



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ciencias de la Energía

ESTUDIO DE PELÍCULAS DE BiO_2 PARA APLICACIONES EN FOTOCATÁLISIS
CON LUZ SOLAR

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias de la Energía

Presenta:

Ing. Amb. José Demetrio Quiroz Quiñones

Dirigido por:

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Presidente

Firma

Dr. José Santos Cruz
Sinodal

Firma

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Sinodal

Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Sinodal

Firma

Dr. Oscar Iván Arillo Flores
Sinodal

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Director de la Facultad de Química

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Director de Investigación y Posgrado

Resumen

Los procesos de oxidación avanzada (POA) han demostrado ser procedimientos útiles y factibles para la remediación de agua, suelo y aire. A este grupo pertenece la fotocatalisis, proceso cada vez más viable debido a los nuevos materiales que se investigan y que son susceptibles de ser activados por energía proveniente del intervalo visible del espectro electromagnético. En el presente trabajo se obtuvieron películas delgadas de Bi_2O_3 por las técnicas sol-gel e inmersión-remoción. Estas películas, de acuerdo con la literatura, se reporta que tienen amplios valores de ancho de banda prohibida (E_g de 2 - 3.96 eV), dependiendo de la fase cristalina. Se trabajaron varias síntesis de Bi_2O_3 , sin embargo, sólo se presentan los resultados obtenidos con las síntesis que emplearon dos surfactantes, siendo estos, tritón y glicerol. Para establecer la influencia de la temperatura de sinterizado en la cristalinidad del material se probaron temperaturas de 450°C, 500°C y 550°C. Las películas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, espectroscopías Raman, UV-Vis y Microscopía Electrónica de Barrido. Los resultados mostraron que las películas delgadas con tratamiento térmico a 550°C y sintetizadas con el glicerol, presentan un material más cristalino con combinación de fases en su estructura: α , β , γ y δ , lo que dio como resultado superficies más eficientes para la fotodegradación, que aquellas que se realizaron con el tritón. Estas películas degradaron un mayor porcentaje de la concentración inicial del colorante azul de metileno, siendo de 66.5% en 5 h con irradiación UV y 85% en 5 h con irradiación solar.

(**Palabras clave:** Óxido de Bismuto, Películas Delgadas, Fotocatalisis)

Abstract

Advanced oxidation processes (AOP) have proven to be useful and feasible procedures for the remediation of water, soil and air. Photocatalysis belongs to this group, an increasingly viable process due to the new materials that are investigated and that are susceptible to being activated by energy coming from the visible range of the electromagnetic spectrum. In the present work, thin films of Bi_2O_3 were obtained by the sol-gel and dip-coating techniques. These films, according to the literature, are reported to have a wide band gap values (E_g 's from 2 - 3.96 eV), depending the crystalline phase. Several syntheses of Bi_2O_3 were worked, however, only the results obtained with the syntheses that used two surfactants are presented, being these Triton and Glycerol. To establish the influence of the sintering temperature on the crystallinity of the material, temperatures of, 450°C, 500°C and 550°C were tested. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman and UV-Vis spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed that the thin films with thermal treatment at 550°C and synthesized with Glycerol, present a more crystalline material with a combination of phases in its structure: α , β , γ and δ , which resulted in surfaces more efficient for photodegrade, than those made with Triton. These films improved the photodegradation of the initial concentration of methylene blue dye in water; these percentage were 66.5% in 5 h with UV irradiation and 85% in 5 h with solar irradiation.

(Keywords: Bismuth Oxide, Thin Films, Photocatalysis)

Agradecimientos

A mis padres, por apoyarme y aconsejarme en todo momento. A mi hermana, por tener siempre confianza en mí.

A mis maestros, por brindarme su amistad y conocimientos, especialmente a la Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández, por el todo apoyo que recibí de ella en estos dos años.

A todos mis amigos y compañeros, que dentro y fuera del laboratorio me han apoyado y hechos amenos los días: Lau, Deicy, Jorge, Oscar, Luis, Jesús, Bruno, a Dany y Artur por ser mis *sempai*'s..., y para resumir y no escribir tanto, los Nico's, los Santo's y los De Moure's. Así como también a Abril, Noé y Ricardo.

Finalmente, se agradece por el financiamiento y el apoyo recibido por parte del Comité Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Secretaría de Energía (SENER), para el desarrollo del presente proyecto de investigación.

De igual manera, se agradece a M. A. Luna, al Dr. Jorge Roque de la Puente, al Dr. Arturo Maldonado Álvarez y al departamento SEES, IE y LANE del CINVESTAV, por el apoyo y los servicios otorgados para llevar a cabo parte de la caracterización del material.

Índice

Resumen	I
Abstract	II
Agradecimientos.....	III
Índice.....	IV
Índice de Figuras.....	VI
Índice de Tablas.....	VIII
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes	4
2.1. Semiconductores	4
2.2. Clasificación de Semiconductores	4
2.2.1. Semiconductores Intrínsecos.....	4
2.2.2. Semiconductores Extrínsecos	5
2.2.3. Banda de Energía Prohibida (E_g).....	5
2.3. Óxidos Semiconductores	7
2.4. Óxido de Bismuto (Bi_2O_3).....	10
2.4.1. Propiedades y Características	10
2.4.2. Usos y Aplicaciones.....	12
2.5. Técnicas de Obtención.....	12
2.5.1. Técnica Sol-Gel	13
2.6. Películas Delgadas	15
2.6.1. Técnicas de Depósito de Películas Delgadas	16
2.7. Fotocatálisis	19
3. Justificación.....	23
4. Objetivos	25
4.1. General	25
4.2. Específicos.....	25
5. Metodología.....	26
5.1. Limpieza de Sustratos.....	27
5.2. Preparación de Solución Precursora.....	28

5.3. Recubrimiento de Sustratos y Proceso de Sinterizado	29
5.4. Caracterización de Películas.....	30
5.4.1. Difracción de Rayos X	30
5.4.2. Espectroscopias UV-Vis y Raman	30
5.4.3. Microscopia Electrónica de Barrido.....	31
5.5. Actividad Catalítica.....	31
5.5.1. Pruebas con Lámpara.....	31
5.5.2. Pruebas con Luz Solar.....	32
5.6. Procesamiento de Datos	33
6. Resultados y Discusión	34
6.1. Solución Precursora	34
6.2. Difracción de Rayos X.....	34
6.2.2. Espectroscopía Raman.....	37
6.3. Caracterización óptica.....	40
6.3.1. Espectroscopía UV-Vis	40
6.3.2. Determinación del Ancho de Banda Prohibida	42
6.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	44
6.5. Perfilometría.....	46
6.6. Experimentos de Fotodegradación	47
6.6.1. Experimentos con Luz UV	47
6.6.2. Experimentos con Luz Solar	48
6.6.3. Cinética Química del Material	51
6.6.4. Radiación Solar.....	52
7. Conclusiones.....	54
8. Bibliografía	55

Índice de Figuras

Figura 1. Representación del diagrama de bandas de un a) aislante, b) semiconductor y c) conductor (Modificado de Esquivel <i>et al.</i> , 2007).....	6
Figura 2. Ejemplificación de un E_g directo (izquierda) y un E_g indirecto (derecha) (Modificado de Dong-Kyun y Hoffman, 1999).....	7
Figura 3. Estructuras cristalinas y estabilidades térmicas del Bi_2O_3 (Jiang <i>et al.</i> , 2018).....	12
Figura 4. Diagrama de transición de fases del Bi_2O_3 (Modificado de Deng <i>et al.</i> , 2011).....	13
Figura 5. Proceso general de sol-gel (Instituto di Fotonica e Nanotecnologie, 2017).....	15
Figura 6. Diagrama de inmersión-remoción (Modificado de Nieto <i>et al.</i> , 1994).....	18
Figura 7. Zonas formadas durante la remoción del sustrato.	19
Figura 8. Esquema sobre el mecanismo básico en el proceso de fotocatalisis heterogénea (Modificado de Spasiano <i>et al.</i> , 2015).....	22
Figura 9. Diagrama general de la metodología.	26
Figura 10. a) Sustratos en mezcla crómica y b) sustratos en ataque químico.	27
Figura 11. Reactivos para la preparación de la solución precursora.....	29
Figura 12. a) Sustrato en el equipo de inmersión-remoción. b) Tratamiento térmico en mufla.....	30
Figura 13. a) Imagen del fotoreactor empleado. b) Esquema de la celda-solución-película a 4 cm de la lámpara.....	32
Figura 14. Sistema montado para pruebas de fotodegradación con luz solar.....	33
Figura 15. Patrones de difracción de rayos X de las películas de Bi_2O_3 a diferentes temperaturas de sinterizado para las dos síntesis trabajadas.....	35
Figura 16. Espectros Raman de películas de Bi_2O_3 a diferentes temperaturas de sinterizado. a) Síntesis con tritón, b) síntesis con glicerol.	37
Figura 17. Espectros de transmisión óptica de películas de Bi_2O_3 a diferentes temperaturas de sinterizado. a) Síntesis con tritón y b) síntesis con glicerol.	41

Figura 18. Estimación de la banda de energía prohibida en películas de Bi_2O_3 obtenidas con la síntesis del tritón.	43
Figura 19. Estimación de la banda de energía prohibida en películas de Bi_2O_3 obtenidas con la síntesis de glicerol.	44
Figura 20. Micrografías MEB de películas de Bi_2O_3 con la síntesis de tritón, a diferentes temperaturas de sinterizado: a) 450°C , b) 500°C y c) 550°C	45
Figura 21. Micrografía MEB de películas de Bi_2O_3 con la síntesis de glicerol a diferentes temperaturas de sinterizado: a) 450°C , b) 500°C y c) 550°C	45
Figura 22. Fotodegradación de AM con luz UV. a) Síntesis con tritón, b) síntesis con glicerol.	48
Figura 23. Fotodegradación de AM con luz solar. a) Síntesis con tritón, b) síntesis con glicerol.	49
Figura 24. Comparación de la actividad fotocatalítica entre películas de Bi_2O_3 y TiO_2	51
Figura 25. Gráfico que relaciona el % de fotodegradación bajo radiación solar y el índice de radiación solar promedio; a) T550 y b) G550.	53

Índice de Tablas

Tabla I. Artículos sobre TiO_2 y ZnO aplicados a fotocatalisis.....	9
Tabla II. Artículos relacionados al Bi_2O_3 y la técnica sol-gel.....	11
Tabla III. Síntesis realizadas durante la experimentación.	28
Tabla IV. Nomenclatura asignada a las películas obtenidas.	34
Tabla V. Tamaño de cristal de las películas obtenidas con las diferentes síntesis y temperaturas de sinterizado.....	36
Tabla VI. Valores de anchos de banda de las películas de Bi_2O_3 sinterizadas a diferentes temperaturas.	42
Tabla VII. Espesores obtenidos por perfilómetro.....	46
Tabla VIII. Fotocatalisis con películas de Bi_2O_3	50
Tabla IX. Propiedades cinéticas de las películas con luz solar.	52

1. Introducción

El uso de materiales semiconductores en el sector de la energía ha tenido un auge durante los últimos años, es por esto, que las investigaciones y experimentaciones de semiconductores van encaminadas en mejorar la conducción o absorción de energía que se pueda dar en ellos, esto, mediante el uso de materiales más fáciles de conseguir, más baratos y menos contaminantes al ambiente.

Un ejemplo de estos materiales son los óxidos semiconductores (OSC). Dentro de estos materiales, se ha prestado especial interés en los últimos años a aquellos que se utilizan como catalizadores o fotocatalizadores, ya que se han estado aplicando en los llamados “Procesos de Oxidación Avanzada”. En dichos procesos, los materiales fotocatalizadores son activados con la energía proveniente de una determinada longitud de onda del espectro electromagnético. Estos procesos, son de una tecnología “verde” que prospera con la energía solar y el oxígeno disponibles en forma natural y abundante, y tiene lugar a temperatura y presión ambiente. Se adapta a una amplia gama de aplicaciones, entre las que destaca el tratamiento de efluentes que contienen contaminantes orgánicos y división del agua (Bora y Mewada, 2017).

Entre los OSC más comúnmente utilizados en procesos de fotocatálisis, está el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO), sin embargo, últimamente se han investigado y experimentado con otros compuestos formadores de óxidos metálicos semiconductores que puedan ser utilizados con los fines previamente mencionados, como es el caso del óxido de estaño (SnO_2), el óxido de níquel (NiO_2), el óxido de cerio (CeO_2) o el trióxido de wolframio (WO_3) (Hoffmann *et al.*, 1995; Spasiano *et al.*, 2015).

El principal inconveniente que presentan estos materiales es el alto valor de su banda de energía prohibida (E_g) entre 3 y 3.5 eV, por lo que el material es excitado con energía proveniente del intervalo ultravioleta ($\lambda < 400 \text{ nm}$) (Fujishima

et al., 1972; Shtarev *et al.*, 2015; Xiangchao y Zisheng, 2016), obteniéndose solamente un aprovechamiento de aproximadamente el 4% de la irradiación solar. Muchas investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales semiconductores con propiedades fotocatalíticas que puedan ser activadas en el espectro visible de la luz ($\lambda \geq 400$ nm) (Carriazo *et al.*, 2010 y Waseem *et al.*, 2015). Entre algunos de los óxidos semiconductores estudiados, el óxido de bismuto (Bi_2O_3) ha demostrado ser un buen material fotocatalizador, debido al potencial de sus propiedades ópticas y eléctricas, tales como, un alto intervalo en el valor de su banda de energía prohibida que oscila entre 2 y 3.96 eV, dependiendo su fase cristalina (Leontie *et al.*, 2005 y Gadhi *et al.*, 2017), permitividad dieléctrica, alto índice de refracción, así como fotoconductividad, fotoluminiscencia (Leontie *et al.*, 2001; Otálora *et al.*, 2015) y baja toxicidad (Weidong *et al.*, 2007; Iljinis *et al.*, 2011; Bedoya *et al.*, 2012 y Qiao *et al.*, 2017).

El Bi_2O_3 presenta siete polimorfismos propios, de los cuales los más comunes son α - Bi_2O_3 , δ - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 , γ - Bi_2O_3 y ω - Bi_2O_3 . Cada una de estas fases cristalinas, tiene una estructura y propiedades características (Shuk, 1996; Orlov, 1997; Gomez *et al.*, 2015). Las fases estables de este material son la fase α (monoclínica) y δ (cúbica centrada en las caras), las otras fases se presentan como metaestables y ocurren durante el enfriamiento de la fase δ , siendo éstas, la fase β (tetragonal) y γ (cúbica centrada en el cuerpo). Las tres fases restantes, ω (triclínica), ε (ortorrómbica) y η (hexagonal), ocurren bajo condiciones especiales. Dentro de estas fases, la β es la que presenta mejores propiedades fotocatalíticas, ya que su borde de absorción tiende más a la región visible (Barrera *et al.*, 2015 y Otálora *et al.*, 2015).

El Bi_2O_3 ha sido sintetizado de diversas formas según su aplicación, tales como, polvos, aeropartículas, nanopartículas, nanoestructuras o películas delgadas (Iyyapushpam *et al.*, 2012). La manipulación de las condiciones de síntesis del material permite el control racional del tamaño y la forma de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales a

una aplicación específica (Zanella, 2012). Dentro de las técnicas de síntesis más usadas se encuentran: coprecipitación, emulsión hidrotérmica y de coloides, reacciones de estado sólido, spray pirólisis y sol-gel (Weidong *et al.*, 2007). El sol-gel está comprendido dentro de los métodos de química suave para la obtención de materiales inorgánicos avanzados de alta tecnología que incluyen películas delgadas, fibras, partículas, entre otros. Éste permite una manipulación a nivel molecular de las diversas etapas de una reacción sol-gel, es posible sintetizar materiales de alta pureza controlando las características de la microestructura. Además, permite control de las superficies y las interfaces del material durante las últimas etapas del proceso de producción. Por lo que ofrece una gran ventaja al producir estructuras homogéneas a escalas que van desde algunas decenas de nanómetros a micrómetros. Mientras que la profundidad de las alteraciones producidas varía entre unas pocas capas atómicas hasta decenas de nanómetros (Durán *et al.*, 1986; Gutiérrez y Castellanos, 2011).

El presente trabajo tiene como objetivo principal probar películas delgadas de Bi_2O_3 como material fotocatalizador en la degradación de azul de metileno (AM) en solución acuosa. Para ello se sintetizó Bi_2O_3 por la técnica de sol-gel, mientras que para el depósito de las películas delgadas se hizo con el método de inmersión-remoción. Las películas fueron sinterizadas a 450 °C, 500 °C y 550°C. Finalmente, fueron caracterizadas mediante espectroscopías UV-Vis y Raman, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

2. Antecedentes

En el área de la energía existen diversos usos y aplicaciones para los semiconductores, una de estas aplicaciones es el uso de estos materiales para el aprovechamiento de la radiación solar en procesos fotocatalíticos enfocados a la degradación de contaminantes. En este tipo de procesos, se emplean más que nada óxidos semiconductores, sin embargo, varios de estos materiales presentan bajos niveles de respuesta ante la irradiación con luz solar, debido a los valores de sus anchos de banda prohibida.

2.1. Semiconductores

Los semiconductores son materiales cuyas conductividades eléctricas están entre las de materiales altamente conductores y de materiales aislantes con una baja conducción eléctrica, sin embargo, éstos poseen características y propiedades eléctricas y ópticas que los hacen de gran utilidad, ya que dependiendo de las condiciones en que se encuentren, se pueden comportar como conductores o aislantes (Askeland *et al.*, 2012).

