventajas intrínsecas[42].

2.2. OXIHALUROS DE BISMUTO (BIOX)

Los oxihaluros de bismuto son óxidos semiconductores ternarios pertenecientes a los grupos V, VI y VII[43], poseen interesantes propiedades ópticas, luminiscentes, magnéticas y eléctricas. Han demostrado también buena actividad catalítica y selectividad en la oxidación de metano[44], además de buenos resultados en degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos y en el rompimiento fotocatalítico de la molécula de agua[45]. Algunas aplicaciones que se les han dado a estos materiales son: como catalizadores, materiales ferroeléctricos y pigmentos. En el campo de la fotocatalisis se han investigado en aplicaciones como: purificación de gas doméstico, tratamiento de aguas de desperdicio, rompimiento fotocatalítico de la molécula de agua, síntesis orgánica y oxidación selectiva de alcoholes[45]–[47].

Todos los oxihaluros de bismuto cristalizan en una estructura tetragonal matloquita (PbFCl, grupo espacial P4/nmm, No. 29)[48]; cada centro de bismuto está rodeado por cuatro átomos de oxígeno y cuatro átomos del halógeno con lo que se tiene una simetría decaedrales asimétrica que algunos llaman estructura de capas apiladas. Los átomos de bismuto están enlazados de manera covalente a los átomos de oxígeno formando una capa, mientras el anión halógeno forma otra capa. En la estructura hay dos iones de halógeno ($2X^-$, mencionados como bicapa) orientados en dirección del eje c que interactúan mediante fuerzas de Van der Waals con las capas $[Bi_2O_2]^{2+}$ con lo que se tiene un arreglo como el que se muestra en la figura 10 y se pueden representar como $[X - Bi - O - Bi - X]$. La diferencia entre haluros de bismuto se aprecia en los parámetros de red, al incrementar el tamaño del halógeno se incrementa a su vez la distancia entre los átomos, por lo tanto, cambian los valores de $a=b$ y c . Su estructura cristalina también se denomina como estructura de capa abierta y es a este arreglo en capas al que se le atribuye la formación de un campo eléctrico interno[49], perpendicular a las capas y en dirección al eje c . El campo eléctrico permite una fácil y eficiente separación de pares a la vez que tiene la capacidad de transferir carga del bulto a la superficie. El oxifluoruro de bismuto (BiOF) es el único oxihaluro con transición directa y el de banda prohibida más grande. Los otros oxihaluros de bismuto son de transición indirecta y el valor de las bandas prohibidas, en orden decreciente, es: BiOF > BiOCl > BiOBr > BiOI[50], los valores estimados para BiOCl, BiOBr y BiOI son, respectivamente: 3.48 eV, 2.93 eV y 1.91 eV[43]. La transición indirecta contribuye en gran

medida a la disminución de la velocidad de recombinación de pares fotogenerados[51]. Una transición indirecta implica que los electrones excitados deben emitir un fonón con cierta distancia en el espacio k para regresar a la banda de valencia y de ahí la posible explicación en la disminución de la recombinación[52], aunque la transición indirecta requiere de fotones más energéticos que la señalada por la banda prohibida para la absorción.

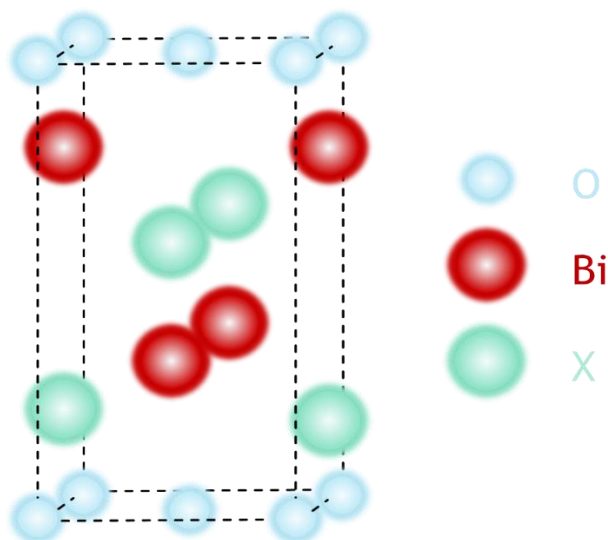


Figura 10. Estructura cristalina de los oxihaluros de bismuto (BiOX , $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br o I)[42].

La banda de valencia está constituida principalmente por contribuciones de los orbitales 2p del oxígeno y np del halógeno (con $n= 2, 3, 4$ y 5 según la configuración electrónica del F, Cl, Br y I, respectivamente), por otro lado, la banda de conducción está principalmente compuesta por los orbitales 6p del bismuto. Así, aunque las bandas de valencia son distintas y dependiendo del halógeno tendrán distintas energías, las bandas de conducción son muy similares incluso en energía[53].

2.2.1. OXIBROMURO DE BISMUTO (BiOBr)

El BiOBr es un semiconductor con respuesta en el intervalo del visible. Se ha reportado que este material presenta dos bandas de valencia separadas en vez de una banda de valencia híbrida[54], con lo cual su desempeño será distinto si se utiliza luz ultravioleta o luz visible[55]. Se ha estudiado que bajo la acción de la luz visible es incapaz de oxidar el agua para formar el radical $\text{OH}\cdot$ directamente, con lo que la reacción de oxidación de la molécula de interés es atribuida a una transferencia directa mediante la interacción de sus electrones con los huecos de la VB, y a la formación del anión radical $\text{O}_2^{\cdot-}$, precursor del radical $\text{OH}\cdot$ [56]. Su actividad fotocatalítica es considerada baja para aplicaciones prácticas[57].

El BiOBr se ha preparado como nanoestructuras (nanofojas, nanobarras, nanocristales, nanopartículas y nanoplacas)[58] mediante reacción en estado sólido o en fundición (solid-state or melting reaction), método hidrotérmico (hydrothermal method), síntesis en fase solución (solution phase synthesis) y polimerización de microemulsiones (microemulsion polymerization)[59]. También se ha obtenido como polvo[60], estructuras

laminares[61], y también de forma no estequiométrica[62]. Su obtención en película delgada no está muy reportada.

La mejora en el desempeño fotocatalítico aprovechando las propiedades tanto ópticas como estructurales del BiOBr ha llevado a su modificación y combinación empleando distintos métodos[63]–[72]. Los resultados reportados indican un mayor porcentaje de degradación, mayor velocidad de reacción y gran estabilidad de los fotocatalizadores, principalmente al favorecerse la generación y separación de los portadores de carga, la disminución en la probabilidad de recombinación, el mejor aprovechamiento de las especies fotogeneradas en reacciones redox y la reusabilidad de los fotocatalizadores. En la tabla 1 se observan resultados de caracterización energética para el BiOBr en algunas combinaciones, el método de obtención y la molécula de prueba utilizada para fotodegradación.

Fotocatalizador	E_g (eV)	VB vs NHE (eV)	CB vs NHE (eV)	Método	Molécula de prueba
C ₇₀ /BiOBr[63]	2.68	3.29	0.61	Hidrotérmico	Rodamina B
P-Bi/BiOBr[65]	<2.53	1.85	-0.68	Solvotérmico	Rodamina B
BiTiSbO ₆ /BiOBr[73]	2.7	1.875	-0.825	Hidrotérmico	Levofloxacino
BiOBr-RT[74]	2.73	3.035	0.305	Hidrotérmico	Rodamina B
BiOBr-MCC-RT[74]	2.71	3.025	0.295	Hidrotérmico	Rodamina B
BiOBr/Bi ₂ S ₃ [75]	2.85	3.105	0.255	Hidrotérmico	fluoroquinolonas
CdS/BiOBr/Bi ₂ O ₂ CO ₃ [76]	2.74	2.93	0.19	Hidrotérmico	Atrazina
BiSbO ₄ /BiOBr[77]	2.93	2.56	-0.39	Hidrotérmico	Rodamina B

Tabla 1. Caracterización energética de bandas del BiOBr, métodos de obtención y moléculas de prueba utilizadas en las combinaciones.

2.2.2. OXIYODURO DE BISMUTO (BiOI)

El semiconductor BiOI ha captado gran interés como fotocatalizador debido a su estabilidad, actividad fotocatalítica[78] que en la degradación de algunos contaminantes ha sido mayor a la del BiOCl y BiOBr, baja toxicidad, síntesis de bajo impacto ambiental, y a su estructura de bandas que le permite desempeñarse bajo la acción de la luz visible[79]. En algunos reportes se menciona que la eficiencia fotocatalítica de este material no es lo suficientemente alta debido a su baja conductividad y a su rápida velocidad de recombinación de portadores[80].

El BiOI se ha obtenido de varias maneras y en ocasiones de forma no estequiométrica: como polvo[81]–[83], microsferas, y en nanoestructuras como nanohojas, nanopartículas, nanofibras[84]–[86]. Los métodos de crecimiento más empleados son el hidrotérmico (hydrothermal) y el solvotérmico (solvothermal), aunque también se han utilizado el depósito químico en fase vapor (chemical vapour deposition o CVD), microemulsiones inversas (reverse microemulsions, baño químico (chemical bath), adsorción y reacción sucesiva de capa ion (successive ion layer adsorption and reaction) y método electroquímico (electrochemical method)[87]. Son escasos los reportes de este material en forma de película delgada, y sólo uno menciona su obtención mediante rocío pirolítico neumático[88].

Similar al caso del BiOBr, distintos métodos se han utilizado para la optimización del desempeño fotocatalítico del BiOI dadas las propiedades ópticas y estructurales de este material[85], [89]–[95]. Los distintos cambios y modificaciones reportados revelan a su vez un mayor porcentaje de degradación, mayor velocidad de reacción y gran estabilidad de los fotocatalizadores al promover una mayor fotogeneración de portadores, mejorar su separación, disminuir la velocidad de recombinación y mayor disponibilidad de las especies fotogeneradas para realizar reacciones redox. En la tabla 2 se observan resultados de caracterización energética para el BiOI en algunas combinaciones, el método de obtención y la molécula de prueba utilizada para fotodegradación.

Fotocatalizador	E_g (eV)	VB vs NHE (eV)	CB vs NHE (eV)	Método	Molécula de prueba
BiOI/BiO ₂ COOH[89]	1.80	2.34	0.54	Intercambio aniónico in situ	Ciprofluoxacina
BiOI/EP[91]	1.81	2.36	0.525	Solvotérmico	Diésel
BiOI dopado con P[95]	1.77	0.16	-1.61	Solvotérmico	Rodamina B
ZnO/CdS/BiOI[96]	1.7	2.28	0.58	Solvotérmico	Agua
BiOI(80)-SA(20)[97]	1.86	2.64	0.78	Solvotérmico	Rodamina B, naranja ácido, azul de metileno
BiOI[98]	2.0	2.5	0.5	Precipitación	Azul de metileno

Tabla 2. Caracterización energética de bandas del BiOI, métodos de obtención y moléculas de prueba utilizadas en las combinaciones.

2.2.3. HETEROUNIONES DE BiOBr Y BiOI

Existen también reportes en los que se han hecho heterouniones de ambos oxihaluros de bismuto, en los cuales predomina su obtención como polvos. El mecanismo de reacción en estas heterouniones está dominado por la formación del $O_2^{\cdot-}$ y la transferencia directa mediante la interacción con h^+ [86], [99]–[105]. Se establece que bajo iluminación visible ($\lambda < 420$ nm) es factible alcanzar potenciales más catódicos que el determinado por el borde de la CB de cada oxihaluro de bismuto, favoreciendo la migración de e^- de la CB del BiOI a la CB del BiOBr, consiguiéndose así una mejor separación de especies y disminución de la probabilidad de recombinación. En la tabla 3 se observan resultados de caracterización energética para BiOBr y BiOI en algunas heterouniones, el método de obtención y la molécula de prueba utilizada para fotodegradación.

En muchos reportes, mediante el empleo de las fórmulas empíricas (3) y (4), se han calculado los potenciales de las VB y CB en las heterouniones de BiOBr con BiOI.

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g \quad (3)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (4)$$

Fotocatalizador	E_g (eV) BiOBr, BiOI	VB vs NHE (eV) BiOBr, BiOI	CB vs NHE (eV) BiOBr, BiOI	Método	Molécula de prueba
BiOBr/BiOI[100]	2.36, 1.80	2.99, 2.34	0.36, 0.54	Síntesis in situ	Rodamina B, tinte fluorescente y clorhidrato de tetraciclina
BiOBr/BiOI[106]	2.61, 1.75	3.26, 2.58	0.65, 0.83	Solvotérmico	Rodamina B
BiOBr/BiOI[99]	2.81, 1.93	3.05, 2.41	0.24, 0.48	Solvotérmico	Verde malaquita
Fe ₃ O ₄ /BiOBr/BiOI[101]	2.92, 1.85	3.42, 2.63	0.49, 0.78	Solvotérmico	Rodamina B
g ⁻ C ₃ N ₄ /BiOBrBiOI[102]	2.88, 1.84	3.11, 2.41	0.23, 0.57	Precipitación química	Naranja de metilo
BiOBr/BiOI[107]	2.81, 1.72	3.05, 2.30	0.24, 0.58	Solvotérmico	Naranja de metilo

Tabla 3. Caracterización energética de bandas del BiOBr y BiOI, métodos de obtención y moléculas de prueba utilizadas con las heterouniones.

Donde X es la electronegatividad del semiconductor (promedio geométrico de la electronegatividad de los átomos constituyentes, 6.178 y 5.942 eV para BiOBr y BiOI, respectivamente), E^e es la energía libre de los electrones en la escala de hidrógeno (~4.5 eV) y E_g es la banda prohibida del semiconductor[108]. Se han obtenido valores de E_{VB} para BiOBr y BiOI de ~3.05 y ~2.41 eV, y de E_{CB} para BiOBr y BiOI de ~0.24 y ~0.48 eV. Está reportado que, aunque las bandas tienen un potencial fijo, los e⁻ en la VB del BiOI pueden alcanzar hasta un valor de ~0.68 eV en su CB bajo la acción de luz visible con energía menor a 2.95 eV ($\lambda > 420$ nm), mientras en el caso del BiOBr únicamente se alcanza un potencial en su CB de ~0.10 eV (figura 11). Si los potenciales de las bandas cumplen con los requerimientos termodinámicos, facilitarían que los electrones promovidos a la CB del BiOI pasen a la CB del BiOBr donde pueden reaccionar con el O₂ adsorbido en la superficie del material y producir O₂^{•-} y H₂O₂, mientras por otra parte los h⁺ se transfieren de la VB del BiOBr a la del BiOI[109], lo cual está en concordancia con las especies dominantes en los mecanismos de degradación propuestos para las heterouniones de BiOBr y BiOI.

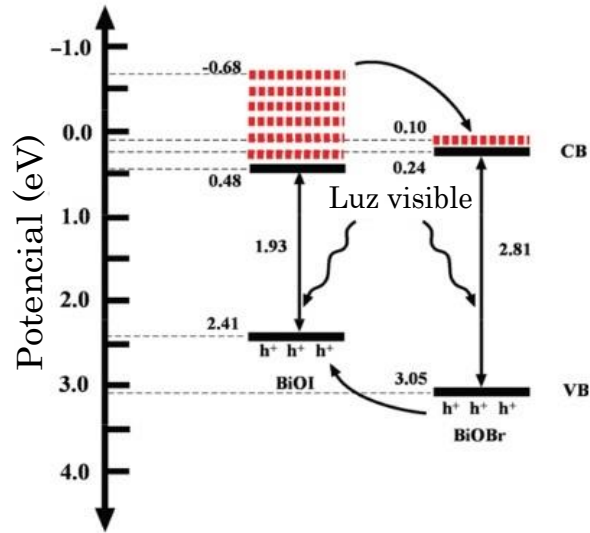


Figura 11. Diagramas esquemáticos para la formación de la heterounión BiOI/BiOBr y su posible proceso de separación de carga (tomada de[90]).

Las ventajas y desventajas de las heterouniones S-S no p-n tipo II y las heterouniones de esquema Z se han mencionado con anterioridad, pero la construcción de heterouniones de comportamiento similar al esquema Z en estado sólido sin mediadores ha sido reportada[27]. Al no haber mediador (un metal) los electrones de la CB del semiconductor A se recombinan con los huecos del semiconductor B (figura 12). Su fabricación combina las ventajas de ambos tipos de heterounión además de ser mucho menos costosa y favorecer la transferencia de carga al disminuir las repulsiones electrostáticas debido a la acumulación de electrones y huecos.

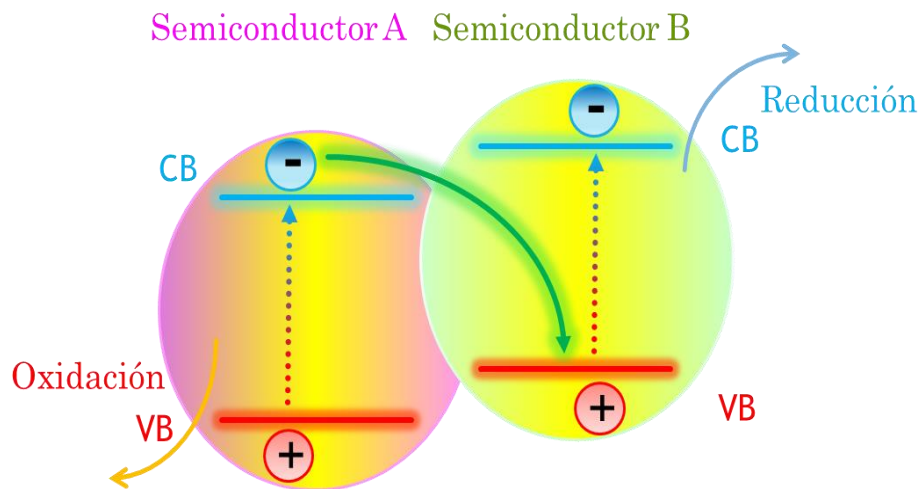


Figura 12. Heterounión de esquema Z en estado sólido sin mediador[27].

3. Objetivo

Obtener heterouniones semiconductoras de BiOBr y BiOI en película delgada con un acoplamiento de las posiciones de sus bandas de energía tal que se tengan tanto reacciones de oxidación como de reducción mediante la absorción de luz visible.

3.1. OBJETIVOS PARTICULARES

- ♣ Obtener materiales semiconductores en película delgada de los oxihaluros de bismuto BiOBr y BiOI, mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
- ♣ Caracterizar los materiales puros estructural, morfológica y ópticamente, así como también mediante técnicas electroquímicas.
- ♣ Evaluar la actividad fotocatalítica de cada material con la degradación del colorante índigo carmín (IC).
- ♣ Crear heterouniones de los materiales con la finalidad de mejorar sus propiedades fotocatalíticas bajo iluminación en el intervalo espectral del visible.
- ♣ Caracterizar los distintos arreglos de heterouniones conseguidos y evaluar su actividad fotocatalítica con la degradación del colorante índigo carmín (IC).

4. Hipótesis

Una vez obtenidos, caracterizados y evaluados fotocatalíticamente ambos oxihaluros de bismuto, BiOBr y BiOI, formaremos heterouniones con la finalidad de conjuntar las principales ventajas de cada uno, permitiendo un desempeño fotocatalítico mejor que el de cada material individual.

5. Metodología

5.1 SÍNTESIS DE OXIBROMURO Y OXIYODURO DE BISMUTO EN PELÍCULA DELGADA

En el equipo de trabajo se han realizado estudios con la finalidad de obtener oxihaluros de bismuto en película delgada con síntesis de dos etapas[110]: i) rocío pirolítico neumático para obtener la capa Bi_2O_3 e ii) inmersión en baño químico con el precursor del halogenuro correspondiente. La alternativa para el BiOI consistió en una disolución en etilenglicol con los constituyentes necesarios. La homogeneidad resultó baja y hubo mezclas de fases.

A partir de aquellos resultados decidimos emplear rocío pirolítico ultrasónico (ultrasonic spray pyrolysis o USP) para la síntesis de BiOI. El optar por la forma en película delgada pese a necesitar un mayor consumo energético y tener menor área superficial en comparación con los polvos es debido a que su manejo es más sencillo y se retira del medio a tratar sin necesidad de tratamientos adicionales, factor que favorece la reusabilidad del material. Se requirieron dos soluciones, una con el precursor de bismuto y otra con el precursor de yodo, esta última requisaba un medio menos oxidante (una mezcla con CH_3OH) para evitar la mezcla de fases entre el BiOI y el Bi_2O_3 . El uso de dos disoluciones precursoras llevó a la modificación del sistema del USP como lo podemos observar en la figura 13, donde dos entradas proveerían las especies en forma de rocío fino que se mezclarían en la campana de nebulización antes de alcanzar el substrato[111]. El ajuste de distintos parámetros respecto a las condiciones de depósito llevó a la homogeneidad de recubrimiento del substrato. El BiOBr se depositó bajo las mismas condiciones que el BiOI debido a la naturaleza similar entre ambos semiconductores.

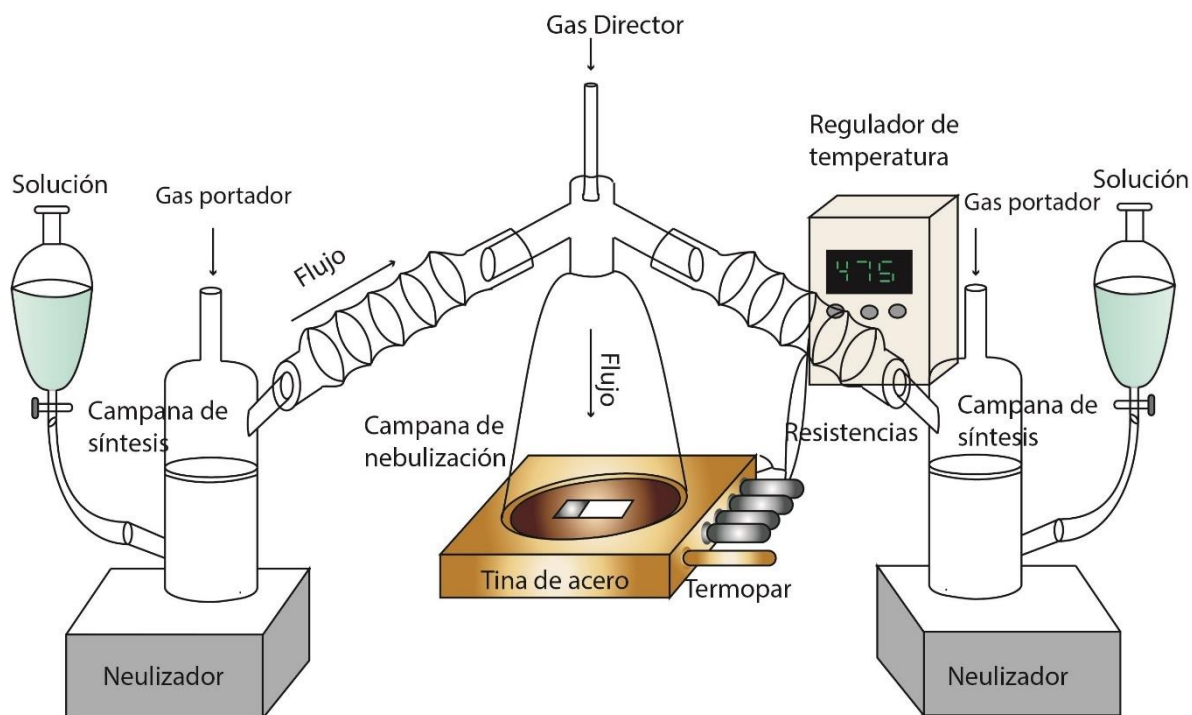
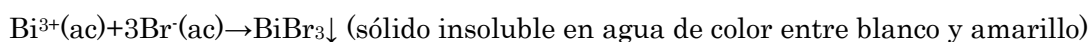


Figura 13. Sistema de USP modificado para el proyecto.

Vidrio con dimensiones de 1.2 cm x 2.5 cm se utilizó como sustrato, y se mantuvieron esas exactas dimensiones para la correcta evaluación en los posteriores experimentos fotocatalíticos. La limpieza de los sustratos se realizó con tres distintos disolventes: tricloroetileno, acetona y metanol en ese exacto orden, se agitaron durante 5 min en sonicador por cada uno y fueron secados entre lavados con nitrógeno. En el caso de las mediciones morfológicas y electroquímicas se depositó sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con indio (indium doped tin oxide o ITO) de dimensiones 1.0 cm x 1.5 cm cubriendo únicamente un área de 0.5 cm x 0.5 cm, dichos sustratos se limpiaron únicamente con acetona y metanol. Durante el depósito de la película delgada una pequeña cantidad de grafito ligeramente humedecida con isopropanol fue colocada en la parte posterior del sustrato, para favorecer la homogeneidad de la temperatura sobre el sustrato.

Las disoluciones precursoras contaron por separado con nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) 0.1 M más 10% v/v de ácido acético en medio acuoso. La correspondiente al precursor de halógeno con bromuro de potasio (KBr) o yoduro de potasio (KI), 0.5 M, en una mezcla 25% agua y 75% metanol. Se nebulizaron por separado para evitar que su contacto causara precipitación:



El aire comprimido fue seleccionado tanto como portador como director a 40 psig y 80 psig (618 mL/min y 1028 mL/min, respectivamente). La temperatura de depósito en el caso de ambos materiales también fue la misma, 240 °C. El tiempo de depósito fue de 13

min. Las heterouniones se construyeron simplemente depositando primero una capa de alguno de los materiales semiconductores y luego justo encima la otra correspondiente al otro material.

La caracterización por difracción de rayos X se realizó en un difractor Rigaku Ultima IV a un ángulo de deflexión 2θ en un intervalo de 5 a 65° , utilizando lámpara de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). El equipo consta de un portamuestras fijo en el cual se pueden colocar tanto especímenes en polvo como en película delgada, mientras la fuente de emisión y el detector realizan un barrido. Cada análisis tuvo una duración de 1 h.

Para el estudio de las propiedades microestructurales y los análisis de composición elemental se recurrió a la microscopía electrónica de barrido en un sistema JEOL JMS-7600F de emisión de campo. En las imágenes presentadas se utilizó un haz de 20.0 kV de energía y se obtuvieron mediante la recolección de electrones secundarios con $\times 50,000$ de aumento a una distancia de trabajo de 7.4 nm.

