



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS
DE ZnO Y Bi₂O₃ PARA APLICACIONES
FOTOCATALÍTICAS CON LUZ SOLAR**

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias de la Energía

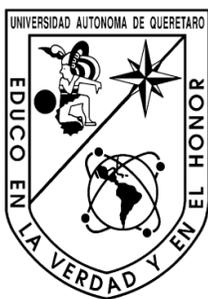
PRESENTA

I.Q.M. DANIEL APOLINAR AMARO CARAVEO

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2022.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA

Maestra en Ciencias de la Energía

**PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS DE
ZnO Y Bi₂O₃ PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS CON
LUZ SOLAR**

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias de la Energía

PRESENTA

I.Q.M. DANIEL APOLINAR AMARO CARAVEO

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SINODALES

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Presidente

Firma

Dr. Francisco Javier De Moure Flores
Secretario

Firma

Dr. Adrián Sosa Domínguez
Vocal

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Vocal

Firma

Dr. José Santos Cruz
Suplente

Firma

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
Septiembre 2022 México

DEDICATORIA

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y mi hermano, por ser mi guía, mi ejemplo y la fuente de inagotable energía para seguir adelante. A mi familia en general, por su increíble apoyo y amor tanto a mi como a mi familia.

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

A todos mis amigos y compañeros, que dentro y fuera del laboratorio me han apoyado y no dudan en echarme un mano en cualquier momento: Odette, Razzon, Miriam, Arturo, Alan, Daniel, Karen.

Finalmente, se agradece por el financiamiento y el apoyo recibido por parte del Comité Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)

ÍNDICE

Resumen	1
1. Introducción	3
2. Antecedentes	5
2.1. Fotocatálisis	6
2.1.1. Mecanismo de fotocatálisis	7
2.1.2. Fotodegradación	8
2.1.3. Fotosíntesis	10
2.1.4. Irradiación solar	11
2.2. Semiconductores.....	12
2.2.1. Óxidos semiconductores.....	13
2.3. Técnicas de obtención.....	18
2.3.1. Método sol-gel	19
2.3.2. Recubrimiento por inmersión	19
3. Hipótesis	22
4. Objetivos	23
4.1. General.....	23
4.2. Específicos	23
5. Metodología	24
5.1. Limpieza de sustratos de vidrio	25
5.2. Preparación de la solución precursora de Bi_2O_3	26
5.3. Preparación de la solución precursora de ZnO	26
5.4. Preparación de soluciones precursoras con diferentes razones Bi/Zn	26
5.5. Recubrimiento de sustratos y proceso de sinterizado	27

5.6. Caracterización de películas	28
5.6.1. Espectroscopia UV-Vis	28
5.6.2. Espectroscopia Raman.....	28
5.6.3. Difracción de rayos X.....	28
5.6.4. Perfilometría	29
5.6.5. Microscopia electrónica de barrido	29
5.6.6. Actividad catalítica.....	29
5.6.7. Fotodegradación con luz solar	31
5.6.8. Cinética de reacción	32
5.6.9. Fotoreducción de CO ₂	33
5.6.10. Procesamiento de datos.....	34
6. Resultados y discusión	35
6.1. Soluciones precursoras	35
6.2. Espectroscopia UV-Vis.....	35
6.3. Espectroscopia Raman	39
6.4. Difracción de Rayos X.....	42
6.4.1. Tamaño de cristalito.....	44
6.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	46
6.6. Experimentos de fotodegradación.....	47
6.6.1. Lámpara fluorescente	48
6.6.2. Lámpara de luz negra.....	49
6.6.3. Lámpara Germicida	49
6.6.4. Cinética de degradación del AM.....	51
6.6.5. Fotodegradación de la tartrazina con luz solar	53

6.6.6. Cinética de degradación de la tartrazina con luz solar.....	55
6.7. Experimentos de fotoreducción	57
7. Conclusiones	59
8. Referencias.....	61

Índice de Tablas

Tabla 1. Valores de espesor, ancho de banda prohibida y su equivalente en longitud de onda de las películas a diferentes razones Bi/Zn y temperatura de sinterizado (Ts).	38
Tabla 2. Acotación de las fases en los difractogramas de rayos X.....	43
Tabla 3. Tamaño de cristalito.	45
Tabla 4. Porcentaje de degradación del AM utilizando lámpara fluorescente.	49
Tabla 5. Porcentaje de degradación del AM utilizando lámpara de luz negra.	50
Tabla 6. Porcentaje de degradación del AM utilizando lámpara germicida.	52
Tabla 7. Porcentaje de degradación de tartrazina utilizando luz solar.....	54

Índice de Figuras

Figura 1. Mecanismo de fotocátalisis.	8
Figura 2. (A) Diagrama de energías para la conversión de CO ₂ en otras moléculas, (B) Esquema del principio de operación de la conversión fotocatalítica de CO ₂	10
Figura 3. Espectro solar normalizado.....	12
Figura 4. Aislante, semiconductor y conductor desde el punto de vista de la teoría de bandas.	14
Figura 5. a) Estructura tipo wurtzita del ZnO, b) estructura de bandas del ZnO. ..	16
Figura 6. Estructuras cristalinas de las fases α, β, γ y δ del Bi ₂ O ₃	17
Figura 7. Estructura de bandas de la fase β del Bi ₂ O ₃	18
Figura 8. Proceso general sol-gel	20
Figura 9. Proceso de inmersión-remoción.	21
Figura 10. Esquema general de la metodología.....	24
Figura 11. Lavado de sustratos de vidrio con mezcla crómica en la caja coplin. ..	25
Figura 12. Composiciones Bi/Zn planeadas.....	27
Figura 13. Solución precursora con precipitado blanco, no apta para la realización de películas delgada.	27
Figura 14. Reactor para la prueba de fotocátalisis con lámpara.	30
Figura 15. Espectros de absorbancia y curva de calibración de los estándares externos de AM.....	30
Figura 16. Pruebas fotocatalíticas con luz solar.....	31
Figura 17. Espectros de absorbancia y curva de calibración de los estándares externos de tartrazina.	32
Figura 18. Reactor para la fotoreducción de CO ₂	33
Figura 19. Espectros de absorbancia y curva de calibración para la cuantificación de metanol.	34
Figura 20. a) Soluciones resultantes. b) Nomenclatura de las muestras.	35
Figura 21. Pruebas fotocatalíticas con luz solar.....	36

Figura 22. Espectros de transmisión de las diferentes razones Bi/Zn.....	37
Figura 23. Espectros Raman de películas a diferentes razones Bi/Zn, sinterizadas a 450 °C.....	40
Figura 24. Espectros Raman de películas a diferentes razones Bi/Zn, sinterizadas a 500 °C.....	41
Figura 25. Espectros Raman de películas a diferentes razones Bi/Zn, sinterizadas a 550 °C.....	41
Figura 26. Patrones de difracción de rayos X de algunas películas seleccionadas	43
Figura 27. Micrográficas MEB de algunas películas de Bi/Zn a 100000 aumentos (a, c y d) y 50000 aumentos (b).	46
Figura 28. Concentración normalizada de AM residual después de la irradiación con lámpara fluorescente por 3 horas.....	48
Figura 29. Concentración normalizada de AM residual después de la irradiación con lámpara de luz negra por 3 horas.	50
Figura 30. Concentración normalizada de AM residual después de la irradiación con lámpara de luz germicida por 3 horas.	51
Figura 31. Fotodegradación de AM con lámpara germicida y con luz solar.....	53
Figura 32. Concentración normalizada de TAR después de 3 horas de irradiación solar.	54
Figura 33. Fotodegradación de tartrazina con lámpara germicida y con luz solar.....	55
Figura 34. Diagrama de bandas de la unión Bi ₂ O ₃ /ZnO.....	56
Figura 35. Producción de metanol en µL como función del tiempo, para las películas seleccionadas.	58

Resumen

El problema ambiental es el tema de cabecera de los últimos años, el uso irresponsable y la explotación de combustibles fósiles son apenas la punta del iceberg de todo el problema climático. Los desechos industriales y farmacéuticos, entre otros, han causado grandes estragos en la flora y fauna del planeta generando un desequilibrio en los diferentes ecosistemas. Dentro de las diferentes estrategias para mitigar estos problemas, se encuentran la conversión, aprovechamiento y transformación de fuentes alternativas de energía, como lo es la luz solar. Destacándose el uso de las fotoceldas y calentadores solares, pero también existen técnicas que pueden hacer uso de esta fuente de energía para llevar a cabo procesos de limpieza u obtención de combustibles limpios como lo es la fotocatalisis. En este trabajo se obtuvieron mediante las técnicas sol-gel e inmersión-remoción, películas delgadas de óxido de bismuto (Bi_2O_3) y óxido de zinc (ZnO), así como de combinaciones de ambos a diferentes porcentajes atómicos y tres temperaturas de sinterizado: 450 °C, 500 °C y 550 °C, para ser empleadas en procesos de fotodegradación y fotoreducción de CO_2 a metanol. La caracterización dio como resultado la presencia de ZnO en fase hexagonal tipo wurtzita y de las fases α (monoclínica) y β (tetragonal) del Bi_2O_3 , así como valores anchos de banda prohibida entre 2.83 eV a 3.74 eV. Mediante espectroscopia Raman se pudieron observar los modos característicos de las fases del Bi_2O_3 , corroborando la presencia de éstas. De manera general se observó que, a menor cantidad de bismuto en las películas, mayor fue la fotodegradación de azul de metileno y tartrazina en presencia de luz ultravioleta y de luz solar. Las muestras se probaron en la fotoreducción de CO_2 en presencia de luz de una lámpara fluorescente, lográndose obtener mayor conversión a metanol con la muestra 50 % at. Bi-50% at. Zn sinterizado a 500 °C.