2.2. Clasificación de Semiconductores

Los semiconductores se clasifican en dos grupos: intrínsecos y extrínsecos. Los intrínsecos, son aquellos materiales cuyo comportamiento eléctrico se basa en la estructura electrónica inherente del material puro, y los semiconductores extrínsecos, son aquellos en que sus características eléctricas están determinadas por átomos de impurezas.

2.2.1. Semiconductores Intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos, son materiales puros (Grupo 3B) que dependen en gran medida de la energía externa que se les aplique, como la térmica. Sin embargo, a temperatura ambiente esta semiconductividad es mínima (Mangonon, 2001).

2.2.2. Semiconductores Extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos, son aquellos materiales en los que su conductividad depende principalmente del número de átomos de impurezas, o de dopantes para alcanzar la densidad de portadores de una carga que sea suficiente para equipararse a los metales a temperatura ambiente. Estas impurezas suministran ya sea huecos positivos (tipo p) o portadores electrónicos negativos (tipo n), los cuales requieren una energía de excitación mínima para ser conductores (Mangonon, 2001). Es por esto que los semiconductores extrínsecos, se pueden subdividir en dos:

- a) Semiconductores de tipo n
- b) Semiconductores de tipo p

2.2.3. Banda de Energía Prohibida (E_g)

En los materiales semiconductores, la banda de valencia se encuentra separada de la banda de conducción, estas bandas se encuentran separadas por la llamada “banda de energía prohibida” (E_g) (Würfel, 2009). El E_g de un material es una propiedad clave en tecnologías que se basen en la conversión de luz solar a energía. En otras palabras, el E_g , es la diferencia de energía entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), es decir, el intervalo de energía prohibida corresponde a la energía que debe de recibir un electrón de la banda de valencia para pasar a la banda de conducción (UMA, 2017). Esto se ilustra en la Figura 1, en la que se ejemplifica un diagrama de bandas de un material aislante, semiconductor y conductor.

Cuando la luz solar es absorbida, distintos tipos de transiciones electrónicas pueden ocurrir, dependiendo del alineamiento de bandas del material (Sangiorgi *et al.*, 2017). En la física de los semiconductores, el E_g de un material cristalino puede ser de dos tipos: directo o indirecto.

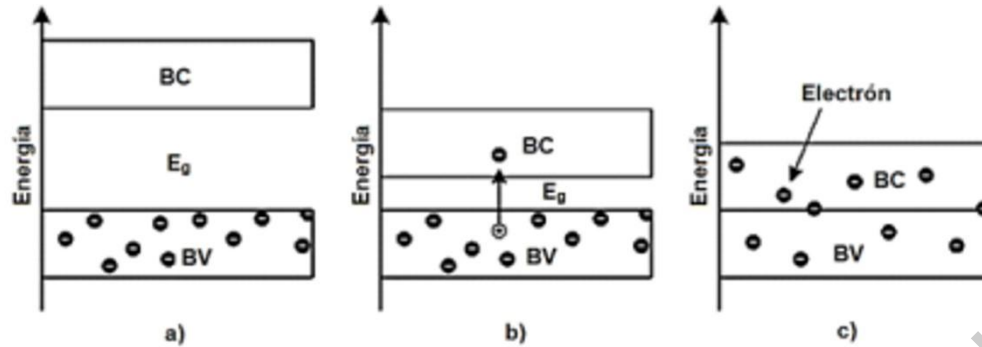


Figura 1. Representación del diagrama de bandas de un a) aislante, b) semiconductor y c) conductor (Modificado de Esquivel et al., 2007).

El estado de energía mínimo en la banda de conducción y el estado de energía máximo de la banda de valencia se caracterizan por un cierto momento de cristal (llamado vector k) en la zona de Brillouin. Cuando la banda de conducción y la banda de valencia tienen el mismo valor en el vector k , y el fotón tiene la energía suficiente para crear un par electrón-hueco, el electrón pasa a la banda de conducción mediante una transición directa, por lo que el material tiene un E_g directo. En caso contrario, si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia tienen diferentes valores de k , el paso del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción causará un cambio en el momento, por lo que esto debe ser suplido por un fonón. Este tipo de absorción está relacionada con una transición indirecta, por lo que se le llama E_g indirecto. Ambos casos se ilustran en la Figura 2.

Los semiconductores elementales son los que cuentan con una menor energía en la banda prohibida, sin embargo, muchos otros compuestos semiconductores cuentan con propiedades intrínsecas, como es el caso del GaAs, éste comportamiento semiconductor se da a medida en que los compuestos de los elementos que lo forman, se encuentran más separados con respecto a sus posiciones relativas en la tabla periódica, su enlace atómico se hace más iónico, la

magnitud del intervalo prohibido aumenta y los materiales tienden a convertirse en aislantes (William, 2007).

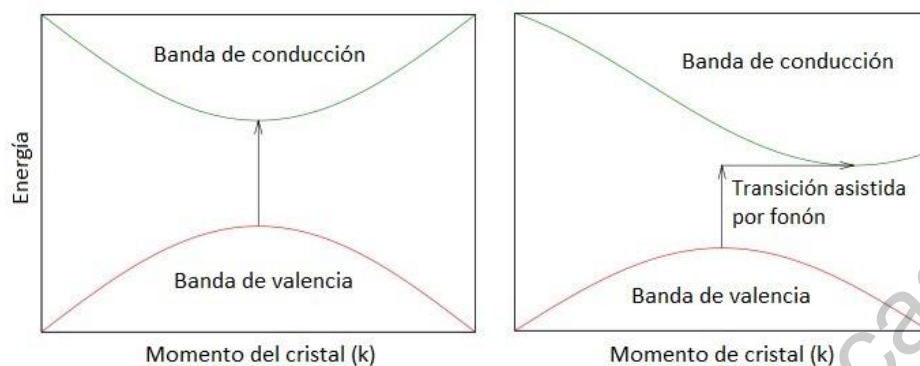


Figura 2. Ejemplificación de un E_g directo (izquierda) y un E_g indirecto (derecha) (Modificado de Dong-Kyun y Hoffman, 1999).

Dentro de los semiconductores, unos de gran interés y que se han estado aplicando dentro del área de la energía en los últimos años, son los óxidos semiconductores. Estos materiales han sido utilizados ampliamente en el área de la conversión de energía solar a eléctrica o en energía química, debido a sus características, como un intervalo de E_g que va de la región visible a la ultravioleta, una morfología adecuada, un área de superficie alta, además de una estabilidad y reutilización del material, estos materiales han sido aplicados en procesos fotocatalíticos (Khan *et al.*, 2015).

2.3. Óxidos Semiconductores

Los óxidos semiconductores (OSC) son una familia de materiales funcionales. Sus aplicaciones se pueden fundamentar en dos características estructurales importantes: la presencia de cationes con estados de valencia diferentes y una deficiencia de oxígeno ajustable (vacantes de oxígeno) (Shaffer *et al.*, 2000). Cuando se altera o varía alguna de estas características, las propiedades físicas (eléctricas, ópticas, magnéticas o químicas) se pueden ajustar,

dando la posibilidad de fabricar los llamados “materiales inteligentes”, que son materiales que pueden responder de manera eficiente a diferentes estímulos externos (por ejemplo, cambios de temperatura).

Estos materiales pueden estar formados por un óxido semiconductor, o bien, por varios a la vez, mediante lo cual se obtienen características y propiedades deseadas según el fin que se le quiera dar.

Existen diversos trabajos sobre la obtención de OSC y el estudio de las propiedades y características que éstos presentan, enfocándose sus usos en el área de electroquímica de catálisis. En dichos trabajos se caracterizan a los OSC en sus distintas presentaciones, ya sea en polvo, como película delgada, como gel o como granos, con lo que se obtienen datos sobre sus estructuras cristalinas y propiedades optoelectrónicas, tales como: bandas energéticas, índices de refracción, permitividad o fotoconductividad, por mencionar algunas de éstas. En la Tabla I, se presentan algunos trabajos referentes al TiO_2 y al ZnO , materiales comúnmente utilizados en la fotocatalisis. De manera breve, se presenta la principal aportación de los autores en cada uno de sus temas.

Debido a la facilidad de obtención, manejo y disponibilidad de los equipos de laboratorio necesarios para la experimentación, se ha propuesto en diversas investigaciones un OSC que puede ser aplicado en diversas áreas: el óxido de bismuto (Bi_2O_3). Trabajos realizados con anterioridad (Gomez *et al.*, 2015 y Weidong *et al.*, 2007), han citado que el Bi_2O_3 presenta ciertas propiedades optoelectrónicas y catalíticas, que le confieren algunas características que son de interés en áreas del aprovechamiento de la energía o de la electrónica, por citar algunas. Dicho compuesto será objeto de estudio en el presente trabajo, debido a las ventajas que presenta durante su fase de obtención, y como se mencionó anteriormente, a las interesantes propiedades optoelectrónicas y catalíticas que le pueden conferir ciertas ventajas para su aplicación ante otros óxidos metálicos.

Tabla I. Artículos sobre TiO₂ y ZnO aplicados a fotocatalisis.

Autor (es)	Trabajo	Revista
Fujishima y Honda (1972)	Se descubrieron propiedades fotocatalíticas del TiO ₂ en polvo ($E_g = 3.2$ eV).	Nature
Su C., Hong B. Y. y Tseng C. M. (2004)	Sintetizan TiO ₂ por técnica sol-gel y se crean películas delgadas en las que se evalúa su degradación fotocatalítica en base a distintas temperaturas en que éstas fueron sintetizadas.	Catalysis Today
Fujishima A. y Zhang X. (2006)	Hacen un compendio de las aplicaciones del TiO ₂ , haciendo énfasis en la fotocatalisis. Se menciona que uno de los inconvenientes de dicho óxido es su baja absorción de energía en el espectro visible (380 nm).	Compte Rendu Chimie
Eshaghi A., Hakimi Javad M. y Zalli Abbas (2014)	Síntesis de películas delgadas de TiO ₂ y zinc por técnica sol-gel. Se obtuvieron valores de E_g de 3.4 eV, solamente se absorbe la energía del espectro visible en la región UV.	Optik
Wisam J. Aziz y Abbas K. Jarhallah (2015)	Se sintetizaron películas delgadas de ZnO dopadas con Indio mediante la técnica de spray pirólisis. Se determinó la banda de energía prohibida de las películas con diferentes concentraciones de In. $E_g = 3.21$ eV para el ZnO puro, 3.23 y 3.17 eV para ZnO con 1% y 3% de In, respectivamente.	Optik Optics
Zhang X., Mao L., Wang J. y Zhang H. 2015. (2015)	Se sintetizaron películas delgadas de TiO ₂ por la técnica sol-gel y se caracterizaron. Los intervalos de absorción del espectro en la región UV tomaron valores desde los 290 nm – 320 nm.	Optik Optics
Byrne C., Gokulakrishnan S. y Suresh C. (2017)	Se realizó una investigación sobre avances en los procesos de fotocatalisis, incluyendo a óxidos semiconductores (TiO ₂ y ZnO).	Environmental Chemical Engineering

A continuación, se presentan en la Tabla II, algunas investigaciones referentes al óxido de bismuto en películas delgadas obtenidas por la técnica sol-gel, se presentan valores obtenidos en sus anchos de banda prohibida, características estructurales, ópticas o morfológicas, además de algunos trabajos referentes al uso de este material como fotocatalizador. Un aspecto interesante del Bi_2O_3 , es que es un material que puede ser utilizado, según el propósito que se le dé, como polvos, nanopartículas y películas delgadas, lo que le confiere una versatilidad en usos y aplicaciones.

2.4. Óxido de Bismuto (Bi_2O_3)

2.4.1. Propiedades y Características

El óxido de bismuto es un compuesto que posee diversas cualidades que le confieren cierta plusvalía ante otros óxidos semiconductores. Entre éstas características, se encuentra su bajo costo, su fácil preparación y poseer un amplia brecha en su banda energética 2–3.96 eV (Leontie *et al.*, 2005; Gadhi *et al.*, 2017; Tong *et al.*, 2018), la cual varía según la fase cristalina que se posea, además, cuenta con un alto índice de refracción, permitividad dieléctrica y una marcada fotoconductividad y fotoluminiscencia, además de contar con polimorfismos propio: siete modificaciones conocidas con una estructura diferente cada una, las cuales son: α (monoclínica), β (tetragonal), γ (cúbica centrada en el cuerpo), δ (cúbica centrada en las caras), ε (ortorrómbica), ω (triclínica) y la fase η (hexagonal) que se obtiene con altas presiones (Sammes *et al.*, 1999; Selvamani *et al.*, 2019). Entre ellos, las fases α de baja temperatura y las fases δ de alta temperatura son estables, mientras que la fase β y γ , son metaestables a alta temperatura. (Leontie *et al.*, 2002). La fase α , β y δ , presentan actividad fotocatalítica (Cheng *et al.*, 2010), sin embargo, la fase β , es la que ha presentado la mejor actividad, ya que la absorción del material tiende más a la región visible del espectro electromagnético (Barrera *et al.*, 2015; Otálora *et al.*, 2015). Las Figuras 3 y 4, muestra las fases más comunes en el Bi_2O_3 , junto con sus estructuras cristalinas y temperaturas de obtención, respectivamente.

Tabla II. Artículos relacionados al Bi₂O₃ y la técnica sol-gel.

Autor (es)	Trabajo	Revista
Leontie L., Caraman M. Caraman M., Alexe M. y Harnagea C (2002)	Caracterización de películas delgadas de Bi ₂ O ₃ , obteniéndose características estructurales, ópticas y valores de E _g (2.29 a 3.31 eV).	Surface Science
Weidong H., Wei Q., Xiaohong W., Xianbo D., Long C. y Zhaohua J. (2007)	Obtención de películas delgadas de Bi ₂ O ₃ , mediante técnica sol-gel. Se obtuvieron películas en temperaturas de 500°C, 550°C y 600 °C.	Thin Solid Films
Ilijinas A., Burinskas S. y Dudonis J. (2010)	Se crearon películas delgadas de óxido de bismuto depositadas en sustratos de vidrio por erosión catódica. Se estudió la dependencia de las características optoelectrónicas del óxido de bismuto en función del tipo de sustrato y temperatura de sinterizado. Se encontró que el E _g directo toma valores de los 1.98 eV a 2.2 eV.	Proceedings of the VIII International Conference ION 2010
Iyyapushpam S., Nishanthi S. T. y D. Pathinettam Padiya (2012)	Síntesis y caracterización de Bi ₂ O ₃ en polvo mediante difracción de rayos X y SEM. Se aplicó en degradación de colorantes mediante fotocatalisis, observando que la máxima longitud de onda aprovechada fue de 463 nm.	Materials Letters
Gomez C. L., Depablos-Rivera O., Silva-Bermudez P., Muhl S., Lejeune M., Charvet S., Barroy P., Camps E. y Rodil E. (2015)	Caracterización de películas delgadas de Bi ₂ O ₃ , obteniendo propiedades ópticas en diferentes fases cristalográficas (E _g de 1.75 a 2.76 eV, en la fase δ).	Thin Solid Films
Sánchez D., Juárez I., Torres M. y De León-Abarte I. (2016)	Se investigaron las propiedades del Bi ₂ O ₃ obtenido por precipitación, obteniéndose anchos de banda de alrededor de 2.7 eV.	Ceramics International
Otálora B., D.M., Olaya Florez J.J., y Dussan A (2015)	Se fabricaron películas de bismuto y Bi ₂ O ₃ , por erosión catódica con magnetrón desbalanceado. Se obtuvieron propiedades estructurales y eléctricas. Fases δ y β obtenidas con E _g ≈ 2.3 eV, para ambas estructuras.	Revista Mexicana de Física
Waseem R., Haque M. M., Munner M., Harada T. y Matsumura M (2015)	Se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de Bi ₂ O ₃ con y sin dopaje, para explorar su respuesta en procesos fotocatalíticos. Se obtuvieron anchos de banda de 2.8 eV y absorciones en el espectro visible de luz solar.	Alloys and compounds
Waseem R., Bahnemann D. y Muneer M. (2018)	Se sintetizó Bi ₂ O ₃ por la técnica sol gel, el cual se dopó con Er o La. El material fue utilizado en pruebas de degradación de colorantes mediante fotocatalisis, mostrando E _g ≈ 2.8 eV para el Bi ₂ O ₃ y 2.42 y 2.55 eV, para el Er y La, respectivamente.	Catalysis Today

2.4.2. Usos y Aplicaciones

Debido a sus peculiares características, los óxidos de bismuto pueden ser aplicados en diversas áreas, tales como, tecnología de sensores, recubrimientos ópticos y en la electrónica en general, además, se aplica en vidrios cerámicos, materiales electroquímicos, celdas de combustible, en el tratamiento de aguas residuales con componentes orgánicos, o bien, como agente desinfectante/esterilizante (Reyes, 2015; Ratova *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019).

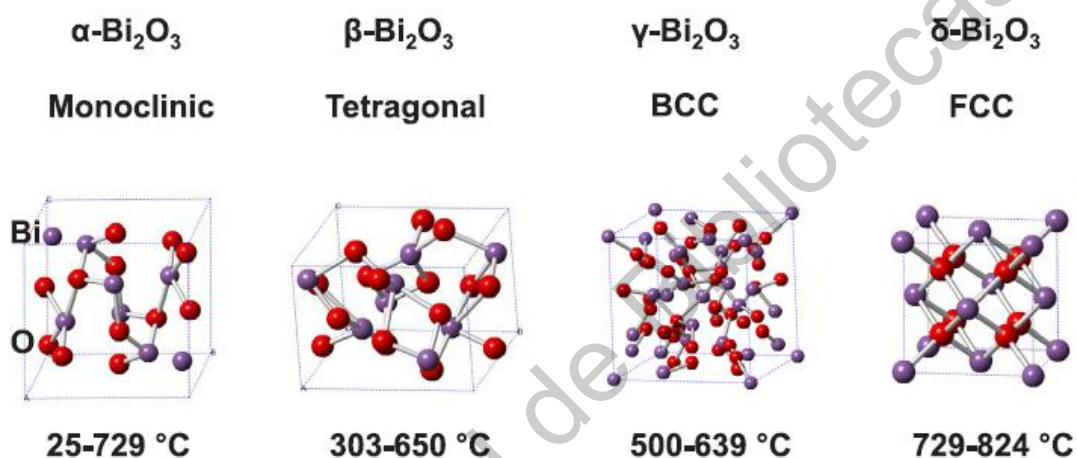


Figura 3. Estructuras cristalinas y estabilidades térmicas del Bi_2O_3 (Jiang *et al.*, 2018).