Las propiedades ópticas se estudiaron por el análisis mediante espectroscopía de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis 2600. El equipo cuenta con una esfera de integración con dos puertos: uno para el estándar (sulfato de bario) y otro para la muestra. Aunque el equipo está diseñado para polvos bastó con colocar la película delgada sobre el estándar en el portamuestras para ejecutar el análisis. El intervalo de longitud de onda fue de 190-1200 nm, configurado para obtención rápida de datos con espacio óptico de 0.1 nm.

Las mediciones electroquímicas requirieron una celda convencional de tres electrodos donde la película fungió como el electrodo de trabajo, un electrodo de plata/cloruro de plata saturado con cloruro de potasio, Ag/AgCl (KCl) , como electrodo de referencia [$E_{\text{Ag/AgCl/KCl}}=0.210 \text{ V vs NHE}$], y alambre de platino como contraelectrodo. El electrolito soporte elegido fue perclorato de potasio (KClO_4) 0.01 M disuelto en agua, tomando únicamente una alícuota de 10 mL para la celda. El oxígeno disuelto en el medio acuoso se removió previo a las mediciones con el burbujeo de nitrógeno durante 10 min. El sistema se mantuvo 1 h en oscuridad para alcanzar la estabilización entre el semiconductor y el electrolito. La iluminación se hizo incidir desde la parte posterior de la muestra, alcanzando primero el substrato y luego la capa (o capas) depositada(s). Las mediciones se realizaron de manera secuencial en el siguiente orden: potencial de circuito abierto alternando 60 s en oscuridad y 60 s en luz por cuatro ciclos en un total de 720 s, espectroscopía de impedancia electroquímica primero en oscuridad y posteriormente bajo iluminación en un intervalo de 10000 a 0.01 Hz, voltamperometría de barrido lineal alternando 5 s en oscuridad y 5 s en iluminación en el intervalo de potencial de 1.0 a -0.2 V, y Mott-Schottky sin iluminación en el intervalo de potencial de 0.5 a -0.7 V a 1000, 750, 500, 250 y 100 Hz. La lámpara usada fue una NMB 3110KL-4W-B30 (12 V DC, 0.22 A). El potencióstato para las mediciones fue un GAMRY reference 600.

Para los ensayos fotocatalíticos se utilizaron dos viales con 10 mL de una disolución de IC 5 ppm sin modificación del pH. Un vial se tomó como control para discriminar la contribución de la fotólisis. Ambos viales bien cerrados para evitar la evaporación del disolvente y errores en la medición. Se realizó una primera medición del vial correspondiente

al semiconductor antes de introducir el mismo para determinar la absorbancia máxima (C_0). Posteriormente dos mediciones, cada una a 15 min en obscuridad, separando la contribución del equilibrio de adsorción debido al semiconductor obteniéndose así la absorbancia máxima inicial ($C_1 \approx C_0$). Bajo iluminación con lámpara de simulación solar Oriel 96000, 150 W, irradiancia de 360 W/m^2 se tomaron cuatro mediciones cada 15 min, luego 2 cada 30 min y finalmente 1 a 60 min, un total de 3 h. En cada medición se interrumpió la iluminación y se midió una pequeña alícuota en celdas de cuarzo con un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 (figura 14). El vial con el semiconductor se agitó a 1200 rpm para favorecer el régimen por reacción superficial limitada y mantener un flujo constante de oxígeno. La iluminación se hizo incidir desde la parte superior de la muestra, alcanzando primero la capa (o capas) depositada(s) y luego el substrato. En el caso de las heterouniones también se hizo incidir la iluminación desde la parte posterior de la muestra, alcanzando primero el substrato y luego la capa (o capas) depositada(s), con el fin de explorar la influencia del orden de activación de las distintas capas.

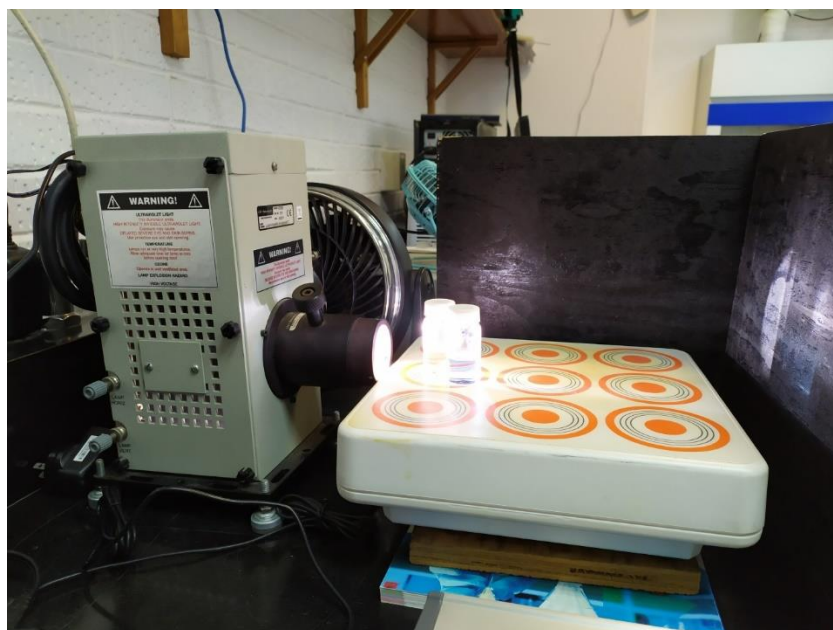


Figura 14. Sistema empleado para la degradación del colorante índigo carmín.

Para los ensayos con nitrógeno este se burbujeó en los medios tanto acuoso como gaseoso del sistema (vial) por 1 min en cada uno, y se sellaron para evitar la entrada de oxígeno. Cada vez que se abría para medir se repetía esta operación a fin de mantener el medio en ausencia de oxígeno.

6. Resultados BiOBr y BiOI

Se consiguió la obtención de las películas delgadas de ambos semiconductores, BiOBr y BiOI, donde la principal diferencia a simple vista es su color, blanco y anaranjado, respectivamente (figura 15). Las películas resultaron homogéneas en la superficie depositada.

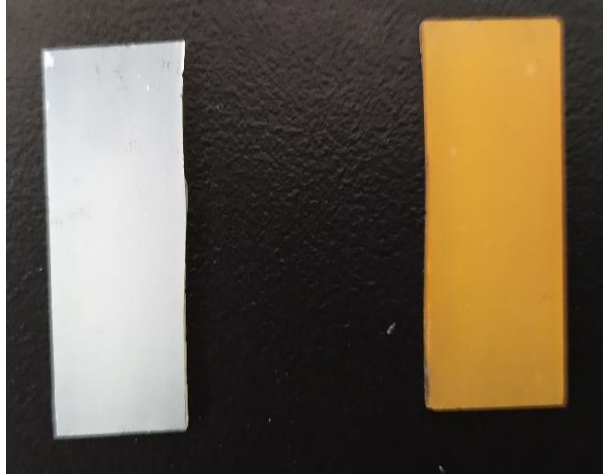


Figura 15. Películas semiconductoras de BiOBr y BiOI obtenidas

6.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Con la finalidad de corroborar el depósito del material en fase pura, se recurrió a la difracción de rayos X (X-Ray Diffraction o XRD) como primera técnica de caracterización. Ambos materiales resultaron policristalinos pues se observaron señales correspondientes a distintos planos cristalinos. El semiconductor BiOBr (figura 16a), en general, tuvo una buena calidad cristalina al observar señales bien definidas y angostas [112]. Dichas señales empataron con el estándar ICDD No. 01-085-0862[113]. En la mayoría de las muestras fue posible apreciar una mayor textura en las orientaciones correspondientes al crecimiento de los planos (001) y (002) ($TC=3.55$ y 3.33 , respectivamente), es decir, una mayor intensidad de difracción de dichos planos cristalinos, respecto al estándar de polvos. El cálculo del coeficiente de textura (texture coefficient o TC) con la ecuación (5)[114] confirma la orientación preferencial de crecimiento, siendo esta la que tenga el mayor valor de TC (tabla 4).

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{\left(\frac{1}{m}\right)\left(\sum_{n=1}^m \left(\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}\right)_n\right)} \quad (5)$$

Donde $I_{(hkl)}$ e $I_{0(hkl)}$ son las intensidades experimentales y del estándar en polvo, respectivamente, y m es el número total de señales involucradas en el análisis. Si $TC > 1$ para un determinado plano (hkl) significa que hay una mayor cantidad de cristalitos con esa orientación, es decir que crecen preferentemente en ese plano. Por otra parte, $TC \approx 1$ será indicativo de cristalitos con orientaciones al azar[115]. En un material policristalino algunos

cristales individuales o granos tienen casi la misma orientación, mientras otros poseen diferentes orientaciones. El concepto de textura se desarrolló debido a la orientación preferencial de crecimiento de los cristalitas en los granos que componen el material. Entre mayor sea el TC respecto a una dirección particular mayor será el número de cristalitas orientados en dicha dirección. En el caso de materiales donde la mayoría de los granos tienen la misma orientación se dice que son materiales altamente texturizados[116]. Sólo observando los patrones de rayos X no es suficiente para conocer la orientación preferencial ya que, al existir ejes cristalográficos en común entre los granos, la rotación alrededor de estos ejes en un ángulo propicio provocará que la frontera entre ellos se vuelva imperceptible, lo que resulta en interpretaciones erróneas.

Por su parte, el BiOI (figura 16b) también presenta señales angostas y bien definidas. Las señales de este semiconductor empataron con el estándar ICDD No. 01-073-2062[117]. Para este caso el mayor valor de TC (3.84) indica que la orientación preferencial de las muestras corresponde a la orientación del plano (002) (tabla 5).

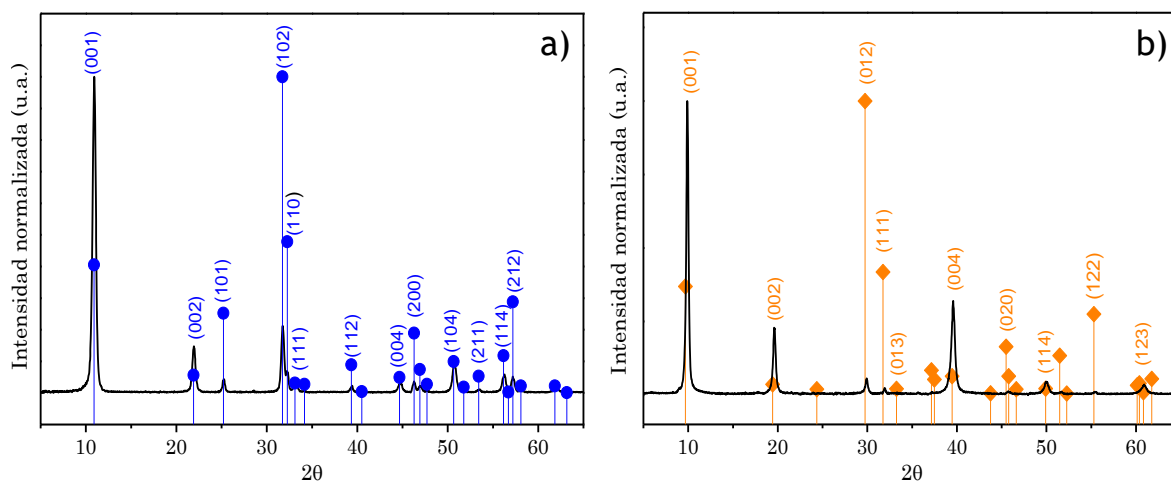


Figura 16. Patrones de XRD para a) BiOBr y b) BiOI.

TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC
(001)	(002)	(101)	(102)	(110)	(111)	(112)	(004)	(200)	(104)	(114)	(212)
3.55	3.33	0.25	0.30	0.20	0.39	0.34	1.01	0.25	1.42	0.69	0.25

Tabla 4. Coeficientes de textura para BiOBr. Existe mayor textura en las orientaciones de los planos (001) y (002).

TC(001)	TC(002)	TC(012)	TC(111)	TC(004)	TC(020)	TC(114)	TC(122)	TC(123)
1.58	3.84	0.03	0.14	2.87	0.03	0.03	0.01	0.47

Tabla 5. Coeficientes de textura para BiOI. Existe mayor textura en la orientación del plano (002).

6.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

La técnica de microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy o SEM) ofrece una vista de la superficie del material con la finalidad de explorar sus propiedades microestructurales. Tanto en el BiOBr como en el BiOI se observaron superficies muy similares a nanoestructuras tipo láminas u hojas[118], [119] amontonadas y encimadas (figura 17a y b). La forma de estas nanoestructuras es consecuencia de la estructura de capa abierta propia de los oxihaluros de bismuto. Del desorden en el arreglo

concluimos que la superficie está provista de una alta rugosidad, característica favorable pues todas las interacciones son superficiales en una película delgada, y la rugosidad incrementa el área de contacto entre el semiconductor y el medio con el contaminante a tratar.

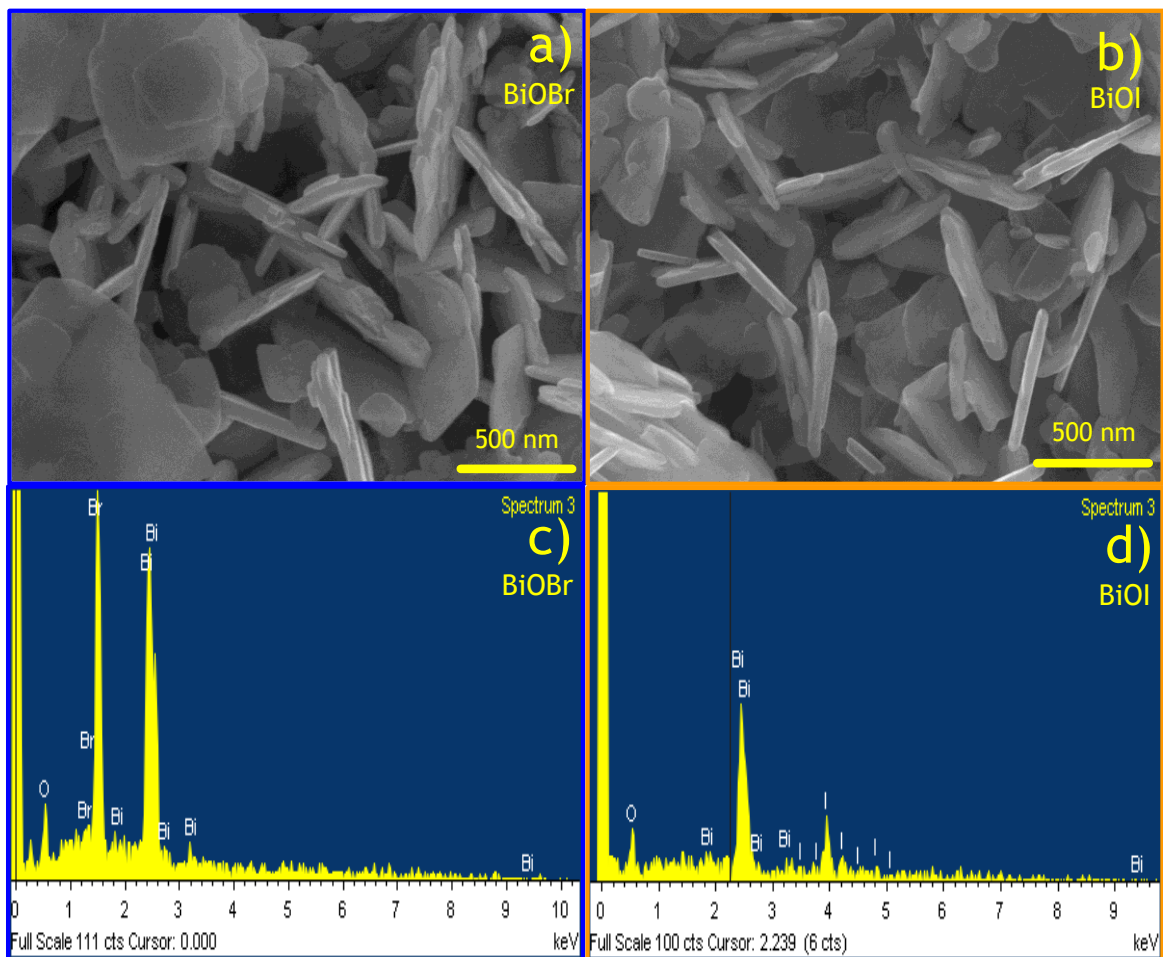


Figura 17. Imágenes de SEM para a) BiOBr y b) BiOI, e imágenes de EDS para c) BiOBr y d) BiOI.

La composición se elucidó con análisis de espectroscopía de energía dispersiva (energy dispersive spectroscopy o EDS). Esta técnica tiene la desventaja de que no es posible conocer exactamente la estequiometría del material debido a la penetración del haz electrónico y su interacción con átomos de oxígeno presentes tanto en la muestra como en el sustrato, sin embargo, nos da una buena aproximación de la relación entre bismuto y bromo o yodo (figura 17c y d). En el caso de BiOBr se obtuvo una relación 1:1 entre bismuto y bromo en la mayoría de las zonas exploradas, apoyando los resultados de XRD respecto a que el semiconductor depositado es BiOBr estequiométrico. Para el BiOI se apreció la relación 1:1 entre el bismuto y el yodo, aunque se dio existencia de zonas donde la relación es 2:1 bismuto y yodo (tabla 6). Soportado por los resultados obtenidos en XRD fue factible pensar que realmente el semiconductor BiOI estequiométrico fue depositado.

Semiconductor	O promedio (%at)	Br o I promedio (%at)	Bi promedio (%at)
BiOBr	34.19	32.61	33.20
BiOI	45.17	24.87	29.95

Tabla 6. Porcentaje atómico promedio de elementos obtenidos con EDS para muestras de BiOBr y BiOI elegidas al azar.

6.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

El borde de absorción y la banda prohibida de los materiales es un indicativo importante pues determina la cantidad de energía que requieren los fotones para ser absorbidos y activar el material, es decir, la energía requerida para la fotoabsorción. La espectroscopía de reflectancia difusa (diffusive reflectance spectroscopy o DRS) es ideal para el análisis de películas opacas. Se requiere de la función Kubelka-Munk (K-M) (6) con R_∞ siendo la reflectancia de la capa infinitamente gruesa, y K y S constantes de absorción y dispersión, respectivamente, y de la ecuación (7) donde α , $h\nu$, A y E_g son, respectivamente, el coeficiente de absorción, energía del fotón, una constante (también llamada parámetro de cola de banda) independiente de la energía y determinada por el índice de refracción y las masas efectivas de electrones y huecos, y la energía de la brecha de banda, mientras el exponente es $n=1/2$ para semiconductores de transición directa y $n=2$ en caso de semiconductores de transición indirecta[120]. La representación de los resultados con respecto a la energía del fotón está dada empleando gráficas de $(F(R)h\nu)^{1/2}$ (eVcm^{-1})^{1/2} respecto a E (eV). En tales gráficas una tangente a la pendiente principal fue extrapolada a cero en el eje de las ordenadas y el valor indicado en el eje de las abscisas se consideró una buena aproximación del valor energético de la brecha de banda del material[121] (figura 18).

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \approx \alpha \quad (6)$$

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (7)$$

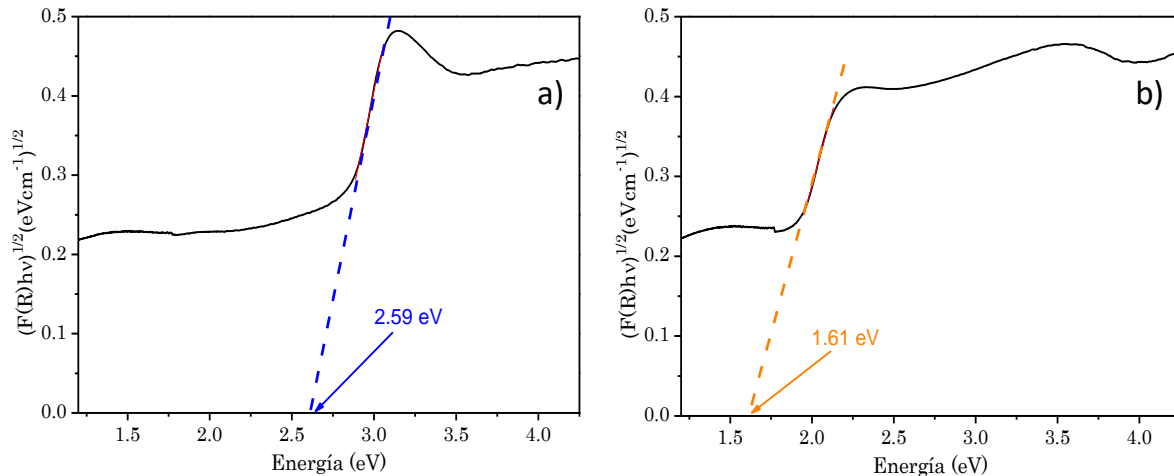


Figura 18. Gráficas de $(F(R)h\nu)^{1/2}$ respecto a la energía del fotón comparando las películas a) BiOBr y b) BiOI.

Las películas de BiOBr obtuvieron en promedio un valor de 2.57 ± 0.110 eV correspondiente a un borde de absorción de 483 nm. Aunque es una banda prohibida amplia,

es un material que todavía tiene capacidad para absorber luz del intervalo visible (figura 18a). Las películas de BiOI dieron un valor promedio de 1.60 ± 0.0700 eV, lo cual se asocia a un borde de absorción de 774 nm que le permite ser activado al absorber luz incluso a menor energía respecto al intervalo del visible, a menor energía que su contraparte BiOBr (figura 18b).

6.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La técnica de potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential u OCP) reveló que ambos semiconductores exhiben un comportamiento catódico, es decir que bajo iluminación el potencial se desplazó hacia valores más negativos. Este comportamiento está ligado a semiconductores tipo n (figura 19a). Generalmente, la disolución del electrolito soporte tiene un nivel de Fermi (n_F) más bajo que el n_F del semiconductor (en materiales tipo n), generándose así una región empobrecida (capa de agotamiento) de portadores mayoritarios (electrones) debido a la acumulación de estos en la interfase al alcanzar el equilibrio entre semiconductor y electrolito, con la consecuente formación de un campo eléctrico. Al iluminar se promueve la formación de electrones y huecos, la acumulación de estos creará un campo eléctrico que debe compensar el campo eléctrico previamente formado en la interfase y experimentalmente se evidencia como un intervalo plano bajo el periodo de iluminación (véase anexo 15.4). Entre mayor sea la respuesta al iluminar el material mayor será la eficiencia de separación de los portadores de carga [122], [123]. En este aspecto vemos que ambas muestras BiOBr y BiOI cuentan con un desplazamiento hacia potenciales catódicos pronunciados. No obstante, bajo iluminación la señal de BiOBr fue la que se mantuvo más constante bajo el periodo de iluminación, un hecho importante pues señala la mayor estabilidad durante el proceso de acumulación de las especies fotogeneradas, destacando por tiempos de vida más largos. Suspendiéndose la iluminación se observó que el material no alcanzó el potencial inicial previo a la iluminación, lo cual es indicativo de una menor facilidad de recombinación. Resultados contrarios se obtuvieron para el caso de BiOI, donde hay baja estabilidad en la acumulación de portadores y alta velocidad de recombinación al apreciarse cierta recuperación del material estando aún bajo iluminación. A la vez es considerable la recuperación del material, que alcanza potenciales más anódicos respecto al potencial inicial previo a la iluminación, comportamiento que pudiese estar asociado a estados energéticos de defectos en el material.

En la espectroscopía de impedancia electroquímica (electrochemical impedance spectroscopy o EIS) el tamaño del radio de curvatura se toma como medida de la resistencia a la transferencia de carga entre el semiconductor y el electrolito, entre menor sea el radio de curvatura (menor distancia entre la respuesta del semiconductor respecto al eje de las abscisas) menor será la resistencia [124]–[126]. Las diferencias entre oscuridad e

iluminación son notorias (figura 19b), y es para el BiOI donde la señal indica mayor facilidad de transferencia de carga. Por su parte el BiOBr presenta mayor resistencia.

Para resultados obtenidos de voltamperometría de barrido lineal (linear sweep voltamperometry o LSV) destacan la más alta respuesta para el BiOI (figura 19d) con respecto a la baja de BiOBr (figura 19c).