Palabras clave: Fotocatalisis, ZnO , Bi_2O_3 , fotodegradación, fotoreducción.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:

Declaro que los datos obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

Abstract

The environmental problem has been the main issue in recent years, the irresponsible use and exploitation of fossil fuels are just the tip of the iceberg of the whole climate problem. Industrial, agricultural, and pharmaceutical wastes, among others, have caused great damage to the flora and fauna of the planet, generating an imbalance in the different ecosystems. Among the different strategies to mitigate these problems are the conversion, use and transformation of alternative energy sources, such as sunlight. In this area there have been great advances in the use of solar cells and heaters, but there are also techniques that can make use of this energy source to carry out cleaning processes or obtain clean fuels such as photocatalysis. In this work, zinc oxide (ZnO) and bismuth oxide (Bi_2O_3), as well as combinations of both, were synthesized by sol-gel to be used in photodegradation and photoreduction processes of CO_2 to methanol. The materials were obtained in thin films on glass substrates by the immersion-removal technique and were subjected to different sintering temperatures (450 °C, 500, °C and 550 °C). The characterization resulted in the presence of ZnO in wurtzite-type hexagonal phase and of the α (monoclinic) and β (tetragonal) phases of Bi_2O_3 , as well as band gap between 2.83 eV to 3.74 eV. Through Raman spectroscopy the characteristic modes of the Bi_2O_3 phases could be observed, corroborating their presence. In general, it was observed that the lower the amount of bismuth in the films, the higher the photodegradation of methylene blue and tartrazine in the presence of ultraviolet and sunlight. The samples were tested in the photoreduction of CO_2 in the presence of fluorescent light, obtaining higher conversion to methanol with the sample 50% at. Bi- 50% at. Zn sintered at 500 °C.

Keywords: Photocatalysis, ZnO, Bi_2O_3 , photodegradation, photoreduction.

STUDENT LIABILITY STATEMENT:

I declare that the data obtained in this research were generated during the development of my thesis work ethically and that I report the necessary details so that the results of this thesis are reproducible in possible future investigations.

Finally, this thesis manuscript is an original work in which any collaboration or textual quotation presented in the document was declared and acknowledged.

1. Introducción

Las emisiones de CO₂, el cambio abrupto en las estaciones del año, la contaminación y otros problemas, son todos derivados del drástico dilema que es el cambio climático. El avance tecnológico se enfocó durante años en la producción en masa y la generación de productos de inmediatez para el ser humano sin pensar en cómo esto afectaría en el futuro (Zhu et al., 2016), por esta razón se han hecho numerosas cumbres, tratados y agendas a lo largo de los años para poder mitigar los efectos que produce el calentamiento global, algunos son el protocolo de Kioto, el acuerdo de Copenhague, uno de los más famosos como el acuerdo de París en 2016 centrado en que el aumento de la temperatura global no rebase los 2 °C y la agenda 2030 de la ONU la cual es relevante ya que casi todos los países del mundo pertenecen a este organismo, esta agenda se compone de 17 objetivos en pro del medio ambiente entre otros (Tørstad, 2020; Zamarioli et al., 2021). Cabe resaltar que México al ser parte de estos organismos participa activamente en el cumplimiento de los tratados. Uno de los puntos importantes en dichos tratados es migrar hacia el uso energías renovables.

Una de las energías más abundantes y que si logramos explotar eficientemente solucionaría varios problemas relacionados con el medio ambiente, es la energía solar (Morton & Dennis, 2006; Yang et al., 2013a). Datos de ASOLMEX nos indican que a México llegan 6360 W/m² de radiación solar, convirtiendo la región en una zona rica en este recurso. Esta energía ya se encuentra siendo explotada en dispositivos térmicos y fotovoltaicos, que llevan años de investigación y se han logrado eficiencias muy aceptables, pero aún tiene mucho que ofrecer en cuestiones de degradación de contaminantes o en generación de productos de valor agregado utilizando la fotocatalisis.

La fotocatalisis es una alternativa sustentable y con grandes expectativas, es una tecnología prometedora por su facilidad y su amplio abanico de usos como la degradación de contaminantes, aplicaciones antibacteriales, antiniebla y conversión

energética (Ramachandran & Sivasamy, 2019); esta tecnología se basa en el uso de semiconductores que son excitados con luz con energía suficiente para inducir la formación de pares electrón-hueco, los cuales a su vez dan paso a reacciones redox para degradar contaminantes o llevar a cabo procesos de fotosíntesis.

Los avances científicos y tecnológicos han aumentado la capacidad de entendimiento de los procesos de contaminación, lo que ha permitido el desarrollo de productos para ayudar al medio ambiente. Por un lado, se han obtenido una gran variedad de materiales para descontaminar agua, aire y suelos, por medios fisicoquímicos de diversa índole. Por otro lado, está el uso de materiales para aprovechar y/o convertir diferentes fuentes no convencionales a energía útil. Las celdas solares, los biocombustibles, la fotólisis del agua para obtención de hidrógeno, la fotoreducción del CO₂ a productos útiles como el metanol y la fotodegradación de contaminantes, son buenos ejemplos del conocimiento en diversas disciplinas para ayudar a mitigar los problemas de contaminación (Tan et al., 2020).

En el presente proyecto se trabajó con fotocatalizadores en película delgada de Bi₂O₃ y ZnO y la combinación de ambos semiconductores para degradar colorantes en solución acuosa, así como llevar a cabo la fotoreducción de CO₂ en presencia de agua para obtener metanol. En el caso de la degradación de los colorantes se usaron como fuente de energía lámparas y luz solar. En la fotoreducción únicamente lámparas.

2. Antecedentes

El crecimiento de la industrialización ha sido exponencial en los últimos años, gracias a esto varios contaminantes orgánicos e inorgánicos han entrado al medio ambiente. Las industrias arrojan al año entre 300 y 400 megatoneladas de residuos (Boretti & Rosa, 2019). Se ha reportado que en varios ríos del mundo existen alrededor de más de 200 contaminantes, incluyendo hidrocarburos aromáticos policíclicos, bencenos sustituidos y pesticidas, la gran mayoría provenientes de desechos industriales, la agricultura y la industria farmacéutica no se queda atrás, generando residuos que tienen metales pesados, y otros compuestos que generan enfermedades crónicas para los seres humanos y animales, así como una gran afectación para la flora del planeta (Ameta et al., 2018; Chowdhary et al., 2018).

Debido a su toxicidad, estos contaminantes orgánicos son en extremo dañinos para el agua, que a nivel mundial se teme de la escasez de este líquido vital y en general de todo el ecosistema acuático, generando un aumento en el oxígeno bioquímico lo que destruye a los organismos que ahí habitan, además de que son especialmente perniciosos para la salud humana, desde ser cancerígenos, mutagénicos e interferir con el sistema endocrino, por eso es de vital importancia controlar estos contaminantes (Zhu & Zhou, 2019).

El agua es un constituyente esencial para la vida que cada vez escasea más, por lo que es de vital importancia contar con métodos bien instrumentados, mejorar los que ya se tiene y crear más para reciclar, reutilizar y en el mejor de los casos potabilizar para consumo humano.

Se necesitaba entonces, una respuesta urgente para poder contrarrestar el avance de este tipo de contaminación, por ello, se han aplicado muchas estrategias para limpiar aguas residuales textiles y degradar tintes orgánicos, incluyendo la adsorción, la oxidación química y los procesos bioquímicos de lodos activos. Sin embargo, los tintes no pueden degradarse completamente con esas formas

tradicionales y requieren de otros tratamientos. En la actualidad, la fotocatalisis heterogénea, como tecnología de oxidación sencilla, de bajo coste y avanzada, se ha utilizado con éxito para oxidar muchos contaminantes orgánicos en sistemas acuosos y gaseosos (Balachandran, 2012; Tu et al., 2019).

2.1. Fotocatalisis

La fotocatalisis es una técnica fotoquímica que desde 1970 se viene investigando, año tras año su abanico de aplicaciones y eficiencia lo posiciona como uno de los métodos más prometedores para remediación ambiental (He et al., 2014). La palabra “fotocatalisis” hace referencia al fenómeno químico sinérgico que ocurre entre los fotones y un catalizador, en el que un material fotoactivo en presencia de luz se activa para llevar a cabo o acelerar una reacción química. Existen dos tipos de fotocatalisis, la fotocatalisis homogénea en la cual el reactante y el fotocatalizador se encuentran en la misma fase, mientras que la en la fotocatalisis heterogénea la cual es la más estudiada por su gran cantidad de aplicaciones, el reactante y el fotocatalizador se encuentran en diferentes fases (Ravelli et al., 2009). La fotocatalisis pertenece a lo que se conoce como “Procesos Avanzados de Oxidación” (AOPs, por sus siglas en inglés), los cuales en las últimas décadas han tomado bastante relevancia, se han mostrado eficaces, económicos y ecológicos tanto para la producción sostenible de combustibles a partir de agua y dióxido de carbono como para la degradación de casi todos los tipos de contaminantes atmosféricos y en el agua, tales como compuestos aromáticos, hidrocarburos del petróleo, derivados del petróleo, hidrocarburos clorados, pesticidas, insecticidas, compuestos orgánicos volátiles, tintes y otros materiales orgánicos (Srabanti, 2018; Tu et al., 2019; Zhang et al., 2014).