2.5. Técnicas de Obtención

Las partículas de óxido de bismuto se preparan generalmente por técnicas de coprecipitación, técnica sol-gel, por técnicas de emulsión hidrotérmicas y de coloides, técnicas sonoquímicas, reacciones de estado sólido, o bien, mediante spray pirólisis (Weidong *et al.*, 2006; Xin *et al.*, 2013). La técnica de sol-gel, es una técnica que presenta ciertas ventajas, ya que produce estructuras homogéneas a escalas muy finas (nanométricas), además, de ser un método controlable, de aplicación relativamente sencilla y con alta reproducibilidad. Motivo por el cual, a continuación, se explica a más detalle la

técnica sol-gel (Gutiérrez y Castellanos, 2011), la cual fue empleada en la presente investigación.

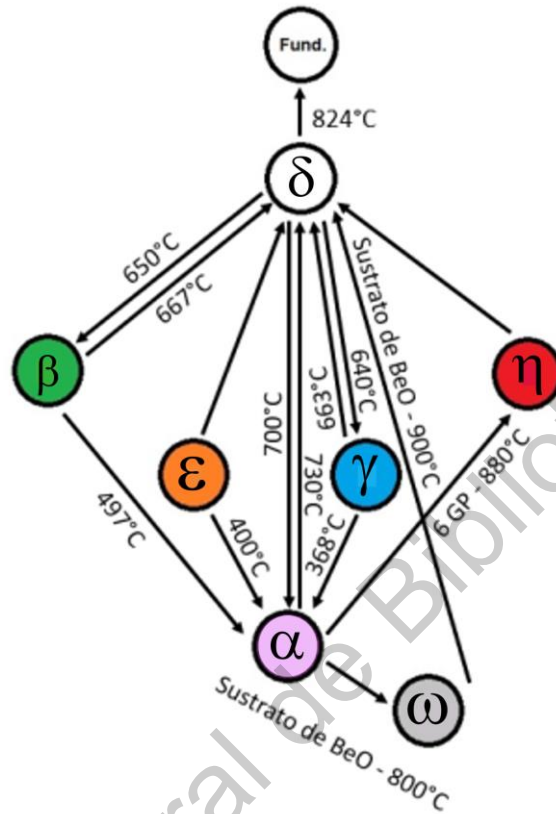


Figura 4. Diagrama de transición de fases del Bi_2O_3 (Modificado de Deng *et al.*, 2011).

2.5.1. Técnica Sol-Gel

Definiendo las palabras componentes de la técnica sol-gel, se tiene que “sol”, hace referencia a una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido (de 10^{-9} a 2^{-7} m), y un “gel”, es una red tridimensional formada por interconexiones de partículas sólidas en un medio líquido (Levy y Zayat, 2015).

La primera síntesis sol-gel apareció publicada en 1846, en la cual, se presentó la descomposición de ésteres ácidos silícicos en presencia de agua, y la

regeneración del alcohol y ácido silícico para producir un gel. Los recubrimientos sol-gel por inmersión se mencionan en una patente alemana de 1939 y se siguen aportando películas de óxidos simples hasta los años 60's. A partir de 1970, es cuando la técnica sol-gel tiene un auge (Durán, 1986) para su uso en diversos materiales, como: polvos de alta pureza, conductores electrónicos o materiales magnéticos.

La técnica sol-gel, permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente o controlada, durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se reducirá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual se obtiene el material en forma de monolito o de película delgada (Sakka, 2013; Castañeda, 2017). En la Figura 5, se presenta un esquema del proceso sol-gel, en el cual, se observan los distintos productos que se pueden obtener a partir de esta técnica.

Las películas obtenidas mediante la técnica sol-gel son delgadas y ofrecen varias ventajas sobre las otras técnicas (Guzmán, 2014), tales como:

- Temperaturas de proceso bajas.
- Recubrimientos fáciles de obtener con una amplia área superficial.
- Espesores pequeños.

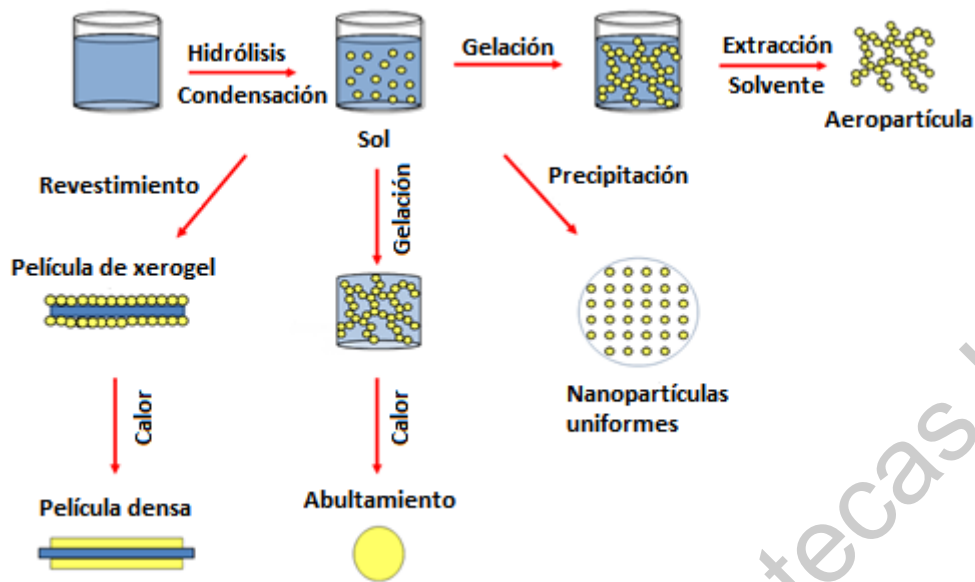


Figura 5. Proceso general de sol-gel (Instituto di Fotonica e Nanotecnologie, 2017).

2.6. Películas Delgadas

Reciben el nombre de películas delgadas y también de láminas delgadas aquellas porciones de un material sólido bidimensional, cuyo espesor típicamente no sobrepasa algunos micrómetros. Las películas delgadas son sintetizadas por el depósito de material en una superficie denominada sustrato. Han sido tantas las aplicaciones de las películas delgadas que existen laboratorios e investigadores alrededor del mundo dedicados a su estudio (Reyes, 2015).

El uso de este tipo de materiales ha crecido en la última década, puesto que han presentado una gran importancia, ya que ofrecen un potencial de procesamiento de bajo costo con un uso mínimo de material y al mismo tiempo cumplen con los requisitos de la aplicación. Es importante destacar que esto puede permitir aplicaciones rentables para materias primas de alto costo. Las películas delgadas también pueden permitir aplicaciones donde el bajo peso y la flexibilidad mecánica son cruciales (NREL, 2019).

La integridad de las películas delgadas está influenciada por la calidad de su adhesión y la cobertura con la capa subyacente, las tensiones residuales o intrínsecas después del depósito y la presencia de imperfecciones de la superficie, como los poros.

La adhesión de una película delgada al sustrato o a una capa subyacente es de gran interés, puesto que esto garantiza la fiabilidad de una película delgada. Una película delgada que inicialmente se adhiere a la capa subyacente, pero se levanta después de que el dispositivo se somete a esfuerzos termomecánicos, puede presentar fallas al momento de ser utilizada. La adhesión de una película delgada depende en gran medida de la limpieza de la superficie sobre la cual se deposita la película. La rugosidad del sustrato también afecta la adhesión de la película delgada. Un sustrato muy liso disminuye la tendencia de adherencia, mientras que un sustrato muy áspero puede provocar defectos en el recubrimiento, lo que también puede provocar fallas en la adhesión de la película delgada (EESemi, 2006).

2.6.1. Técnicas de Depósito de Películas Delgadas

Una vez obtenida la solución sol-gel, se procede a depositar ésta en un sustrato para obtener la llamada película delgada. Dependiendo el uso que se le quiera dar a la película, se debe de tomar en cuenta el espesor a obtener, por lo cual es importante saber que técnica de deposición se va a utilizar. Básicamente las tecnologías de las deposiciones son o puramente físicas o químicas. No obstante, hay una gran cantidad de procesos que no se pueden considerar o puramente físicos o químicos, sino que, al intervenir en ellos tanto procesos químicos como físicos, estos se combinan entre sí dando lugar a los métodos fisicoquímicos de deposición (Nieto *et al.*, 1994).

Existen diversos métodos para el depósito de películas, sin embargo, solamente se describirá y se abordará el tema referente a la técnica de inmersión-remoción, la cual es un método químico en fase líquida.

Para que se obtenga una correcta película delgada, se deben de cumplir con las siguientes características o especificaciones:

- Estabilidad química y térmica respecto al entorno, así como buena adherencia al sustrato.
- Espesor uniforme.
- Composición química controlada.
- Densidad de imperfecciones o defectos controlada.

Al controlar las especificaciones de la película, ésta puede actuar como un material aislante o semiconductor, además de poseer propiedades ópticas o magnéticas que se requieran para alguna aplicación en específico.

2.6.1. Método de Inmersión-Remoción

Entre los diversos métodos químicos-líquidos que existen para el recubrimiento de películas delgadas, la inmersión-remoción es el proceso de revestimiento comercial más aplicado. La primera patente basada en este proceso fue emitida a Jaenaer Glaswerk Schott y Gen en 1939, para películas de sílice obtenidas por sol-gel (Brinker y Hurd, 1994).

Este método de manera general, consiste en sumergir el sustrato de manera vertical en la solución precursora (a), manteniéndolo en ella durante un lapso de tiempo definido previamente (b), posteriormente éste se extrae a una velocidad controlada (c), esto provoca un arrastre del líquido por parte de la capa límite del sustrato hasta que alcanza la región de depósito (Figura 6), en la cual la capa límite se divide en dos; la capa interna se dirige hacia arriba con el sustrato, mientras la capa externa retorna a la solución (d) (Nieto *et al.*, 1994). Es recomendable que el sustrato sea un material poroso, ya que esto facilitará la adhesión de la solución al material, mediante la capilaridad. Ejemplos de estos sustratos son: el vidrio, cuarzo, silicio, FTO, entre otros. Las principales fuerzas que se involucran durante el proceso de recubrimiento son la fuerza de inercia, la resistencia viscosa de la solución, la fuerza gravitacional y la tensión superficial

(Gurauskis *et al.*, 2012). Así mismo, factores que influyen en el espesor de la película es la cantidad de veces en que ésta sea sumergida en la solución, es decir, el número de recubrimientos que se le dé, y la velocidad con que el sustrato sea retirado de la solución. Este proceso puede ser aplicado a diferentes tipos de sustratos como lentes, platos, bulbos, entre otros (Guanming *et al.*, 2002).

Finalmente, el sustrato es secado a temperatura controlada durante un determinado tiempo. Una de las ventajas principales que confiere esta técnica, es el grado de homogeneidad de la solución adherida al sustrato y que también es aplicable para la mayoría de los distintos tipos de soluciones precursoras existentes (sol-gel, MOD, entre otras).

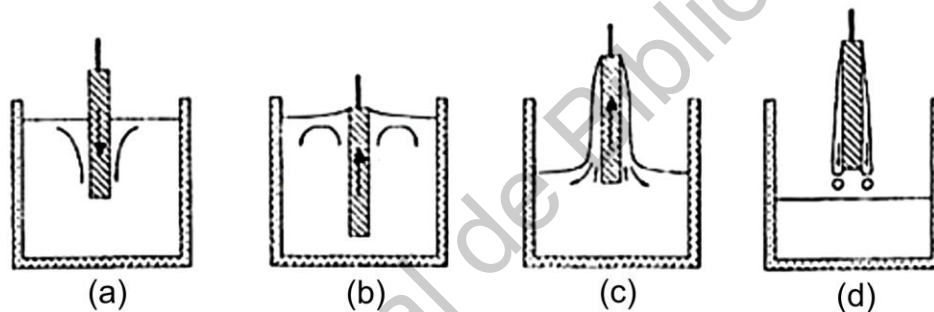


Figura 6. Diagrama de inmersión-remoción (Modificado de Nieto *et al.*, 1994).

Durante la fase de extracción, la formación de la película húmeda puede ser dividida en cuatro zonas (Figura 7), las cuales son:

1. Menisco estático. La forma del menisco es determinada por el equilibrio de la presión hidrostática y la capilar.
2. Menisco dinámico. Esto ocurre alrededor del punto de estancamiento. El punto de estancamiento es donde las fuerzas de arrastre y de drenaje están en equilibrio.
3. Zona de espesor constante. En esta región, la película húmeda ha alcanzado un espesor determinado.

4. Zona húmeda. Esta es la región en donde comienza la película húmeda.

El menisco dinámico y el flujo de la solución en esta región también son factores que influyen en el espesor de la película (Ossila, 2019).

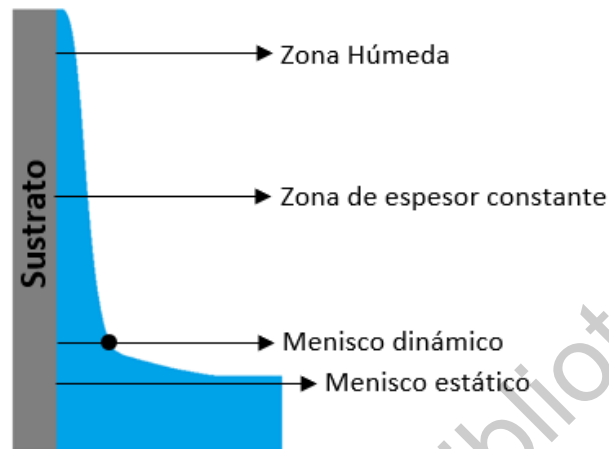


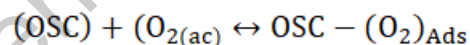
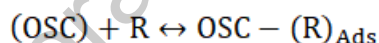
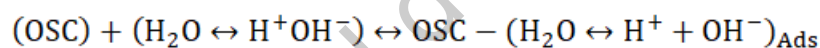
Figura 7. Zonas formadas durante la remoción del sustrato.

2.7. Fotocatálisis

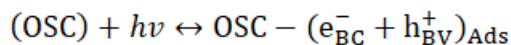
La fotocatálisis es una rama de la química que trata las reacciones que tienen lugar en presencia de luz y un fotocatalizador. Un fotocatalizador es un semiconductor, que aumenta la velocidad de reacción debido a su presencia en el medio. La fotocatálisis tiene una amplia gama de aplicaciones, tales como, degradación de contaminantes en el ambiente, aplicaciones antibacteriales, antiniebla, autolimpieza y aplicaciones en el campo de la energía, en las que se convierte la energía del fotón en energía química (Haimei *et al.*, 2012; Ameta *et al.*, 2018).

La actividad fotocatalítica es la propiedad de un material sólido inducido por la irradiación de fotones con una energía mayor o igual a la energía del ancho de banda prohibida del material en su superficie, lo que provoca que los electrones (e^-) de la banda de valencia se exciten hacia la banda de conducción y dejen

huecos (h^+) en la primera. De esta manera se generan pares e^-h^+ , que son llamados excitones, y que posteriormente pueden aprovecharse para llevar a cabo reacciones redox. Los huecos que se forman en la banda de valencia del sólido reaccionan con especies dadoras de electrones; por ejemplo, en presencia de hidroxilos a nivel superficial, se generan los radicales hidroxilos responsables de la degradación de la materia orgánica. En el caso de los electrones que llegan a la banda de conducción, la principal especie aceptora de electrones suele ser el oxígeno, ya que los procesos fotocatalíticos suelen llevarse a cabo en ambientes aerobios. En presencia de radiación ultravioleta o solar, las reacciones que suceden en su superficie permiten generar especies reactivas que, a su vez, favorecen las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente, en el medio circundante (Demeestere *et al.*, 2007; Hou *et al.*, 2013; Névarez *et al.*, 2017). Las reacciones que son llevadas a cabo durante la fotocatalisis en medio acuoso y con adsorción de especies contaminantes por parte del semiconductor, son descritas de manera general a continuación (Clavijo, 2015) y se ilustran en la Figura 8.

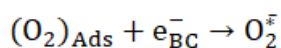


Formación de los pares electrón-hueco:

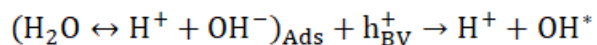


Formación de especies oxigenadas reactivas:

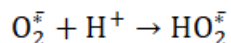
- Ionosorción del oxígeno



- Reacción de los OH^- con el h^+

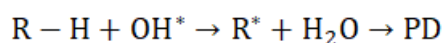


- Producción de HO_2^* :

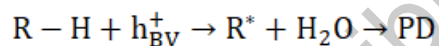


Degradación de R:

- Oxidación de R por sucesivos ataques del OH^*



- Oxidación directa e R por reacción con el h^+



En la que PD es el “Producto de degradación”, y puede ser CO_2 o H_2O , en caso de ser materia orgánica lo que se esté degradando.

Las reacciones fotocatalíticas se pueden clasificar en dos tipos, según la apariencia del estado físico de los reactivos:

- Fotocatálisis homogénea: Cuando tanto el semiconductor como el reactivo están en la misma fase, es decir, sólido, líquido o gas.
- Fotocatálisis heterogénea: Cuando el semiconductor y el reactivo, están en diferentes fases.