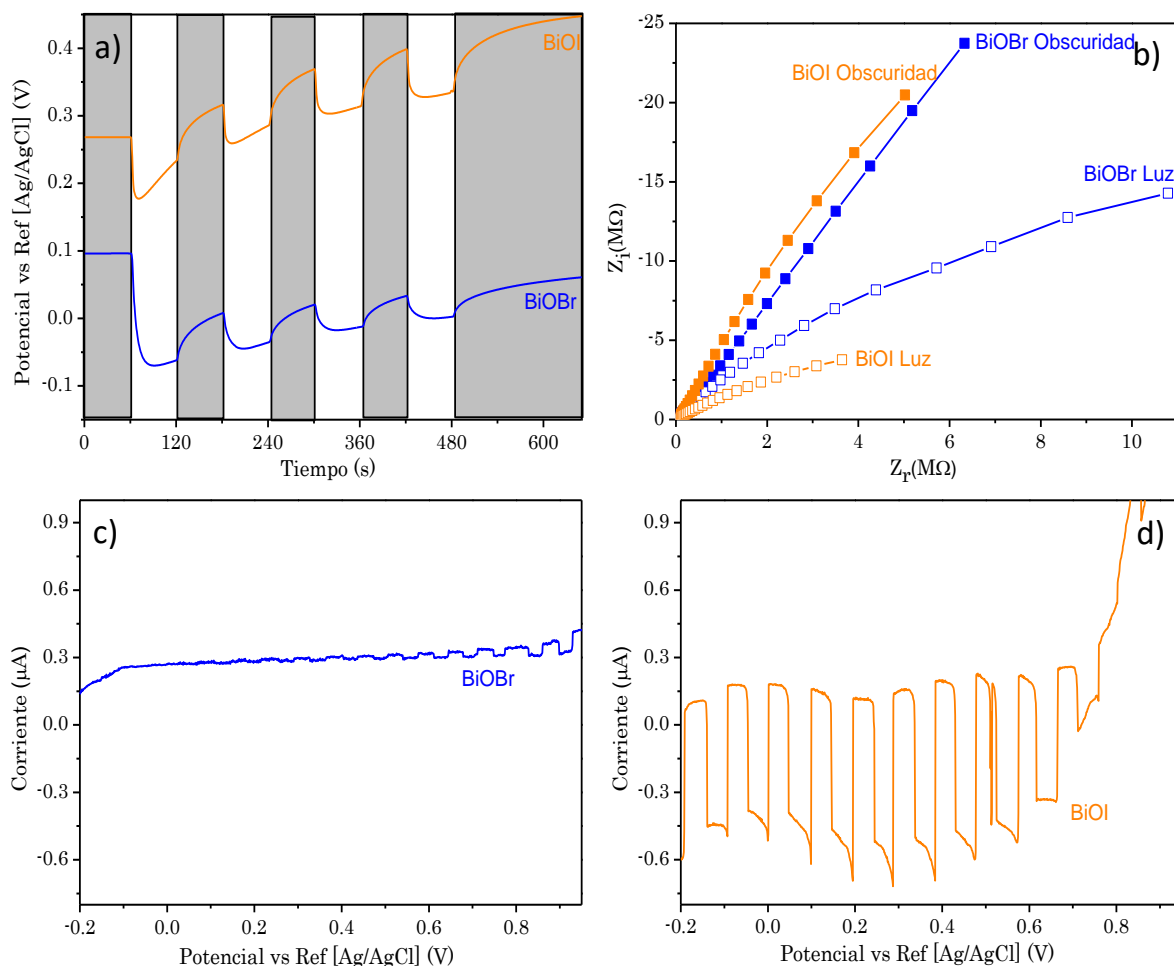


Figura 19. a) OCP alternando obscuridad e iluminación por periodos de 60 s, b) EIS bajo obscuridad (símbolos sólidos) y bajo iluminación (símbolos vacíos) en el intervalo de 10000-0.01 Hz, y LSV alternando obscuridad e iluminación por periodos de 5 s y con barrido de potencial de 1.0 a -0.6 V para c) BiOBr y d) BiOI.

Electroquímicamente el BiOI es capaz de generar una mayor fotocorriente en comparación con el BiOBr además del hecho de que presenta una menor resistividad a la transferencia de carga con el medio a tratar. Sin embargo, el que posea una menor estabilidad en cuanto a los portadores de carga que se generan y la rápida recombinación de los mismos son factores en contra en cuanto al desempeño fotocatalítico, a diferencia del BiOBr.

La gráfica de Mott-Schottky (M-S) que puede observarse en la figura 20a y b, destaca que todas las pendientes son positivas, indicando un comportamiento tipo n[77], en concordancia con los resultados obtenidos por OCP. Extrapolando las pendientes hacia la abscisa con cero en el eje de las ordenadas es posible obtener un valor válido para el potencial

de banda plana, que para semiconductores tipo n es igual al potencial del borde de la CB, siempre que se utilice un intervalo de frecuencias y los valores determinados en el eje de las abscisas no sean muy diferentes entre sí. La ecuación utilizada es (8)[76]:

$$\frac{1}{C_S^2} = \frac{2}{N_D \epsilon \epsilon_0 e A^2} \left(V - V_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (8)$$

Donde C_S es la capacitancia del espacio cargado, V es el potencial, V_{fb} es el potencial de banda plana, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, N_D es la densidad de portadores libres, e es la carga eléctrica, A es el área, ϵ es la constante dieléctrica, y ϵ_0 es la permitividad de vacío.

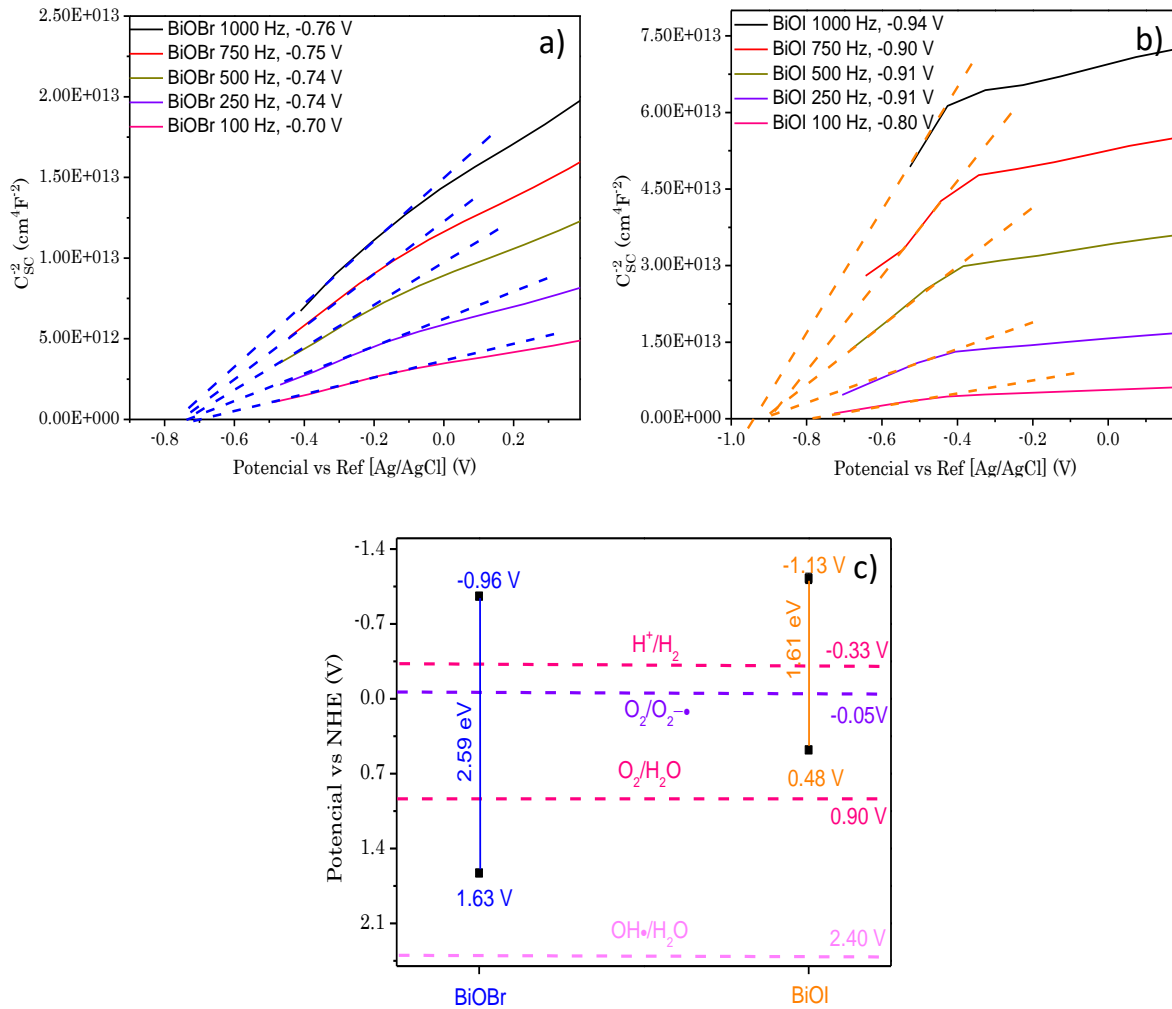


Figura 20. Gráficas de M-S en el intervalo de 100 a 1000 Hz para a) BiOBr y b) BiOI. c) potenciales del borde de la CB promedio obtenidos en el intervalo de frecuencias de 250 a 1000 Hz, referenciados al NHE a pH=5.5.

Los potenciales calculados presentan una ligera variación entre ellos siendo el valor a 100 Hz muy diferente en ambos casos. Los valores para las pendientes cambian totalmente con la frecuencia, es así como no fue posible la determinación de N_D ni una interpretación adecuada de C_S . Con los potenciales del borde de la CB para los semiconductores BiOBr y BiOI y mediante la ecuación (4) es posible elucidar también el potencial de la VB, como se observa en la figura 20c. Considerando que el potencial para el borde de la CB está alrededor

de los datos recopilados en el intervalo de 250 a 1000 Hz para ambos materiales se determinó que dichos potenciales son -0.75 y -0.92 V, para las películas BiOBr y BiOI, respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl (figura 20a y b), y de -0.96 y -1.13 V, respecto al electrodo normal de hidrógeno (normal hydrogen electrode o NHE). Como se puede observar en la figura 20c ninguno de los materiales puros es capaz de formar radicales $\text{OH}\cdot$ aunque sí pueden formar el anión radical $\text{O}_2^{\cdot-}$. El pH al cual se efectuaron las mediciones electroquímicas fue de ~ 5.5 . Los potenciales de los pares redox en la figura 20c se calcularon asumiendo un comportamiento Nernstiano según la ecuación (9)[110]:

$$E = E_0 - 0.05916(\text{pH}) \quad (9)$$

Donde E es el potencial al pH que multiplica a la constante y E_0 es el potencial redox a $\text{pH}=0$.

7. Ensayos de degradación con índigo carmín (IC) para BiOBr y BiOI

Se tomó la aproximación de que la absorbancia es proporcional a la concentración del colorante en disolución ($A \propto C$), siendo el valor de la absorbancia a 610 nm (correspondiente al doble enlace del grupo cromóforo en el IC) igual a 0.2 para una concentración de 5 ppm (figura 21a y b).

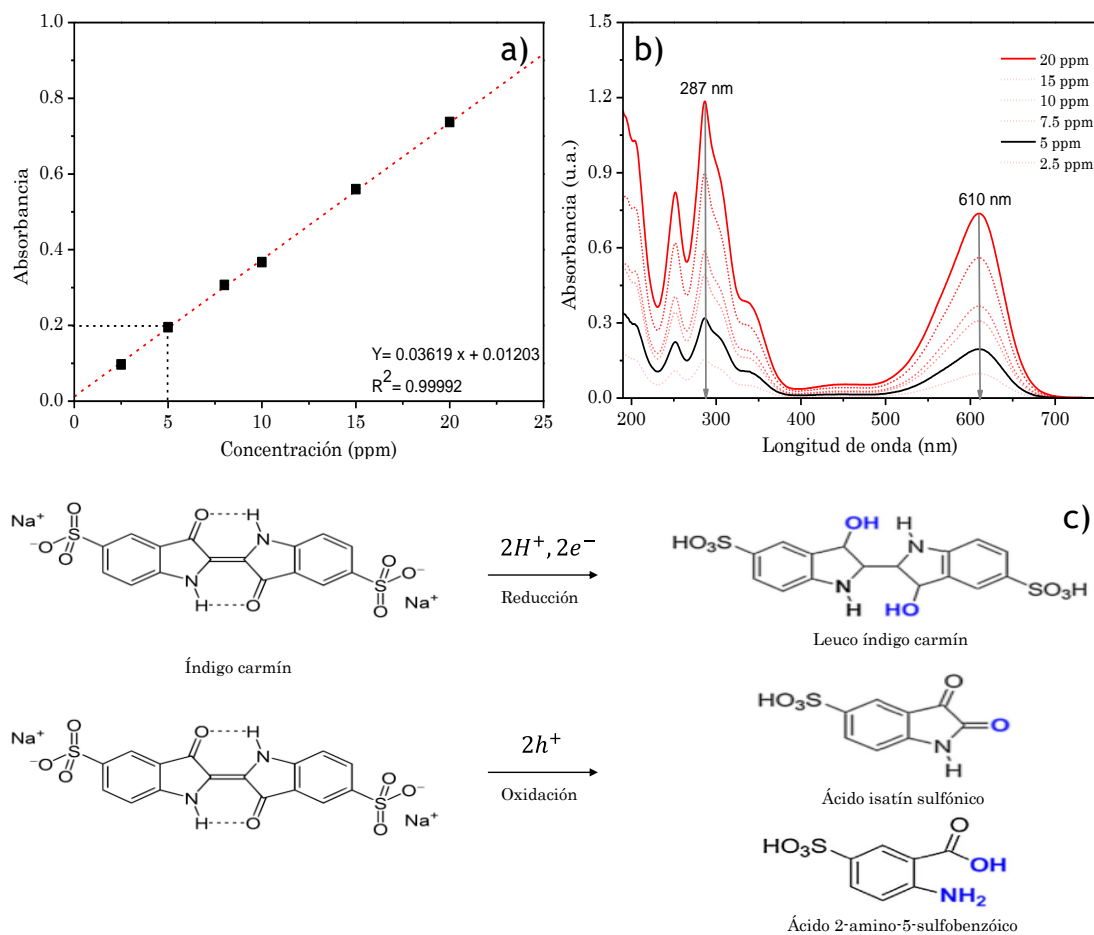


Figura 21. a) Curva de calibración del IC, b) espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda de la curva de calibración, y c) productos de reacción del IC por vías reductiva y oxidativa[114].

Para estas películas delgadas podemos apreciar una total decoloración de la disolución (~ 610 nm) a 3 h bajo iluminación. Hay muy poca adsorción en la superficie como podemos corroborar al apenas apreciarse una ligera disminución en la absorbancia después de 30 min en oscuridad (figura 22a). Al observar el espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda (figura 22b) existe un punto isobéptico alrededor de 250 nm que podemos asociar a los intermediarios de reacción: el ácido isatín sulfónico y el ácido 2-amino-5-sulfobenzóico (figura 21c)[127]. Un punto isobéptico está asociado a la longitud de onda para la cual distintas especies tienen la misma absorbancia, es decir, la misma capacidad para

absorber (extinguir) la luz. El punto isobéstico se toma como evidencia de la presencia de diferentes especies. La forma leuco del IC ($E_{IC/leuco\ IC}=0.24\text{ V}$ a $\text{pH}=5.5$) es una molécula mucho más estable que el mismo IC (figura 21c). Carece de color, más sin embargo su presencia está confirmada con la aparición de cinco puntos isobésticos en 244, 259, 269, 367 y 455 nm. El único punto referente a la forma leuco en el espectro aparece en 367 nm. Es muy posible que no ocurra la formación de dicho compuesto[127].

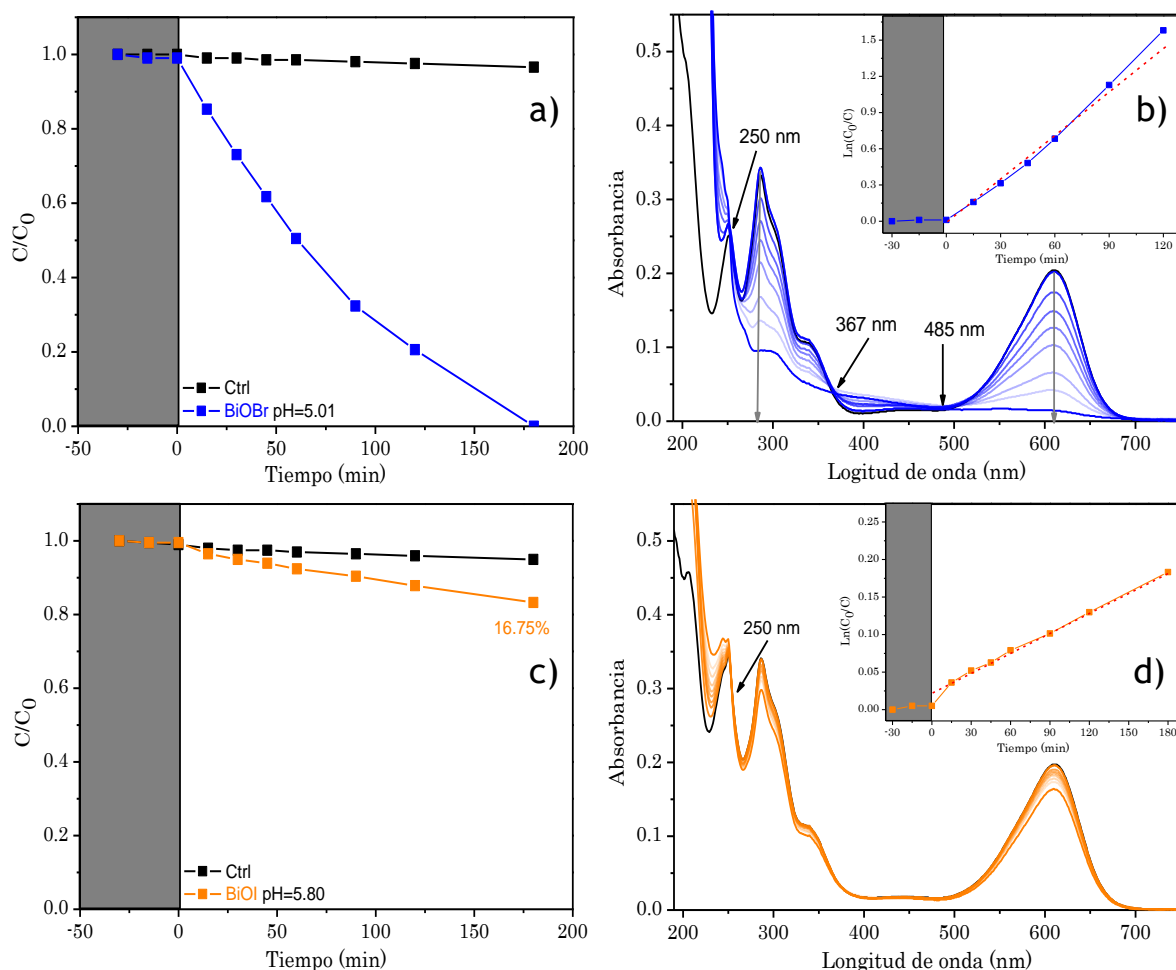


Figura 22. a) Disminución de la señal principal del IC, b) espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda y pequeña gráfica de $\ln(C_0/C)$ respecto al tiempo ($k=1.319 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $r^2=0.9911$) para el BiOBr, y c) disminución de la señal principal del IC, d) espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda y pequeña gráfica de $\ln(C_0/C)$ respecto al tiempo ($k=9.335 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $r^2=0.9862$) para el BiOI.

Para reacciones superficiales unimoleculares tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) se establece una cinética de reacción de primer orden (10) donde r es la velocidad de reacción, C la concentración, t el tiempo, θ_{ads} la fracción de moléculas adsorbidas, k la constante de velocidad de la reacción, K la constante de equilibrio de adsorción, y los términos asociados a I son la suma de los productos intermedios de reacción que se pueden adsorber en la superficie conforme avanza la reacción[21]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta_{ads} = \frac{kKC}{KC+1} = \frac{kKC}{KC+1+\sum_{i=1}^n K_i I_i} \quad (10)$$

Al mantener una agitación constante se asume que la velocidad de reacción está determinada por la velocidad de difusión (régimen por difusión controlada) de la molécula objetivo al fotocatalizador (11), donde idealmente, al existir una tendencia lineal empleando la ecuación (12) se comprueba el ajuste al régimen de pseudo primer orden (pequeña figura en 21b) [128]. Para el BiOBr se obtuvo un valor de $k=1.319 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ con un coeficiente de correlación $r^2=0.9911$.

$$\theta_{ads} \ll 1 \therefore r \approx kKC = k_{app}C \quad (11)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad (12)$$

En las muestras de BiOI a pH natural de la disolución IC no se observa decoloración ni degradación apreciable al haberse alcanzando 16.75% en 3 h bajo iluminación (figura 22c). En el espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda es posible apreciar un punto isobéptico a 250 nm (figura 22d). En principio podemos declarar que no hay formación de leuco IC así como muy baja adsorción en la superficie del material, como se observa en el periodo en obscuridad. La cinética de la reacción también se ajusta a un régimen de pseudo primer orden (pequeña figura en 22d) con valores de $k=9.335 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ y $r^2=0.9862$.

El BiOBr presenta mayor eficiencia de separación de pares fotogenerados, mayor estabilidad en el proceso de su acumulación y menor velocidad de recombinación. Estas características le permiten tener una mayor cantidad de portadores de carga disponibles, que son mejor aprovechados junto con la alta rugosidad en la superficie del material. La brecha de banda de transición indirecta y el campo eléctrico interno del semiconductor también son factores que contribuyen a la disminución en la probabilidad de recombinación y la mejor separación de e^- y h^+ y que, en conjunto con la alta calidad cristalina favorecen una migración más sencilla del bulto a la superficie del semiconductor. El BiOBr es entonces un fotocatalizador activo bajo radiación visible eficiente para la degradación del IC. El BiOI comparte muchas de las características estructurales y morfológicas con el BiOBr, además de la ventaja de una banda prohibida más pequeña. El punto a destacar recae en la caracterización electroquímica al sufrir notoriamente de baja estabilidad en el proceso de acumulación de portadores, mayor velocidad de recombinación y defectos en el material. Aunque posee menor resistencia a la transferencia de carga con el electrolito y genera una mayor corriente son características que no sobrepasan sus desventajas debido a que resultan insuficientes los portadores de carga disponibles para los procesos redox.

7.1 ENSAYOS CON NITRÓGENO

La finalidad de estos ensayos es remover el oxígeno presente tanto en la disolución como en el medio gaseoso que componen el sistema de estudio, que vienen siendo los viales. La ausencia de oxígeno impide la formación de especies reactivas de oxígeno (reactive oxygen species o ROS), especies fuertemente oxidantes y que son, en muchos casos, los principales promotores de la oxidación en el mecanismo de reacción de la degradación fotocatalítica.

7.1.1. BiOBr + N₂

Comparando entre los medios sin y con nitrógeno se observa una clara disminución en el porcentaje de degradación; a 3 h bajo iluminación se alcanza el 100% sin nitrógeno, y el 73.81% con nitrógeno (figura 22a), es decir, la presencia de oxígeno desempeña un papel importante en el proceso con dicho semiconductor, sin embargo, pareciera ser que la transferencia directa de h⁺ es dominante al haber aún un alto porcentaje de degradación. El espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda presenta muy ligeras diferencias en las posiciones de los puntos isosbéticos respecto a su contraparte sin nitrógeno (figura 23b). La ausencia de oxígeno se refleja en la cinética de la reacción observándose ahora un comportamiento de orden cero (13) por la saturación de las moléculas adsorbidas en la superficie del semiconductor, debido a que la etapa más lenta es ahora la reacción superficial con las especies fotogeneradas (reacción superficial limitada), estando confirmada por la tendencia lineal al seguir la ecuación (14)[21]. En ausencia de oxígeno se obtuvo un valor de $k=4.230 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, con $r^2=0.9908$.

$$\theta_{ads} \approx 1 \therefore r = k \quad (13)$$

$$C = C_0 - kt \quad (14)$$

En contraste con el régimen de pseudo primer orden la velocidad de reacción de orden cero es independiente de la concentración. A pesar de que el material continúa el proceso de degradación la imposibilidad de formar el anión radical O₂^{•-} cambia el régimen cinético y propicia que la reacción sea más lenta (pequeña figura en 23b).

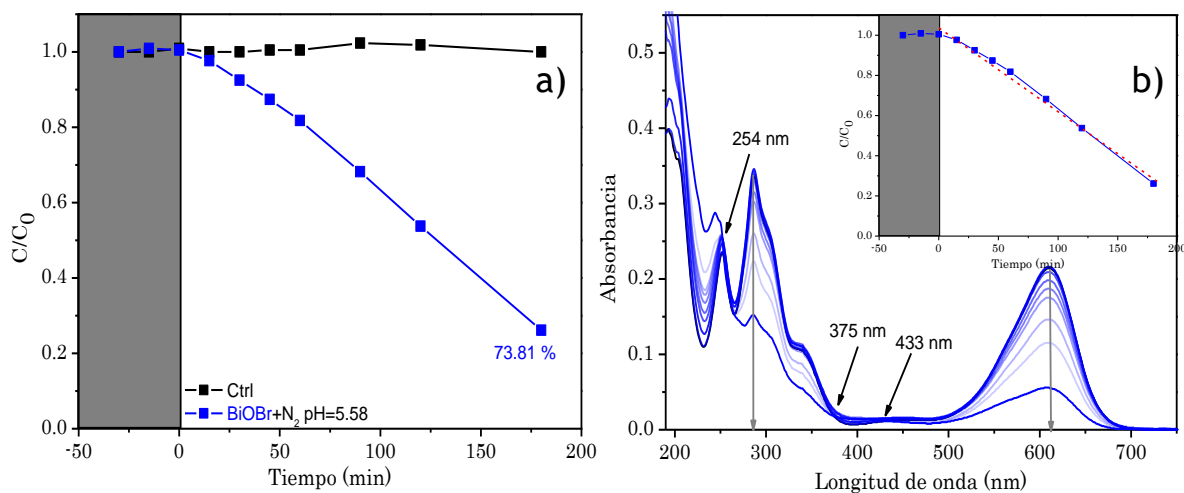


Figura 23. a) Disminución de la señal principal del IC y b) espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda con pequeña gráfica de C/C_0 respecto al tiempo ($k=4.230 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $r^2=0.9908$) para BiOBr+N₂.

8. Resultados de las heterouniones

Dado que se logró obtener ambos materiales de manera individual, las heterouniones simplemente se acoplaron depositando primero una capa de alguno de los oxihaluros de bismuto y encima otra capa (depósito multicapa), bajo las mismas condiciones mencionadas con anterioridad. Definiremos la notación S-BiOBr-BiOI para la heterounión en la cual primero se depositó sobre el substrato de vidrio (S) el BiOBr y después sobre este el BiOI, y S-BiOI-BiOBr para el caso en el cual sobre el vidrio se depositó el BiOI y en seguida el BiOBr. En cuanto a la apariencia S-BiOBr-BiOI posee un color anaranjado intenso en comparación con la película de BiOI pura, mientras en S-BiOI-BiOBr se alcanza a ver el color anaranjado cubierto por el blanco del BiOBr (figura 24).