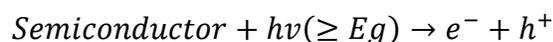
Los AOPs se basan en la generación de especies reactivas de oxígeno, como los radicales hidroxilos, los cuales al tener un electrón no apareado son muy reactivos y fácilmente reaccionan con los contaminantes que de otro modo se vuelven muy difíciles de degradar. Los AOPs son mejores que otros métodos ya que generan

productos de oxidación termodinámicamente estables como el dióxido de carbono, el agua y compuestos orgánicos biodegradables (Sang et al., 2015).

2.1.1. Mecanismo de fotocatalisis

La degradación de contaminantes tiene la finalidad de mineralizar compuestos orgánicos y se puede dividir el mecanismo en tres grandes etapas (i) la fotogeneración de los portadores de carga (par electrón-hueco), cuando un fotón cuya energía sea igual o mayor al ancho de banda prohibido (E_g) de un semiconductor es absorbido, los electrones de la banda de valencia la cual se encuentra llena son excitados a la banda de conducción, dejando atrás un hueco en la banda de valencia. Formando de esta manera el par electrón-hueco ($e^- - h^+$) en el semiconductor. Una fracción de los pares electrón-hueco se recombina mediante la liberación de calor o transiciones radiativas, (ii) la migración de los portadores de carga hacia la superficie en donde un pequeño número de portadores migra a los sitios de reacción, (iii) reducción en CO_2 , los electrones en la banda de conducción reaccionan y reducen el oxígeno (O_2) del ambiente, formando aniones superóxido ($O_2^{\cdot-}$) y los huecos en la banda de valencia al reaccionar con moléculas de agua y oxidarlas, producen radicales hidroxilos (OH^{\cdot}), este mecanismo se puede observar en la Figura 1. De igual manera el proceso redox depende de las posiciones del borde de banda del semiconductor, esto debido a que para que se lleven a cabo ambas reacciones, tanto la de reducción como la de oxidación, el mínimo de la banda de conducción debe de tener un potencial más negativo para generar hidrogeno H^+/H_2 (0 V vs NHE), y el máximo de la banda de valencia debe de ser más positivo que el nivel para generar agua O_2/H_2O (1.23 V vs NHE) (Ramchiary, 2020; Srabanti, 2018).

Las reacciones antes mencionadas son las siguientes:



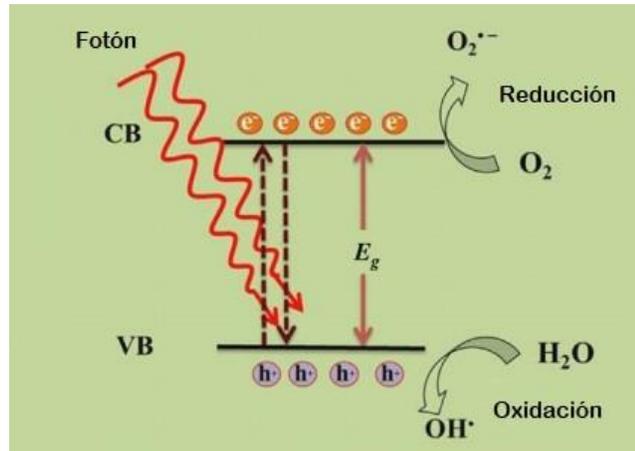
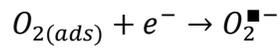


Figura 1. Mecanismo de fotocatalisis (modificado de: Ramchiary, 2020).

2.1.2. Fotodegradación

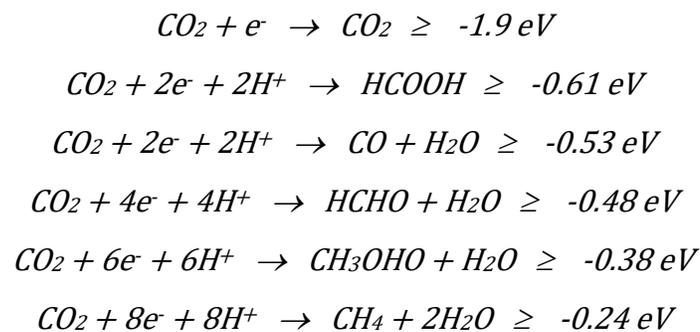
El dióxido de carbono es uno de los mayores contaminantes y gases de efecto invernadero a nivel mundial, esto debido enormemente a la quema de combustibles fósiles. Remover el CO₂ y convertirlo en un producto de valor agregado es uno de los grandes desafíos, existen varios métodos de reducción de CO₂, sin embargo, la fotoreducción está ganando terreno gracias a la posibilidad de utilizar luz solar que es barata, ampliamente disponible y no afecta el medio ambiente (Chang et al., 2017).

Al completar la mineralización de muchas sustancias, se obtiene gran porcentaje de CO₂ y la necesidad actual referente a la mitigación del cambio climático ha llevado a encontrar mecanismos para convertir este gas que no deja de ser un gas de efecto

invernadero en diferentes biocombustibles utilizando de igual manera los óxidos semiconductores para poder activar y desatar esta cadena de reacciones que nos llevan a la síntesis de algún compuesto más amigable con el medio ambiente o de carácter más apropiado para el ser humano (Wu, 2010).

La reducción fotocatalítica de CO₂ a moléculas como metanol, ácido fórmico, metano, etc., es una gran opción para mitigar las emisiones de este gas a la atmósfera. Para que se lleve a cabo esta fotoreducción, primero el CO₂ se absorbe en la superficie del fotocatalizador, a continuación, el CO₂ se activa debido a la transferencia de electrones fotogenerados desde la superficie del fotocatalizador, acto seguido el CO₂ reacciona con la superficie del fotocatalizador y la estructura lineal del CO₂ se transforma en angular lo que ocasiona que el enlace C-O se rompa (Kumari et al., 2020; Sagir et al., 2020).

Por este proceso se pueden generar distintos compuestos, algunos de ellos con su potencial de reacción se muestran a continuación (Hennig & Billing, 1993):



Para obtener una buena reducción fotocatalítica es importante que la banda de conducción máxima del material fotocatalítico sea inferior al potencial de reducción del agua, mientras que la banda de conducción mínima debe de ser mayor que el potencial de reducción del CO₂, si se logran tener una buena alineación de las bandas la oxidación de la molécula del agua en la banda de valencia y la reducción de CO₂ en la banda de conducción será más eficiente (Kumar et al., 2019).

Para poder reducir el CO₂ se requiere de suficiente energía dependiendo la molécula a sintetizar, en la Figura 2 se muestran algunos valores de energía requerida y el mecanismo de acción.

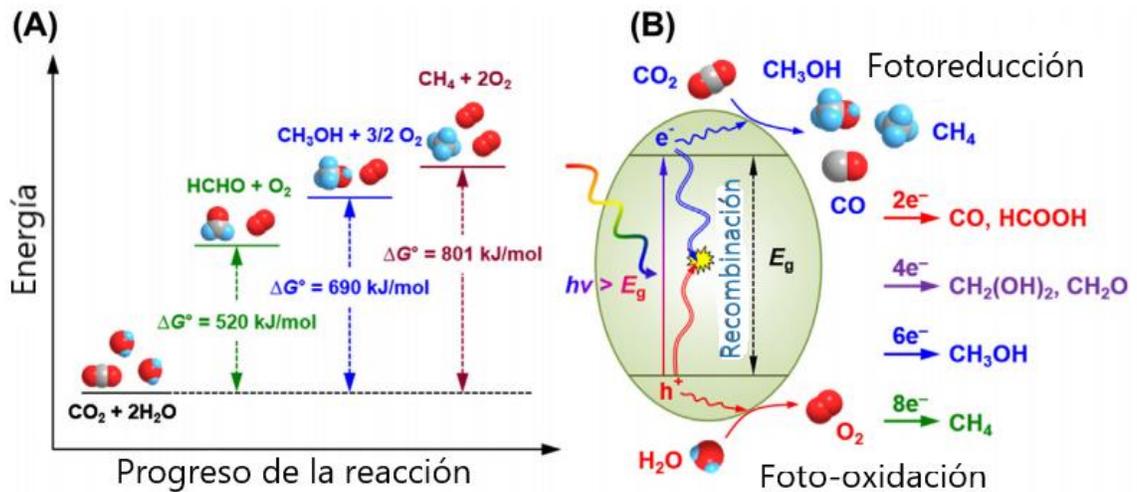


Figura 2. (A) Diagrama de energías para la conversión de CO₂ en otras moléculas, (B) Esquema del principio de operación de la conversión fotocatalítica de CO₂ (modificado de: Pan et al., 2020).

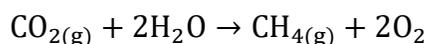
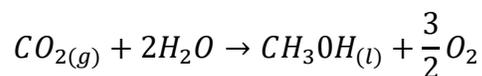
2.1.3. Fotosíntesis

Cuando se habla de fotosíntesis automáticamente se viene a la mente el proceso que tienen las plantas para transformar luz solar en energía en forma de ATP (adenosín trifosfato), gracias a este proceso natural están surgiendo mecanismos que tratan de imitar las reacciones que ocurren en el día a día y de las cuales podemos aun aprender mucho.