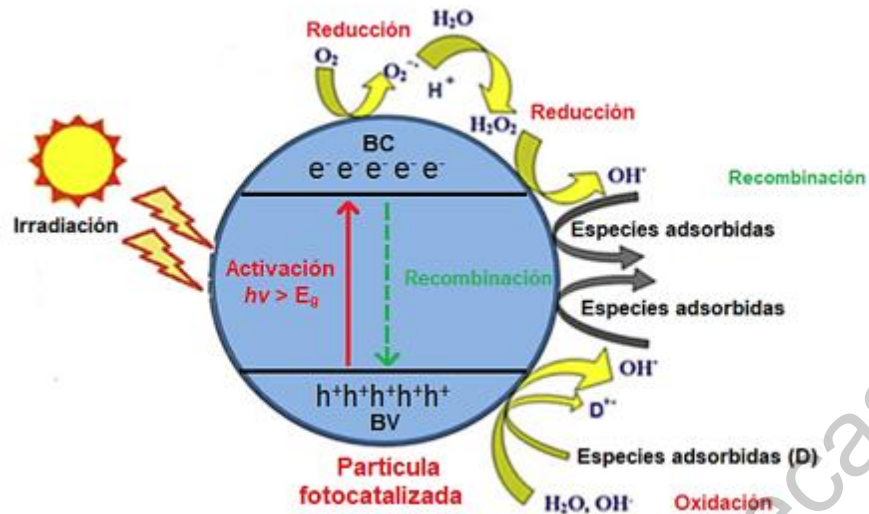


Figura 8. Esquema sobre el mecanismo básico en el proceso de fotocatalisis heterogénea (Modificado de Spasiano *et al.*, 2015).

3. Justificación

El uso de materiales semiconductores en el sector de la energía ha tenido un auge durante los últimos años, es por esto, que las investigaciones y experimentaciones de semiconductores van encaminadas en mejorar la conducción o absorción de energía que se pueda dar en ellos, esto, mediante el uso de materiales más fáciles de conseguir, más baratos y menos contaminantes al ambiente. Algunos de estos materiales, son los óxidos semiconductores en película delgada.

La tecnología en películas delgadas tuvo su auge en la década de los 70's en el sector de la electrónica, sin embargo, en la última década se ha prestado especial interés en la síntesis de nuevos compuestos para películas delgadas y la aplicación de éstas tanto para el sector electrónico, como para métodos electroquímicos, como lo es la catálisis mediante radiación solar. Las películas delgadas para catálisis están constituidas por compuestos semiconductores, principalmente óxidos. Los compuestos más utilizados en la actualidad son el TiO_2 ($E_g \approx 3.2 \text{ eV}$) y el ZnO ($E_g \approx 3.3 \text{ eV}$) (Leontie *et al.*, 2002), sus bandas de energía prohibida son relativamente altas, factor que influye en la eficiencia de absorción del espectro visible de las películas de estos compuestos, además, hay investigaciones que han demostrado que al momento de ser aplicados a catálisis solar, la energía proveniente del espectro UV (300-400 nm) es la que se aprovecha en mayor cantidad, y no el espectro visible (400-700 nm), que es la región de energía que se pretende aprovechar durante el proceso de fotocatalisis.

Es por esto, que la presente investigación plantea sintetizar óxido de bismuto en película delgada para procesos de fotocatalisis. Este material tiene un valor de E_g entre de 2 y 3.96 eV (Leontie *et al.*, 2005; Gadhi *et al.*, 2017); se pretenden lograr valores de E_g cercanos o menores a los que presenta el TiO_2 , el ZnO o algún otro OSM utilizado para procesos fotocatalíticos. Esto puede ser una alternativa en la implementación de procesos de degradación con catálisis solar,

con lo que a su vez será posible eliminar una mayor cantidad de compuestos orgánicos en aguas residuales, y posiblemente, en un menor tiempo.

Se ve reflejado un impacto positivo en el ambiente y en la sociedad, ya que se da tratamiento a un contaminante, y a su vez, existe un ahorro energético al no utilizar energía proveniente de fuentes convencionales para el funcionamiento del dispositivo. A su vez, se disminuye el costo de operación del tratamiento, ya que se utiliza una energía proveniente de una fuente natural que no implica un costo económico adicional.

Dirección General de Bibliotecas UAO

4. Objetivos

4.1. General

- Obtención y caracterización de películas delgadas de óxido de bismuto mediante la técnica sol-gel para su aplicación como fotocatalizadores en la región visible del espectro electromagnético.

4.2. Específicos

- Obtener películas delgadas de óxido de bismuto por la técnica sol-gel sobre sustratos de vidrio.
- Estudiar la influencia de la temperatura de sinterizado en la fase cristalina del material.
- Caracterizar las películas mediante técnicas estructurales, ópticas y morfológicas, tales como, la difracción de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de barrido, respectivamente.
- Determinar el desempeño fotocatalítico en presencia de energía solar de las películas de Bi_2O_3 .

5. Metodología

La metodología llevada a cabo durante la experimentación ha sido dividida en cinco etapas: la primera etapa consiste en el lavado y preparación de los sustratos de vidrio, la segunda consiste en poner a punto la solución precursora del óxido de bismuto por la técnica sol-gel, en la tercera etapa se recubren los sustratos con dicha solución, mediante la técnica de inmersión-remoción y el posterior tratamiento térmico de las películas, la cuarta etapa consiste en la caracterización estructural, óptica y morfológica de las películas obtenidas, y finalmente, en la quinta etapa, se llevan a cabo los experimentos de fotodegradación, utilizando películas de Bi_2O_3 en presencia de luz ultravioleta y luz solar. La Figura 9, presenta un diagrama general sobre la metodología llevada a cabo.

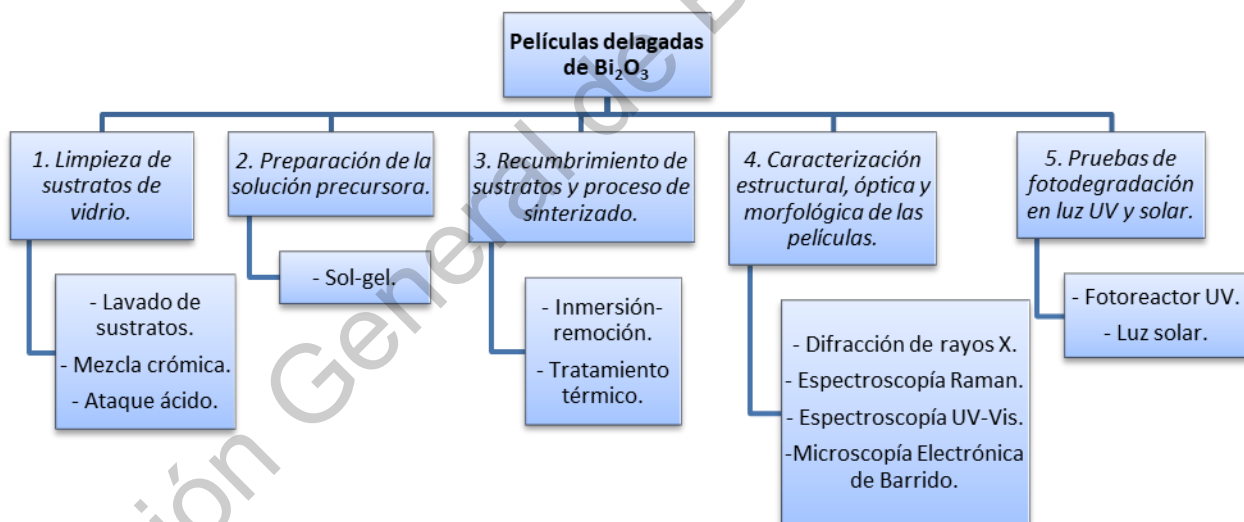


Figura 9. Diagrama general de la metodología.

5.1. Limpieza de Sustratos

Para la obtención de las películas se usaron como sustratos vidrios portaobjetos, a los cuales se les practicará el siguiente procedimiento de limpieza y ataque químico. Primero se lavan con jabón neutro y esponja, se enjuagan con agua corriente y después con agua destilada. Se acomodan en una caja coplin que se llena con mezcla crómica hasta cubrir por completo los sustratos, se dejan 24 horas en reposo (Figura 10a). Después se enjuagan con suficiente agua destilada para retirar todos los restos de la mezcla y se acomodan en un vaso de precipitados de 500 mL. El vaso se llena con una solución 1:3 de ácido nítrico hasta cubrir y sobrepasar un poco los sustratos; éste se coloca en una parrilla caliente y se ponen a hervir por espacio de tres horas (Figura 10b). Transcurrido este tiempo se dejan enfriar y se procede a enjuagarlos con agua destilada. Finalmente se almacenan en un recipiente con agua desionizada para su posterior uso.

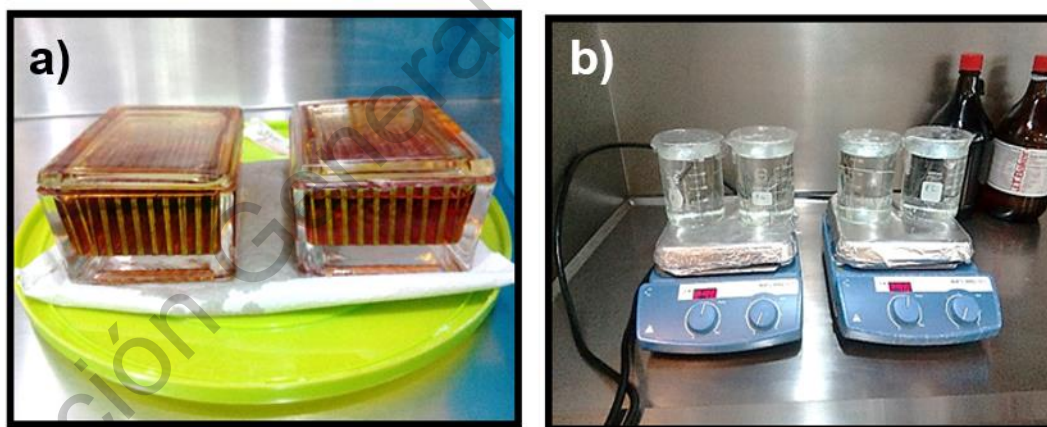


Figura 10. a) Sustratos en mezcla crómica y b) sustratos en ataque químico.

5.2. Preparación de Solución Precursora

Se probaron nueve síntesis diferentes para la obtención de la solución precursora del Bi_2O_3 . Estas síntesis se modificaron a partir de la metodología de Weidong *et al.* (2007).

De manera general las soluciones se prepararon como sigue. Se disuelve la sal de bismuto en agua-ácido, ácido-etanol o 2-propanol. De acuerdo con la síntesis se adiciona el polietilenglicol y después el ácido cítrico o la trietanolamina. Donde procede, el hidróxido de amonio y por último el surfactante (tritón, tween o glicerol). En la Tabla III, se presentan los reactivos de las diferentes síntesis, todas las cantidades están en moles.

Tabla III. Síntesis realizadas durante la experimentación.

Reactivo	Número de síntesis								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nitrato de bismuto	0.01	8.24×10^{-3}	0.01	0.01	-	-	-	-	-
Acetato de bismuto	-	-	-	-	9.58×10^{-5}	2.58×10^{-3}	2.59×10^{-4}	2.58×10^{-3}	2.58×10^{-3}
Ácido nítrico	0.2				-	-	-	0.01	
Agua desionizada	0.8				-	-	-	0.25	
Ácido nítrico	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-
Agua desionizada	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-
2-propanol	-	-	-	-	-	0.27	0.65	-	-
Polietilenglicol	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	3.6×10^{-4}	-
Ácido cítrico	8.27×10^{-3}	8.27×10^{-3}	0.01	8.27×10^{-3}	-	-	-	0.001	-
Trietanolamina	-	-	-	-	-	9.08×10^{-3}	3.72×10^{-3}	-	-
Etilenglicol	-	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-
Hidróxido de amonio	-	-	-	-	1.25	-	-	-	0.27
Tritón	0.33	-	-	-	-	-	-	-	-
Tween	-	1.24	-	-	1.24	-	-	-	-
Glicerol	-	-	0.03	0.04	-	-	6.36×10^{-4}	4.67×10^{-4}	0.01

De estas soluciones, se realizaron recubrimientos de sustratos con aquellas que presentaron una mejor estabilidad en función del tiempo, es decir, que no presentaron precipitados, turbidez o gelación y que tuvieran además una buena adherencia al sustrato. En la Figura 11 se muestran los reactivos para la preparación de la solución.

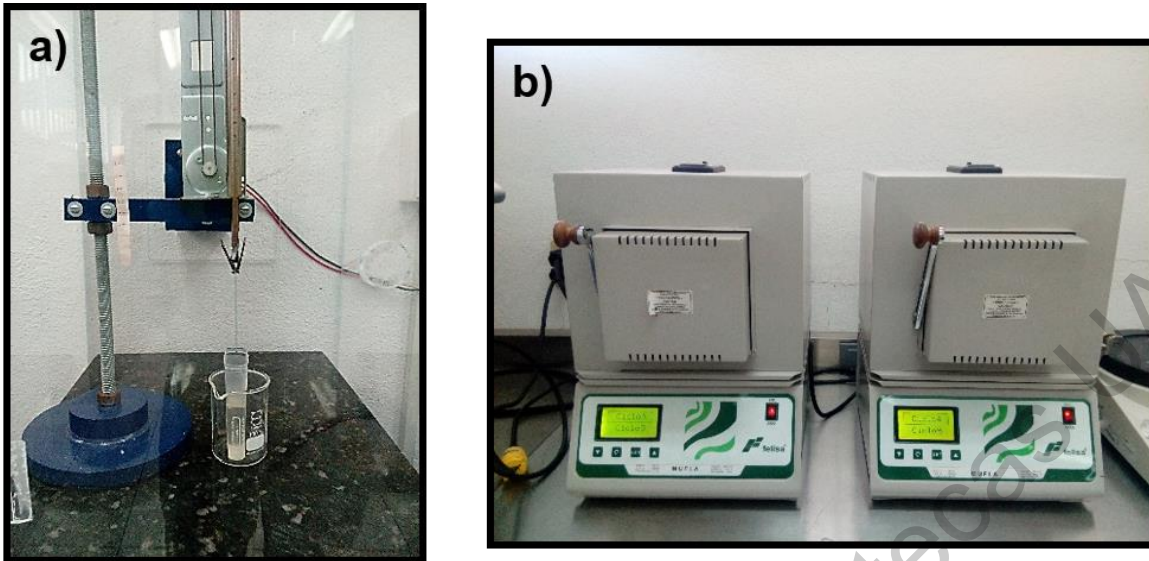


Figura 11. Reactivos para la preparación de la solución precursora.

5.3. Recubrimiento de Sustratos y Proceso de Sinterizado

Las películas de óxido de bismuto se obtuvieron mediante la técnica de inmersión-remoción, utilizando la solución precursora como medio de recubrimiento. Para esto, la solución es vertida en un recipiente cuya altura sea propicia para el recubrimiento de la mayor área posible de los sustratos. En el equipo de inmersión-remoción los sustratos fueron sumergidos y extraídos a una velocidad de 2 cm/min (Figura 12a).

Posterior al paso de inmersión-remoción, los sustratos se colocaron en una mufla a 100°C durante una hora, esto, para eliminar compuestos orgánicos en el material. Por último, se dio un tratamiento térmico a temperaturas de 450°C, 500°C o 550°C, por un lapso de otra hora (Figura 12b). Todo el proceso de recubrir, secar y sinterizar se repitió cinco veces.



**Figura 12. a) Sustrato en el equipo de inmersión-remoción.
b) Tratamiento térmico en mufla.**

5.4. Caracterización de Películas

Las películas se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopias UV-Vis y Raman y mediante microscopía electrónica de barrido. Adicionalmente se probaron como fotocatalizadores.

5.4.1. Difracción de Rayos X

Para la parte estructural se utilizó un equipo difracción de rayos X marca PAnalytical modelo Xpert Pro con haz de incidencia rasante, las condiciones utilizadas son: lámpara de Cu (1.540598 Å), ángulo 2θ de 20-80 grados, tamaño de paso de medición de 0.04, potencia 45 kA e intensidad de 20 mA.

5.4.2. Espectroscopias UV-Vis y Raman

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible marca ThermoScientific modelo Genesys 10S. Los parámetros de medición se fijaron en modo

Transmisión (%), longitud de onda inicial de 190 nm y final de 1100 nm y un paso de 0.2 nm.

Además, se utilizó un equipo de espectrofotometría Raman marca ThermoScientific modelo DXR2, cuyas condiciones de medición fueron: láser azul (455 nm), una apertura de ranura de 50 μm , tiempo de integración de 3 s y una potencia de 4 mW.

5.4.3. Microscopia Electrónica de Barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Auriga de Carl Zeiss. En los parámetros de medición de las muestras, se utilizó una potencia en el haz incidente de 1Kv, tamaño de apertura de 30 μm y una magnitud de 15000 x.

5.5. Actividad Catalítica

La actividad catalítica de las películas fue establecida mediante la fotodegradación de una solución acuosa de azul de metileno (AM) con una concentración inicial $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Se hicieron pruebas bajo irradiación de una lámpara G15T8 de 15 watts y luz solar: Se dio seguimiento a la degradación del AM mediante espectroscopia UV-Vis previa calibración con estándares externos, en el mismo equipo donde se midió la transmisión.