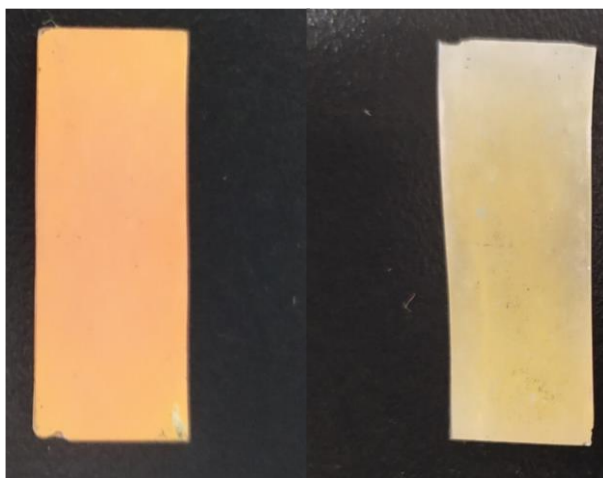


Figura 24. Películas semiconductoras de S-BiOBr-BiOI y S-BiOI-BiOBr obtenidas.

8.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Las heterouniones (figura 25a y b) cuentan también con señales claras, angostas y bien definidas. El patrón obtenido para S-BiOBr-BiOI asemeja a una sobreposición de los patrones individuales de ambos semiconductores, donde es posible apreciar que se trata de dos materiales en contacto y ninguno ha perdido su identidad cristalina lejos de la interfase. El patrón de rayos X tendrá más semejanza con la capa del semiconductor que esté depositada por encima de la otra, así entonces si la heterounión es S-BiOBr-BiOI esto quiere decir que la capa superior corresponde al BiOI y por tanto el patrón tendrá señales, en apariencia más intensas, que empaten con el estándar de BiOI, mientras que si la heterounión es S-BiOI-BiOBr la capa superior es la de BiOBr y las señales del patrón serán también en apariencia más intensas con respecto al estándar BiOBr. Los patrones sufrieron cambios perceptibles al incrementarse las intensidades (012) o (102) y (110), como resultado de la conjunción de ambos materiales[103], [105], [107], [108], [112], [129]. El cambio de orientación puede estar asociado a que los planos previamente mencionados son de mayor energía superficial y poseen iones I^- o Br^- y Bi^{3+} expuestos[130], [131], lo cual favorece su crecimiento con la finalidad de disminuir esa energía al depositar capa sobre capa. En estas muestras hay otras señales que no se ven en las películas individuales: S-BiOBr-BiOI se

aprecian (011), (013) y (121) respecto al estándar de BiOI y dejan de ser visibles (212) y (211) respecto al estándar de BiOBr, mientras que para S-BiOI-BiOBr se ven claramente (113), y (201) respecto al estándar de BiOBr y no son visibles (001), (002), (013), (020), (114), (122) y (123) respecto al estándar de BiOI. Al igual que las películas individuales las heterouniones son de naturaleza policristalina. No se calculó el TC debido a la dificultad para discernir entre las intensidades provenientes de una u otra capa.

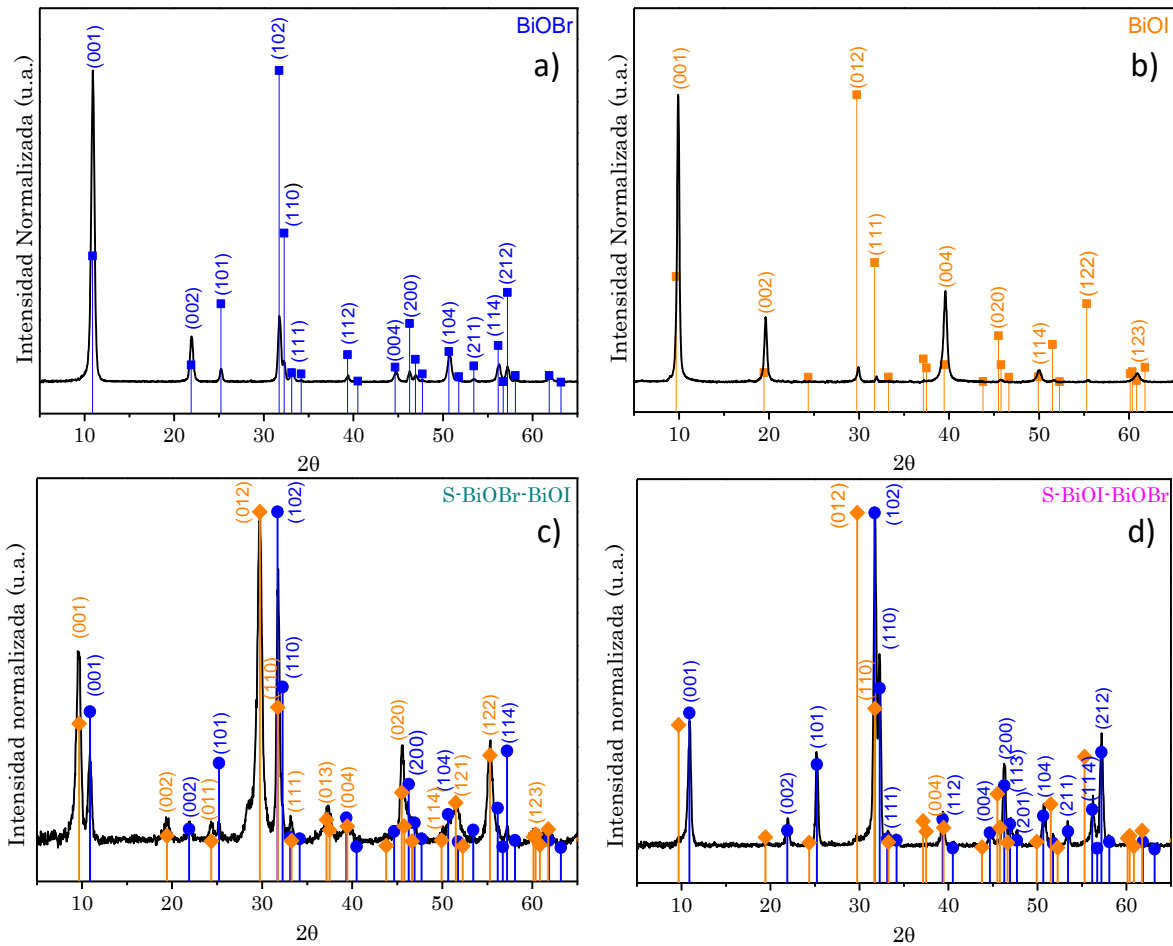


Figura 25. Comparación entre patrones de XRD para a) BiOBr, b) BiOI, c) S-BiOBr-BiOI y d) S-BiOI-BiOBr. Las señales en color azul y naranja corresponden a los estándares BiOBr y BiOI, respectivamente.

8.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Normalmente en los artículos se reporta que una heterounión constituida por BiOBr y BiOI muestra un valor de banda prohibida intermedio entre los valores para los constituyentes individuales dependiendo la cantidad del oxihaluro que se varíe (estudios hechos en forma de polvos involucrando procesos químicos, tabla 7)[106], [132], [133]. Al no haber cambio químico en nuestras muestras y haberse depositado como bicapas se esperaba que cada material aportara la señal correspondiente a su borde de absorción en los espectros recolectados. Sin embargo, no se pueden apreciar con claridad debido a que la capa inferior de cada heterounión eclipsa la contribución de la capa superior como se observa en la figura

26a y b. En la primera correspondiente a la heterounión S-BiOBr-BiOI se observa el borde de absorción a 429 nm asociado al BiOBr, mientras que en la segunda se observan dos bordes de absorción: el correspondiente al BiOBr a 423 nm y el correspondiente al BiOI a 645 nm siendo este último dominante. Así, en S-BiOBr-BiOI (figura 26c) la banda prohibida de la heterounión se aproxima al valor del BiOBr siendo de 2.66 eV (sólo se calculó para dos muestras), y en el caso de la heterounión S-BiOI-BiOBr (figura 26d) el valor de la banda prohibida es muy similar al de la película de BiOI al ser de 1.59 ± 0.190 eV.

Semiconductor [132]	E_g (eV)	Semiconductor [133]	E_g (eV)
BiOI	1.71	$\text{BiOI}_{0.30}\text{Br}_{0.70}$	2.01
10% BiOI/BiOBr	1.86	$\text{BiOI}_{0.24}\text{Br}_{0.76}$	2.07
50% BiOI/BiOBr	1.91	$\text{BiOI}_{0.21}\text{Br}_{0.79}$	2.12
90% BiOI/BiOBr	2.32	$\text{BiOI}_{0.16}\text{Br}_{0.84}$	2.16
BiOBr	2.60	$\text{BiOI}_{0.12}\text{Br}_{0.88}$	2.18

Tabla 7. Cambios en el tamaño energético de la banda prohibida con el incremento en la carga de BiOBr [132], [133].

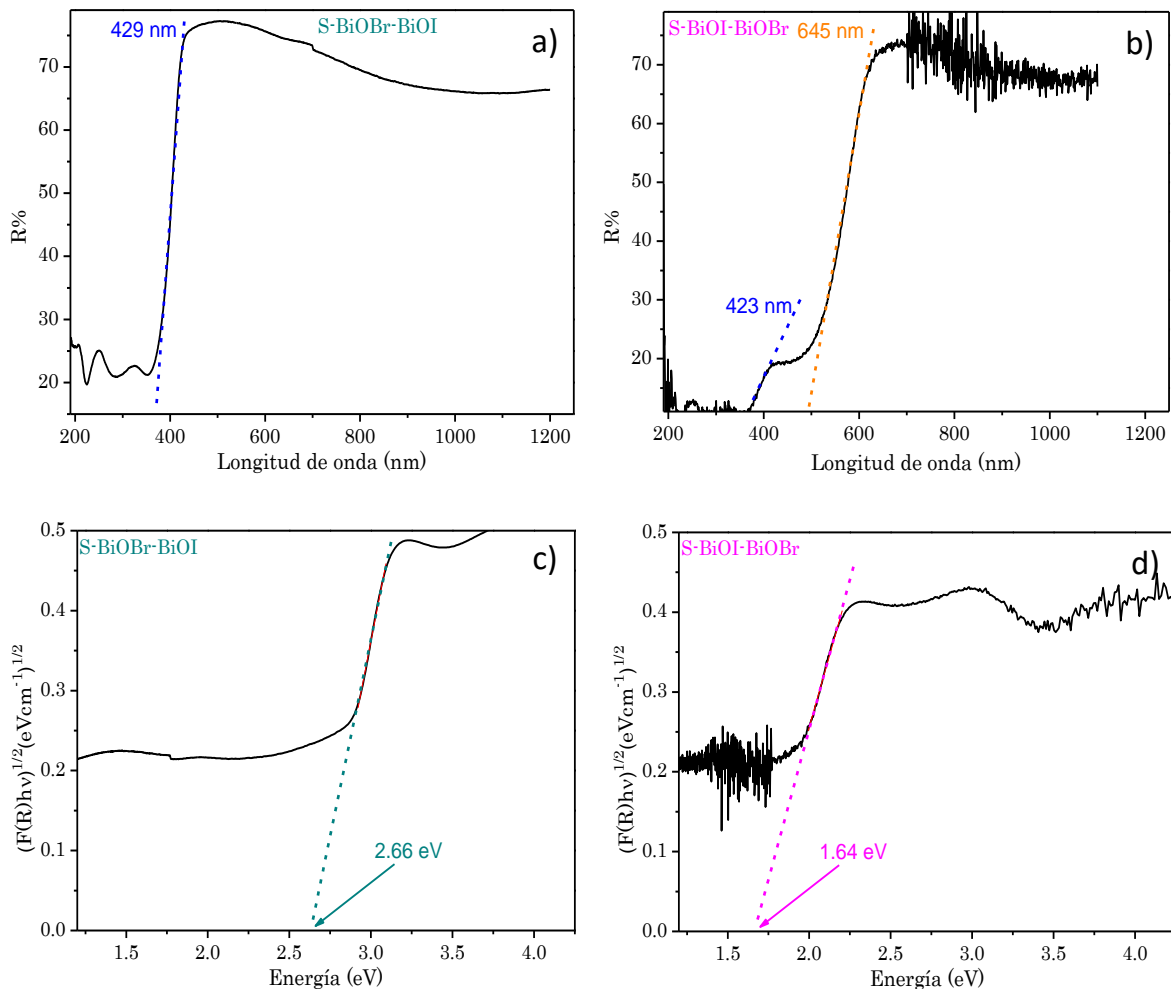


Figura 26. Porcentaje de reflectancia respecto a la longitud de onda para las heterouniones a) S-BiOBr-BiOI y b) S-BiOI-BiOBr, y gráficas de $(F(R)hv)^{1/2}$ respecto a la energía del fotón para las heterouniones c) S-BiOBr-BiOI y d) S-BiOI-BiOBr.

8.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Al igual que en el caso de las películas individuales la técnica de OCP muestra que ambas heterouniones poseen un comportamiento catódico al observar el desplazamiento a valores más negativos, por ende, se trata también de semiconductores tipo n (figura 27a). La mayor respuesta catódica pertenece a S-BiOI-BiOBr, que además es el más pronunciado aun comparándola con las películas individuales. Al igual que en el semiconductor BiOBr la señal de S-BiOI-BiOBr es constante en el periodo bajo iluminación, lo cual nos indica que no sólo hay una mayor eficiencia en cuanto la separación de portadores de carga, sino que también conserva las ventajas de estabilidad en cuanto al proceso de acumulación de especies fotogeneradas y baja velocidad recombinación de éstas. Para el caso de S-BiOBr-BiOI su comportamiento asemeja un poco al del semiconductor BiOI pero con la gran diferencia de que la heterounión presenta menor estabilidad en el proceso de acumulación de portadores y mayor velocidad de recombinación al apreciarse una recuperación más rápida del material estando incluso todavía bajo iluminación. Aunado a esto la generación de pares fotogenerados podría considerarse menos eficiente conforme avanza el tiempo dado que el comportamiento catódico es cada vez menos perceptible. Esta respuesta probablemente no sólo está asociada a los defectos existentes en el BiOI, sino que también a fenómenos de transferencia de cargas en la interfase entre semiconductores, los cuales favorecen la migración de electrones entre capas (véase sección 11), y en combinación con las desventajas mencionadas para S-BiOBr-BiOI, y el hecho de que no hay intercambio de electrones con el electrolito, se reflejan en el comportamiento tan errático para la heterounión.

Las mediciones de EIS para las heterouniones arrojaron diferencias interesantes. S-BiOI-BiOBr alcanzó la misma baja resistencia a la transferencia de carga que la película BiOI bajo iluminación, una disminución importante considerando que la capa BiOBr en esta heterounión es la que está en contacto directo con el electrolito, y más aún si comparamos con la resistencia a la transferencia de carga de la película BiOBr, la cual cuenta con la mayor resistencia (figura 27b). Para S-BiOBr-BiOI hay un incremento en la resistencia respecto a la película BiOI pese que en este caso la capa de este oxihaluro es la que está en contacto directo con el electrolito.

Para LSV destaca el hecho de la similitud en corriente generada (que puede verse como el número de portadores de carga) entre ambas heterouniones. Comparando con las muestras de BiOBr y BiOI el hecho de tener ambas capas en contacto incrementó y disminuyó los valores de corriente para S-BiOI-BiOBr y S-BiOBr-BiOI, respectivamente (figura 27c y d).

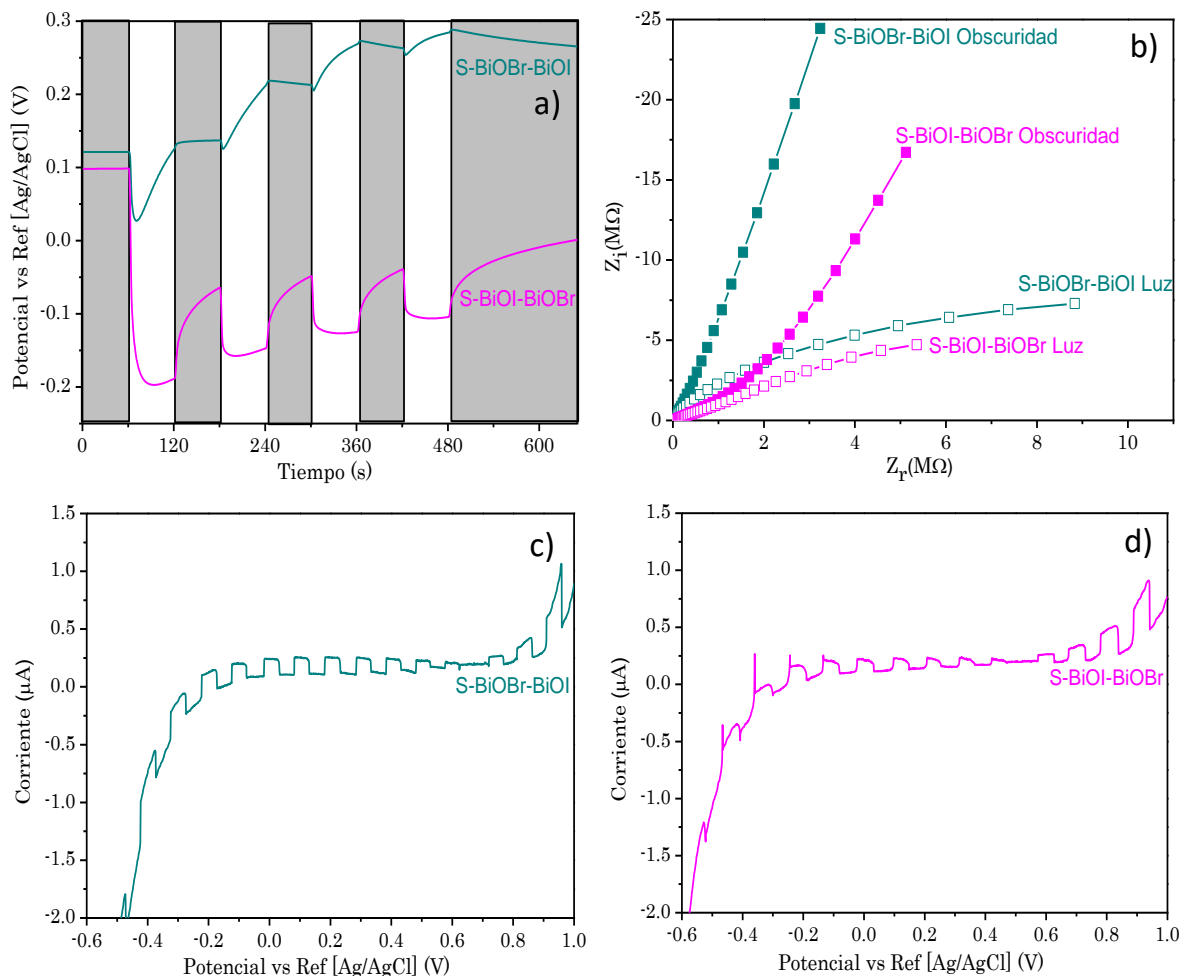


Figura 27. a) OCP alternando obscuridad e iluminación por periodos de 60 s, b) EIS bajo obscuridad (colores sólidos) y bajo iluminación (contornos) en el intervalo de 10000-0.01 Hz, y LSV alternando obscuridad e iluminación por periodos de 5 s y con barrido de potencial de 1.0 a -0.6 V para c) S-BiOBr-BiOI y d) S-BiOI-BiOBr.

Los valores promedio obtenidos a partir de MS para los bordes de la CB son -0.80 y -0.74 V para S-BiOBr-BiOI y S-BiOI-BiOBr respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl (figura 28), y -1.01 y -0.95 V respecto al NHE. En ambos casos se descartaron los valores obtenidos a 100 y 250 Hz debido a que se alejan considerablemente de aquellos recolectados para las otras frecuencias. Anteriormente se expresó que ninguno de los semiconductores individuales es capaz de formar radicales OH^\cdot , por lo tanto, las heterouniones tampoco formarán dichos radicales, aunque también puedan formar el anión radical $O_2^{\cdot-}$. Pese a que no fue posible determinar un valor que incluyera la contribución de las bandas prohibidas de ambos semiconductores es razonable considerar que cada material se activará bajo el requerimiento energético de su respectiva banda prohibida. Los potenciales de oxidación y reducción de los h^+ y e^- fotogenerados estarán entonces también limitados al potencial de la VB y la CB de la capa en la que se adsorba la molécula objetivo.

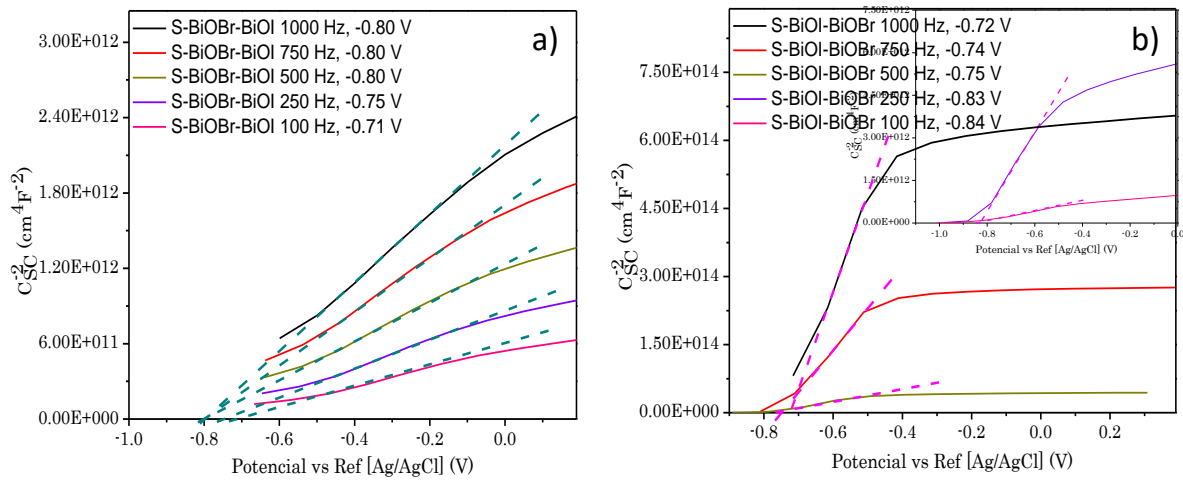


Figura 28. Gráficas de M-S en el intervalo de 100 a 1000 Hz para a) S-BiOBr-BiOI y b) S-BiOI-BiOBr.

9. Ensayos de degradación con IC para las heterouniones

En S-BiOBr-BiOI se observa una clara decoloración a pH natural de la disolución. Sin embargo, sólo es del 33.84% a 3 h (figura 29a). Al observar el espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda (figura 29c) aparecen de nuevo el punto isobéptico a 250 nm asociado a los productos de reacción mencionados anteriormente, y dos más a 375 y 450 nm, ninguno asociado a la forma leuco. La cinética de la reacción se ajusta a un régimen de pseudo primer orden, con $k=2.150 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $r^2=0.9893$ (pequeña figura en 29c). El rendimiento es mejor en comparación con el uso de BiOI, a pesar de que es aún muy bajo. No ofrece demasiada ventaja frente al uso de BiOBr puro. Se realizó otro ensayo con iluminación desde la parte posterior del sustrato con la idea de entender cómo afecta la iluminación primero de una capa y luego de otra. El resultado es que no hay decoloración apreciable en la disolución. Después de 3 h bajo iluminación se alcanzó el bajo porcentaje de degradación de 7.99% (figura en 29e). En estos experimentos la cinética de reacción se ajusta aproximadamente al orden cero, donde $k=4.702 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ y $r^2=0.9826$ (pequeña figura en 29e).

En S-BiOI-BiOBr la decoloración que se observa ocurre muy rápidamente alcanzándose la total disminución de la señal del IC aproximadamente después de 2 h bajo iluminación y también a pH natural de la disolución (figura 29b). Al examinar de nuevo el espectro correspondiente miramos algunos puntos isobépticos a 390 y 425 nm, los cuales distan mucho de los valores para los puntos isobépticos de la forma leuco del IC. Es apreciable la señal a 250 nm (figura 29d). La cinética de la reacción corresponde al régimen de pseudo primer orden, con $k=1.893 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $r^2=0.9834$ (pequeña figura en 29d). Este fue el mejor resultado obtenido dada la ausencia del leuco IC, no se requieren aditivos para el medio y es un proceso mucho más rápido, deduciéndose fácilmente mediante la comparación con la heterounión S-BiOBr-BiOI y ambos semiconductores puros. Para esta heterounión también se realizó el mismo estudio mencionado anteriormente de iluminar desde la parte posterior del sustrato. Se observó algo completamente diferente al caso anterior: en 3 h de iluminación se alcanza un porcentaje de degradación de 57.65% (figura en 29f). En el caso del espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda el comportamiento es muy similar con el mismo punto isobéptico a 250 nm y los otros dos puntos ligeramente recorridos a 380 y 419 nm. Al igual que en el caso de la iluminación desde el sustrato de la otra heterounión, el régimen cinético para S-BiOI-BiOBr al iluminarse desde el sustrato corresponde al orden cero, donde $k=3.190 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $r^2=0.9999$ (pequeña figura en 29f).