En la fotosíntesis natural el CO₂ reacciona con H₂O en presencia de la luz solar para formar glucosa y oxígeno, como se muestra a continuación.



Los electrones que se requieren para la síntesis son generados a lo largo de varias reacciones redox que involucran numerosas especies químicas, en este proceso se genera glucosa, oxígeno y ATP. Para la producción de otro tipo de compuesto como alcoholes de igual manera tenemos reacciones en la naturaleza como la fermentación alcohólica que los genera, ahora si logramos modificar este mecanismo y utilizar la energía proveniente del sol para la reducción de CO₂ a metanol es lo que se podría llamar una “fotosíntesis artificial”, en la cual se busca inducir la creación de especies radicales o especies redox con alta capacidad de reacción. A diferencia de la fotosíntesis natural donde se obtienen principalmente carbohidratos, el CO₂ y el H₂O van a actuar en la superficie de un semiconductor adecuado para la formación de metanol y/o metano, lo que implica que el agua es tanto un agente reductor, como la fuente de protones y electrones de acuerdo con las siguientes reacciones (Spadaro et al., 2018):



2.1.4. Irradiación solar

Como se ha mencionado con anterioridad para poder activar los semiconductores y se pueda llevar a cabo la fotocatalisis, se necesita radiación electromagnética con suficiente energía para poder llevar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Semiconductores altamente estudiados como el TiO₂ e incluso el ZnO tienen un ancho de banda prohibida el cual para poder alcanzarlo se necesita alta energía, situada en el espectro ultravioleta. No obstante, del espectro solar, únicamente el 5% de la radiación que recibimos es luz ultravioleta, 45% es luz visible

y cerca del 50% es radiación infrarroja (Figura 3). La constante solar es de 1353 W/m^2 , esta constante nos indica cuanta radiación incide perpendicularmente a la tierra, por lo tanto, una alternativa para incrementar la eficiencia del proceso consiste en utilizar un fotocatalizador excitable por fotones de energía del espectro visible (Sang et al., 2015).

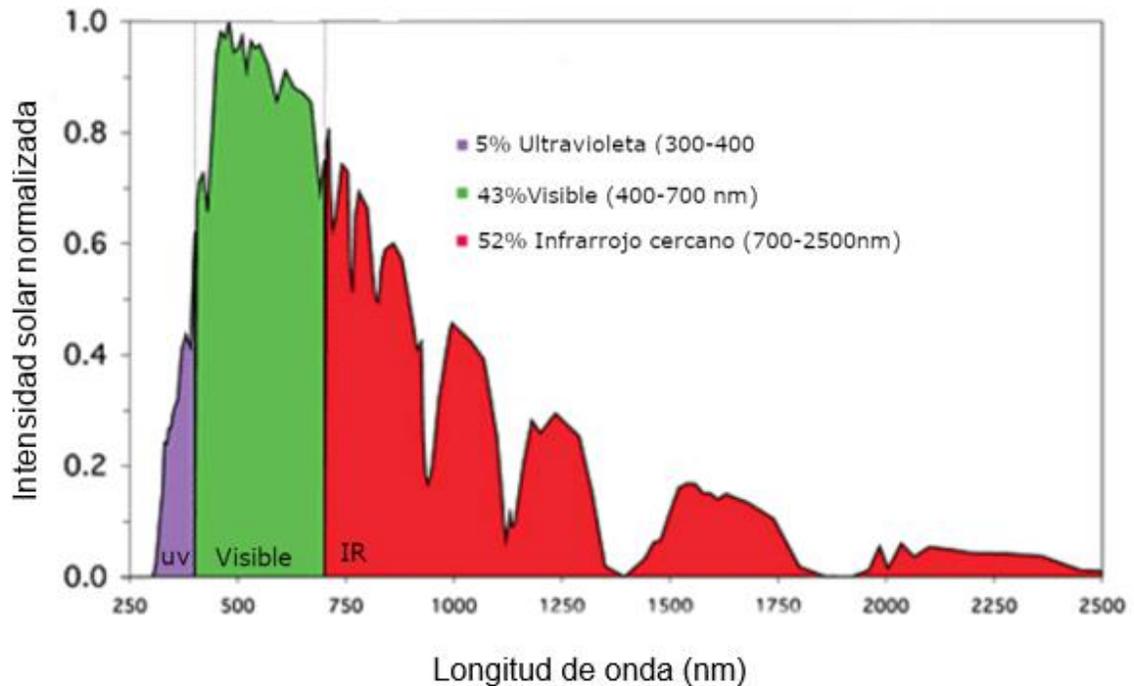


Figura 3. Espectro solar normalizado (modificado de: Sánchez et al., 2014).

2.2. Semiconductores

El uso de semiconductores se ha disparado en las últimas décadas, en gran parte gracias a la industria de la informática, donde para muchos de sus componentes se utilizan este tipo de materiales, las propiedades de estos para dispositivos electrónicos han representado una de las mayores revoluciones tecnológicas de los últimos tiempos. Algunos dispositivos basados en semiconductores son

transistores, suiches, diodos, celdas fotovoltaicas, detectores, láseres, moduladores de transmisión eléctrica, termistores entre otros.

Los semiconductores se clasifican generalmente por su resistividad eléctrica a temperatura ambiente, con valores que van de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ con una fuerte dependencia de la temperatura. Al cero absoluto, un semiconductor se comportará como un aislante. Otro factor de gran relevancia para poder diferenciar a los semiconductores es el ancho de banda prohibida (E_g), este es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción (BC) y el punto más alto de la banda de valencia (BV) (Kittel et al., 2015.). Según la energía del E_g tenemos 3 tipos de materiales (Figura 4), los cuales son:

- Metal o conductor: $E_g < 1.0 \text{ eV}$
- Semiconductor: $E_g < 1.5 - 3.0 \text{ eV}$
- Aislante: $E_g > 5 \text{ eV}$ (Ameta et al., 2018).

El ancho de banda prohibida de un material es una propiedad de gran importancia ya que debido a esta energía es que los semiconductores adquieren propiedades que los diferencian de los demás materiales y esta cualidad nos abre un sinfín de oportunidades para la aplicación de estos materiales.

2.2.1. Óxidos semiconductores

Los óxidos metálicos semiconductores son una clase única de materiales debido a sus propiedades de transporte de carga electrónica en comparación con semiconductores covalentes convencionales como lo es el silicio. Tienen un alto grado de enlace iónico, su mínimo de banda de conducción y su máximo de la banda de valencia consisten principalmente en el orbital ns de un metal (M) y el orbital $2p$ del oxígeno (O). La interacción entre los orbitales del metal y del oxígeno resulta en una disparidad significativa en el transporte de portadores de carga.

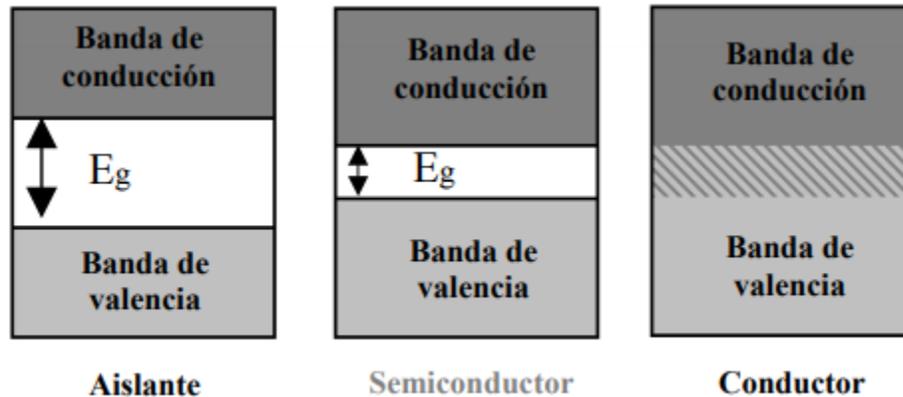


Figura 4. Aislante, semiconductor y conductor desde el punto de vista de la teoría de bandas.

De manera general los orbitales ns del metal son altamente dispersivos, mientras que los electrones $2p$ del oxígeno son altamente localizados lo que se traduce en una menor masa efectiva de los electrones en comparación con los huecos, la masa efectiva de los electrones en el óxido metálico indica un mejor transporte de electrones que de huecos (He, 2020). Por lo tanto, este tipo de óxidos son principalmente tipo n.

2.2.1.1. Óxido de zinc (ZnO)

El ZnO en el campo de la fotocatalisis represento una alternativa muy eficiente al TiO_2 esto debido a su ancho de banda similar y en algunos casos más fotocatalítico (Gonçalves et al., 2017). Es un semiconductor ampliamente estudiado, lo usamos día a día en diferentes productos farmacéuticos y cosméticos por sus bondades hacia los seres humanos. Es relativamente abundante, fácil de preparar y no toxico. Últimamente ha crecido la atención hacia este compuesto en campos como la fotocatalisis, fotovoltaico, diodos emisores de luz (LED por sus siglas en inglés),

electroforesis, varistores, materiales médicos, entre otros, esto gracias a su alta movilidad de portadores ($>100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) y a su facilidad para preparar nanoestructuras monocristalinas unidimensionales. El ZnO muestra una conducción tipo n, debido a la existencia de defectos de donadores como las vacancias de oxígeno (Ceretta et al., 2020; Gu et al., 2020).