5.5.1. Pruebas con Lámpara

Se utilizó un fotoreactor tipo batch hecho en el laboratorio, equipado con una lámpara UV germicida G15T8 (Figura 13a), con espectro de irradiación máximo de 254 nm. Las películas fueron cortadas en rectángulos de aproximadamente 1.8 cm^2 . En una celda de cuarzo se adicionaron 3.5 mL de solución de AM, al centro de la celda se colocó con ayuda de un sujetador especial una muestra de película. Este arreglo (celda-solución-muestra) se acomoda dentro del reactor a 4 cm de distancia perpendicular a la radiación

(Figura 13b). Se realizaron experimentos de 1 a 5 horas, midiendo cada hora la absorbancia del AM residual.

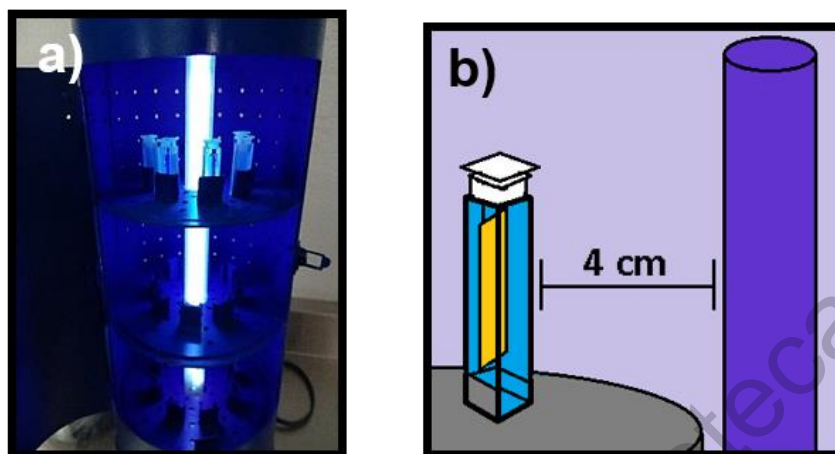


Figura 13. a) Imagen del fotoreactor empleado. b) Esquema de la celda-solución-película a 4 cm de la lámpara.

5.5.2. Pruebas con Luz Solar

Las películas de Bi_2O_3 , fueron colocadas en tubos de ensayo de cuarzo con 50 mL de solución de AM. Los tubos se montaron en soportes universales orientándolos de tal manera, que los rayos solares tengan una mayor incidencia sobre las películas, evitando cualquier objeto que pueda proyectar alguna sombra sobre el sistema (ver Figura 14). Se realizó un seguimiento de la fotodegradación del AM, extrayendo una alícuota cada hora y hasta 5 horas, procediendo a medir la absorbancia del AM residual.

Para realizar estas pruebas, se tomó en cuenta el horario en que las muestras serían expuestas al sol, este horario fue de 10 am a 3 pm. Los valores de irradiación en los días en que se llevaron a cabo los experimentos fueron obtenidos de la Estación Meteorológica de la Comisión Estatal de Aguas (CEA), Área Central de la ciudad de Querétaro, ubicada en la vialidad 05 de febrero.

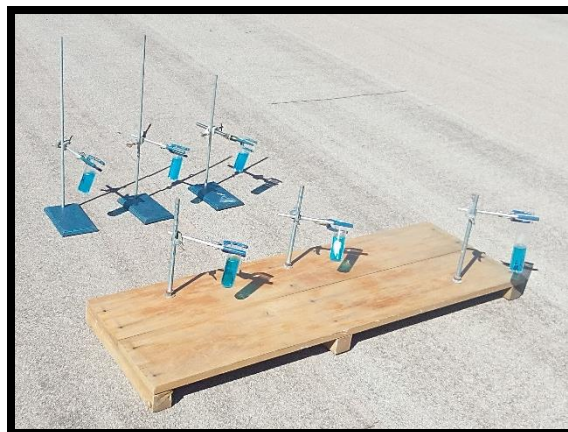


Figura 14. Sistema montado para pruebas de fotodegradación con luz solar.

5.6. Procesamiento de Datos

Todos los datos generados de las mediciones fueron tratados en el programa Origin versión 2018. En este mismo programa fueron generadas las gráficas que se presentan en los resultados.

Se realizaron cálculos de tamaño de cristal, ancho banda prohibida, cálculos de degradación del AM, constantes cinéticas y energías de activación.

Cabe aclarar que para realizar los cálculos para determinar el ancho de banda prohibida se midieron los espesores de las películas con de un perfilómetro marca KLA-Tencor modelo D-100, previa obtención de un escalón por ataque químico.

6. Resultados y Discusión

6.1. Solución Precursora

De las nueve síntesis probadas, solamente se emplearon dos para la obtención de películas, síntesis 1 y 3 (ver Tabla III). Éstas, fueron las que presentaron una mejor estabilidad, es decir, sin turbidez, precipitados y buena adherencia en el sustrato.

A las películas obtenidas se les asignó un código de identificación según el tipo de síntesis utilizada y la temperatura de sinterizado. Este código cuenta con cuatro caracteres. El primero corresponde al tipo de síntesis utilizada, siendo "T" para la síntesis en la que se utilizó el surfactante Tritón y "G" para la cual se utilizó Glicerol, los tres dígitos siguientes corresponden a la temperatura de sinterizado, ya sea 450 °C, 500 °C o 550 °C, como se puede ver en la Tabla IV.

Tabla IV. Nomenclatura asignada a las películas obtenidas.

Síntesis con	Temperatura de sinterizado (°C)	Código asignado a la muestra
Tritón	450	T450
	500	T500
	550	T550
Glicerol	450	G450
	500	G500
	550	G550

6.2. Difracción de Rayos X

En la Figura 15 se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes a las películas de Bi_2O_3 obtenidas a partir de las síntesis con tritón y glicerol, a diferentes temperaturas de sinterizado, 450°C, 500°C y 550°C.

Los patrones de difracción fueron comparados con las cartas cristalográficas 6955, 7076 y 4224, del Instituto de Mineralogía Experimental de la Academia Rusia de Ciencias, confirmando la presencia de la fase α , β y γ , siendo la fase β la esperada para fines catalíticos.

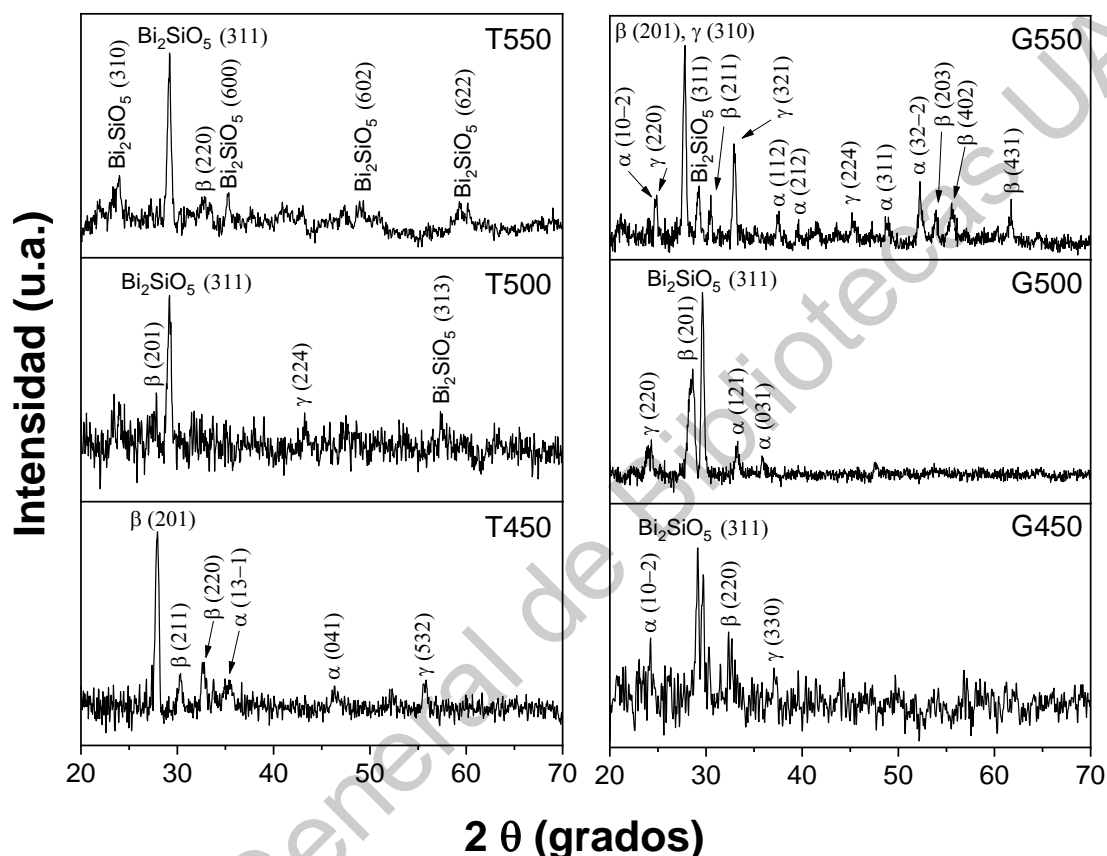


Figura 15. Patrones de difracción de rayos X de las películas de Bi₂O₃ a diferentes temperaturas de sinterizado para las dos síntesis trabajadas.

Se observa que, al aumentar la temperatura de sinterizado el material adquiere una estructura más cristalina, esto, debido a que en los procesos de sol-gel las películas delgadas requieren de un tiempo más largo en la etapa de envejecimiento para que se lleven a cabo las reacciones de polimerización y condensación, quedando material amorfo y sin cristalizar (Yu *et al.*, 2007;

Guzmán, 2014). La película obtenida a partir de la síntesis con glicerol fue la que presentó mayor cristalinidad. De manera general se observa una combinación de fases α , β y γ , en el material, además, de la presencia de Bi_2SiO_5 en algunos casos.

La presencia del Bi_2SiO_5 en las películas puede deberse a cierta deformación e interacción del sustrato con el material obtenido, esto, por efecto de las temperaturas utilizadas, especialmente a 550°C , ya que el vidrio común presenta su punto de transición vítrea aproximadamente entre 520°C - 600°C (Zarzycki, 1991). La presencia de este compuesto y los difractogramas obtenidos son similares a los reportados por Armelao *et al.* (1998).

Utilizando la ecuación de Sherrer-Debye, se determinaron los tamaños promedio de los cristales de las películas. En la Tabla V se presentan los resultados.

Tabla V. Tamaño de cristal de las películas obtenidas con las diferentes síntesis y temperaturas de sinterizado.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
T450	25
G450	30
T500	25
G500	25
T550	24
G550	23

6.2.2. Espectroscopía Raman

En la Figura 16 se presentan los espectros Raman correspondiente a las películas de Bi_2O_3 obtenidas con la síntesis de tritón y glicerol, a diferentes temperaturas de sinterizado.

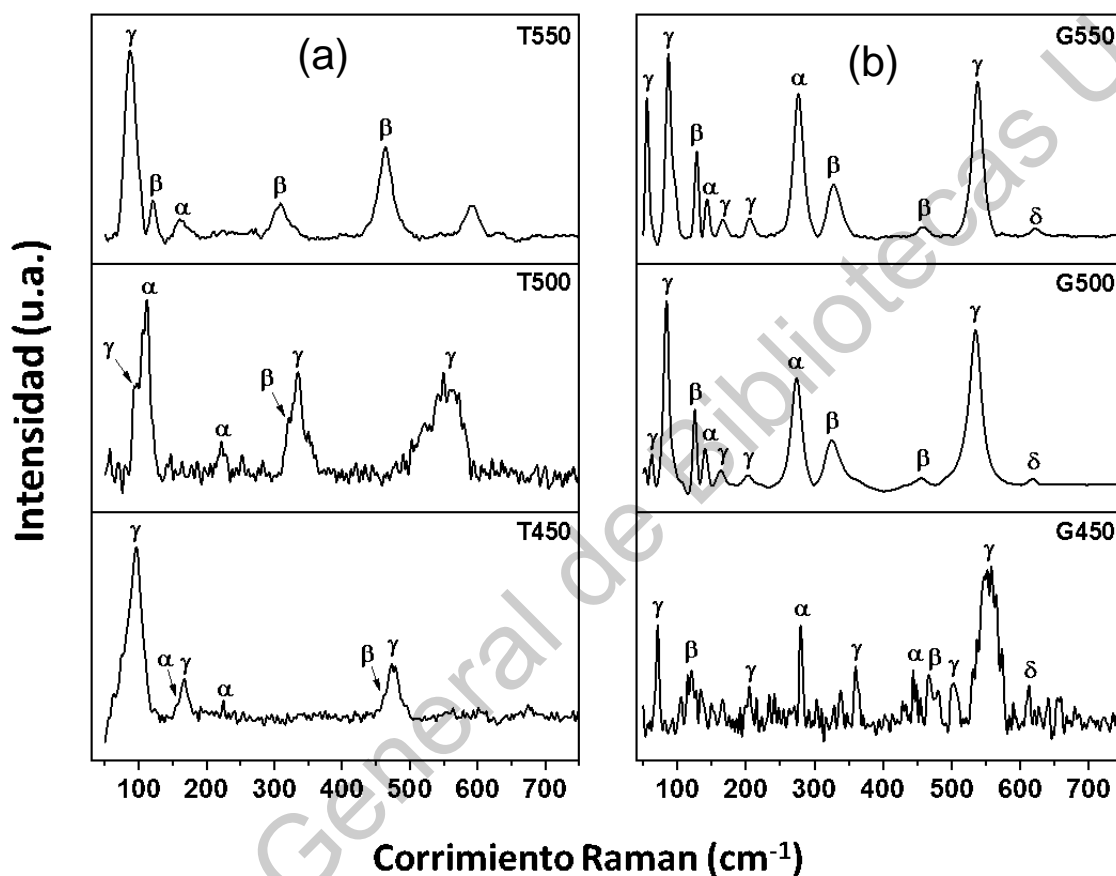


Figura 16. Espectros Raman de películas de Bi_2O_3 a diferentes temperaturas de sinterizado. a) Síntesis con tritón, b) síntesis con glicerol.

De manera general que observa que el material presenta señales más claras al tener una mayor temperatura de sinterizado, debido a su paso de material amorfo a policristalino. Para el caso de las películas sinterizadas a 450°C , la película con la síntesis de tritón (izquierda), presenta un espectro con cuatro bandas de baja intensidad, tres correspondientes a la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en 89, 166 y

461 cm^{-1} . Existe presencia de la fase β en el material, sin embargo, sus bandas se encuentran muy cercanas a bandas de gran intensidad pertenecientes a la fase γ , por lo que se encuentran en conjunto de éstas últimas, mismo caso sucede con la señal en 158 cm^{-1} perteneciente a la fase α . La película equivalente, G450, presenta un espectro Raman con bastante ruido y con señales de baja intensidad, pero más notorias que las obtenidas con la película T450. A pesar de mostrar el espectro de un material que no ha formado una estructura cristalina por completo, diez señales pueden ser observada en el espectro de esta película, estando presentes las fases α , β , γ y δ - Bi_2O_3 . Dos bandas características de la fase β se encuentran presentes, siendo éstas a 124 cm^{-1} y 463 cm^{-1} . La fase α presenta señales en 279 cm^{-1} , banda presente en los dos espectros de esta película a 500°C y 550°C, y una más en 446 cm^{-1} . La fase γ presenta dos señales en 89 cm^{-1} y 540 cm^{-1} , siendo visibles éstas dos, en los dos espectros anteriores que corresponden a las películas con síntesis de glicerol, pero con diferente intensidad. Finalmente, la señal de 614 cm^{-1} correspondiente a la fase δ - Bi_2O_3 , también se encuentra presente en el espectro.

La muestra T500 presenta un espectro con un poco de ruido, pero siguiendo un patrón parecido en la posición de las bandas. La banda correspondiente a la fase γ en 89 cm^{-1} y a la β en 124 cm^{-1} es eclipsada por la banda correspondiente a α en 119 cm^{-1} , ya que presenta una banda muy ancha, indicando que es un material más amorfo, mismo caso se da en la señal 310 cm^{-1} de β - Bi_2O_3 y 328 cm^{-1} de γ - Bi_2O_3 . También aquí aparece una señal correspondiente a α - Bi_2O_3 en 212 cm^{-1} y a γ - Bi_2O_3 en 328 cm^{-1} . Por otro lado, la película sintetizada con glicerol a 500°C presenta un espectro más definido y con bandas más intensas y menos anchas que las presentadas por la película descrita anterior, esto, debido a que el material logró un mayor arreglo cristalino. De manera general, el espectro Raman obtenido es muy similar al espectro de la película con la misma síntesis, pero sinterizada a 550°C, difiriendo solamente la intensidad de las bandas. Las tres bandas características del β - Bi_2O_3 siguen apareciendo, al

igual que las cinco bandas de la fase γ - Bi_2O_3 , las dos bandas correspondientes a α - Bi_2O_3 y la banda de δ - Bi_2O_3 en 614 cm^{-1} .

La muestra T550 presenta seis bandas, tres pertenecen a la fase β del Bi_2O_3 , ubicándose en 124 cm^{-1} , 310 cm^{-1} y 463 cm^{-1} , lo que confirma la presencia de la fase deseada en el material. La señal que aparece en 89 cm^{-1} y 158 cm^{-1} , corresponden a la fase γ y α , respectivamente. Comparando esta película con su homóloga obtenida con la síntesis de glicerol (G550), se observa que la segunda presenta un mayor número de bandas (ya que es un material más cristalino) y con diferentes intensidades. Las tres señales características del β - Bi_2O_3 siguen presentes en el material, sin embargo, las señales a 124 cm^{-1} y 310 cm^{-1} son más intensas y la señal de 463 cm^{-1} disminuye. La fase γ en esta película es muy notoria, presentando señales intensas a 58 , 89 , 168 y 206 cm^{-1} , también se presentan señales en 148 cm^{-1} y 279 cm^{-1} , correspondientes a la fase α - Bi_2O_3 . La aparición de múltiples fases en el material corrobora los resultados mostrados por difracción de rayos X, además, también se logró identificar a la fase δ - Bi_2O_3 en la señal de 614 cm^{-1} (Betsch *et al.*, 1978; Hardcastle y Washs, 1992; Narang *et al.*, 1994; Salazar *et al.*, 2005; Otálora *et al.*, 2015).