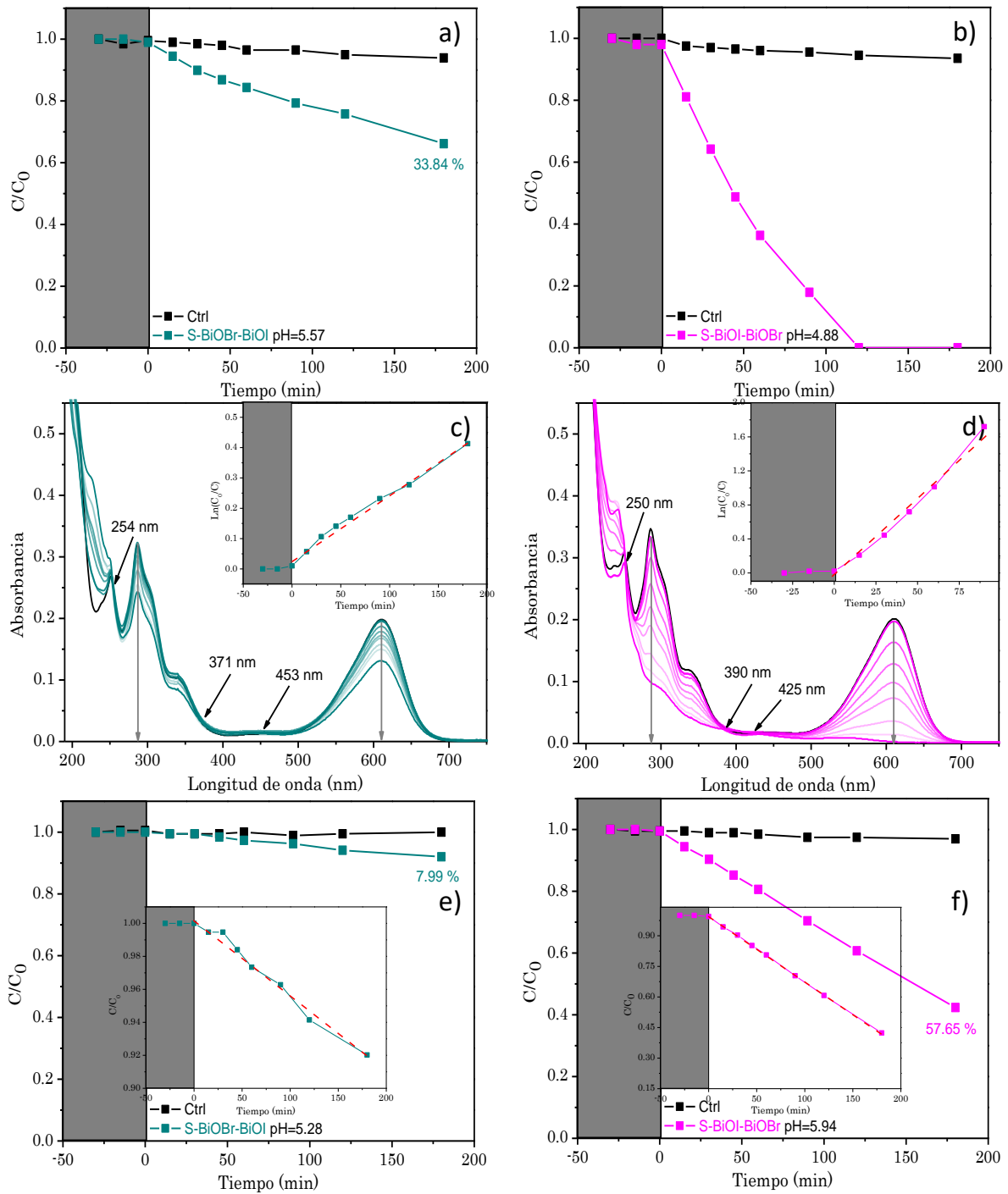


Figura 29. Para S-BiOBr-BiOI: a) Disminución de la señal principal del IC, c) espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda con pequeña gráfica de $\ln(C_0/C)$ respecto al tiempo ($k=2.150 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $r^2=0.9893$), y e) disminución de la señal principal del IC cuando se ilumina desde el sustrato con pequeña gráfica de C/C_0 respecto al tiempo ($k=4.702 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $r^2=0.9826$). Para S-BiOI-BiOBr: b) disminución de la señal principal del IC, d) espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda con pequeña gráfica de $\ln(C_0/C)$ respecto al tiempo ($k=1.893 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $r^2=0.9834$) y f) disminución de la señal principal del IC cuando se ilumina desde el sustrato con pequeña gráfica de C/C_0 respecto al tiempo ($k=3.190 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $r^2=0.9999$).

9.1 S-BiOI-BiOBr+N₂

En presencia de oxígeno en el medio aproximadamente a 2 h bajo iluminación se alcanza el 100%, mientras que una vez removido tenemos el 83.96%, y el 100% se consigue hasta alrededor de las 3 h (figura 30a). Pareciera ser que la heterounión es ligeramente menos sensible a la ausencia de ROS, y que la transferencia directa de portadores de carga sigue presente en gran medida y siendo fundamental en el proceso. El espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda también es muy similar a aquel con oxígeno; ligeras variaciones sin algo a destacar (figura 30b). La cinética de la reacción se aproxima de nuevo al régimen de orden cero con $k=5.890 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $r^2=0.9689$ (pequeña figura en 30b) como en el caso de los ensayos sin oxígeno para BiOBr. La ausencia de oxígeno, y por ende del anión radical $\text{O}_2^{\cdot-}$, de nuevo provoca que la reacción sea más lenta y cambia el régimen cinético.

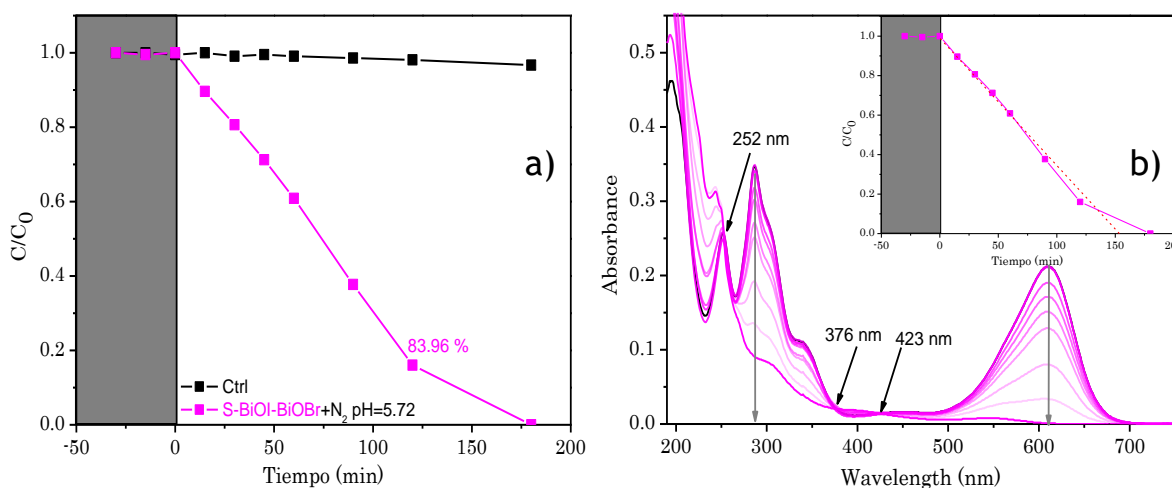


Figura 30. a) Disminución de la señal principal del IC y b) espectro de absorbancia respecto a la longitud de onda con pequeña gráfica de C/C_0 respecto al tiempo ($k=5.890 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $r^2=0.9689$) para S-BiOI-BiOBr+N₂.

10. Influencia del orden de las capas en las heterouniones

Ambas heterouniones presentan una buena cristalinidad y en los patrones de XRD se alcanza a apreciar la sobreposición de las capas puras para en la heterounión S-BiOBr-BiOI. El cambio de las intensidades en las heterouniones en comparación con los materiales puros resulta benéfico. La energía superficial del plano (001) es menor que la del plano (110) (-0.016 y 0.848 J/m², respectivamente), posiblemente debido a ser estructuralmente más semejante al bulto. Sin embargo, se han calculado las energías de adsorción de O₂ resultando más favorable para la superficie del plano (110) que para la superficie del plano (001), con valores de 0.209 y 0.656 eV, lo que facilitaría la formación de O₂^{·-}[130]. Aunado a esto ha sido mencionado que el campo eléctrico interno en los oxihaluros de bismuto es más intenso en la cara del plano (110) al existir una menor distancia entre las capas positivamente cargadas [BiBr] o [BiI] y las capas negativamente cargadas [O] alternadas, respecto a la distancia entre las capas [BiO] y [Br] o [I] en el plano (001), así como la mayor densidad de carga negativa en la capa [O] en comparación con la capa [Br] o [I]. El campo eléctrico interno favorece la separación de los portadores de carga (pares e⁻-h⁺) y por consiguiente disminuye la probabilidad de recombinación. Los átomos expuestos en la superficie de cada plano son capaces de favorecer la interacción con la molécula objetivo. La superficie del plano (110) consiste mayoritariamente de Bi³⁺ así como la superficie de los planos (012) o (102) mayoritariamente de I⁻ o Br⁻. El IC al ser de naturaleza aniónica (figura 1) se verá fuertemente atraído hacia la superficie del plano (110).

La heterounión S-BiOI-BiOBr cuenta con la mayor eficiencia de separación de pares fotogenerados, mayor incluso que en el BiOBr. La estabilidad en el proceso de acumulación de las especies es también muy buena, y la velocidad de recombinación es baja. Su resistencia a la transferencia de carga entre el semiconductor y el electrolito es tan baja como en el caso de BiOI. La disminución de la resistencia probablemente está asociada con el arreglo de las capas (figura 31b). La capa superior de BiOBr es de banda prohibida más energética que la capa inferior de BiOI, entonces absorbe energía proveniente del sol a la correspondiente longitud de onda para su activación. La radiación que no se absorba alcanza la capa inferior, activándola (figura 31d). Es así como la heterounión tendrá una mayor cantidad de portadores de carga disponibles, incluso mayor que en el caso del BiOBr puro, donde los portadores serán mejor aprovechados dadas las características de esta capa superior BiOBr. Por el contrario, en la heterounión S-BiOBr-BiOI (figura 31a) la capa superior de BiOI absorbe la mayoría de la radiación incidente y provoca menor eficacia en la activación de la capa inferior de BiOBr (figura 31c), además de las desventajas previamente mencionadas para el BiOI puro. Este efecto se puede relacionar con el incremento en la corriente fotogenerada en los resultados de LSV para S-BiOI-BiOBr, y a su vez con la disminución de la corriente fotogenerada para S-BiOBr-BiOI, así como una segunda contribución asociada con la transferencia de cargas en la interfase de las heterouniones.

Los fenómenos de transporte posibles son: i) transporte de electrones de la CB del BiOI (-1.13 V) a la CB del BiOBr. (-0.96 V), ii) recombinación de e^- de la CB del BiOBr con los h^+ de la VB en el BiOI y iii) transporte de h^+ de la VB del BiOBr a la VB del BiOI (procesos indicados en la Figura 31 a y b). Existe una cierta probabilidad de que todos los casos ocurran en las heterouniones, y de hecho la adecuada combinación de estos casos quizá sea la que ocasione como resultado las diferencias observadas tanto en las caracterizaciones electroquímicas como en los ensayos de degradación.

De los posibles procesos, los que resultan de mayor interés son el i) y el iii) en el que los electrones fotogenerados en el BiOI migran hacia la CB del BiOBr y los huecos fotogenerados en la VB del BiOBr migran hacia la VB del BiOI, respectivamente. Esto ocurre independientemente del orden en que se encuentren las capas por las posiciones de las bandas de ambos semiconductores; sin embargo, cuando la capa de BiOBr está en contacto con la fase acuosa, hay un mayor número de electrones y huecos disponibles en la superficie que se aprovechan eficientemente en las reacciones de degradación, considerando que la movilidad de electrones es mayor a la movilidad de los huecos. Sin duda, la recombinación es un proceso que puede seguir estando presente, pero ésta se ve significativamente disminuida debido a la migración de electrones hacia el BiOBr y la migración de huecos hacia el BiOI, favoreciéndose la separación de las cargas y permitiendo que la especie correspondiente (los huecos cuando el BiOI es la capa expuesta y los electrones cuando lo es el BiOBr) alcance la superficie para interactuar con el medio. De este modo, se logra explicar por qué la degradación del IC es diferente para cada heterounión, como puede verificarse en el análisis detallado de los espectros de absorción del IC que muestran puntos isobéuticos diferentes (es decir, que corresponden con diferentes intermediarios).

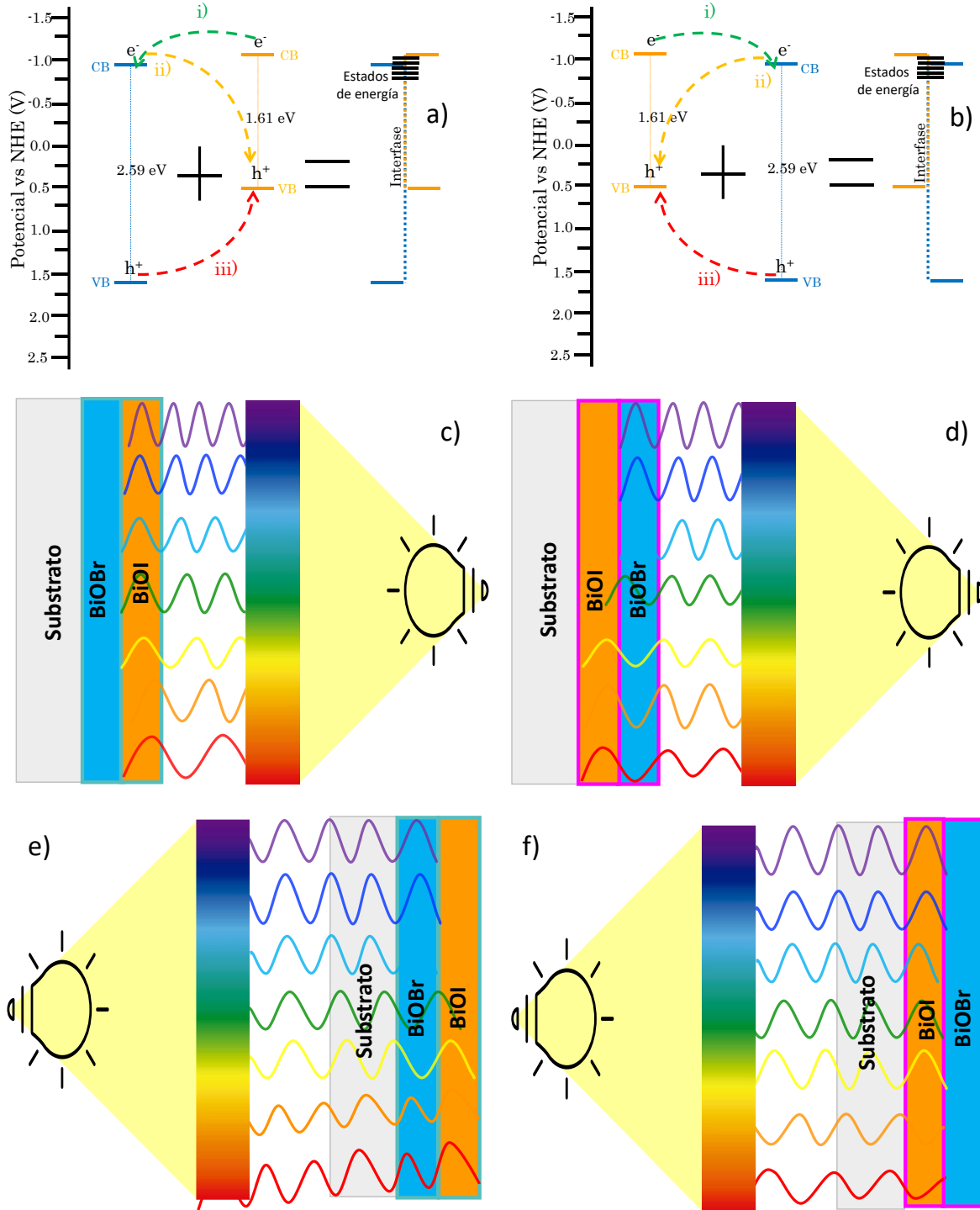


Figura 31. Estructura de bandas propuesta para a) S-BiOBr-S-BiOI y b) S-BiOI-BiOBr. Se ejemplifican las distintas posibilidades de transporte de e^- y h^+ correspondientes a los casos i) (flechas verdes), ii) (flechas amarillas), y iii) (flechas rojas). Iluminación sobre las películas desde la capa superior para c) S-BiOBr-BiOI y d) S-BiOI-BiOBr, e iluminación desde el sustrato para e) S-BiOBr-BiOI y f) S-BiOI-BiOBr.

La iluminación desde el sustrato activando primero las capas inferiores resultó en porcentajes de degradación más bajos en ambos casos, de 7.99% para S-BiOBr-BiOI y 57.67% para S-BiOI-BiOBr. El orden de activación de las capas por iluminación es de suma

importancia. En la heterounión S-BiOBr-BiOI iluminada desde el sustrato se aprovecha al máximo la radiación incidente (figura 31e). Parte de los electrones fotogenerados en la capa superior de BiOI migran a la superficie en contacto con la fase acuosa, mientras que otra parte se transporta a la capa inferior de BiOBr. Por otro lado, parte de los huecos fotogenerados en el BiOI junto con los fotogenerados en el BiOBr que se transportan al BiOI migran hacia la superficie. En la heterounión S-BiOI-BiOBr iluminada desde el sustrato la luz no se aprovecha adecuadamente dado que la mayor cantidad de luz incidente es absorbida por la capa inferior de BiOI disminuyendo la posible activación de la capa superior BiOBr (figura 31f). Aun así, todavía es posible el transporte de electrones generados en BiOI hacia el BiOBr y luego a la superficie, donde en conjunto con las propiedades de esta última capa permitieron obtener cierto porcentaje de degradación. En ambos casos hay que tener en mente que el vidrio posiblemente contribuye a la reducción en el porcentaje de degradación debido a la atenuación por reflexión y dispersión de la luz.

El iluminar desde el sustrato y no aprovechar adecuadamente la luz en la generación de pares cambia el régimen cinético de pseudo primer orden a orden cero, es decir, de un proceso de difusión controlada donde la velocidad se ve restringida por la difusión de la molécula objetivo a la superficie del fotocatalizador, a un proceso de reacción superficial limitada en el cual la transferencia de los portadores de carga entre en el semiconductor y las moléculas objetivo, de agua y de oxígeno, determina la velocidad de la reacción.

Con todo esto, se puede concluir que no sólo es importante que el semiconductor de brecha más amplia quede en la superficie, sino que éste debe tener una banda de conducción más positiva que la del semiconductor de la capa interna para favorecer el transporte eficiente de cargas y lograr un aumento efectivo en la actividad fotocatalítica de la heteroestructura.

11. Conclusiones

La modificación del sistema de rocío pirolítico ultrasónico tradicional permitió la nebulización independiente y simultánea de dos disoluciones precursoras y su mezcla posterior en una cámara de reacción. Con esto fue posible el crecimiento de películas delgadas de los semiconductores BiOBr y BiOI. Ambos materiales se obtuvieron en fase pura, con buena cristalinidad y homogeneidad además de alta rugosidad superficial. Ambos materiales resultaron activos bajo luz visible dado que sus brechas fueron ~ 2.59 eV para BiOBr y ~ 1.61 eV para el BiOI. Sin embargo, el BiOBr presentó una respuesta fotocatalítica muy superior a la del BiOI, debido a sus mejores propiedades de generación, acumulación y separación de pares fotogenerados, como se pudo observar en las mediciones de OCP.

Las heterouniones de ambos materiales se obtuvieron en dos configuraciones distintas: S-BiOBr-BiOI y S-BiOI-BiOBr, bajo la misma técnica. Las heterouniones conservaron una alta cristalinidad, pero presentaron cambios en la orientación cristalina que resultó favorable para el proceso fotocatalítico. Se encontró que el orden en que se depositan las capas es determinante en el desempeño del material como fotocatalizador; más aún, dos características estructurales controlan la activación de las capas y el transporte de carga: la energía de la banda prohibida y las posiciones de las bandas de valencia y de conducción de cada material en la heterounión. Si el fotocatalizador con mayor banda prohibida se deposita en la superficie, éste absorberá la luz de mayor energía y los fotones no absorbidos activarán la capa subyacente. Sin embargo, para lograr que esta fotoexcitación se aproveche, el mínimo de la banda de conducción del material del interior debe ser más catódica que la de la capa exterior, para que la migración de los electrones hacia la superficie se favorezca y puedan ser efectivos en las reacciones fotocatalíticas.

Por lo anterior, en la heterounión S-BiOI-BiOBr se combinaron las principales ventajas de ambos semiconductores individuales, un aprovechamiento eficiente de la radiación incidente y un transporte de carga hacia la superficie, que derivó en un fotocatalizador más eficiente en la degradación de IC. Por el contrario, la heterounión S-BiOBr-BiOI desfavorece que las cargas fotogeneradas lleguen a la superficie del material y el porcentaje de degradación se ve notablemente disminuido.

El conocimiento profundo de las características ópticas y electroquímicas de los semiconductores individuales es necesario para proponer heteroestructuras con alta actividad fotocatalítica.

12. Referencias

- [1] S. Kohzadi, B. Shahmoradi, D. Raushani and A. Nouri “Evaluation and Risk Assessment of Heavy Metals in the Groundwater Resources of Saqqez, Iran,” *J. Enviromental Heal.*, vol. 80, pp. E1–E9, 2018.
- [2] J. Ma, F. Meng, Y. Zhou, Y. Wang, and P. Shi, “Distributed Water Pollution Source Localization with Mobile UV-Visible Spectrometer Probes in Wireless Sensor Networks,” *Sensors*, vol. 18, pp. 2–19, 2018.
- [3] R. A. Falconer, “Water Pollution: Modelling, Measuring and Prediction,” *Computational Mechanics Publications*, vol. Part I, p. 3, 1991.
- [4] D. D. Alves, R. P. Riegel, G. M. de Quevedo, D. M. M. Osório, G. M. da Costa, C. A. do Nascimento, and F. Telöken, “Seasonal assessment and apportionment of surface water pollution using multivariate statistical methods: Sinos River, southern Brazil,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 190, pp. 1–12, 2018.
- [5] S. T. Nesaratnam, “Pollution of the aquatic environment” *Water pollution control*, pp. 38–48, 2014.
- [6] F. Pan, Y. Wang, and X. Zhang, “Emergency measure of soft isolation controlling pollution diffusion response to sudden water pollution accidents,” *Water Sci. Technol.*, vol. 80, pp. 1238–1248, 2019.
- [7] S. Dwivedi, S. Mishra, and R. D. Tripathi, “Ganga water pollution: A potential health threat to inhabitants of Ganga basin,” *Environ. Int.*, vol. 117, pp. 327–338, 2018.
- [8] A. Mittal, J. Mittal, and L. Kurup, “Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption,” *J. Hazard. Mater.*, vol. B137, pp. 591–602, 2006.
- [9] C. N. Arenas, A. Vasco, M. Betancur, and J. D. Martínez, “Removal of indigo carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA),” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 106, pp. 224–238, 2017.
- [10] E. M. Saggiaro, A. S. Oliveira, T. Pavesi, M. J. Tototzintle, M. I. Maldonado, F. V. Correia, and J. C. Moreira, “Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of indigo carmine dye in waters and wastewaters using supported-TiO₂: Influence of photodegradation parameters,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2015, pp. 1–12, 2015.
- [11] Y. Zhang, J. Li, J. Zhao, Y. F. Zhang, and J. Fan, “Utilization of modified: *Dioscorea opposita* Thunb. as a novel biosorbent for the adsorption of indigo carmine in aqueous solutions,” *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 30040–30048, 2018.
- [12] S. Sood, S. Kumar, A. Umar, A. Kaur, S. K. Mehta, and S. K. Kansal, “TiO₂ quantum dots for the photocatalytic degradation of indigo carmine dye,” *J. Alloys Compd.*, vol. 650, pp. 193–198, 2015.
- [13] M. S. Secula, I. Crežescu, and S. Petrescu, “An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation,” *Desalination*, vol. 277, pp. 227–235, 2011.

- [14] J. M. Herrmann, "Fundamentals and misconceptions in photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, pp. 85–93, 2010.
- [15] A. V. Emeline, V. N. Kuznetsov, V. K. Ryabchuk, and N. Serpone, "Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology," *New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis*, pp. 1–47, 2013.
- [16] B. Ohtani, "Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts," *New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis*, pp. 121–144, 2013.
- [17] A. J. Cheriyan, F. Shaik, M. S. A. Baawain, and J. P. Sarkar, "A study on the removal of contaminants from secondary treated municipal wastewater by solar photocatalysis," *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 16, pp. 1451–1456, 2017.
- [18] B. Ohtani, "Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 11, pp. 157–178, 2010.
- [19] X. Liu, Y. Li, X. Zhou, K. Luo, L. Hu, K. Liu, and L. Bai, "Photocatalytic degradation of dimethoate in Bok choy using cerium-doped nano titanium dioxide," *PLoS One*, vol. 13, pp. 2–16, 2018.
- [20] S. Kumar, S. Karthikeyan, and A. Lee, "g-C₃N₄-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis," *Catalysts*, vol. 8, pp. 1–47, 2018.
- [21] A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, T. A. Gadhi, A. Martínez, A. Tagliaferro, and S. E. Rodil, "Good practices for reporting the photocatalytic evaluation of a visible-light active semiconductor: Bi₂O₃, a case study," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, pp. 1476–1496, 2019.
- [22] R. Ameta and S. C. Ameta, "Photocatalysis Principles and Applications," *CRC Press*, pp. 1-58, 2017.
- [23] A. G. Gutierrez-Mata, S. Velázquez-Martínez, A. Álvarez-Gallegos, M. Ahmadi, J. A. Hernández-Pérez, F. Ghanbari, and S. Silva-Martínez, "Recent Overview of Solar Photocatalysis and Solar Photo-Fenton Processes for Wastewater Treatment," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2017, pp. 1–27, 2017.
- [24] C. Kittel, "Introducción a la Física del Estado Sólido," *Reverté S. A.* pp. 189-223, 2003.
- [25] H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, and X. Wang, "Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 5234–5244, 2014.
- [26] S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z. X. Guo, and J. Tang, "Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting-a critical review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, pp. 731–759, 2015.
- [27] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, "Heterojunction Photocatalysts," *Adv. Mater.*, vol. 29, pp. 1–20, 2017.
- [28] F. Haque, T. Daeneke, K. Kalantar-zadeh, and J. Z. Ou, "Two-Dimensional Transition Metal Oxide and Chalcogenide-Based Photocatalysts," *Nano-Micro Lett.*, vol. 10, pp. 1–27, 2018.
- [29] M. Anpo and P. Kamat, "Environmentally Benign Photocatalysts," *Nanostructure*

Science and Technology, pp. 3-7, 2010.