El ZnO es un semiconductor II-VI, esta nomenclatura se da debido a la posición en la tabla periódica de los átomos que forman la molécula, para este caso el Zn que se ubica en el grupo IIB y el oxígeno ubicado en el grupo VIA. La banda de valencia está dividida por el campo cristalino y la interacción de la órbita de espín de tres diferentes estados, denominados: A, B y C (Figura 5) (Lambrecht et al., 2002). Tiene un ancho de banda prohibido directo de 3.35 eV lo cual nos indica que trabaja en el intervalo de la luz ultravioleta, pero tiene alta fotosensibilidad, es altamente biocompatible, cuenta con alta eficiencia cuántica, tiene gran estabilidad química y no es costoso a la hora de sintetizarlo y es transparente a la región visible (Sanguanprang et al., 2020).

El ZnO existe en dos formas cristalinas que son blenda de zinc y wurtzita, pero a presión atmosférica cristaliza primordialmente en fase hexagonal tipo wurtzita con gran estabilidad química y buenas propiedades piezoeléctricas, su estructura se compone de planos alternantes de iones de O^{2-} y iones de Zn^{+2} , alternados en el eje z (Yahia et al., 2008), esta estructura se puede observar en la Figura 5.

El ZnO se puede obtener por diversos métodos como por transporte de vapor-liquido-sólido, evaporación termal, oxidación con atmosfera controlada, reducción carbotermal, plasma de microondas, baño químico, pero uno de los métodos más populares debido a su versatilidad y robustez es el método sol-gel (Ren et al., 2015).

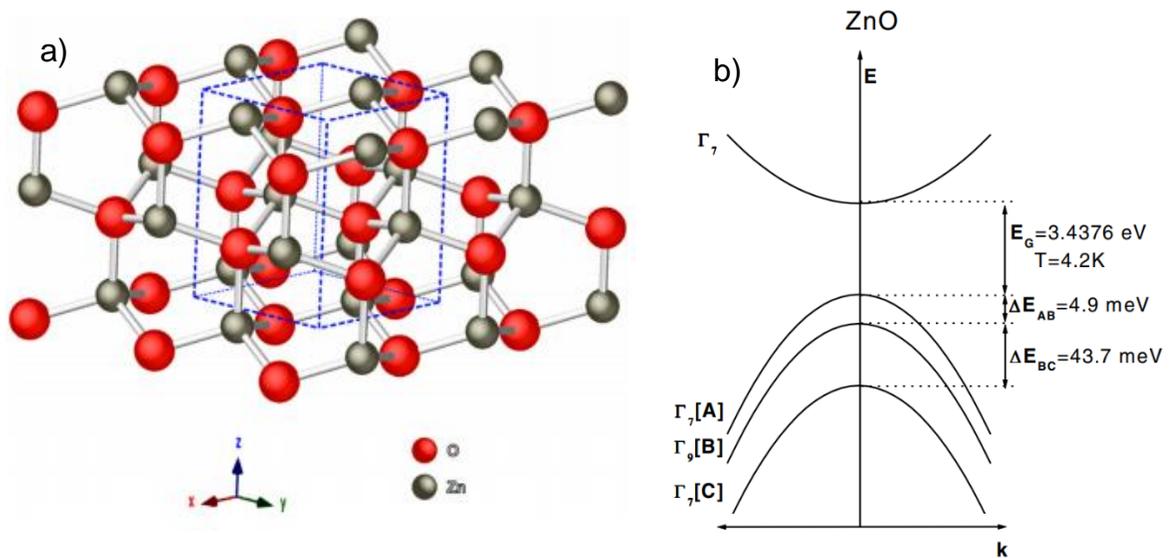


Figura 5. a) Estructura tipo wurtzita del ZnO, b) estructura de bandas del ZnO (He, 2020; Meyer et al., 2004).

2.2.1.2. Óxido de bismuto (Bi_2O_3)

Los compuestos semiconductores de bismuto han atraído mucho a los científicos en los últimos años, esto debido a sus energías y estructura de bandas idóneas, estructuras estables y precios competitivos (Meng & Zhang, 2016), su campo de aplicación va desde la generación de H_2 , la descomposición de contaminantes orgánicos e inorgánicos y en síntesis orgánica mediante la recolección de la energía de la luz. Hasta cierto punto son compuestos fáciles de manejar y preparar con morfologías controladas (Song et al., 2020).

Utilizando luz visible y luz ultravioleta se han logrado degradar de manera efectiva Rb y naranja de metilo en agua (Sakar et al., 2015).

Sus bandas relativas al electrodo normal de hidrógeno (NHE) son 0.33 y 3.13 V (Figura 7), el óxido de bismuto es un semiconductor tipo p que presenta cinco polimorfos (Figura 6), los cuales son: α (monoclínica), β (tetragonal), γ (cúbica

centrada en el cuerpo), δ (cúbica centrada en las caras) y ω (triclínica), de las cuales la estructura α y β poseen altas propiedades fotocatalíticas (Leontie et al., 2002). La fase α y la δ , son estables a temperatura ambiente y a altas temperaturas (730 °C – 825 °C), mientras que las fases β y γ son metaestables a altas temperaturas y cuando baja la temperatura usualmente se transforman a fase α (Liu et al., 2016a). La fase β tiene un ancho de banda de 2.58 eV y la fase α de 2.85 eV, ambas fases activándose bajo la luz visible (Song et al., 2020). Aunque tanto la fase α como la fase β tienen buenas propiedades fotocatalíticas se ha demostrado que la fase β muestra mejor fotoactividad debido al menor ancho de banda y a la mayor absorción óptica en el intervalo visible (Bessekhouad et al., 2005; Nie et al., 2021).

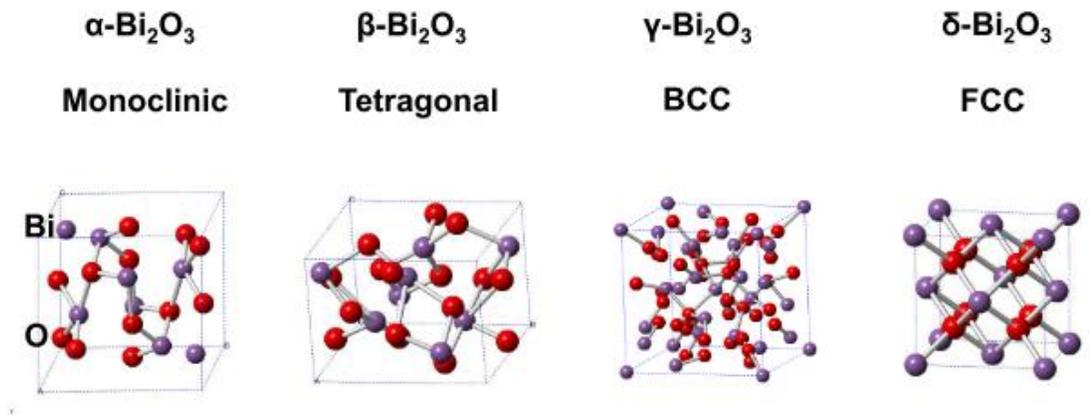


Figura 6. Estructuras cristalinas de las fases α, β, γ y δ del Bi_2O_3 (modificado de: Jiang et al., 2018).

La hibridación entre los orbitales 6s del bismuto y 2p del oxígeno proporciona que los huecos fotogenerados se muevan en la banda de valencia del Bi_2O_3 , lo cual dificulta la recombinación de los pares electrón-hueco, además sus amplias bandas deslocalizadas son beneficiosas para la difusión de los portadores de carga (Chen et al., 2015).

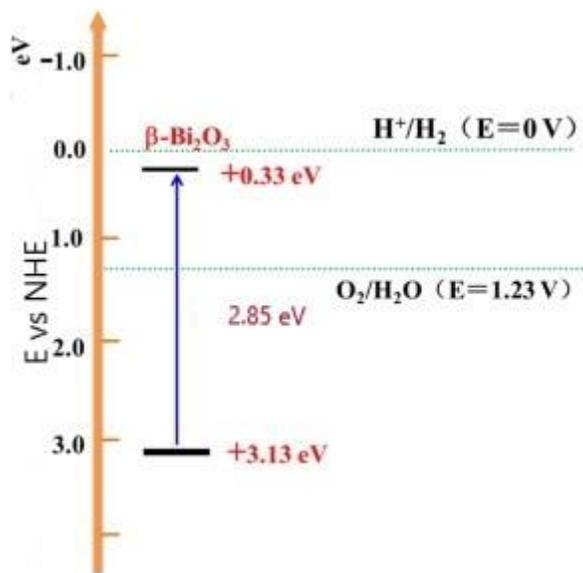


Figura 7. Estructura de bandas de la fase β del Bi_2O_3 (modificado de: Li et al., 2014).