Cotejando estos resultados con los obtenidos por medio de la caracterización de difracción de rayos X, se corrobora la existencia de múltiples fases en las películas de Bi_2O_3 . La aparición de múltiples fases en películas delgadas de Bi_2O_3 , ya ha sido reportada en múltiples artículos, como es el caso de las investigaciones de Xiaohong *et al.*, (2007) y Jingjing *et al.*, (2017), en el que se obtenían películas por sol-gel, o bien, en los trabajos reportados por Correia *et al.*, (2018), Jiang *et al.*, (2018), Gomez *et al.*, (2015), Otálora *et al.*, (2015) y Leontie *et al.*, (2002), en los cuales por medio de erosión catódica y procesos de oxidación, respectivamente, se obtenían películas delgadas. Esta obtención de múltiples fases en el material se atribuye a la metaestabilidad de las mismas (específicamente β - Bi_2O_3 y γ - Bi_2O_3), ya que se trabajan con intervalos de temperaturas en los que se reportan cuatro de las siete fases del Bi_2O_3 .

6.3. Caracterización óptica

6.3.1. Espectroscopía UV-Vis

6.3.1.1. Películas de Bi₂O₃ a Partir de la Síntesis con Tritón

Para el caso de las películas de Bi₂O₃ obtenidas con surfactante tritón, el borde de absorción es de 300 nm, lo cual indica que el material se encuentra absorbiendo la luz en la región ultravioleta; este borde de absorción es prácticamente el mismo para las muestras T450, T500 y T550. Se observa que el porcentaje de transmisión (%T) de este material disminuye conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico; baja de un 90 % a un 65 %. Esto se atribuye a que las películas presentaron opacidad a mayor temperatura de tratamiento térmico (Figura 17a).

6.3.1.2. Películas de Bi₂O₃ a Partir de la Síntesis con Glicerol

Las películas de Bi₂O₃ con glicerol presentan un borde de absorción de 320 nm en las muestras sinterizadas a 450°C, en el caso de las películas de 500°C y 550°C, se observa que el borde de absorción se ha corrido hasta aproximadamente 350 nm y 370 nm, respectivamente. Esto nos indica que el material absorbe todavía en la región ultravioleta del espectro electromagnético, pero conforme aumenta la temperatura de sinterizado el borde de absorción se modifica, dando como resultado un corrimiento hacia una región más cercana al visible.

Al igual que en las películas de Bi₂O₃ con tritón, la transmisión del material disminuye conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, la transmisión promedio disminuye de 75% hasta 60%. La opacidad del material aumenta conforme incrementa la temperatura de sinterizado (Figura 17b).

Se observa que las películas de Bi₂O₃ con tratamientos térmicos a 550°C y sintetizadas con glicerol, tiene un borde de absorción que presenta un marcado corrimiento hacia la región visible, esto, comparándolo con las películas de Bi₂O₃

obtenidas con la síntesis de tritón a la misma temperatura de tratamiento térmico, siendo de 370 nm y 300 nm, respectivamente. Este borde de absorción de 370 nm, se atribuye a la combinación de las diferentes fases, las cuales aparecen en el material conforme aumenta la temperatura de sinterizado; cotejando este resultado con las caracterización en rayos X y espectroscopía Raman, se puede afirmar la existencia de la fase β , la cual contribuye a una absorción cercana a la región visible, pero que no entra completamente a esta región debido a la presencia también de fases como la α , la cual se ha reportado en diferentes artículos que sus bordes de absorción se encuentran dentro de la región UV (Timonah *et al.*, 2010; Barrera *et al.*, 2015; Gadhi *et al.*, 2017).

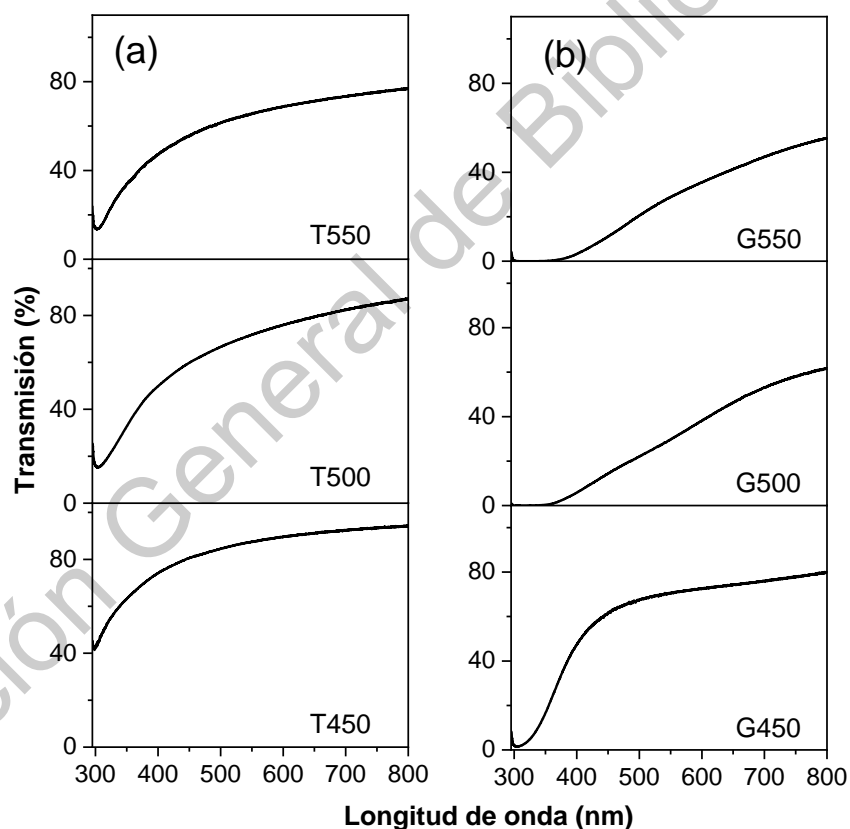


Figura 17. Espectros de transmisión óptica de películas de Bi_2O_3 a diferentes temperaturas de sinterizado. a) Síntesis con tritón y b) síntesis con glicerol.

6.3.2. Determinación del Ancho de Banda Prohibida

La determinación del ancho de banda prohibida (E_g), tiene una especial importancia en este tipo de materiales, ya que esto nos indica la cantidad de energía que se necesita para que pase un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Este valor puede verse modificado por el tipo de síntesis con el que se obtiene el material, la temperatura de sinterizado, el medio de depósito de la película, entre otros. Usando los datos de los espectros de transmisión y el modelo de bandas parabólicas de Tauc (1972), se determinó el ancho de banda prohibida de las películas de Bi_2O_3 ; los resultados se presentan en la Tabla VI.

Tabla VI. Valores de anchos de banda de las películas de Bi_2O_3 sinterizadas a diferentes temperaturas.

Temperatura de sinterizado ($^{\circ}\text{C}$)	E_g (eV)	
	Síntesis con tritón	Síntesis con glicerol
450	3.65	3.55
500	3.50	3.34
550	3.55	3.19

Se observa que conforme aumenta la temperatura de sinterizado en el material, el ancho de banda prohibida disminuye un poco. La muestra G550, fue la que presentó el menor valor de E_g (3.19 eV). En general estos valores se pueden atribuir a la combinación de fases que existe en el material. Timonah *et al.*, (2010), obtuvieron por la misma técnica de preparación y depósito, películas de Bi_2O_3 con valores de ancho de banda de 3.63 eV, 3.66 eV y 3.74 eV, para películas sinterizadas a 450°C , 500°C y 550°C , respectivamente. Leontie *et al.*, (2002; 2005; 2006), en cambio, obtuvieron películas delgadas por la técnica de evaporación, estas películas también presentaron una combinación de fase α y β , con lo que se

reportaron E_g de 2.29 eV a 3.31 eV; en el caso de películas delgadas depositadas mediante erosión catódica, los valores reportados fueron de 2.68 eV a 2.73 eV y para películas obtenidas por la técnica de láser pulsado, se reportaron valores de 2.90 eV a 3.83 eV. Otro caso reportado con diferentes valores de ancho de banda es el de Gujar *et al.*, (2008), trabajo en el que se reportaron valores de 2.4 eV a 2.55 eV en películas obtenidas por oxidación térmica, las cuales presentaron una combinación de fase α y β , o bien, en su trabajo de 2005, en el que los valores de las películas oscilaron entre 2.9 eV y 3.2 eV para el caso de películas obtenidas por el método de depósito por baño químico, en la que se presentó una combinación de la fase β y la fase no estequiométrica $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$. Por otro lado, se han estimado valores de 2.26-3.24 eV para la fase β en estado puro (Hyoun, 2007; Sami, 2014; Hyeon *et al.*, 2018), sin embargo, estos valores sólo se han obtenido en polvos o películas producidas por erosión catódica.

A continuación, se presentan los gráficos con las estimaciones del ancho de banda de las películas de Bi_2O_3 sintetizadas con tritón y glicerol (Figuras 18 y 19), y a diferentes temperaturas de sinterizado.

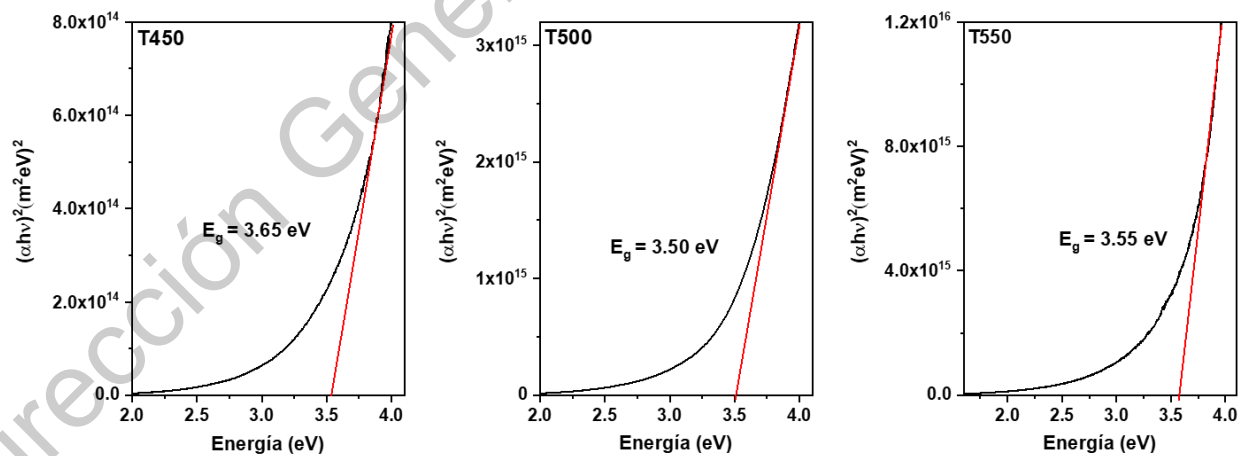


Figura 18. Estimación de la banda de energía prohibida en películas de Bi_2O_3 obtenidas con la síntesis del tritón.

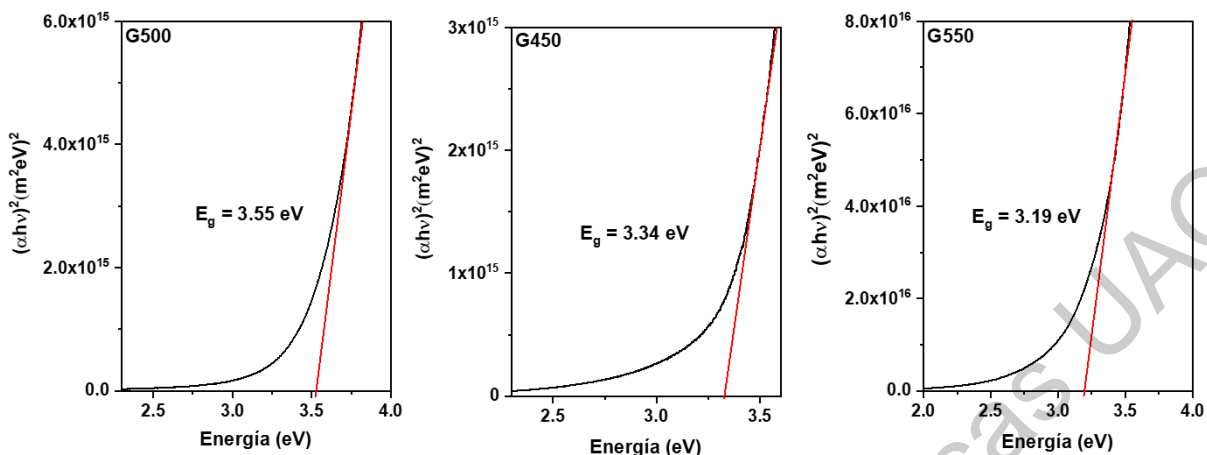


Figura 19. Estimación de la banda de energía prohibida en películas de Bi₂O₃ obtenidas con la síntesis de glicerol.

En estos gráficos, la representación de $(\alpha h\nu)^2$ vs Energía (eV), da lugar a una curva con una región recta cuya extrapolación al eje x, corresponde con la energía del ancho de banda prohibida del material. Los valores presentados pertenecen a anchos de banda prohibida directos.

6.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La técnica de microscopía electrónica de barrido proporciona información de una muestra a nivel micrométrico, permitiendo caracterizar el tamaño de partícula, su espesor o la morfología de una muestra.

Las micrografías presentadas a continuación pertenecen a películas con la síntesis de tritón para las tres temperaturas de sinterizado trabajadas. Las muestras fueron irradiadas a 1 kV de potencia con un aumento de 15 000 x.

En la Figura 20a se presenta la micrografía de la muestra T450, se observa un recubrimiento poco homogéneo y con gran rugosidad, también se observa la existencia de zonas en las que se da una compactación del material.

En las Figura 20b y 20c se observa un cambio en la morfología del material, las muestras son más homogéneas con agregados de formas irregulares, pero de tamaño uniforme.

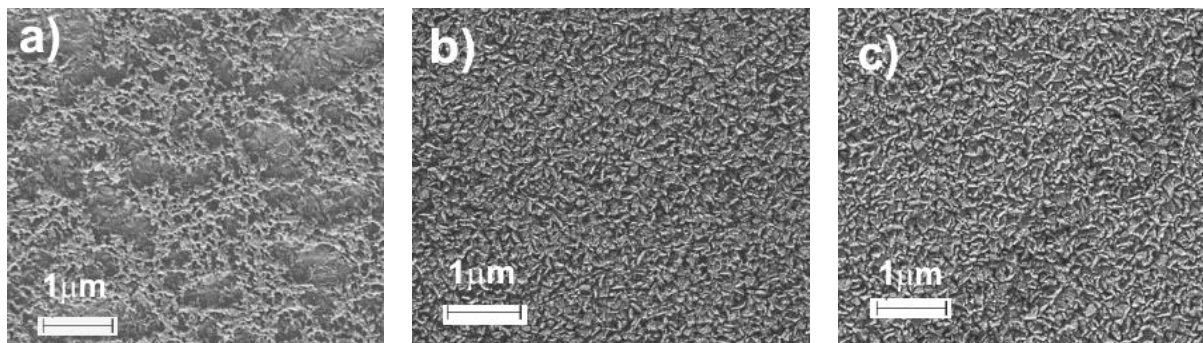


Figura 20. Micrografías MEB de películas de Bi_2O_3 con la síntesis de tritón a diferentes temperaturas de sinterizado: a) 450°C, b) 500°C y c) 550°C.

Las micrografías que se presentan a continuación (Figura 21) pertenecen a las películas de Bi_2O_3 con la síntesis de glicerol para las tres temperaturas de sinterizado trabajadas. Al igual que las muestras anteriores, todas fueron irradiadas a 1 kV de potencia y poseen un aumento de 15 000 x.

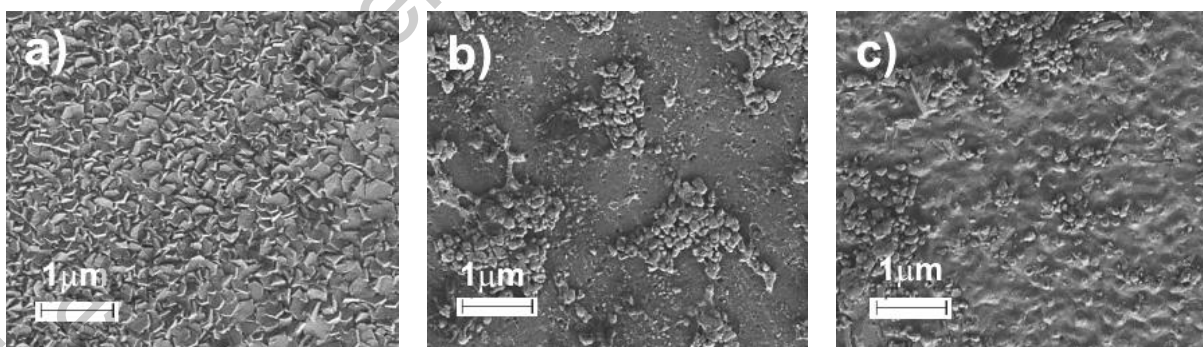


Figura 21. Micrografía MEB de películas de Bi_2O_3 con la síntesis de glicerol a diferentes temperaturas de sinterizado: a) 450°C, b) 500°C y c) 550°C.