- [30] S. Shuang and Z. Zhang, “molecules The Effect of Annealing Treatment and Atom Layer Deposition to Au/Pt Nanoparticles-Decorated TiO₂ Nanorods as Photocatalysts,” *Molecules*, vol. 23, pp. 2–11, 2018.
- [31] J. R. Sivalingam, C. F. Kait, and C. D. Wilfred, “CeO₂-TiO₂ Photocatalyst: Ionic Liquid-Mediated Synthesis, Characterization, and Performance for Diisopropanolamine Visible Light Degradation,” *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 13, pp. 170–178, 2018.
- [32] J. César González-Torres, E. Poulain, V. Domínguez-Soria, R. García-Cruz, and O. Olvera-Neria, “C-, N-, S- and F-Doped Anatase TiO₂ (101) with Oxygen Vacancies: Photocatalysts Active in the Visible Region,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2018, pp. 1–12, 2018.
- [33] W. L. Ong, S. Natarajan, B. Kloostra, and G. W. Ho, “Metal nanoparticle-loaded hierarchically assembled ZnO nanoflakes for enhanced photocatalytic performance,” *Nanoscale*, vol. 5, pp. 5568–5575, 2013.
- [34] V. K. Yemmireddy and Y. C. Hung, “Using Photocatalyst Metal Oxides as Antimicrobial Surface Coatings to Ensure Food Safety—Opportunities and Challenges,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 16, pp. 617–631, 2017.
- [35] E. Benavente, D. Navas, S. Devis, M. Segovia, C. Sotomayor-Torres, and G. González, “Composites of Laminar Nanostructured ZnO and VO_x-Nanotubes Hybrid as Visible Light Active Photocatalysts,” *Catalysts*, vol. 8, pp. 1–10, 2018.
- [36] X. Gu, C. Li, S. Yuan, M. Ma, Y. Qiang, and J. Zhu, “ZnO based heterojunctions and their application in environmental photocatalysis,” *Nanotechnology*, vol. 27, pp. 1–21, 2016.
- [37] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, “Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review,” *Water Res.*, vol. 88, pp. 428–448, 2016.
- [38] V. Katoch, N. Sharma, M. Sharma, M. Baghoria, J. J. Panda, M. Singh and B. Prakash, “Microflow synthesis and enhanced photocatalytic dye degradation performance of antibacterial Bi₂O₃ nanoparticles,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol.28, pp. 19155- 19165, 2021.
- [39] N. Motakef-Kazemi and M. Yaqoubi, “Green synthesis and characterization of bismuth oxide nanoparticle using mentha pulegium extract,” *Iran. J. Pharm. Res.*, vol. 19, pp. 70–79, 2020.
- [40] A. P. Reverberi, P. S. Varbanov, M. Vocciante, and B. Fabiano, “Bismuth oxide-related photocatalysts in green nanotechnology: A critical analysis,” *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 12, pp. 878–892, 2018.
- [41] G. D. Lim, J. H. Yoo, M. Ji, and Y. I. Lee, “Visible light driven photocatalytic degradation enhanced by α/β phase heterojunctions on electrospun Bi₂O₃ nanofibers,” *J. Alloys Compd.*, vol. 806, pp. 1060–1067, 2019.
- [42] X. Meng and Z. Zhang, “Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 423, pp. 533–549, 2016.

- [43] X. Xiao, C. Liu, R. Hu, X. Zuo, J. Nan, L. Li, and L. Wang, "Oxygen-rich bismuth oxyhalides: Generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 22840–22843, 2012.
- [44] H. Deng, J. Wang, Q. Peng, X. Wang, and Y. Li, "Controlled hydrothermal synthesis of bismuth oxyhalide nanobelts and nanotubes," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 11, pp. 6519–6524, 2005.
- [45] C. J. Chang, P. Y. Chao, and K. S. Lin, "Flower-like BiOBr decorated stainless steel wire-mesh as immobilized photocatalysts for photocatalytic degradation applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 494, pp. 492–500, 2019.
- [46] H. Deng, J. Wang, Q. Peng, X. Wang, and Y. Li, "Controlled hydrothermal synthesis of bismuth oxyhalide nanobelts and nanotubes," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 11, pp. 6519–6524, 2005.
- [47] M. Arumugam and M. Y. Choi, "Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 81, pp. 237–268, 2020.
- [48] H. Zhang, L. Liu, and Z. Zhou, "First-principles studies on facet-dependent photocatalytic properties of bismuth oxyhalides (BiOXs)," *RSC Adv.*, vol. 2, pp. 9224–9229, 2012.
- [49] X. Zhang, B. Li, J. Wang, Y. Yuan, Q. Zhang, Z. Gao, L. M. Liu, and L. Chen, "The stabilities and electronic structures of single-layer bismuth oxyhalides for photocatalytic water splitting," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 25854–25861, 2014.
- [50] H. Zhang, L. Liu, and Z. Zhou, "Towards better photocatalysts: First-principles studies of the alloying effects on the photocatalytic activities of bismuth oxyhalides under visible light," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 1286–1292, 2012.
- [51] D. S. Bhachu, S. J. A. Moniz, S. Sathasivam, D. O. Scanlon, A. Walsh, S. M. Bawaked, M. Moktar, A. Y. Obaid, I. P. Parkin, J. Tang, and C. J. Carmalt, "Bismuth oxyhalides: Synthesis, structure and photoelectrochemical activity," *Chem. Sci.*, vol. 7, pp. 4832–4841, 2016.
- [52] J. Li, H. Li, G. Zhan, and L. Zhang, "Solar water splitting and nitrogen fixation with layered bismuth oxyhalides," *Acc. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 112–121, 2017.
- [53] S. L. Wang, L. L. Wang, W. H. Ma, D. M. Johnson, Y. F. Fang, M. K. Jie, and Y. P. Huang, "Moderate valence band of bismuth oxyhalides (BiOXs, X=Cl, Br, I) for the best photocatalytic degradation efficiency of MC-LR," *Chem. Eng. J.*, vol. 259, pp. 410–416, 2015.
- [54] J. Shang *et al.*, "Bismuth oxybromide with reasonable photocatalytic reduction activity under visible light," *ACS Catal.*, vol. 4, pp. 954–961, 2014.
- [55] H. Li, J. Liu, X. Liang, W. Hou, and X. Tao, "Enhanced visible light photocatalytic activity of bismuth oxybromide lamellas with decreasing lamella thicknesses," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 8926–8932, 2014.
- [56] X. X. Zhang, R. Li, M. Jia, S. Wang, Y. Huang, and C. Chen, "Degradation of ciprofloxacin in aqueous bismuth oxybromide (BiOBr) suspensions under visible light irradiation: A direct hole oxidation pathway," *Chem. Eng. J.*, vol. 274, pp. 290–

297, 2015.

- [57] Z. S. Liu and B. T. Wu, "One pot synthesis of bismuth-bismuth oxybromide composites with enhanced visible-light photocatalytic activity," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, pp. 68–75, 2015.
- [58] S. T. Navale, Q. Huang, P. Cao, V. B. Patil, and F. J. Stadler, "C₂H₅OH sensing properties of solid-state mediated BiOBr nanoplates," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 300, pp. 1–10, 2019.
- [59] Z. Ai, W. Ho, S. Lee, and L. Zhang, "Efficient photocatalytic removal of NO in indoor air with hierarchical bismuth oxybromide nanoplate microspheres under visible light," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 4143–4150, 2009.
- [60] C. Yu, W. Zhou, J. Yu, F. Cao, and X. Li, "Thermal stability, microstructure and photocatalytic activity of the bismuth oxybromide photocatalyst," *Chinese J. Chem.*, vol. 30, pp. 721–726, 2012.
- [61] J. Xu, L. Li, C. Guo, Y. Zhang, and S. Wang, "Removal of benzotriazole from solution by BiOBr photocatalysis under simulated solar irradiation," *Chem. Eng. J.*, vol. 221, pp. 230–237, 2013.
- [62] S. Wang, W. Ma, Y. Fang, M. Jia, and Y. Huang, "Bismuth oxybromide promoted detoxification of cylindrospermopsin under UV and visible light illumination," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 150-151, pp. 380–388, 2014.
- [63] D. Ma, X. Tang, X. Liu, M. Zhao, R. Peng, J. Li, J. Zhong, and R. Duan, "Enhanced photocatalytic degradation of phenol and rhodamine B over flower-like BiOBr decorated by C₇₀," *Mater. Res. Bull.*, vol. 118, pp. 1–8, 2019.
- [64] J. Qiu, M. Wu, L. Yu, J. Li, J. Di, S. Zhang, Z. Luo, S. Zhang, Z. Li, and Z. Wu, "Vanadate-Rich BiOBr/Bi Nanosheets for Effective Adsorption and Visible-Light-Driven Photodegradation of Rhodamine B," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 20, pp. 2267–2276, 2019.
- [65] J. Y. Zhu, Y. P. Li, X. J. Wang, J. Zhao, Y. S. Wu, and F. T. Li, "Simultaneous Phosphorylation and Bi Modification of BiOBr for Promoting Photocatalytic CO₂ Reduction," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, pp. 14953–14961, 2019.
- [66] J. Guo, D. Y. S. Yan, F. Y. L. Lam, B. J. Deka, X. Lv, Y. H. Ng, and A. K. An, "Self-cleaning BiOBr/Ag photocatalytic membrane for membrane regeneration under visible light in membrane distillation," *Chem. Eng. J.*, vol. 378, pp. 1–11, 2019.
- [67] J. Dong, H. Li, P. Yan, L. Xu, J. Zhang, J. Qian, J. Chen, and H. Li, "A composite prepared from BiOBr and gold nanoparticles with electron sink and hot-electron donor properties for photoelectrochemical aptasensing of tetracycline," *Microchim. Acta*, vol. 186, pp. 1–8, 2019.
- [68] N. Sharma, Z. Pap, S. Garg, and K. Hernádi, "Hydrothermal synthesis of BiOBr and BiOBr/CNT composites, their photocatalytic activity and the importance of early Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃·1.5H₂O formation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 495, pp. 1–10, 2019.
- [69] Y. Geng, N. Li, J. Ma, and Z. Sun, "Preparation, characterization and photocatalytic properties of BiOBr/ZnO composites," *J. Energy Chem.*, vol. 26, pp. 416–421, 2017.
- [70] S. R. Zhu, Q. Qi, Y. Fang, W. N. Zhao, M. K. Wu, and L. Han, "Covalent Triazine

Framework Modified BiOBr Nanoflake with Enhanced Photocatalytic Activity for Antibiotic Removal,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, pp. 883–891, 2018.

- [71] K. Gao, X. Bai, Y. Zhang, and Y. Ji, “N-doped graphene quantum dots embedded in BiOBr nanosheets as hybrid thin film electrode for quantitative photoelectrochemical detection paracetamol,” *Electrochim. Acta*, vol. 318, pp. 422–429, 2019.
- [72] N. Ma, A. Chen, Z. Bian, Y. Yang, and H. Wang, “In situ synthesis of a cadmium sulfide/reduced graphene oxide/bismuth Z-scheme oxyiodide system for enhanced photocatalytic performance in chlorinated paraben degradation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 359, pp. 530–541, 2019.
- [73] P. Huang, Y. Shen, and J. Luan, “Visible-Light-Driven p–n Type BiMSbO₆(M=Ti, Sn)/BiOBr Heterojunction Photocatalyst toward Degradation of Levofloxacin,” *ChemistrySelect*, vol. 4, pp. 11531–11540, 2019.
- [74] W. Zhou, S. sun, Y. Jiang, M. Zhang, I. Lawan, G. F. Fernando, L. Wang, and Z. Yuan, “Template in situ synthesis of flower-like BiOBr/microcrystalline cellulose composites with highly visible-light photocatalytic activity,” *Cellulose*, vol. 26, pp. 9529–9541, 2019.
- [75] S. S. Imam, R. Adnan, and N. H. Mohd Kaus, “Room-temperature synthesis of flower-like BiOBr/Bi₂S₃ composites for the catalytic degradation of fluoroquinolones using indoor fluorescent light illumination,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 583, pp. 1-12, 2019.
- [76] D. Majhi, K. Das, A. Mishra, R. Dhiman, and B. G. Mishra, “One pot synthesis of CdS/BiOBr/Bi₂O₂CO₃: A novel ternary double Z-scheme heterostructure photocatalyst for efficient degradation of atrazine,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 260, pp. 1-13, 2020.
- [77] Z. Wang, K. Wang, Y. Li, L. Jiang, and G. Zhang, “Novel BiSbO₄/BiOBr nanoarchitecture with enhanced visible-light driven photocatalytic performance: Oxygen-induced pathway of activation and mechanism unveiling,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 498, pp. 1-10, 2019.
- [78] J. Gong, X. Wang, X. Li, and K. Wang, “Highly sensitive visible light activated photoelectrochemical biosensing of organophosphate pesticide using biofunctional crossed bismuth oxyiodide flake arrays,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 38, pp. 43–49, 2012.
- [79] W. W. Lee, C. S. Lu, C. W. Chuang, Y. J. Chen, J. Y. Ya, C. W. Siao, and C. C. Chen, “Synthesis of bismuth oxyiodides and their composites: Characterization, photocatalytic activity, and degradation mechanisms,” *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 23450–23463, 2015.
- [80] Y. Huang, H. Li, W. Fan, F. Zhao, W. Qui, H. Ji, and W. Tong, “Defect Engineering of Bismuth Oxyiodide by IO₃-Doping for Increasing Charge Transport in Photocatalysis,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 27859–27867, 2016.
- [81] Y. Li, H. Yao, J. Wang, N. Wang, and Z. Li, “Influence of the precipitation pH on the compositions and properties of Bi-based oxyiodide photocatalysts,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, pp. 292–296, 2011.

- [82] C. Liao, Z. Ma, X. Chen, X. He, and J. Qiu, "Controlled synthesis of bismuth oxyiodide toward optimization of photocatalytic performance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 387, pp. 1247–1256, 2016.
- [83] M. Long, P. Hu, H. Wu, Y. Chen, B. Tan, and W. Cai, "Understanding the composition and electronic structure dependent photocatalytic performance of bismuth oxyiodides," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 5592–5598.
- [84] Q. C. Liu, D. K. Ma, Y. Y. Hu, Y. W. Zeng, and S. M. Huang, "Various bismuth oxyiodide hierarchical architectures: Alcohothermal- controlled synthesis, photocatalytic activities, and adsorption capabilities for phosphate in water," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, pp. 11927–11934, 2013.
- [85] M. J. Chang, W. N. Cui, H. Wang, J. Liu, H. L. Li, H. L. Du, and L. G. Peng, "Recoverable magnetic CoFe₂O₄/BiOI nanofibers for efficient visible light photocatalysis," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 562, pp. 127–135, 2019.
- [86] S. G. Fard, M. Haghghi, and M. Shabani, "Facile one-pot ultrasound-assisted solvothermal fabrication of ball-flowerlike nanostructured (BiOBr)_x(Bi₇O₉I₃)_{1-x} solid-solution for high active photodegradation of antibiotic levofloxacin under sun-light," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 248, pp. 320–331, 2019.
- [87] P. Kwolek and K. Szaciłowski, "Photoelectrochemistry of n-type bismuth oxyiodide," *Electrochim. Acta*, vol. 104, pp. 448–453, 2013.
- [88] N. T. Hahn, S. Hoang, J. L. Self, and C. B. Mullins, "Spray pyrolysis deposition and photoelectrochemical properties of n-type BiOI nanoplatelet thin films," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 7712–7722, 2012.
- [89] S. Li, B. Xue, C. Wang, W. Jiang, S. Hu, Y. Liu, H. Wang, and J. Liu, "Facile fabrication of flower-like BiOI/BiOOH p–n heterojunctions for highly efficient visible-light-driven photocatalytic removal of harmful antibiotics," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 11, pp. 1–14, 2019.
- [90] D. Balarak, C. Adaobi Igwegbe, and P. Chukwukelue Onyechi, "Photocatalytic degradation of metronidazole using bioi-mwcnt composites: synthesis, characterization, and operational parameters," vol. 37, pp. 1231-1245, 2019.
- [91] H. Qiu, J. Hu, R. Zhang, W. Gong, Y. Yu, and H. Gao, "The photocatalytic degradation of diesel by solar light-driven floating BiOI/EP composites," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 583, pp. 1–9, 2019.
- [92] R. He, Z. Lou, J. Gui, B. Tang, and D. Xu, "Room-temperature Synthesis of BiOI/Graphene Oxide Foam Composite for Phenol Removal under visible light," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 504, p. 144370, 2019.
- [93] J. Han, G. Zhu, M. Hojamberdiev, J. Peng, and P. Liu, "Synergetic effects of surface adsorption and photodegradation on removal of organic pollutants by Er³⁺-doped BiOI ultrathin nanosheets with exposed {001} facets," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, pp. 2057–2071, 2016.
- [94] H. Li, Z. Yang, J. Zhang, Y. Huang, H. Ji, and Y. Tong, "Indium doped BiOI nanosheets: Preparation, characterization and photocatalytic degradation activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 423, pp. 1188–1197, 2017.

- [95] F. Q. Ma, J. W. Yao, Y. F. Zhang, and Y. Wei, "Unique band structure enhanced visible light photocatalytic activity of phosphorus-doped BiOI hierarchical microspheres," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 58, pp. 36288–36296, 2017.
- [96] Y. Q. Ye, G. H. Gu, X. T. Wang, T. Ouyang, Y. Chen, and Z. Q. Liu, "3D cross-linked BiOI decorated ZnO/CdS nanorod arrays: A cost-effective hydrogen evolution photoanode with high photoelectrocatalytic activity," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 39, pp. 21865–21872, 2019.
- [97] A. Najafidoust, M. Haghghi, E. Abbasi Asl, and H. Bananifard, "Sono-solvothermal design of nanostructured flowerlike BiOI photocatalyst over silica-aerogel with enhanced solar-light-driven property for degradation of organic dyes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 221, pp. 101–113, 2019.
- [98] E. Luévano-Hipólito, L. M. Torres-Martínez, and L. V. F. Cantú-Castro, "Self-cleaning coatings based on fly ash and bismuth-photocatalysts: Bi₂O₃, Bi₂O₂CO₃, BiOI, BiVO₄, BiPO₄," *Constr. Build. Mater.*, vol. 220, pp. 206–213, 2019.
- [99] B. Yin and C. Liu, "Convenient Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of BiOI/BiOBr Nanostructures with Different Morphologies," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 7, pp. 4771–4779, 2017.
- [100] M. Du, Y. Du, Y. Feng, Z. Li, J. Wang, N. Jiang, and Y. Liu, "Advanced photocatalytic performance of novel BiOBr/BiOI/cellulose composites for the removal of organic pollutant," *Cellulose*, vol. 26, pp. 5543–5557, 2019.
- [101] J. Li, F. Yang, Q. Zhou, L. Wu, W. Li, R. Ren, and Y. Lv, "Visible-light photocatalytic performance, recovery and degradation mechanism of ternary magnetic Fe₃O₄/BiOBr/BiOI composite," *RSC Adv.*, vol. 9, pp. 23545–23553, 2019.
- [102] B. Liu, X. Han, Y. Wang, X. Fan, Z. Wang, J. Zhang, and H. Shi, "Synthesis of g-C₃N₄/BiOI/BiOBr heterostructures for efficient visible-light-induced photocatalytic and antibacterial activity," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, pp. 14300–14310, 2018.
- [103] Y. Zhang, M. Park, H. Y. Kim, B. Ding, and S. J. Park, "In-situ synthesis of nanofibers with various ratios of BiOCl_x/BiOBr_y/BiOI_z for effective trichloroethylene photocatalytic degradation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 384, pp. 192–199, 2016.
- [104] L. Zhang, X. Yue, J. Liu, J. Feng, X. Zhang, C. Zhang, and R. Li, "Facile synthesis of Bi₅O₇Br/BiOBr 2D/3D heterojunction as efficient visible-light-driven photocatalyst for pharmaceutical organic degradation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 231, pp. 1–9, 2020.
- [105] X. Shi, P. Wang, Y. Wu, X. Xing, and Y. Bai, "Ternary heterostructural BiOBr_{0.5}I_{0.5}/BiOBr/BiOI engineering for efficient photocatalytic NO removal via synergistic effects of enhanced carrier and exciton photocatalysis," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, pp. 19154–19163, 2019.
- [106] J. Li, Q. Zhou, F. Yang, L. Wu, W. Li, R. Ren, and Y. Lv, "Uniform flower-like BiOBr/BiOI prepared by a new method: Visible-light photocatalytic degradation, influencing factors and degradation mechanism," *New J. Chem.*, vol. 43, pp. 14829–14840, 2019.

- [107] Z. S. Liu, H. S. Ran, B. T. Wu, P. Z. Feng, and Y. B. Zhu, "Synthesis and characterization of BiOI/BiOBr heterostructure films with enhanced visible light photocatalytic activity," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 452, pp. 109–114, 2014.
- [108] J. Cao, B. Xu, H. Lin, B. Luo, and S. Chen, "Chemical etching preparation of BiOI/BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal," *Chem. Eng. J.*, vol. 185–186, pp. 91–99, 2012.
- [109] H. Lin, H. Ye, X. Li, J. Cao, and S. Chen, "Facile anion-exchange synthesis of BiOI/BiOBr composite with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties," *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 9743–9750, 2014.
- [110] 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, pp. 12459–12467, 2018.
- [111] J. A. Arana-Trenado, V. K. Jayaraman, and M. Bizarro, "Synthesis of (001) oriented BiOI thin films by a dual-port ultrasonic spray pyrolysis system," *Mater. Lett.*, vol. 269, p. 127655, 2020.
- [112] S. Gao, C. Guo, S. Hou, L. Wan, Q. Wang, J. Lv, Y. Zang, J. Gao, W. Meng, and J. Xu, "Photocatalytic removal of tetrabromobisphenol A by magnetically separable flower-like BiOBr/BiOI/Fe₃O₄ hybrid nanocomposites under visible-light irradiation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 331, pp. 1–12, 2017.
- [113] M. Chen, Y. Dai, J. Guo, H. Yang, D. Liu, and Y. Zhai, "Solvothermal synthesis of biochar@ZnFe₂O₄/BiOBr Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic ciprofloxacin degradation under visible light," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 493, pp. 1361–1367, 2019.
- [114] D. Ariosa, F. Elhordoy, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, and C. Stari, "Texture vs morphology in ZnO nano-rods: On the x-ray diffraction characterization of electrochemically grown samples," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, p. 124901, 2011.
- [115] N. S. Portillo-Vélez and M. Bizarro, "Sprayed Pyrolyzed ZnO Films with Nanoflake and Nanorod Morphologies and Their Photocatalytic Activity," *J. Nanomater.*, vol. 2016, pp. 1–11, 2016.
- [116] S. Suwas, R. K. Ray, and R. K. R. Satyam Suwas, "Crystallographic Texture of Materials," *Springer*, pp. 265, 2014.
- [117] A. A. Putri, S. Kato, N. Kishi, and T. Soga, "Study of annealing temperature effect on the photovoltaic performance of BiOI-based materials," *Appl. Sci.*, vol. 9, pp. 1–13, 2019.
- [118] A. Chen, A. Wang, W. Zhu, Y. Qian, and Z. Jiang, "Efficient catalytic activity of BiOBr@polyaniline-MnO₂ ternary nanocomposites for sunlight-driven photodegradation of ciprofloxacin," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 386, pp. 1–8, 2020.
- [119] H. Li, F. Deng, Y. Zheng, H. Li, C. Qu, and X. Luo, "Visible-light-driven Z-scheme rGO/Bi₂S₃-BiOBr heterojunction with tunable exposed BiOBr (102) facets for efficient synchronous photocatalytic degradation of 2-nitrophenol and Cr(VI) reduction," *Environ. Sci. Nano*, vol. 6, pp. 3670–3683, 2019.

- [120] A. S. Hassanien and A. A. Akl, "Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films," *Superlattices Microstruct.*, vol. 89, pp. 153–169, 2016.
- [121] L. Lin, M. Huang, and D. Chen, "BiOBr/BiOI photocatalyst based on fly ash cenospheres with improved photocatalytic performance," *Molecules*, vol. 21, pp. 1–12, 2016.
- [122] M. Hu, A. Yan, X. Wang, F. Huang, Q. Cui, F. Li, and J. Huang, "Hydrothermal method to prepare Ce-doped BiOBr nanoplates with enhanced carrier transfer and photocatalytic activity," *Mater. Res. Bull.*, vol. 116, pp. 89–97, 2019.
- [123] R. Zhang, Q. Han, Y. Li, T. Zhang, Y. Liu, K. Zeng, and C. Zhao, "Fabrication and characterization of high efficient Z-scheme photocatalyst Bi₂MoO₆/reduced graphene oxide/BiOBr for the degradation of organic dye and antibiotic under visible-light irradiation," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, pp. 14157–14170, 2019.
- [124] B. Ju, F. Yang, K. Huang, and Y. Wang, "Fabrication, characterization and photocatalytic mechanism of a novel Z-scheme BiOBr/Ag₃PO₄@rGO composite for enhanced visible light photocatalytic degradation," *J. Alloys Compd.*, vol. 815, pp. 1–12, 2020.
- [125] L. Tang, Z. Q. Lv, Y. C. Xue, L. Xu, W. H. Qiu, C. M. Zheng, W. Q. Chen, and M. H. Wu, "MIL-53(Fe) incorporated in the lamellar BiOBr: Promoting the visible-light catalytic capability on the degradation of rhodamine B and carbamazepine," *Chem. Eng. J.*, vol. 374, pp. 975–982, 2019.
- [126] Y. Bai, K. Zhang, X. Shi, and X. Li, "New 2D material Ti₃C₂ and AgBr co-modified BiOBr with improved photocatalytic activity for degradation of organic pollutants," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, pp. 1183–1190, 2020.
- [127] 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.
- [128] Z. Gao, B. Yao, T. Xu, and M. Ma, "Effect and study of reducing agent NaBH₄ on Bi/BiOBr/CdS photocatalyst," *Mater. Lett.*, vol. 259, pp. 1–4, 2020.
- [129] X. Shi, P. Wang, W. Li, Y. Bai, H. Xie, Y. Zhou, and L. Ye, "Change in photocatalytic NO removal mechanisms of ultrathin BiOBr/BiOI via NO₃⁻ adsorption," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 243, pp. 322–329, 2019.
- [130] M. Pan, H. Zhang, G. Gao, L. Liu, and W. Chen, "Facet-dependent catalytic activity of nanosheet-assembled bismuth oxyiodide microspheres in degradation of bisphenol A," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, pp. 6240–6248, 2015.
- [131] R. Li, H. Ren, W. Ma, S. Hong, L. Wu, and Y. Huang, "Synthesis of BiOBr microspheres with ethanol as self-template and solvent with controllable morphology and photocatalytic activity," *Catal. Commun.*, vol. 106, pp. 1–5, 2018.
- [132] L. Lin, M. Huang, L. Long, Z. Sun, W. Zheng, and D. Chen, "Fabrication of a three-dimensional BiOBr/BiOI photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic performance," *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 11493–11501.
- [133] Y. Wang, Y. Long, Z. Yang, and D. Zhang, "A novel ion-exchange strategy for the fabrication of high strong BiOI/BiOBr heterostructure film coated metal wire mesh

- with tunable visible-light-driven photocatalytic reactivity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 351, pp. 11–19, 2018.
- [134] K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya, and A. P. Thakoor, "Chemical Solution Deposition of Inorganic Films," *Physics of Thin Films*, vol. 12, pp. 167-235, 1982.
- [135] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis," *J. Electroceramics*, vol. 14, pp. 103–111, 2005.
- [136] T. Schneller, R. Waser, M Kosec, and D. Payne, "Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films," *Springer*, pp. 795, 2013.
- [137] C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., and S. Wilson, "Encyclopedia of Materials Characterization," *Butterworth-Heinemann*, pp. 751, 1992.
- [138] R. Jenkins and R. L. Snyder, "Introduction to X-ray powder diffractometry," *New York Wiley*, pp. 432, 1996.
- [139] M. Ferrer, J. Rodríguez, and M. Almeida, "Novel Bismuth- Oxyhalide- Based materials and their applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 7, pp. 1-21, 2017.
- [140] H. H. Girault, "Analytical and physical electrochemistry," *EPFL Press*, pp. 431, 2004.
- [141] Z. Chen, H. N. Dinh, and E. Miller, "Photoelectrochemical water splitting standards, experimental methods, and protocols," *Springer*, pp. 126, 2013.