2.3. Técnicas de obtención

La estructura química, la microestructura, sus propiedades eléctricas y otros factores dependen de la ruta de síntesis (Gotić et al., 2007). Existen varios métodos para obtener óxidos semiconductores en películas delgadas y polvos, algunos son: deposición física de vapores (PVD), deposición química de vapores (CVD), deposición química de vapores mejorada por plasma, crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE), sputtering, evaporación térmica, también se tienen métodos químicos como las técnicas de coprecipitación, técnicas de emulsión hidrotérmicas, reacciones de estado sólido entre otras. Sin embargo, uno de los métodos más utilizados es el método sol-gel, el cual involucra la conversión de monómeros en una solución coloidal (sol) que actúa como precursor para formar una red integrada (gel) de partículas discretas o polímeros (Liu et al., 2020).

2.3.1. Método sol-gel

El método sol-gel es barato, eficaz y de bajo coste para la síntesis de óxidos semiconductores. Es un método muy robusto desde el punto de vista que implica varios parámetros que pueden utilizarse para modificar la microestructura del óxido semiconductor a sintetizar, estas modificaciones afectan las propiedades fisicoquímicas de manera directa, algunos parámetros son las concentraciones de sol, el pH, el tiempo de envejecimiento y el agente quelante (Baqiah et al., 2020).

Un sol es una suspensión de partículas sólidas en un líquido y un gel es una red tridimensional continua que encierra una fase líquida, en un gel coloidal, la red se construye a partir de la aglomeración de partículas coloidales. El proceso sol-gel comienza con la formación del “sol” para gradualmente evolucionar a la formación de un sistema difásico tipo gel que contiene una fase sólida tanto como una líquida, dependiendo del trabajo a realizar a partir de aquí pueden existir varias rutas, pero para películas delgadas se procede al revestimiento de algún sustrato y posterior tratamiento térmico para eliminar la fase acuosa y mejorar las propiedades mecánicas y la estabilidad estructural (Brinker & Scherer, 2013; Liu et al., 2020).

2.3.2. Recubrimiento por inmersión

Las películas delgadas formadas a partir de la técnica de inmersión-remoción (dip-coating), es el proceso comercial más antiguo de la aplicación de la tecnología sol-gel. Para el recubrimiento por inmersión, normalmente el sustrato es retirado verticalmente del baño de recubrimiento a una velocidad constante U_0 , en la Figura 9, se muestra el mecanismo general de la técnica de inmersión-remoción (Brinker et al., 1994).

El sustrato en movimiento constante arrastra el líquido, este se escurre sobre la superficie del sustrato, y el solvente se va evaporando y condensando, $h(x)$ se refiere al grosor de la película, η es la viscosidad del líquido, ρ es la densidad del

líquido, P_c es la presión capilar, γ_{LV} es la tensión superficial y θ es el ángulo de humectación. Como se puede observar, se pueden formar distintos grosores de capa, según lo requiera la aplicación, moviendo valores de velocidad, viscosidad de la mezcla y densidad, la ecuación general que rige esto, fue desarrollada por Lev Landau y Veniamin Levich, y lleva su nombre se muestra a continuación (Fernández-Hernán et al., 2021):

$$h_0 = 0.94 \frac{(\eta U_0)^{\frac{3}{2}}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

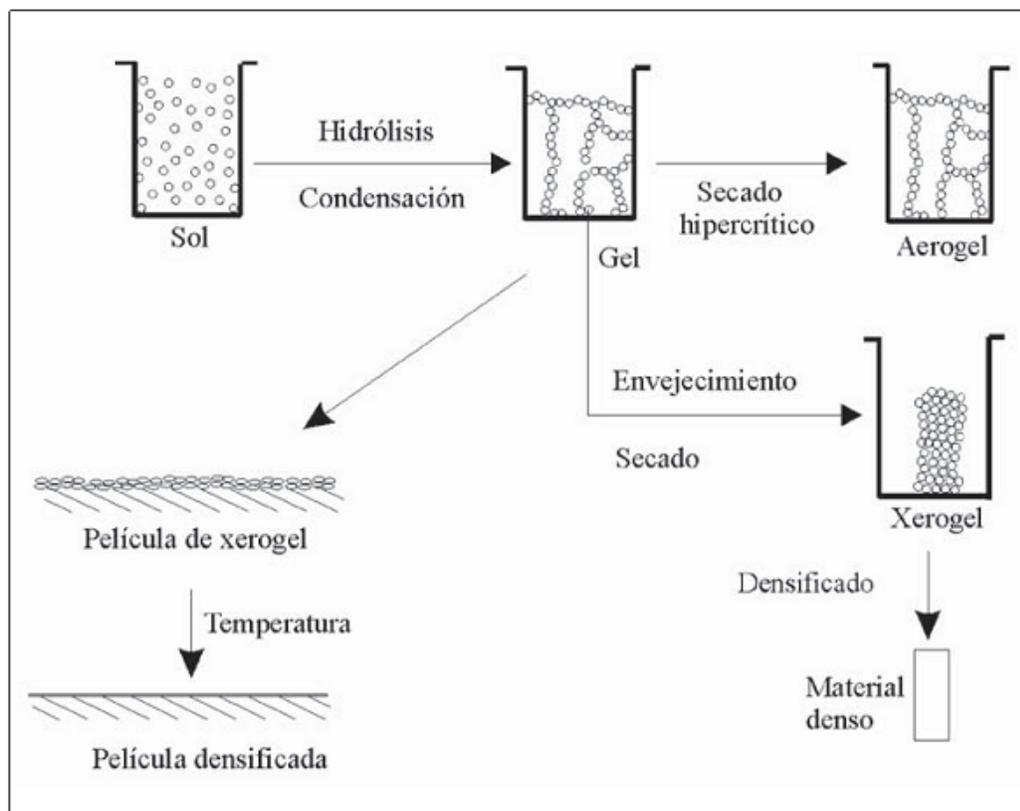


Figura 8. Proceso general sol-gel (Sauceda, 2019).

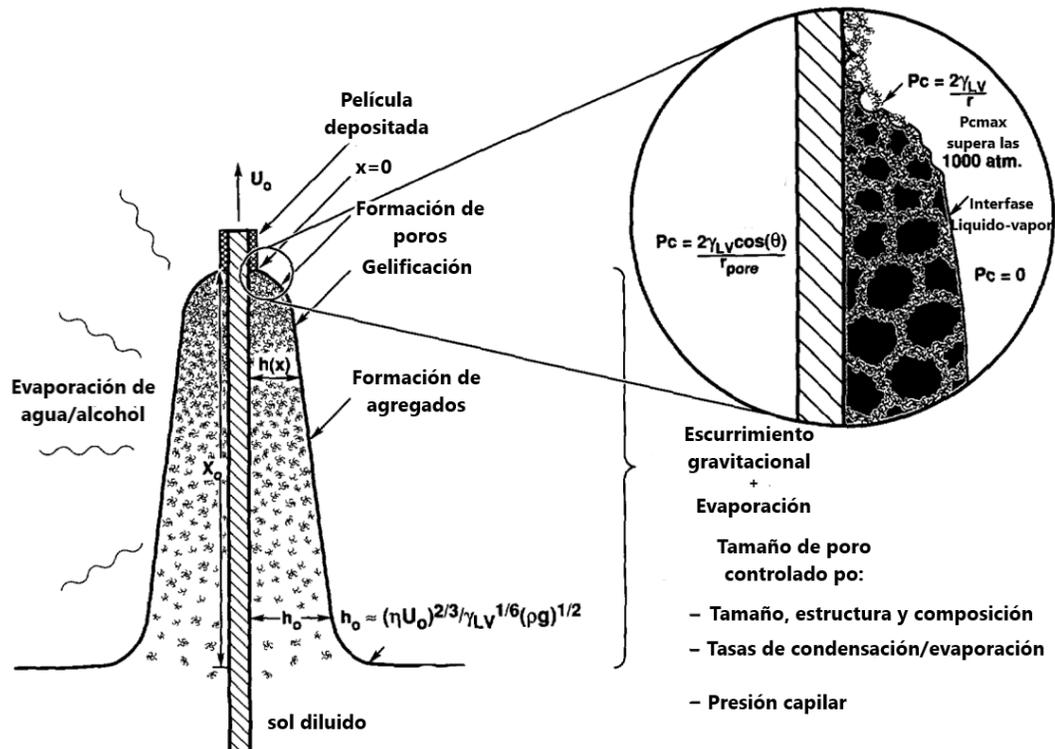


Figura 9. Proceso de inmersión-remoción (modificado de: Brinker et al., 1994).

3. Hipótesis

Mediante la combinación de diferentes relaciones atómicas Bi/Zn en las soluciones precursoras y temperaturas de sinterizado, se espera obtener películas delgadas formadas de partículas de Bi_2O_3 y ZnO en donde la excitación óptica en las partículas del primer óxido con menor ancho de banda prohibida que el segundo, ocasionará la separación espacial de electrones y huecos fotogenerados; lo que se traducirá en un incremento del tiempo de vida de ambos portadores durante los procesos de fotodegradación y fotoreducción con respecto de los óxidos intrínsecos, ocasionando de esta manera mejor rendimiento fotocatalítico.

4. Objetivos

4.1. General

Implementar y optimizar una metodología de obtención de películas delgadas de óxido de zinc y óxido de bismuto mediante la técnica sol-gel variando la razón atómica Bi/Zn y la temperatura de sinterizado, para aplicarlas en la fotodegradación de colorantes y en la fotoreducción de CO₂ utilizando luz solar.