La Figura 21a, presenta la micrografía correspondiente a la muestra G450. Se observa una morfología rugosa, que presenta láminas u hojuelas con formas hexagonales y cuadradas intercaladas entre sí, con tamaño uniforme. Las Figuras 21b y 21c, corresponden a las muestras G500 y G550, respectivamente. En ambas se observan zonas rugosas y zonas como alisadas y continuas. Sin embargo, en las zonas compactadas se pueden observar tenuemente los bordes de las láminas hexagonales y/o cuadradas.

6.5. Perfilometría

Los espesores de las películas fueron obtenidos mediante perfilometría. Primero se obtuvieron escalón mediante ataque químico sobre las películas y después se realizaron varias mediciones con el equipo. Los resultados se presentan en la Tabla VII.

Tabla VII. Espesores obtenidos por perfilómetro.

Muestra	Espesor (nm)
T450	102
T500	128
T550	65
G450	148
G500	140
G550	91

De maneja general se observa un decremento en el espesor de las películas al ir aumentando la temperatura de sinterizado. Esto se puede observar de manera más gráfica en las micrografías de la Figura 21, en que las películas presentan un compactamiento conforme aumenta la temperatura. Por otro lado, la disminución del espesor en las películas provoca que el borde de absorción del material disminuya, caso que también se puede observar al revisar los valores de

E_g reportados en la Tabla VI. Esto se cumple para las películas obtenidas con la síntesis de glicerol, sin embargo, con las películas obtenidas por la síntesis que involucra tritón, se observa un mayor espesor y un mayor ancho de banda en las películas sinterizadas a 500°C.

6.6. Experimentos de Fotodegradación

Los experimentos de fotodegradación de AM se realizaron a nivel laboratorio con irradiación ultravioleta e irradiación solar. Los resultados obtenidos han sido divididos en “experimentos con luz UV” y “experimentos con luz solar”, ambos casos incluyen la fotólisis, la cual consiste en la degradación de AM sin presencia de fotocatalizador. Los resultados son presentados con gráficos que relacionan la concentración remanente de AM en la solución (%) vs Tiempo de irradiación en horas. Posteriormente se presentan los ciclos de reúso de las películas bajo irradiación UV y las cinéticas de reacción correspondientes a cada película de Bi_2O_3 con diferente síntesis y temperatura de sinterizado.

El efecto de adsorción del colorante en las películas es mínimo comparándolo con la degradación obtenida por medio de las fotocatalisis, siendo aproximadamente de 2%. Estas pruebas fueron llevadas a cabo dejando la película en contacto con la solución de AM por un lapso de 5 horas y sin ningún tipo de irradiación, es decir, se llevaron a cabo en completa oscuridad.

6.6.1. Experimentos con Luz UV

La degradación del AM con las películas de Bi_2O_3 como fotocatalizador, obtenidas con las dos síntesis a diferentes temperaturas de sinterizado, se presentan en la Figura 22. Estas pruebas de fotodegradación corresponden a cinco horas de irradiación con luz ultravioleta. Además, la línea negra corresponde a la fotólisis del AM bajo las mismas condiciones, exceptuando la presencia del fotocatalizador. De manera general se observa que conforme aumenta la temperatura de sinterizado del material, se incrementa la actividad fotocatalítica. Esto se atribuye a que las películas sinterizadas a 550°C presentan una mayor cristalinidad.

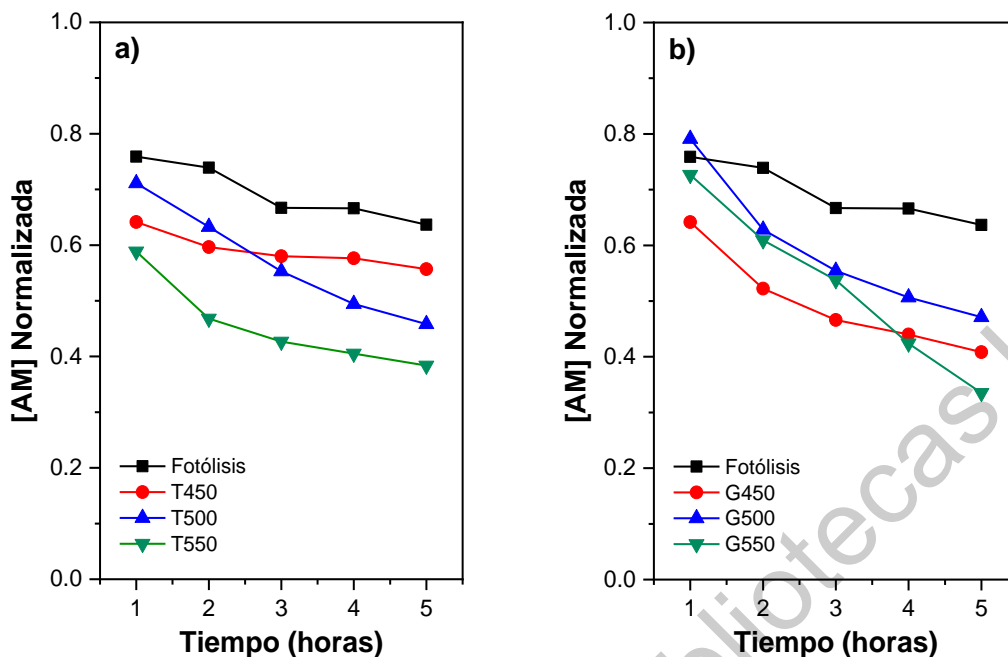


Figura 22. Fotodegradación de AM con luz UV. a) Síntesis con tritón y b) síntesis con glicerol.

De manera particular, la película obtenida con la síntesis que con glicerol y a 550°C, presenta una mayor fotodegradación, disminuyendo aproximadamente un 66.5% la concentración inicial del colorante. Por otro lado, la fotólisis del AM a cinco horas de irradiación es de 36.4%.

6.6.2. Experimentos con Luz Solar

Los gráficos correspondientes a las fotodegradaciones con irradiación solar se presentan en la Figura 23. De manera general, también se observa en estas películas que conforme aumenta la temperatura de sinterizado del material se incrementa la actividad fotocatalítica, siendo aún mayor que la presentada bajo irradiación ultravioleta.

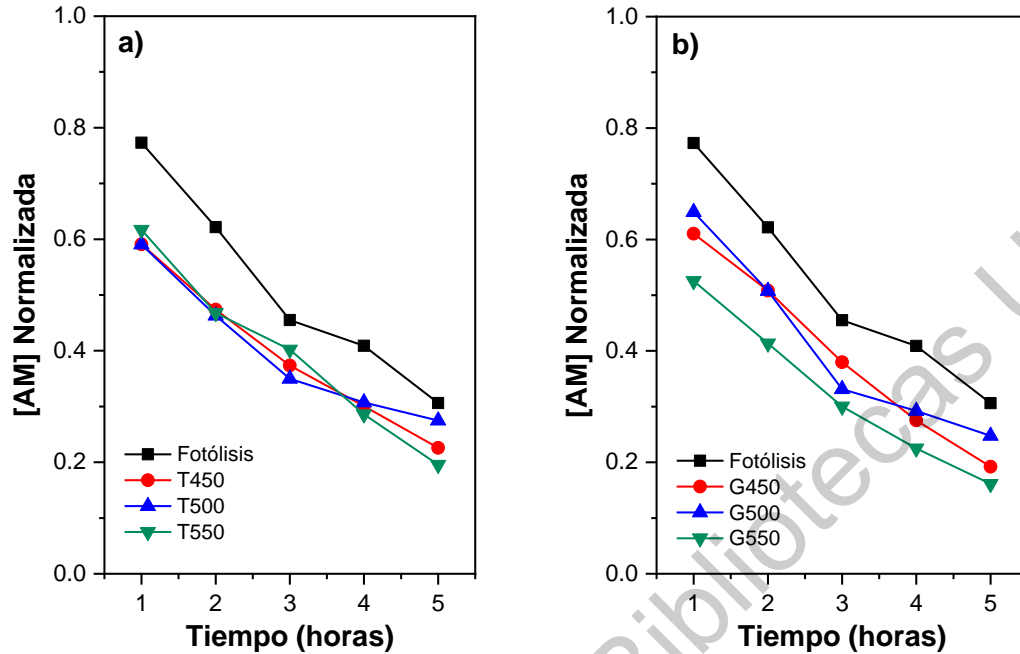


Figura 23. Fotodegradación de AM con luz solar. a) Síntesis con tritón y b) síntesis con glicerol.

Al igual que los resultados obtenidos con irradiación UV, la película obtenida con glicerol a 550°C presenta una mayor degradación del compuesto, siendo ésta de aproximadamente 85% con respecto a la concentración inicial del colorante. Por otro lado, la fotólisis del AM a cinco horas de irradiación solar aumentó su porcentaje de degradación a un 69.5%, sin embargo, sigue siendo menor el porcentaje de degradación de la fotólisis en comparación con los porcentajes obtenidos con el uso de películas de Bi_2O_3 .

A continuación, la Tabla VIII presenta una comparación entre los porcentajes de fotodegradación obtenidos con las películas de Bi_2O_3 a cinco horas de irradiación, con diferentes síntesis y a diferentes temperaturas de sinterizado; el

recuadro en amarillo remarca la película que degradó un mayor porcentaje de AM bajo irradiación solar, el cual corresponde a la muestra G550.

Tabla VIII. Fotocatálisis con películas de Bi₂O₃.

Temperatura de sinterizado		450°C		500°C		550°C	
Tipo de irradiación (% de fotodegradación)		UV	S	UV	S	UV	S
Síntesis	Tritón	44.3%	77.4%	54.2%	72.5%	61.6%	80.4%
	Glicerol	58.9%	80.7%	52.8%	75.2%	66.5%	85%

6.6.2.1. Comparación entre Películas de Bi₂O₃ y TiO₂

En la Figura 24 se muestran las curvas de degradación de AM con películas de las síntesis de tritón, glicerol y dióxido de titanio (TiO₂) sinterizadas a 550 °C, para tiempos de 1 a 5 horas de irradiación con luz solar. La película de TiO₂ se muestra en esta figura a fin de comparar la eficiencia de las películas de Bi₂O₃ frente a este material.

La degradación con las películas de Bi₂O₃ muestran una mayor remoción del AM; tiene un comportamiento lineal a diferencia de la película de TiO₂ que tiende a un decaimiento exponencial.

De acuerdo con lo anterior, las películas de Bi₂O₃ presentan un mejor desempeño catalítico con luz solar que el TiO₂. Esto puede atribuirse a que el Bi₂O₃ presente bordes de por debajo de 3.4 eV, el cual es el valor típico del ancho de banda prohibida del TiO₂ en película delgada.

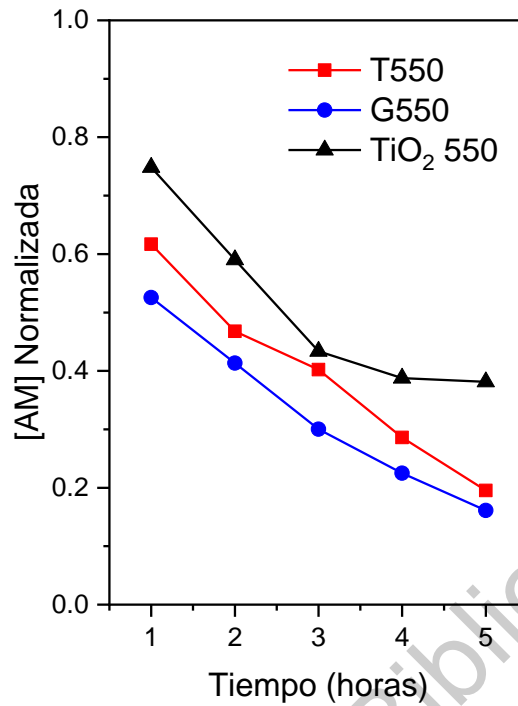


Figura 24. Comparación de la actividad fotocatalítica entre películas de Bi₂O₃ y TiO₂.

6.6.3. Cinética Química del Material

El orden de reacción y la constante cinética de reacción que presentaron las películas de Bi₂O₃ para el AM se obtuvieron a partir de los datos de fotocátalisis con luz solar. En la Tabla IX se presentan el orden de reacción, la constante cinética y la energía de activación para las películas a las diferentes temperaturas de sinterizado trabajadas.

Tabla IX. Propiedades cinéticas de las películas con luz solar.

Muestra	Orden de la reacción	Constante cinética	Energía de activación
T450	2ndo orden	0.4158 L·mol ⁻¹ ·h ⁻¹	0.5048 J/mol
T500	2ndo orden	0.4685 L·mol ⁻¹ ·h ⁻¹	1.7255 J/mol
T550	2ndo orden	0.2258 L·mol ⁻¹ ·h ⁻¹	1.6129 J/mol
G450	1er orden	0.4472 h ⁻¹	0.8888 J/mol
G500	2ndo orden	0.4395 L·mol ⁻¹ ·h ⁻¹	1.3129 J/mol
G550	2ndo orden	0.2054 L·mol ⁻¹ ·h ⁻¹	1.1235 J/mol

De manera general, se observa que el orden de reacción es de segundo grado. Esto indica que la fotodegradación del AM se lleva a cabo de manera desacelerada, por lo que se presenta un decaimiento exponencial durante la reacción del compuesto con respecto al tiempo.

La muestra G550 presenta la constante cinética más baja (0.2054 L·mol⁻¹·h⁻¹), lo cual reafirma que este material es el que lleva a cabo la fotodegradación del AM de manera más eficiente, ya que posee una energía de activación también más baja.

6.6.4. Radiación Solar

En los experimentos de fotodegradación bajo radiación solar se tomó en cuenta el índice de radiación incidente (W/m²) durante el lapso en que se llevaron a cabo las pruebas. En el gráfico con doble eje y de la Figura 24, presenta los porcentajes de fotodegradación obtenidos con las películas obtenidas con la síntesis de (a) tritón y (b) glicerol, además del índice de radiación promedio que se obtuvo durante el lapso en que duró la prueba.

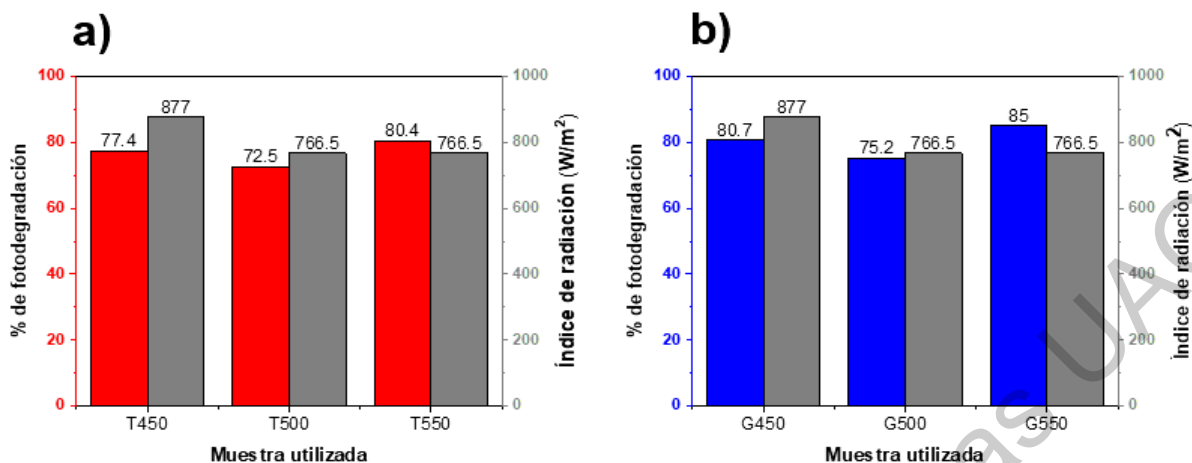


Figura 25. Gráfico que relaciona el % de fotodegradación bajo radiación solar y el índice de radiación solar promedio; a) Películas de Bi₂O₃ con síntesis de tritón y b) Bi₂O₃ con síntesis de glicerol.

Se observa una relación entre el porcentaje de fotodegradación obtenido y el índice de radiación solar promedio en el que se realizaron las pruebas. Al existir un mayor índice de radiación, las películas presentan un mejor desempeño fotocatalítico, caso que se puede observar con las películas sinterizadas a 450°C. Las películas sinterizadas a 500°C presentan un menor porcentaje de fotodegradación del AM, comparándolas con las sinterizadas a 450°C, esto puede ser atribuido a que el índice de radiación solar fue menor durante las pruebas en que se realizaron dichas fotodegradaciones (766.5 W/m² vs 877 W/m², respectivamente). Finalmente, las películas sinterizadas a 550°C presentan los porcentajes de fotodegradación más altos, con respecto a las películas anteriores, esto, a pesar de que las pruebas con estas películas fueron llevadas a cabo con un menor índice de radiación solar (766.5 W/m²), indicando que muy probablemente estas películas al ser expuestas a un mayor índice de radiación obtendrían valores más elevados en la fotodegradación de AM, compuesto utilizado en este caso.

7. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de Bi_2O_3 por la técnica sol-gel sobre sustratos de vidrios, partiendo de dos soluciones precursoras. Las películas obtenidas con la síntesis en donde se empleó el surfactante glicerol, fueron las que presentaron bordes de absorción más cercanos a la región visible del espectro electromagnético para las tres temperaturas de sinterizado trabajadas (450 °C, 500 °C y 550°C). Se estableció, que la temperatura de sinterizado tiene una gran influencia en la cristalinidad del material.

Mediante la difracción de rayos X y espectroscopía Raman, se confirmó la presencia de la fase β - Bi_2O_3 en el material obtenido, misma que se ha reportado como la fase con mayor actividad catalítica. Aunque no se logró obtener la fase β pura, se observó que a mayor temperatura de sinterizado mayor presencia de esta fase.