13. Método de crecimiento

13.1. ROCÍO PIROLÍTICO

Rocío pirolítico es una técnica de crecimiento que pertenece a los métodos químicos y que parten de una disolución precursora. Es útil para películas delgadas, recubrimientos cerámicos y polvos. Sus ventajas son:

- ♣ Es de uso sencillo, de costo – beneficio relativamente alto en comparación con técnicas como espurreo (sputtering) y depósito químico asistido por plasma (plasma-assisted chemical vapour deposition o PCEVD).
- ♣ No requiere sustratos ni sustancias de alta calidad.
- ♣ Se ha utilizado para crecer películas densas, multicapa, porosas, y producción de polvos.
- ♣ Es una técnica muy versátil y se ha utilizado, por décadas, en la industria del vidrio y en la producción de celdas solares.

El equipo necesario para esta técnica consiste en disolución precursora, atomizador, calentador de sustrato y controlador de temperatura (figura 32). Los atomizadores frecuentemente utilizados son: neumático (el líquido se expone a un flujo de aire), ultrasónico (frecuencias ultrasónicas producen longitudes de onda corta necesarias para atomización fina) y electrostático (el líquido se expone a un campo eléctrico fuerte).

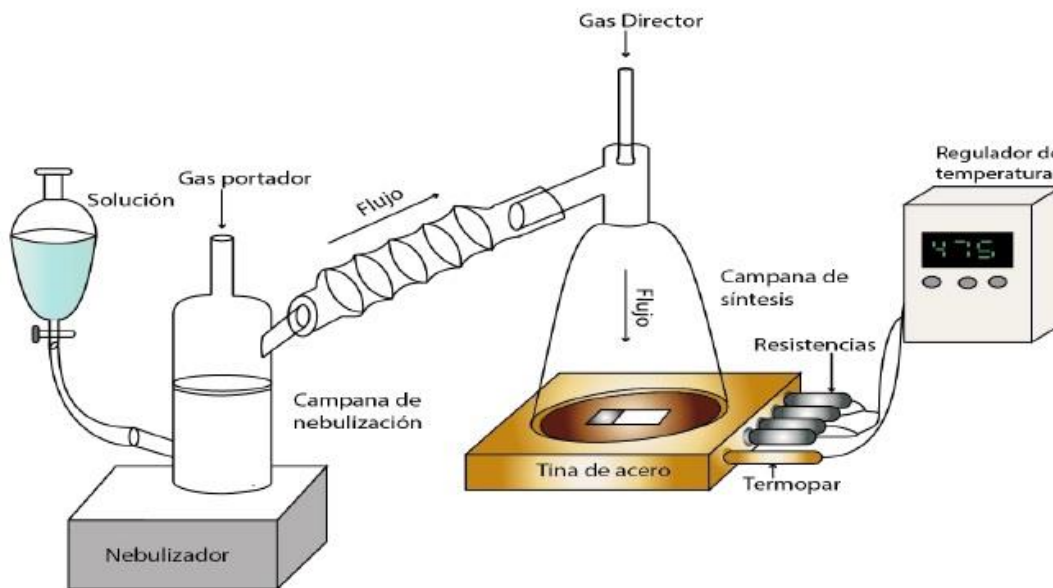


Figura 32. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico tradicional.

El crecimiento de películas delgadas mediante rocío pirolítico involucra el rocío de una disolución de sal metálica sobre un sustrato en calentamiento. Básicamente son tres las etapas características: atomización de la disolución precursora, transporte del aerosol

resultante y descomposición del precursor sobre el sustrato[134]. Las gotitas impactan en la superficie del sustrato, se esparcen en una estructura en forma de disco, y se someten a descomposición térmica. La forma y el tamaño del disco dependen del momento y volumen de la gotita, así como de la temperatura del sustrato. El resultado es que la película se compone de discos traslapados entre sí, de sal metálica convertida en óxido en el sustrato.

13.1.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Rocío pirolítico involucra muchos procesos que ocurren de forma simultánea y/o secuencialmente. Los más importantes son la generación y transporte del aerosol, evaporación del solvente, impacto de la gotita con esparcimiento consecutivo, y descomposición del precursor. Salvo en la generación del aerosol, la temperatura está presente en todos los procesos mencionados. La temperatura en la superficie del sustrato es el parámetro principal que determina la morfología y las propiedades de la película obtenida[135]. Mediante el incremento de la temperatura, la morfología de la película puede cambiar de una microestructura agrietada a una porosa. Otras propiedades de las películas depositadas, como son ópticas y eléctricas, también se controlan cambiando la temperatura de depósito.

13.1.2. INFLUENCIA DE LA DISOLUCIÓN PRECURSORA

Esta es la segunda variable más importante. Las propiedades físicas y químicas de la disolución precursora están afectadas por el soluto, disolvente y aditivos. Por lo tanto, la estructura y propiedades de la película depositada se adaptan mediante el cambio de la concentración de la disolución precursora. El cambio en la morfología de las películas delgadas es atribuible a la modificación química de la disolución precursora. El pH de la disolución precursora también afecta el depósito de películas delgadas, la tasa de crecimiento depende de este parámetro.

13.1.3. TRANSPORTE DEL AEROSOL

La gotita se transporta en un aerosol e inminentemente se evapora. Durante el transporte es muy importante que el mayor número de gotas posible sea transportado al sustrato sin formar polvo o partículas de sal. El esparcimiento de las gotitas en el sustrato contribuye significativamente en el crecimiento de la película[136].

Las gotitas en el aerosol sufren evaporación del disolvente durante el transporte hacia el sustrato. Esto lleva a una disminución de tamaño de la gota y al desarrollo de un gradiente de concentración en la misma gota. Los precursores precipitan en la superficie de la gota cuando la concentración en la superficie sobrepasa el límite de solubilidad. La precipitación es resultado de la rápida evaporación del solvente y la lenta difusión del soluto. La consecuencia es la formación de una corteza porosa y subsecuentemente partículas huecas, lo cual incrementa la rugosidad de la película.

13.1.4. DESCOMPOSICIÓN DEL PRECURSOR

Cuando la gotita impacta en la superficie del sustrato ocurren muchos procesos simultáneamente[136]: evaporación del disolvente, esparcimiento de la gotita, y descomposición de la sal.

La descomposición de la sal desempeña un papel importante en la técnica de rocío pirolítico. Dicha descomposición depende del punto de fusión de cada sal. En el caso de sales orgánicas se dice que después de la temperatura de fusión la sal ya no es estable. La molécula se divide en una parte orgánica gaseosa y un compuesto que contiene el átomo metálico. La parte gaseosa se degrada en moléculas cada vez más pequeñas, mientras la parte que contiene el metal es lentamente degradada hasta formar un óxido y residuos orgánicos.

14. Técnicas de caracterización

14.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (X-RAY DIFFRACTION O XRD)

La XRD tiene la finalidad tanto de identificar fases cristalinas como medir las propiedades estructurales (tensión, tamaño de grano, epitaxia, composición de la fase, orientación preferencial, y defectos cristalinos). Tiene como ventajas precisión de espaciamiento atómico, no hay contacto y no es destructiva. La sensibilidad de la medición por XRD depende del material a estudiar, mientras el espesor mínimo depende de la intensidad de la radiación[137]. Típicamente se mide la intensidad difractada en función del ángulo 2θ y la orientación del espécimen produce el patrón de difracción ($\lambda = 0.7 - 2 \text{ \AA}$ y $E = 6 - 17 \text{ keV}$).

14.1.1. PRINCIPIO FÍSICO

Cuando en un arreglo periódico de objetos cada radiación es coherentemente dispersada, es decir, hay interferencia constructiva en ángulos específicos, ocurre el fenómeno de difracción. Dado que los dispersores son átomos en el cristal las distancias son del orden de ångstroms y la interferencia se apreciará en la región de los rayos X. Los ángulos de difracción dependen de las relaciones periódicas tridimensionales del cristal.

La Ley de Bragg (figura 33) nos permite entender y predecir la dispersión en un cristal. Ésta supone que cada haz de rayos X incidente es reflejado por cada plano de una familia. También supone que inicialmente las ondas están en fase y el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, θ .

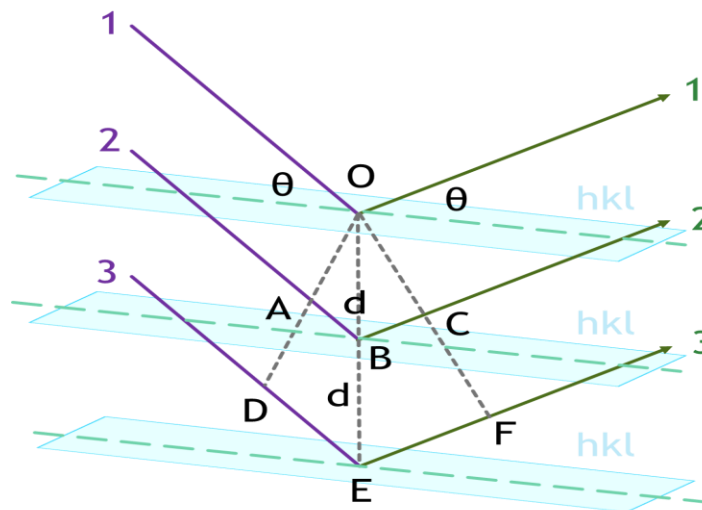


Figura 33. La ley de Bragg se entiende de manera sencilla con la analogía de la reflexión óptica de planos cristalográficos[138].

Entre más debajo de la superficie estén los planos que reflejan más retardo habrá con la onda en el primer plano. La interferencia será constructiva si la diferencia de camino está en múltiplos enteros de longitudes de onda ($\lambda, 2\lambda, 3\lambda \dots$). Del análisis trigonométrico se deduce la ley de Bragg como:

$$\lambda = 2nd_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

Para el caso de un monocristal, un conjunto particular de planos orientados hacia el haz X difractaran rayos X a un ángulo θ determinado por la distancia entre planos. Sin embargo, muchos materiales están compuestos por millones de cristalitas. A estos se les conoce como polvos o agregados policristalinos. En un polvo con cristalitas orientados al azar todos los posibles planos interatómicos causarán difracción, sin embargo, para cada plano, la difracción ocurrirá a su ángulo θ característico.

14.1.2. DISTORSIONES ANISOTRÓPICAS

Estas distorsiones afectan las líneas de difracción de zonas cristalográficas particulares. Las celdas están formadas por átomos enlazados en un único número, tipo y arreglo. Un cristalito comprende un número de celdas juntas sistemáticamente agrupadas para formar un dominio coherentemente dispersante. Si las celdas presentan variación en las posiciones atómicas interrumpiendo el orden a largo alcance, el material se denomina amorfo. En cambio, el material es cristalino sí las celdas individuales están altamente ordenadas (figura 34).

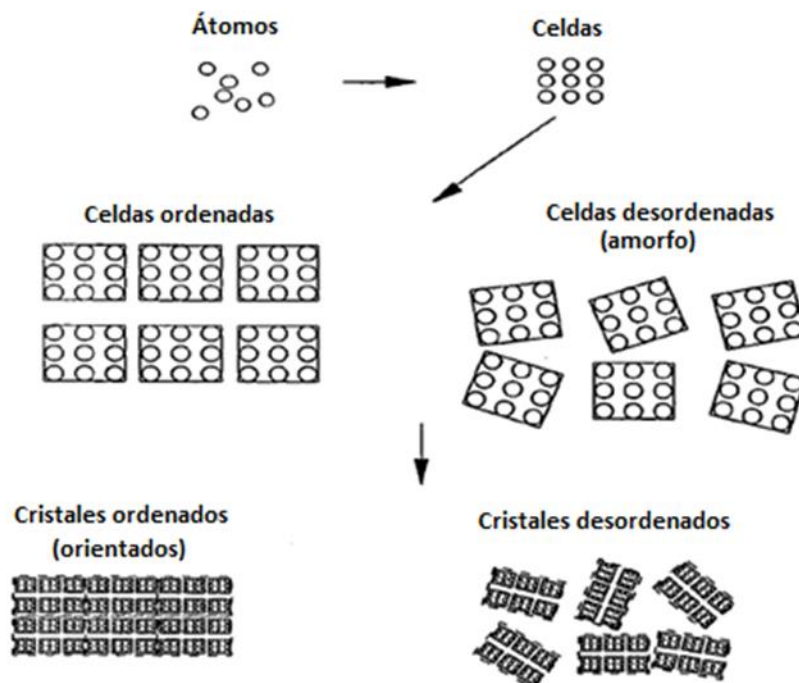


Figura 34. Arreglo estructural de los sólidos[112].

14.1.3. TAMAÑO DE CRISTALITO

Debido a que la difracción requiere que la distancia entre planos sea un múltiplo entero de la longitud de onda, el menor desplazamiento del ángulo de incidencia respecto al ángulo de Bragg debería causar una extinción. Como resultado se esperarían siempre picos angostos. Sin embargo, considerando el tamaño finito del cristal y un desplazamiento del ángulo de incidencia muy pequeño, se tiene que los planos necesarios para cancelar la difracción de planos más cerca de la superficie no están presentes. Entonces, el pico de difracción aparece a menor θ y termina a mayor θ que el ángulo de Bragg. Esta es la fuente del incremento de tamaño de partícula. Con este fenómeno es posible determinar tamaños de cristalitos menores a $1\mu\text{m}$ [138].

14.1.4. ESTRÉS Y TENSION RESIDUAL

La tensión en un material puede producir dos tipos de efecto en el patrón de difracción. Si el estrés es uniformemente compresivo o extensivo se denomina macroestrés y las distancias en la celda unidad se vuelven más grandes o más chicas. Esto se observa como un cambio en la posición de los picos de difracción (figura 35b). La macrotensión es el efecto que se observa del cambio de los parámetros de red.

La microtensión se produce debido a una distribución de estrés tanto extensivo como compresivo, lo que resulta en el ensanchamiento de los perfiles de difracción alrededor de su posición original. El microestrés en los cristalitos es resultado de: dislocaciones, vacancias, planos de corte, expansión y contracción térmica, entre otros. El efecto total es que las celdas se doblan formando una especie de arco, el espaciamiento d permanece constante, pero el promedio d en la parte inferior del arco es menor que el promedio d en la parte superior del mismo. Esto quiere decir que hay un intervalo de valores d con un intervalo equivalente de 2θ y ensanchamiento de la línea de difracción (figura 35c).

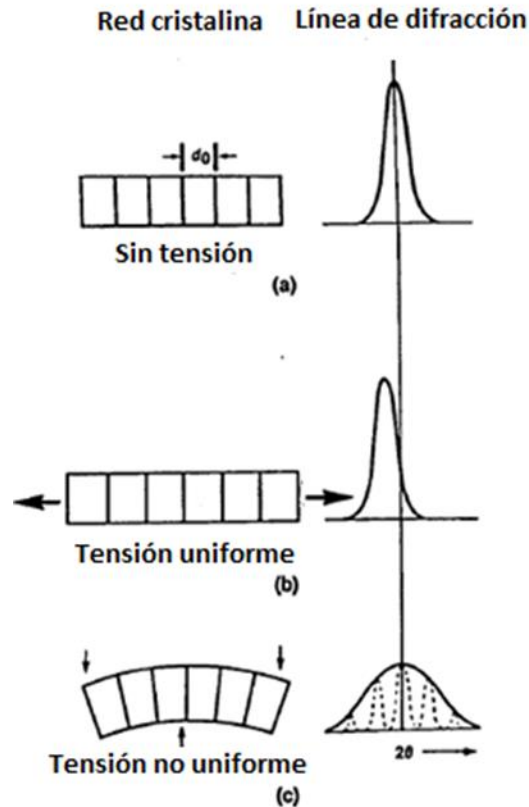


Figura 35. Tensión de expansión y compresión para valores $d[112]$.

14.1.5. TEXTURA CRISTALOGRÁFICA

Un material policristalino es aquel que está compuesto por un conjunto de cristales individuales o granos, los cuales comprenden un conjunto de dominios conocidos como cristalitos, y cuyas orientaciones difieren entre sí. Estos agregados de granos pueden tener distintos arreglos. Un caso extremo es donde cada grano tiene una orientación diferente respecto a los demás, lo que sería un material con ordenamiento al azar. El otro extremo es donde todos los granos tienen la misma orientación, no existirían las fronteras de grano y el material se denominaría monocristalino. En la práctica los materiales policristalinos están constituidos por granos con aproximadamente la misma orientación y granos con distintas orientaciones, a aquellos materiales se les conoce como texturizados. La textura cristalográfica describe la orientación preferencial en los granos debido a los cristalitos que lo componen. Cuando la gran mayoría de los granos presentan orientaciones similares, se considera que el material es altamente texturizado[116].

Las propiedades en un material cristalino presentan un comportamiento anisotrópico en virtud del arreglo de los átomos en las diferentes direcciones del cristal. Algunas propiedades anisotrópicas son: constante de elasticidad, fuerza de producción, conductividad eléctrica, piezoelectricidad, susceptibilidad magnética, refracción de la luz, y propagación de onda. La microestructura de los materiales se caracteriza principalmente con la morfología y la distribución de las fases constituyentes por parámetros como

dislocaciones subestructurales, tamaño de grano, contenido de fases secundarias, y características interfaciales. Sin embargo, una descripción completa de la microestructura debe incluir las orientaciones cristalográficas de los granos que forman el material.

Existen ejes cristalográficos en común entre los cristalitos de dos granos adyacentes de un policristal. Si se rota uno de los cristalitos alrededor de este eje en común a un ángulo adecuado, los dos cristalitos resultarían idénticos y la frontera de grano entre ellos se volvería inexistente. Si la orientación de cada cristalito se expresa en términos de una referencia externa, la rotación de un cristal puede expresarse en términos de la rotación de un conjunto de ejes a coincidir con el de otro cristalito. El término *desorientación* corresponde a la rotación a lo largo de ciertos ejes requeridos para que un cristalito coincida con otro cristalito[116].

14.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY O SEM)

El SEM es una técnica capaz de proveer una imagen de la superficie del material muy similar a la que se esperaría si de hecho se pudiera ver de manera óptica. Su resolución se puede aproximar hasta unos pocos nanómetros y opera a magnificaciones fácilmente ajustables entre 10X – 300000X. Además de la información topográfica, también se puede obtener información de la composición [58].

14.2.1. PRINCIPIO FÍSICO

En el SEM, se concentra una fuente de electrones (en vacío) en una sonda fina que barre toda la superficie del espécimen (figura 36). Existe un gran número de interacciones conforme los electrones penetran en la superficie que resultan en emisión de electrones y de fotones (de o a través) de la superficie. Cierta parte de electrones emitidos se colectan por detectores, y la salida se utiliza para modular el brillo del tubo de rayos catódico (cathode ray tube o CRT) cuyas entradas x y y se mueven en sincronía con los voltajes de barrido x - y del haz electrónico. Así se produce la imagen en el CRT; cada punto del haz que impacta en la muestra se reproduce sobre un punto correspondiente en la pantalla. Si la amplitud del voltaje aplicado a los amplificadores x - y de desviación en el SEM se reduce por algún factor mientras el voltaje en el CRT está fijo al nivel necesario para producir una imagen de pantalla completa, habrá un incremento en la magnificación por el mismo factor.

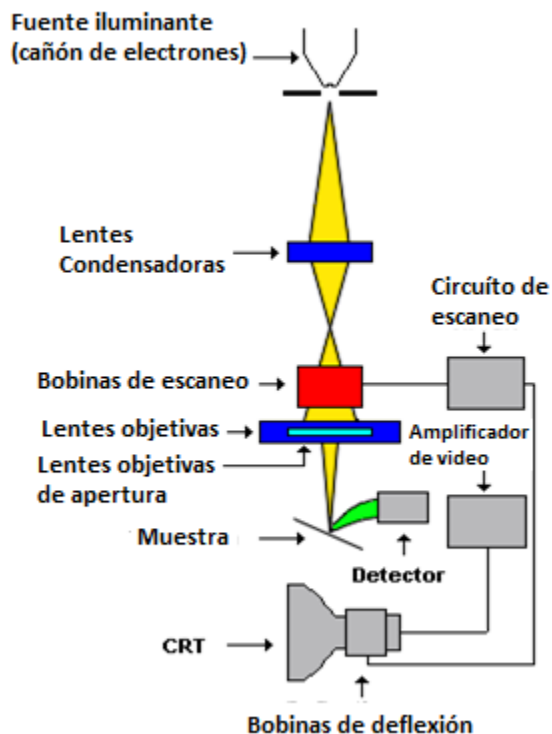


Figura 36. Descripción esquemática de la operación de un SEM [<http://www.innerfidelity.com/content/hard-core-diy-scanning-electron-microscope>].

Las imágenes en el SEM se pueden obtener mediante tres tipos de señales: detección de electrones secundarios (*secondary electrons SEs*), detección de electrones retrodispersados (*backscattered electrons* o *BEs*) y reproducción elemental a partir de rayos X.

14.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (ENERGY-DISPERSIVE SPECTROSCOPY O EDS)

Los detectores de EDS son capaces de detectar rayos X de todos los elementos de la tabla periódica por arriba del berilio ($Z = 4$). El límite mínimo de detección (*minimum detection limit* o MDL) para elementos con $Z = 11$ en la práctica es de 0.1% wt. por el gran recuento de fondo y el ensanchamiento de los picos. En el caso de que los picos estén muy traslapados o $Z = 10$ o menos, el MDL es de 1 – 2% wt [58]. Para un análisis cuantitativo la mejor resolución reportada para concentraciones relativamente altas es de 2%, utilizando estándares bien pulidos con composición similar a la muestra. La precisión de la resolución se ve afectada por la concentración, el estándar y la presentación del espécimen.

14.2.3. PRODUCCIÓN DE RAYOS X

Estos son producto de la ionización de un átomo por radiación de alta energía donde un electrón de la capa interna se remueve. Para que el átomo ionizado regrese a su estado basal un electrón de mayor energía de capas externas debe ocupar el sitio vacante de la capa

interna y, en el proceso, liberar una cantidad de energía igual a la diferencia de energía potencial entre las dos capas. Este exceso de energía, que es único para cada transición atómica, será emitido por el átomo como un fotón de rayos X o auto absorbido y emitido como electrón Auger (figura 37). Dependiendo el número de vacantes (dependiendo el número de capas que se tengan) será el número de transiciones que ocurran. Así, se tendrán colisiones en cascada hasta que la última capa sea alcanzada. En átomos con muchas capas se tienen muchas emisiones resultado de una ionización primaria sencilla. Los electrones del haz (electrones primarios, *primary electrons* o PEs) viajan gran distancia en el sólido antes de perder energía suficiente, mediante colisiones, para no provocar más radiación X. Esto es, un gran volumen de la muestra producirá radiación X para cualquier posición de un haz electrónico, como consecuencia, la resolución espacial de estas imágenes raramente será mejor a 0.5 μm .

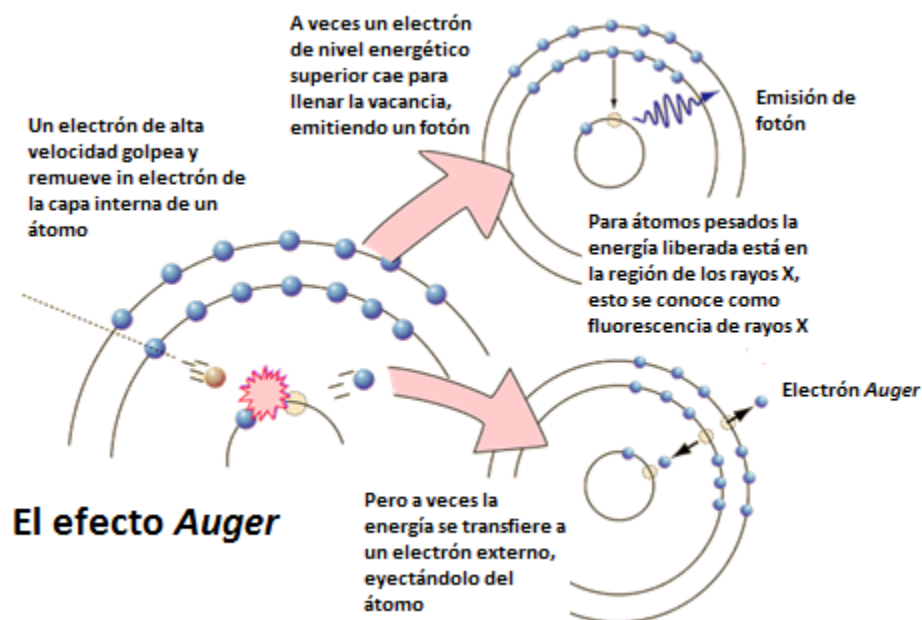


Figura 37. Emisión de radiación X y electrón Auger [<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Atomic/auger.html>].