4.2. Específicos

- Desarrollar la metodología para obtener soluciones precursoras sol-gel de Bi₂O₃ y ZnO variando la razón de Bi/Zn (p.e 10% at. Bi y 90% at. Zn), que permitan posteriormente recubrir sustratos de vidrio portaobjetos que serán sinterizados a diferentes temperaturas.
- Determinar la influencia de la composición y de la temperatura de sinterizado sobre las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas mediante espectroscopias UV-Vis, Raman y microscopia electrónica de barrido.
- Establecer la relación funcional entre las propiedades de las diferentes películas y el desempeño fotocatalítico mediante la degradación de un colorante en presencia de luz solar.
- Establecer la relación funcional entre las propiedades de las diferentes películas y la generación de metanol mediante la fotoreducción de CO₂.

5. Metodología

La metodología se dividió en cinco partes como se puede observar en la Figura 10, la primera consistió en el lavado y preparación de sustratos de vidrio para obtener una superficie adecuada para la correcta deposición de película delgada, la segunda en la preparación de las soluciones precursoras tanto de Bi_2O_3 como de ZnO utilizando el método sol-gel, siguiendo la parte de la obtención de las películas delgadas mediante el proceso de inmersión-remoción y siendo tratadas a diferentes temperaturas de sinterizado, una vez obtenidas las películas se procedió a su caracterización y a la realización de pruebas fotocatalíticas.

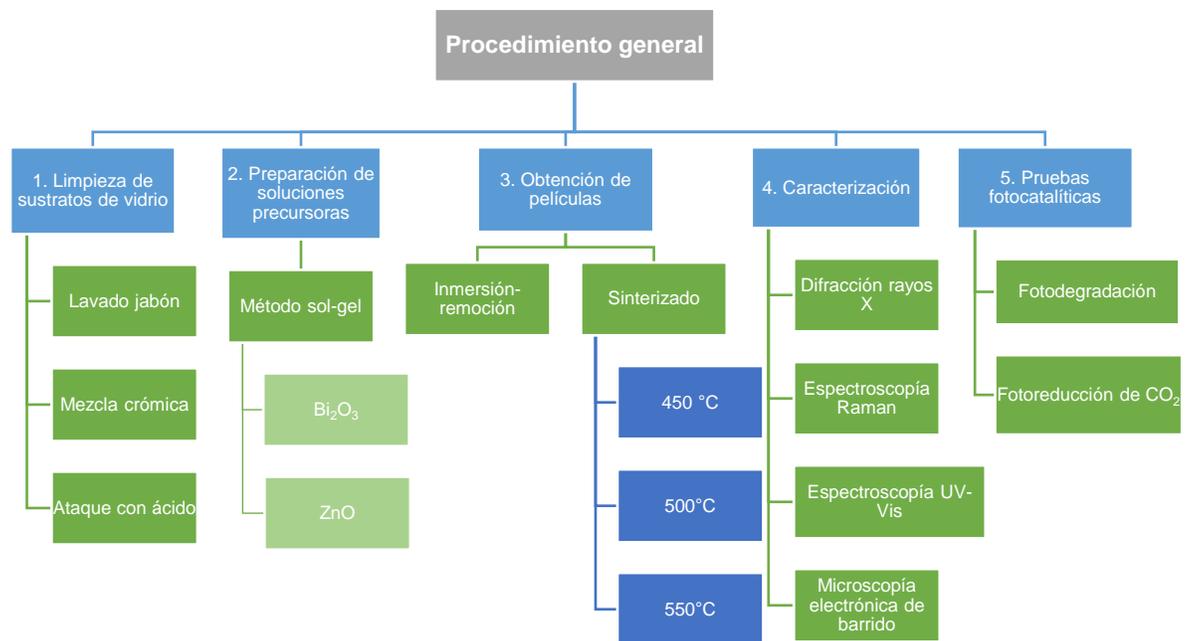


Figura 10. Esquema general de la metodología.

5.1. Limpieza de sustratos de vidrio

Como sustratos se utilizaron vidrios portaobjetos comunes, los cuales se sometieron a un tratamiento con el fin de preparar la superficie para la correcta adhesión de la película delgada. Este tratamiento consistió en primer lugar en la limpieza con agua común, detergente neutro y esponja, se enjuagaron con agua destilada, posterior a esto se acomodaron en una caja coplin la cual se llenó con mezcla crómica hasta cubrir por completo los sustratos (Figura 11) y se dejaron durante 24 horas. Pasado este tiempo se enjuagaron muy bien con suficiente agua destilada para retirar los restos de la mezcla, se acomodaron en un vaso de precipitados de 600 mL el cual se llenó de una solución 1:3 de ácido nítrico, se llevó a un plato caliente y una vez que comenzó la ebullición se contaron 3 horas. Transcurrido este tiempo se dejaron enfriar y se enjuagaron con agua destilada. Con este procedimiento general de limpieza no se logró una buena adherencia de las soluciones, por lo que fue necesario realizar un procedimiento adicional. Se atacaron por 5 segundos con una solución 1:10 de ácido fluorhídrico y posteriormente lavados con agua destilada. Mediante este paso adicional si se logró una completa adherencia y la obtención de películas uniformes.

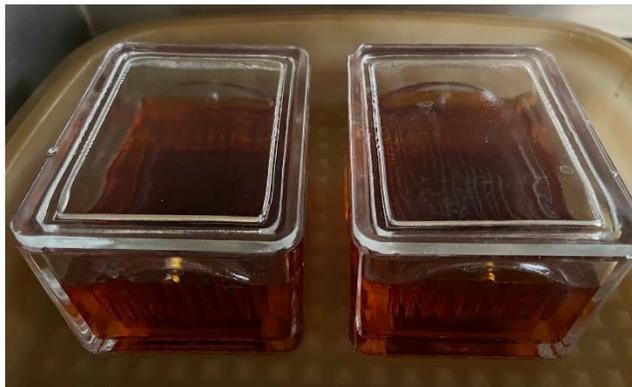


Figura 11. Lavado de sustratos de vidrio con mezcla crómica en la caja coplin.

5.2. Preparación de la solución precursora de Bi₂O₃

Se utilizó como guía la síntesis de Quiroz (2019), la cual se modificó ligeramente para que existiera mayor afinidad química con la solución de ZnO.

Se disolvieron en 21 moles de etanol (C₂H₅OH) (J.T. Baker, 99.7%) un mol de nitrato de bismuto (Bi₂(NO)₃•5H₂O) (J.T. Baker, 98%) y 7 moles de ácido nítrico (HNO₃) (J.T. Baker, 66.5%), se llevó a agitación constante hasta la disolución completa de la sal, la solución queda completamente cristalina.

5.3. Preparación de la solución precursora de ZnO

Un día antes a la realización de la síntesis, se molió en un mortero de ágata acetato de zinc (Macron, 99.99%), se puso a secar a 60 °C durante 1 hora y posteriormente a 95°C durante 24 horas. Una vez seca la sal, por cada mol de acetato de zinc se agregaron 20 moles de etanol (C₂H₅OH) (J.T. Baker, 99.7%), se mantuvo en agitación constante y se llevó a 60 °C. Una vez alcanzada esta temperatura se agregó 1 mol de agua desionizada y 1 mol de dietanolamina (C₄H₁₁NO₂) (Sigma Aldrich, 98%), se dejó en agitación constante a 60°C durante 1 hora, obteniéndose una solución completamente cristalina (Hakki et al., 2019).

5.4. Preparación de soluciones precursoras con diferentes razones Bi/Zn

Una vez preparadas las soluciones precursoras de cada óxido, se procedió a la elaboración de las soluciones con diferentes razones Bi/Zn, las cuales se resumen en la Figura 12. Se tenían planeadas 9 composiciones, pero al momento de la incorporación de las soluciones independientes, para altas concentraciones de zinc mayores al 50% at., la solución se tornaba lechosa y se formaba un precipitado blanco (Figura 13), por esta razón no se pudo trabajar con porcentajes mayores de zinc. En total quedaron 5 composiciones, las cuales se muestran resaltadas en color verde en la Figura 12.

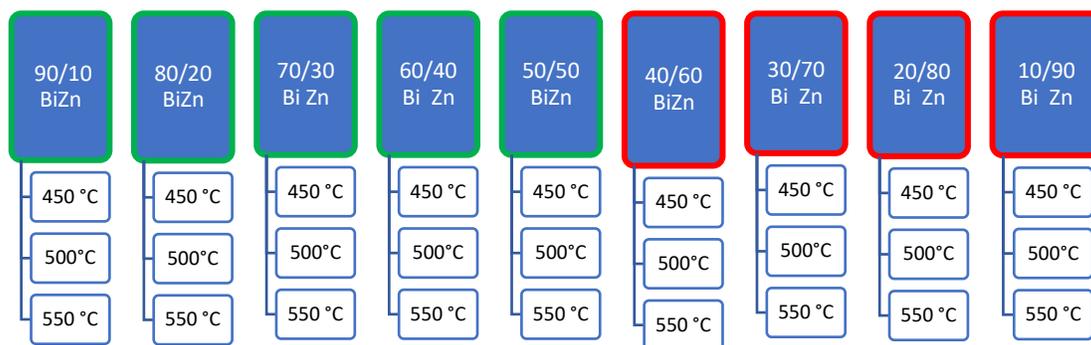


Figura 12. Composiciones Bi/Zn planeadas.



Figura 13. Solución precursora con precipitado blanco, no apta para la realización de películas delgada.