La presencia de las fases α , β , γ y δ en las películas, observadas por rayos X y Raman, influyó en el valor final del ancho de banda prohibida, siendo el más bajo de 3.19 eV (muestra G550). Las fases α y γ , son materiales reportados con un valor de ancho de banda prohibida mayor a 3 eV.

La morfología de las películas no tuvo una gran influencia en la actividad catalítica del material. Para 550°C las películas presentaron zonas compactas con muy poca rugosidad, sin embargo, su actividad fue la mejor de este trabajo.

Finalmente, las películas con tratamiento térmico a 550°C de ambas síntesis son las que presentan los mayores rendimientos para la fotodegradación del AM, tanto para los experimentos bajo radiación con luz UV, como solar. Destaca la película G550 con un 85%. La comparación del desempeño fotocatalítico bajo radiación solar entre las películas G550, T550 y TiO_2 -550, presentó una mayor degradación de AM por parte de las primeras dos, siendo de aproximadamente un 25% mayor al obtenido con la película de TiO_2 -550.

8. Bibliografía

- Ameta R., Meenakshi S., Surbhi B. y Ameta S. 2018. Advance Oxidation Processes for Wastewater Treatment. Academic Press. pp. 135-175.
- Armelao L., Colombo P. y Fabrizio M. 1998. Synthesis of Bi_2O_3 and $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ Thin Films by the Sol-Gel Method. Journal of Sol-Gel Science and Technology. pp. 213-217.
- Askeland R. Donald, Fulay Pradeep P. y Wrih Wendelin J. 2012. Ciencia e Ingeniería de materiales. D.F.: CENGAGE Learning. pp. 733, 734-736-739.
- Barrera-Mota K., Bizarro M., Castellino M., Tlagiaferro A., Hernández A y Rodil E. 2015. Spray deposited $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanostructures films with visible photocatalytic activity for solar water treatment. Photochemical and Photobiological Sciences. Vol 14., No. 06, pp., 1110-1119.
- Bedoya A. 2015. Fabricación y Caracterización de Películas Delgadas de Óxidos Transparentes con Aplicaciones Ópticas (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Nuevo León (México). Recuperada en: <http://eprints.uanl.mx/10992/1/1080215490.pdf>.
- Betsch R. J. y White W. B. 1978. Vibrational spectra of bismuth oxide and the sillenite-structure bismuth oxide derivatives. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. pp. 505-514.
- Bora L. V. y Mewada R. K. 2017. Visible/solar light active photocatalysis for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. pp. 1393-1421.
- Brinker C. Jeffrey y Hurd A. 1994. Fundamentals of sol-gel dip-coating. Journal de Physique III, EDP Sciences. Vol. 04, No. 07, pp. 1231-1242.
- Byrne C., Gokulakrishnan S. y Suresh C. 2018. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. Journal of Environmental Chemical Engineering. pp. 3531-3555.
- Carriazo J. G., Moreno F. M., Molina R. A. y Moreno S. 2010. Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis. Applied Clay Science. pp. 401-408.

- Castañeda C. J. UdG (Universidad de Guadalajara). 2017. Fabricación de Materiales Amorfos y Policristalinos por la ruta sol-gel. Recuperado de: <http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm>.
- Cheng H., Huang B., Lu J., Zeyan QW., Bing X., Xiaoyan Q., Xiaoyang Z. y Ying D. 2010. Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi₂O₃ polymorphs. *Physical Chemistry Chemical Physics*. pp. 15468-15475.
- Clavijo Penagos J. A. 2015. Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocátalisis con TiO₂/UV: caso azul de metileno. *Revista Elementos*. No. 03, pp. 01-08.
- Demeestere K., Dewulf J. y Van Langenhove H. 2007. Heterogeneous Photocatalysis as an Advance Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. pp. 489-538.
- Deng H., Hao W. y Xu H. 2011. A Transition Phase in the Transformation from α , β , ϵ to δ -Bismuth Oxide. *Chinese Physic Letters*. Vol. 28, No. 05, pp. 056101-056104.
- Dong-Kyun S. y Hoffman R. 1999. Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials. *Theoretical Chemistry Accounts*. pp. 23-32.
- Durán A. 1986. Sol-gel, un nuevo camino hacia el vidrio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. pp. 395-405.
- EESemi 2006. Thin Films. Recuperado de: <https://eesemi.com/thinfilms.htm>.
- Eshaghi A., Hakimi Javad M. y Zalli Abbas. 2014. Fabrication of titanium oxide (TZO) sol-gel derived nanostructured thin film and investigation of its optical and electrical properties. *Optik Optiks*. pp. 5610-5613.
- Esquivel R., González V. A. y Arias E. 2007. Relación estructura-luminiscencia en aductos de condensación aldólica. *Ingenierías, Universidad Autónoma de Nuevo León*. Vol. 10, No. 34, pp. 69-75.

- Fujishima A. y Honda K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. pp. 37-38.
- Fujishima A. y Zhang X. 2005. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*. pp. 750-760.
- Gadhi T., Gómez-Velázquez L., Bizarro M., Hernández-Gordillo A., Tagliaferro A., y Rodil E. 2017. Evaluation of the photodiscoloration efficiency of β - Bi_2O_3 films deposited on different substrates by pneumatic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. pp. 119-126.
- Gomez L. Celia, Depablos-Rivera O., Silva-Bermudez P., Muhl S., Lejeune M., Charvet S., Barroy P., Camps E. y Rodil E. 2015. Opto-electronic properties of bismuth oxide films presenting different crystallographic phases. *Thin Solid Films*. pp. 103-112.
- Guangming W., Attia S.M., Wang J., Shen J. y Jianhua M. 2002. Review on sol-gel derived coatings: Process, techniques and optical applications. *Journal of Material Science and Technology*. pp. 211-218.
- Gujar T. P., Shinde V.R. y Lokande C.D., Mane R. S. and Sung-Hwan H. 2005. Bismuth oxide thin films prepared by chemical bath deposition (CBD) method: annealing effect. *Applied Surface Science*. pp. 161-167.
- Gujar T. P., Shinde V.R. y Lokande C.D. 2008. The influence of oxidation temperature on structural, optical and electrical properties of thermally oxidized bismuth oxide films. *Applied Surface Science*. pp. 4186-4190.
- Gurauskis J., Fossmark S., Lein H. y Kjell W. 2012. Processing of thin film ceramic membranes for oxygen separation. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 32, No. 03, pp. 649-655.
- Gutiérrez M. P. y Castellanos M. A. 2011. Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO_2 . *Mundo Nano*. Vol. 04, No. 01. pp. 67-73.
- Guzmán V. 2014. Recubrimientos Fotocatalíticos sobre Sustratos Olíméricos para la Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles a Baja Temperatura (Tesis Doctoral). Centro de Investigación de Materiales Avanzados (México). Recuperada de:

<https://www.repositorionacionalcti.mx/recurso/oai:cimav.repositorioinstitucional.mx:1004/73>.

Haimei F., Haiyan L., Bingkun L., Yongchun L. Tengfeng X. y Dejun W. 2012. Photoinduced Charge Transfer Properties and Photocatalytic Activity in Bi₂O₃/BaTiO₃ Composite Photocatalyst. *Applied Materials and Interfaces*. pp. 4853-4857.

Hardcastle F. y Washs I. E. 1992. The Molecular Structure of Bismuth Oxide by Raman Spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*. pp. 319-331.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*. pp. 69-96.

Hou J., Yang C., Wang Z., Weilin Z., Shuqiang J. y Hongmin Z. 2013. In Situ Synthesis of α - β phase heterojunction on Bi₂O₃ nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*. pp. 504-511.

Hyeon J., Soojong P., Kwang D., Tae H. K., Myong Y. C. y Kang Y. L. 2018. Fabrication of porous β -Bi₂O₃ nanoplates by phase transformation of bismuth precursor via low-temperature thermal decomposition process and their enhanced photocatalytic activity. *Colloid and Surface Science A*. pp. 37-45.

Hyoun Woo Kim. 2008. Synthesis and characterization of crystalline β -Bi₂O₃ nanobelts. *Thin Solid Films*. pp. 3665-3668.

Ilijinas A., Burinskas S. y Dudonis J. 2010. Synthesis of Bismuth Oxide Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Proceedings of the VIII International Conference ION 2010, Kazimierz Dolny, Poland: Acta Physica Polonica A.*, June 14-17. Vol. 120, No. 01.

Instituto di Fotonica e Nanotecnologie 2017. Sol-Gel Principles. Recuperado de: <http://www.tn.ifn.cnr.it/facilities/sol-gel-room/sol-gel-principles>.

Iyyapushpam S., Nishanthi S. T. y Pathinettam P. 2012. Synthesis of room temperature bismuth oxide and its photocatalytic activity. *Materials Letters*. pp. 25-27.

- Jiang J., Gen Lim D., Ramadoss K. y Ramanathan S. 2018. Ionic conduction and unipolar resistance switching in δ -phase Bi_2O_3 thin films. *Solid State Electronics*. pp. 13-20.
- Jingjing Y. Ji S. y Shengwen Y. 2017. The electrochromic behavior of Bi_2O_3 thin film prepared by sol-gel technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. pp. 239-245.
- Khan M., Adil S. F. y Al-Mayouf A. 2015. Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*. pp. 462-464.
- Leontie L., Caraman M., Delibaş M. and Rusu G. I. 2001. Optical properties of bismuth trioxide thin films. *Materials Research Bulletin*. pp. 1629-1637.
- Leontie L., Caraman M., Alexe M. y Harnagea C. 2002. Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. *Surface Science*. pp. 480-485.
- Leontie L., Caraman M., Visinoiu A. y Rusu G. I. 2005. On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. pp. 230-235.
- Leontie L. 2006. Optical properties of bismuth oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Journal of Optoelectronics and Advance Materials*. Vol. 08, No. 03, pp. 1221-1224.
- Levy D. y Zayat M. 2015. *The Sol-gel Handbook*. Alemania: Wiley-VCH. pp. 3-5.
- Mangonon Pat L. 2001. *Ciencia de Materiales: Selección y diseño*. Primera edición. México: Pearson Educación. pp. 118-120.
- Mincrust 2019. *Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues*. Recuperado de: <http://database.iem.ac.ru/mincrust>.
- Narang S. N., Patel N. D. y Kartha V. B. 1994. Infrared and Raman spectral studies and normal modes of α - Bi_2O_3 . *Journal of Molecular Structure*. pp. 221-235.
- National Renewable Energy Laboratory 2019. *Thin Film Material Science and Processing*. Recuperado de: <https://www.nrel.gov/materials-science/thin-film.html>.
- Névarez M., Espinoza P., Quiroz F. y Bunsho O. 2017. Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO_2 . *Avances en Química*. Vol. 12, No. 03, pp. 31-47.

- Nieto E., Fernández J. F., Durán P. y Moure C. 1994. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 33, No. 05, pp. 245-258.
- Orlov V. G., Bush A. A., Ivanov S. A. y Zhurov. 1997. Anomalies in the physical properties of the α form of bismuth oxide. Physics of the Solid State. pp. 770-774.
- Ossila 2019. Dip-Coating. Recuperado de: <https://www.ossila.com/pages/dip-coating-theory-film-thickness>.
- Otálora B., D.M., Olaya Florez J.J., y Dussan A. 2015. Microestructura y propiedades eléctricas de bismuto y óxido de bismuto depositados por magnetron sputtering UBM. Revista mexicana de Física. Vol. 61, No. 105, pp. 18-25.
- Qiao Q., Li W. Y., Zhang J. Z., Hu Z. G. y Chu J. H. 2017. Experimental Investigations of the Bismuth Oxide Film Grown by Atomic Layer Deposition Using Tryphenyl Bismuth. Thin Solid Films. pp, 65-70.
- Ratova M., Redfern J., Verran J. y Peter J. K. 2018. Highly efficient photocatalytic bismuth oxide coatings and their antimicrobial properties under visible light irradiation. Applied Catalysis B: Environmental. pp. 223-232.
- Reyes A. 2015. Síntesis y caracterización de películas delgadas transparentes y conductoras (base ZnO) para el aprovechamiento de la energía solar (Tesis de Maestría). Centro de Investigación de Materiales Avanzados (México). Recuperada en: <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/91/1/Tesis%20Alejandra%20Reyes%20Verduzco.pdf>.
- Salazar P. A., Camacho L. M., Morales L. A. y Sánchez M. V. 2005. Structural evolution of Bi_2O_3 prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles. Superficies y Vacío. pp. 4-8.
- Sakka Sumio. 2013. Handbook of Advanced Ceramics. Japón: Elsevier Inc. pp. 884.

- Sammes N. M., Tompsett G. A., Näfe H. and Aldinger F. 1999. Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity. *Journal of the European Society*. pp. 1801-1826.
- Sami Ali R. 2014. Structural and optical properties of nanostructured bismuth oxide. *Interational Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. pp. 64-72.
- Sánchez D., Juárez I., Torres M. y De León-Abarte I. 2016. Photocatalytic properties of Bi₂O₃ powders obtained by an ultrasound-assisted precipitation method. *Ceramics International*. pp. 2013-2020.
- Sangiorgi N., Averza L., Tatti R., Verucchi R. y Sanson A. 2017. Spectrophotometric metod for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Optical Materials*. pp. 18-25.
- Selvamani T., Anandan S., Granone L., Bahnemann D. y Ashokkumar M. 2019. Phase-controlled synthesis of bismuth oxide polymorphs for photocatalytic applications. *Materials Chemistry Frontiers*. pp. 1664-1673.
- Shaffer P. J., Saxena A., Antonovich S. D., Sanders T. H., Warner B. S. 2000. *Ciencia y Diseño de Ingeniería de los Materiales*. D.F.: Continental. pp. 427.
- Shtarev D. S., Shtareva A.V., Syuy A. V. y Pereginia M. V. 2015. Synthesis and photocatalytic properties of alkaline earth metals bismuthates–bismuth oxide compositions. *Optik*. pp. 1414-1420.
- Shuk P., Wiemhöfer H., Guth U., Göpel W. y Greenblatt M. 1996. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃. *Solid State Ionic*. pp. 179-196.
- Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernández I. P. y Di Somma I. 2015. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some comercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*. pp. 90-123.
- Su B. Y. Hong y C. M. Tseng. 2004. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*. pp. 119-126.
- Tauc J. (1972). States in the gap. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 8., No. 10, pp. 569-585.

- Timonah N, Yang C., Yu Y., Yong Y., Yinghua N. y Liang S. 2010. Properties of Bi_2O_3 thin films prepared via a modified Pechini route. *Current Applied Physics*. Vol. 10, No. 08, pp. 1372-1377.
- Tong C., Qiang H., Wenjuan Y., Chenglan X., Daimei C., Chao M., Wenqing Y. y Yongfa Z. 2018. A honeycomb multilevel structure Bi_2O_3 with highly efficient catalytic activity driven by bias voltage and oxygen defect. *Applied Catalysis B: Environmental*. pp. 442-448.
- UMA (Universidad de Málaga). 2018. Determinación de Banda de Energía Prohibida. Recuperado de: http://webpersonal.uma.es/~jmpeula/banda_prohibida.html.
- Vega de Kuyper J. C. y Ramírez M. S. 2014. Fuentes de Energía, Renovables y no Renovables. México: Alfaomega. pp. 207, 208, 283.
- Waseem R., Bahnemann D. y Muneer M. 2018. A green approach for degradation of organic pollutants using rare earth metal doped bismuth oxide. *Catalysis Today*. pp. 89-98.
- Waseem R., Haque M. M., Munner M., Harada T. y Matsumura M. 2015. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of visible light induced bismuth oxide nanoparticle. *Alloys and Compounds*. pp. 641-650.
- Weidong H., Wei Q., Xiaohong W., Xianbo D., Long C. y Zhaohua J. 2007. The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol-gel method. *Thin Solid Films*. pp. 5362-5365.
- William D. Callister Jr. 2007. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales 2. Barcelona: Reverté. pp. 623-629.
- William F. Smith y Javad Hashemi. 2006. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. India: McGraw Hill. pp. 792, 795, 801.
- Wisam J. A. y Abbas K. J. 2015. Effective doping concentration of indium on zinc oxide films using chemical spray pyrolysis technique. *Optik*. pp. 2771-2774.
- Würfel Peter. 2009. Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts. Alemania: Wiley. pp. 41, 42.

- Xiangchao M. y Zisheng Z. 2016. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. pp. 533-549.
- Xiaohong W., Wei Q. y Weindong H. 2007. Thin bismuth oxide films prepared through the sol-gel method. *Materials Letters*. pp. 167-171.
- Xin Y., Xiaojuan L., Shangjun L. Chunping J., Jing T., Gang W., Jinwei C. y Ruilin W. 2013. Visible light photoelectrochemical properties of β - Bi_2O_3 nanoporous films: A study of the dependence on thermal treatment and films thickness. *Applied Surface Science*. pp. 538-543.
- Yu J., Wang G., Cheng B., Wang G. y Minghua Z. 2007. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructure of bimodal mesoporous TiO_2 powders. *Applied Catalysis B: Environmental*. pp. 171-180.
- Zanella R. 2012. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*. Vol. 5, No. 01, pp. 69-81.
- Zarzycki J. 1991. *Glasses and the vitreous state*. Nueva York: Cambridge University Press.
- Zhang F., Wang X., Liu H., Liu C., Wan Y., Long Y. y Cai Z. 2019. Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology. *Applied Sciences*. Vol. 09, No. 12, No. Art., 2489.
- Zhang X., Mao L., Wang J. y Zhang H. 2015. Investigation on ultrathin titanium oxide films synthesized by surface sol-gel method. *Optik Optiks*. pp. 2780-2783.