14.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DISFUSSIVE REFLECTANCE SPECTROSCOPY O DRS)

Todos los materiales absorben y emiten radiación electromagnética, esta es característica y queda de manifiesto en la manera en que el material interactúa con la radiación. El fundamento consiste en variar la longitud de onda (λ) de la radiación y recolectar la información generada. Los materiales interactúan con la radiación de todo el espectro electromagnético (figura 38), el cual abarca todo el dominio de frecuencias, desde las oscilaciones cercanas DC encontradas en circuitos (<1 Hz) hasta las oscilaciones de alta frecuencia típicas de la radiación gama (>10¹⁹ Hz). De manera general consideramos que la radiación interactúa con el material por absorción, reflexión o dispersión.

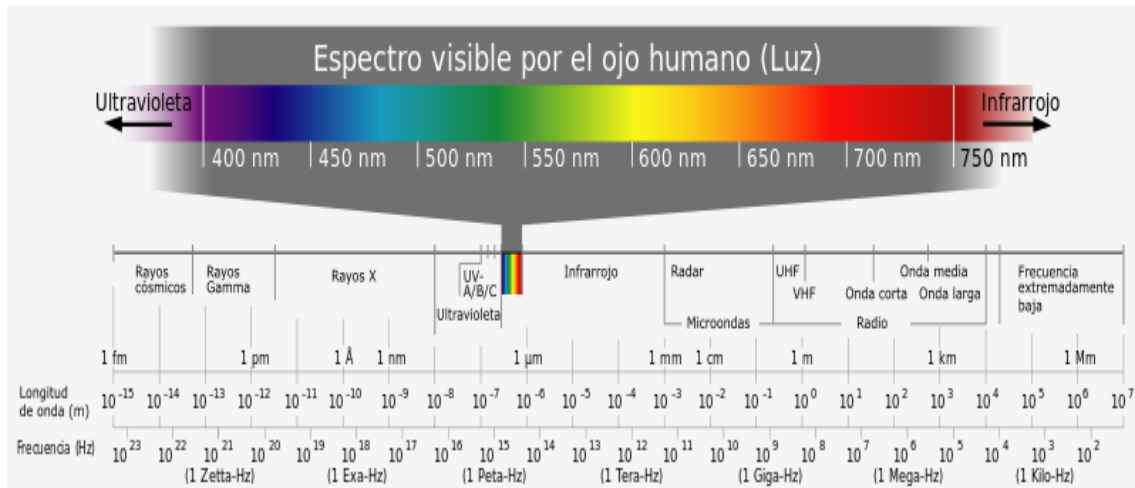


Figura 38. Espectro electromagnético [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_electromagnético].

La espectroscopía UV-Vis es la medición de la atenuación de un haz de luz después de pasar a través de una muestra o después de su reflexión desde la superficie de la muestra. La técnica incluye la absorción, transmitancia, y reflectancia en el ultravioleta, visible, e infrarrojo cercano (*near – infrared region* o NIR). Las mediciones se pueden realizar a una sola longitud de onda o sobre una región espectral extendida. A esta técnica también se le conoce como espectrofotometría UV-Vis o espectrofotometría de reflectancia UV-Vis.

En el modo de reflexión la intensidad I corresponde a la intensidad de la luz reflejada, pero a diferencia del modo de transmisión resulta imposible medir la intensidad de la luz I_0 simplemente removiendo la muestra debido a que no existiría reflexión. Como referencia se emplea un estándar, por ejemplo sulfato de bario (BaSO_4), del que se asume refleja en su totalidad la luz incidente[18]. En la espectroscopía de reflectancia difusa la luz se refleja del semiconductor. Si la superficie es muy suave entonces se presenta una reflectancia especular, en caso de que la superficie sea altamente irregular la luz se reflejará en todas direcciones. La luz reflejada se recolecta en una esfera de integración para posteriormente ser dirigida al detector (figura 39). Al correspondiente valor de longitud de onda a la cual ocurre la absorción de fotones por parte de la muestra, se tendrá una menor señal de reflectancia[139].

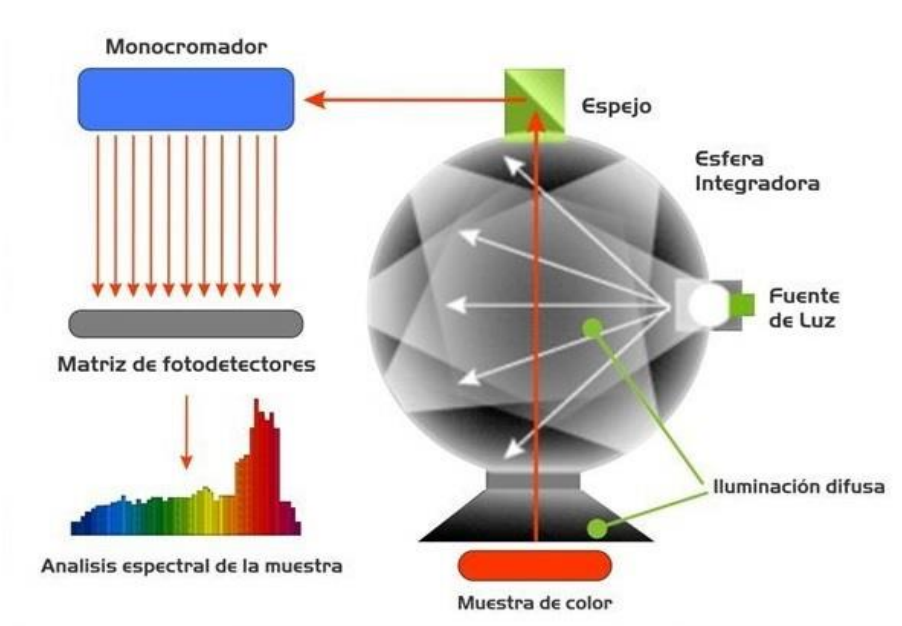


Figura 39. Representación esquemática de la esfera de integración en un espectrofotómetro UV-Vis (<https://www.pinterest.com.mx/pin/658792251711472684/>).

14.3.1. CÁLCULO DE LA BANDA PROHIBIDA

Para determinar la banda prohibida en las películas depositadas se empleó el modelo de Tauc. Dicho modelo es útil para determinar las propiedades de absorción en un semiconductor amorfo o policristalino, mediante la respuesta del semiconductor a la radiación electromagnética. Asumiendo una onda plana para la luz y un semiconductor de transición directa, el fotón tiene un momento q pequeño en comparación con un vector de onda típico en la primera zona de Brillouin del sólido. Por lo tanto, las transiciones ópticas son casi verticales en el espacio k , el valor inicial y final para k (vector de onda) es casi el mismo. Para este tipo de transiciones, dado que son exactamente verticales (o directas) es posible definir la velocidad de transición por unidad de volumen, la cual multiplicada por la energía del fotón $\hbar\omega$, representa la pérdida de potencia de la luz incidente debido a la absorción por unidad de volumen. La intensidad entrante está dada por:

$$I = \frac{\epsilon_0}{2} cn |F_E|^2$$

Donde n es el índice de refracción, F_E es la fuerza del campo eléctrico (C) y ϵ_0 es el coeficiente de permitividad al vacío ($8.8542 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$). La pérdida de potencia $R\hbar\omega$ está dada por el cambio en la intensidad:

$$\frac{c}{n} R \times \hbar\omega = -\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{dI}{dx}\right) \left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{c}{n} \alpha I$$

Por lo que el coeficiente de absorción se expresa como:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\hbar\omega}{I} R(\hbar\omega)$$

Para semiconductores con una energía fundamental de transición directa las transiciones ópticas ocurren cerca del centro de la zona de Brillouin. Asumiendo una dispersión parabólica y considerando la masa efectiva reducida de las bandas de valencia y conducción, el coeficiente de absorción se reescribe como:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - E_G}$$

Lo cual significa que, para los semiconductores en tres dimensiones de transición directa, la absorción se intensifica con el incremento en la raíz cuadrada de $\hbar\omega - E_G$.

14.4. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS

Para entender la estructura del semiconductor en el electrolito (interfase semiconductor|electrolito) resulta sencillo estudiar, mediante capacitores del tipo semiconductor | aislante | metal, los distintos tipos de regiones cargadas en el semiconductor, donde con dicho modelo se pueden ignorar todas las transferencias de carga.

14.4.1. CAPAS DE ACUMULACIÓN, AGOTAMIENTO E INVERSIÓN

En el modelo, si cargamos positivamente el metal bajando su n_F respecto al n_F del semiconductor (tipo n) crearemos una región de cargas negativas en el semiconductor mediante el transporte de electrones desde dentro del cristal hacia la superficie, donde se acumularán. La capa de acumulación es la región de la interfase donde se acumularán los portadores mayoritarios. La acumulación de cargas induce a una curvatura de las bandas hacia abajo para un semiconductor tipo n (figura 40), y hacia arriba para un tipo p. Dado que no puede haber ninguna transferencia de carga a través del aislante el n_F del bulbo del semiconductor permanece constante.

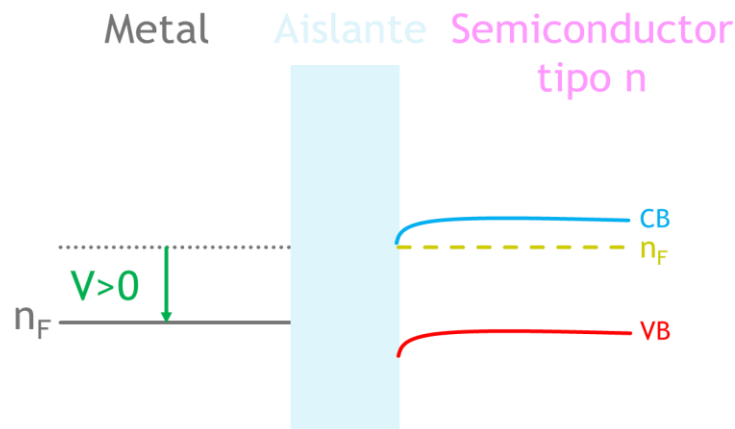


Figura 40. Capa de acumulación en un semiconductor tipo n cargado positivamente [140].

Al cargar el metal positivamente incrementando el n_F respecto al n_F del semiconductor crearemos una región positivamente cargada en el mismo. Los electrones se moverán desde la superficie hacia el centro del cristal dejando detrás de ellos una región

casi homogénea de donadores. La capa de agotamiento es la región de la interfase empobrecida de portadores mayoritarios, esto causa una curvatura de las bandas de semiconductores tipo n hacia arriba (figura 41) y de semiconductores tipo p hacia abajo.

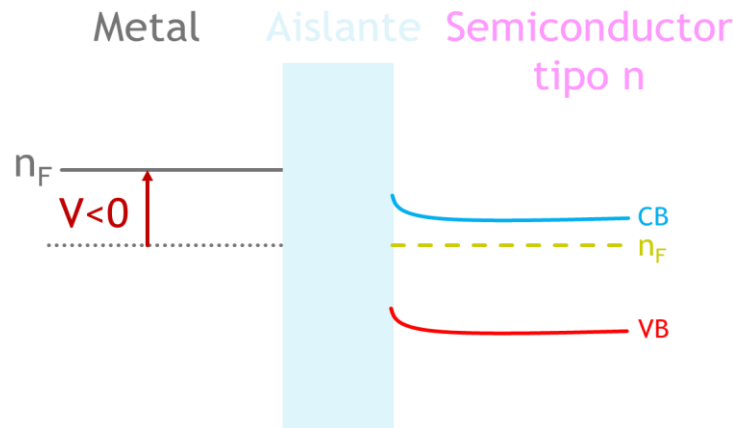


Figura 41. Capa de agotamiento en un semiconductor tipo n cargado positivamente[140].

Cuando hay una gran capa de agotamiento los portadores minoritarios, en este caso los huecos, pueden contribuir a la carga positiva del semiconductor, creando así una capa de inversión en la cual la acumulación de huecos transforma localmente el semiconductor tipo n a tipo p. En este caso el n_F del semiconductor es cercano en energía a la banda de valencia.

14.4.2. POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (OPEN-CIRCUIT POTENTIAL U_{OCP})

Esta técnica es útil para estimar el potencial de la banda plana (E_{fb}) si la intensidad con la que se ilumina es suficiente para generar una cantidad de especies fotogeneradas tal que su campo eléctrico resultante sea igual en magnitud, pero distinto en cuanto a su naturaleza positiva o negativa, en comparación al campo eléctrico derivado del doblamiento previo de las bandas en la interfase semiconductor | electrolito, y si el material no tiene tasas de recombinación de portadores muy rápidas. La intensidad requerida dependerá de la banda prohibida y la densidad de defectos del material.

La iluminación induce a formar los pares electrón-hueco fotogenerados que se separan bajo la influencia de un campo eléctrico en la región conocida como espacio cargado en la interfase semiconductor | electrolito. Los portadores minoritarios se mueven hacia la interfase semiconductor-electrolito mientras los mayoritarios remanentes generan un campo de oposición al campo eléctrico de la capa de espacio cargado. Con suficiente iluminación el proceso continúa hasta que los campos opuestos sean iguales en magnitud. Considerando entonces el modelo de un capacitor metal/aislante/semiconductor, el fenómeno de bandas planas (figura 42)[140] en el equilibrio ninguna de las dos fases está cargada, lo que significa la ausencia del campo eléctrico, y por lo tanto los niveles de energía son constantes.

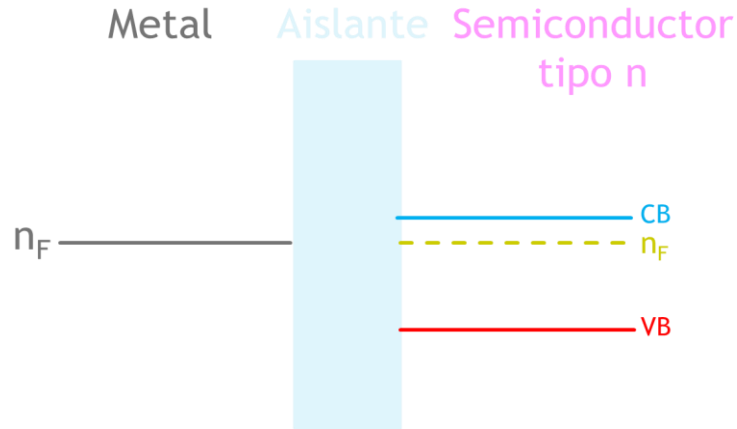


Figura 42. Interfase Metal|Aislante|Semiconductor sin carga. Los niveles de fermi se toman como iguales, arbitrariamente[140].

Bajo estas condiciones, el voltaje medido entre el semiconductor y el electrodo de referencia se aproxima al E_{fb} en función del potencial del electrodo de referencia (el E_{fb} se define como el potencial de campo libre)[141]. La diferencia de las magnitudes de potencial en la OCP entre el semiconductor en obscuridad y en iluminación se conoce como fotovoltaje (V_{ph}) (figura 43).

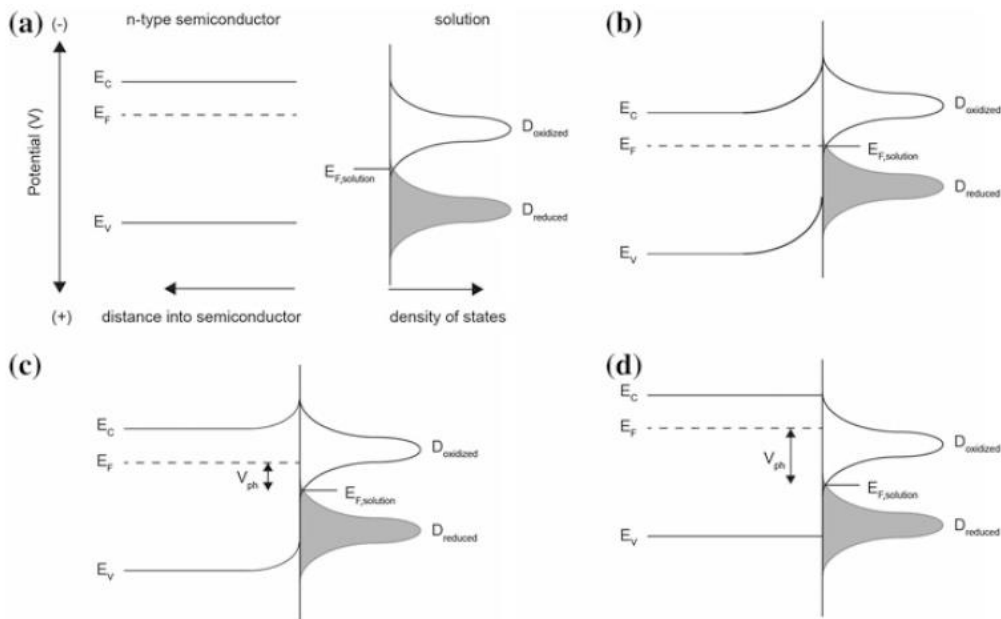


Figura 43. Diagrama de bandas para semiconductor tipo n (a) antes del contacto con el electrolito (sin defectos o cargas superficiales), (b) en contacto con el electrolito sin iluminación, (c) en contacto con el electrolito a moderada iluminación y (d) en contacto con el electrolito a iluminación intensa y en el E_{fb} [141].

Los potenciales de banda plana, tanto para las bandas de conducción (semiconductores tipo n) como de valencia (semiconductores tipo p), están fijos debido a la naturaleza del material, y los equilibrios de intercambio protónico en la interfase en el caso de los óxidos metálicos. Estos potenciales de banda plana determinarán la energía de los portadores de carga en la interfase semiconductor|electrolito[29].

14.4.3. MOTT-SCHOTTKY (M-S)

La técnica Mott-Schottky (M-S) involucra la medición de la capacitancia de la región de espacio cargado (C_{sc}) del semiconductor como función del potencial aplicado (E) y la relación:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 A^2 e N_{Dop}} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right)$$

Donde ϵ_r es la permitividad relativa del semiconductor, ϵ_0 es la permitividad del vacío, A es el área superficial, e es la carga del electrón, N_{Dop} es la densidad de portadores libres, K es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

M-S es una técnica electroquímica de impedancia espectroscópica (Electrochemical Impedance Spectroscopy o EIS). Cuando la medición es exitosa es posible determinar tanto el E_{fb} como la N_{Dop} del fotoelectrodo. Junto con la brecha de banda (E_g) podemos caracterizar su estructura de bandas. La N_{Dop} define propiedades tales como el ancho de la capa de acumulación o agotamiento y la tasa de recombinación.

Las gráficas M-S usualmente muestran dependencia con la frecuencia. Se han clasificado en dos categorías (figura 44); en la primera categoría (44a) las gráficas a distintas frecuencias poseen la misma pendiente, pero llevan a diferentes E_{fb} para cada frecuencia, en la segunda categoría (44b) las gráficas tienen distintas pendientes, pero convergen a una intercepción en común y por lo tanto a un valor válido de E_{fb} , aunque la interpretación de la C_{sc} es cuestionable. El comportamiento de la segunda categoría se atribuye a la presencia de irregularidades superficiales y/o estados superficiales en el semiconductor. La gráfica M-S tendrá una pendiente negativa para materiales tipo p y pendiente positiva para materiales tipo n. Por otra parte, para calcular con precisión la N_{Dop} hay que determinar el área superficial efectiva en contacto con el electrolito la cual, en ocasiones, difiere del área geométrica planar proyectada.

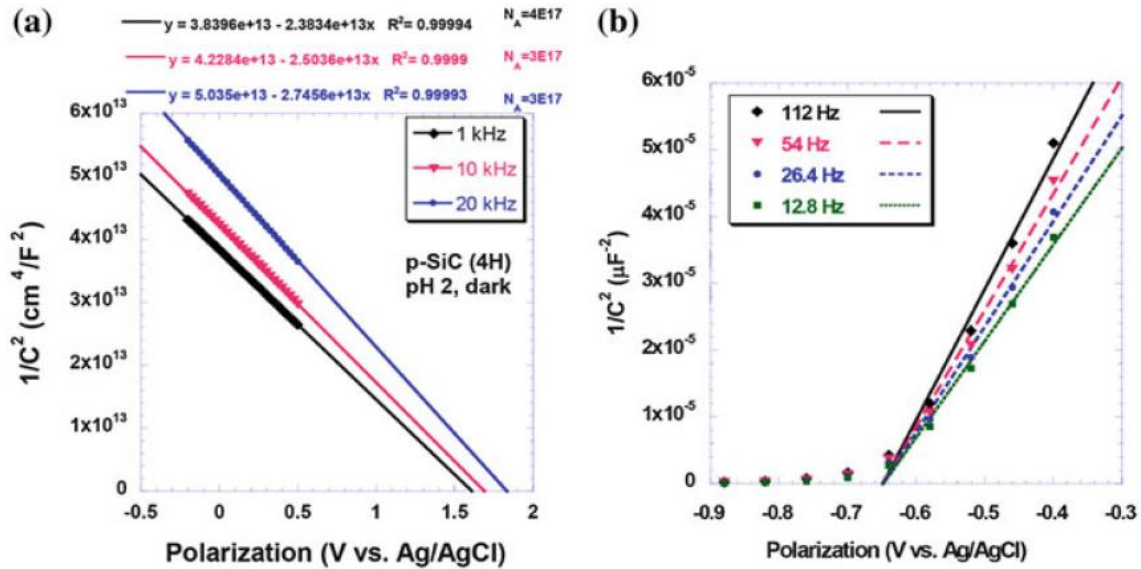


Figura 44. Graficas de Mott Schottky para (a) monocristal de SiC tipo p (primera categoría) y para (b) Fe₂O₃ dopado con Al (segunda categoría)[114].

Para un fotoelectrodo ideal, el modelo de circuito equivalente se simplifica a un resistor (R) y a un capacitor (C) en serie; R representa la resistencia del bulto del semiconductor (además de cualquier resistencia de los alambres del electrodo y el electrolito), y C representa la C_{sc} . La gráfica de C_{sc}^{-2} respecto al E del electrodo resulta en una línea recta. La línea se extrapola a $C_{sc}^{-2}=0$, la intercepción en x se iguala a $E_{fb}+KT/e$, y la pendiente es proporcional a la concentración de portadores de carga o densidad de portadores libres N_{Dop} :

$$N_{Dop}(cm^{-3}) = \frac{1.41 \times 10^{32}(cmF^{-2}V^{-1})}{\epsilon_r A^2(cm^4)slope(F^{-2}V^{-1})}$$

La ϵ_r se asume como 10 porque usualmente está ligeramente por arriba o por debajo de ese valor, sin embargo, eso depende de cada material. Para valores comunes de N_{Dop} en semiconductores están en el intervalo de 10^{15} - 10^{18} portadores/cm³. Fuera de este intervalo, los valores calculados para N_{Dop} son dudosos.

Si la gráfica M-S no es lineal sobre todo el intervalo de potencial medido, entonces se puede intentar ajustar la parte lineal (intervalo mínimo de 200 mV) de la gráfica a una línea. Sin embargo, la precisión no será buena y además algunas gráficas pueden no tener parte lineal. Es necesario además ejecutar la medición a diferentes frecuencias para verificar que la pendiente y la intercepción en x no cambian. En caso de cambio la gráfica no es lineal y se necesitará un análisis más detallado usando frecuencias con un modelo de circuito equivalente más sofisticado.

14.4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY O EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (electrochemical impedance spectroscopy o EIS) parte de la consideración del sistema electroquímico como un sistema lineal, es decir, la respuesta de la corriente para pequeñas perturbaciones de potencial es lineal, y la respuesta del potencial para pequeñas perturbaciones de corriente impuestas es a su vez lineal.

De manera general para todo sistema lineal existe una relación entre una función de entrada y una función de salida, representadas por ecuaciones diferenciales de orden n o un sistema de n ecuaciones diferenciales de primer orden. Dado que el sistema se rige por el principio de superposición la función de salida de una combinación lineal de funciones de entrada es igual a la combinación lineal de las respectivas funciones de salida. Hay que tomar en cuenta que se trabaja en el denominado dominio de frecuencias, el cual depende de la frecuencia angular (ω) debido al empleo de la transformada de Laplace. Es así como se define la impedancia (Z) y que es la función de transferencia de la corriente (I , función de entrada) al potencial (E , función de salida)[140]:

$$\Delta \bar{I}(\omega) = Y(\omega) \Delta \bar{E}(\omega)$$

En la cual la admitancia (Y) es la función de transferencia del potencial (función de entrada) a la corriente (función de salida).

Los diagramas de Nyquist representan la parte imaginaria como función de la parte real. Idealmente el diagrama representa un semicírculo del punto ($Z_R, 0$), cuando la frecuencia angular tiende a cero, al $(0, 0)$ cuando la frecuencia angular tiende a infinito. Considerando el modelo de resistencia y capacitor conectados en paralelo, en el diagrama de Nyquist a bajas frecuencias la impedancia tiende al punto $Z_R=R$, y a altas frecuencias tiende al origen. La resistencia representa la resistencia de la disolución entre el electrodo de trabajo (el semiconductor) y el electrodo de referencia, y el capacitor representa la capacitancia de la interfase semiconductor|electrolito. Desde el punto de vista electroquímico este circuito corresponde a la reacción de transferencia de carga faradaica en paralelo con la capacitancia en la interfase semiconductor|electrolito[140].