5.5. Recubrimiento de sustratos y proceso de sinterizado

Se recubrieron los sustratos previamente tratados por la técnica de inmersión-remoción, usando las soluciones cristalinas y libres de precipitado. Se utilizó una velocidad de remoción de 2 cm/min, posterior a esto se secó a 200 °C durante 5

minutos en una mufla, esto con el fin de eliminar residuos orgánicos y que la película se adhiriera al sustrato, se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente, y se repitió el proceso para obtener en total 5 recubrimientos y así tener un espesor adecuado. Después del quinto recubrimiento los sustratos se dejaron en una mufla y se les dio un tratamiento térmico a diferentes temperaturas de sinterizado (450 °C, 500 °C y 550 °C) por un lapso de una hora.

5.6. Caracterización de películas

Se caracterizaron las películas ópticas, morfológica y estructuralmente por medio de espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman, difracción de rayos X y perfilometría.

5.6.1. Espectroscopia UV-Vis

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca ThermoScientific modelo Genesys 10S. Los parámetros de medición se fijaron en modo transmisión (%), longitud de onda inicial de 190 nm y final de 800 nm y un paso de 0.2 nm.

5.6.2. Espectroscopia Raman

se utilizó un equipo de espectrofotometría Raman marca ThermoScientific modelo DXR2, cuyas condiciones de medición fueron: láser verde (514.5 nm), una apertura de ranura de 50 μm , tiempo de integración de 3 s y una potencia de 4 mW.

5.6.3. Difracción de rayos X

Se utilizó un equipo difracción de rayos X marca Bruker modelo Advance D8 con haz de incidencia rasante, las condiciones utilizadas son: blanco de Cu (1.540598 Å), ángulo en 2θ de 15 a 80 grados, tamaño de paso de medición de 1, potencia 45 kA e intensidad de 20 mA.

5.6.4. Perfilometría

Se utilizó un perfilómetro marca KLA Tencor modelo D100 con una velocidad de 0.10 mm/s y una fuerza de la punta de 5 mg.

5.6.5. Microscopia electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi modelo Su 8230, a 3.0 kV de voltaje de trabajo y una magnificación de 15000x y 25000x.

5.6.6. Actividad catalítica

Se utilizó un reactor tipo batch y tres tipos de lámparas, una de luz negra modelo FL15BLB que emite a los 350 nm, una fluorescente modelo F15W/865 que tiene varias longitudes de emisión, las cuales son: 360 nm, 410 nm, 440 nm, 490 nm, 580 nm, 650 nm y 730 nm y la una lámpara germicida modelo G15T8 que es la más energética, emitiendo a los 250 nm.

La prueba consistió en la degradación de azul de metileno en solución acuosa a una concentración conocida (2×10^{-5} M). Se agregó en una celda de cuarzo 3.5 mL y se introdujo una película de 0.7 cm \times 1.5 cm sujeta a pinza especial. Se prepararon varias celdas para trabajar en simultáneo diferentes películas a un tiempo de 3 horas de irradiación. En la Figura 14 se muestra el arreglo del reactor con las celdas. Pasado este tiempo se apaga la lámpara, se retiran las películas y se mide la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro UV-Vis.

La concentración remanente del AM, tanto para las pruebas con lámparas como con luz solar, se determinó mediante una curva de calibración con estándares externos. En la Figura 15 se muestran los espectros de absorbancia y la correspondiente curva de calibración de los estándares utilizados.

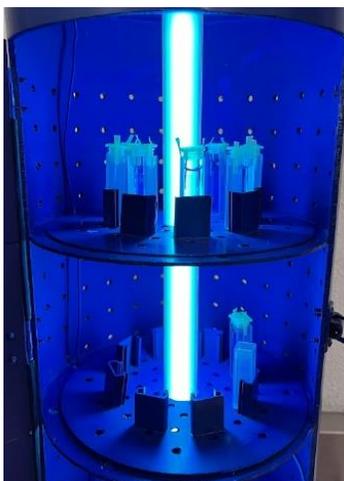


Figura 14. Reactor para la prueba de fotocatalisis con lámpara.

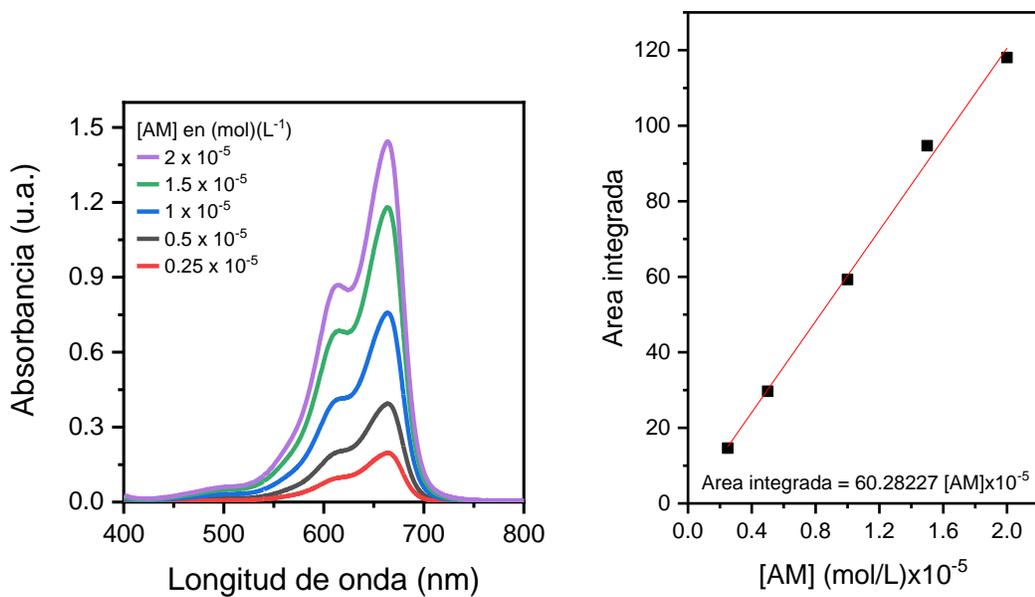


Figura 15. Espectros de absorbancia y curva de calibración de los estándares externos de AM.

5.6.7. Fotodegradación con luz solar

Para este experimento se degradó tartrazina (TAR) en solución acuosa. Las películas fueron sumergidas en 50 mL de una solución 7×10^{-5} M en tubos de ensayo de cuarzo. Los tubos de ensayo se montaron en soportes universales y se orientaron de tal manera que la radiación solar tuviera mayor incidencia durante el experimento, en la Figura 16 se muestra este arreglo. Se realizó una prueba a 3 horas, pasadas estas se midió la absorbancia residual de la TAR en el espectrofotómetro UV-Vis. Las pruebas se realizaron los días del 28 al 31 de marzo en un horario de 10:00 a 13:00 horas, y se tomó cada media hora la irradiancia solar con el equipo: TM-206 de Tenmars, obteniéndose un promedio de 1016 W/m^2 .



Figura 16. Pruebas fotocatalíticas con luz solar.

La concentración de TAR remanente se determinó mediante una curva de calibración con estándares externos. En la Figura 17 se presentan los espectros de absorbancia y la curva de calibración de los estándares utilizados.

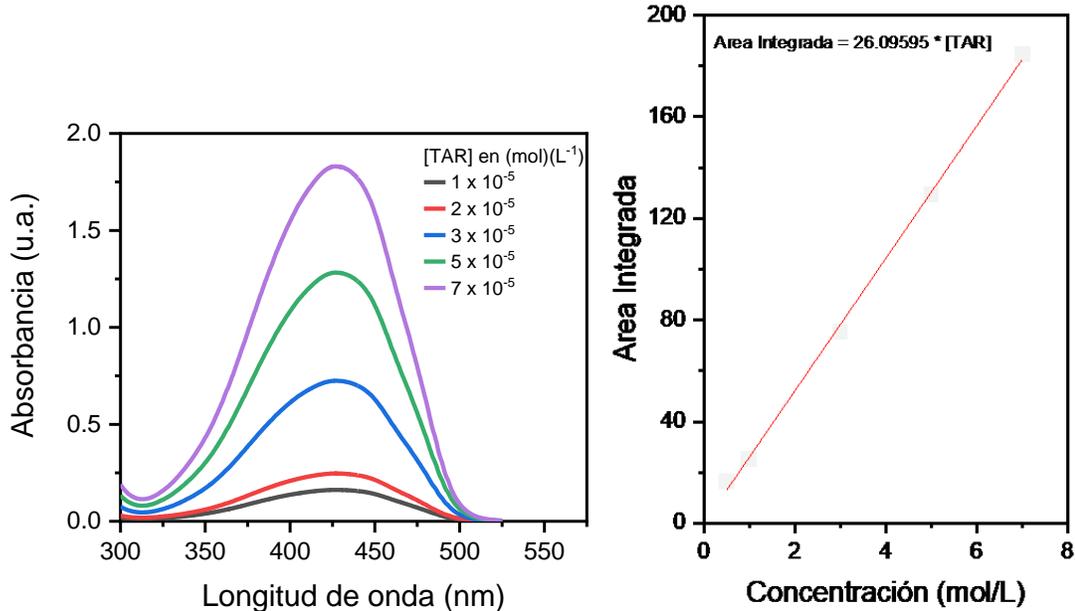


Figura 17. Espectros de absorbancia y curva de calibración de los estándares externos de tartrazina.

5.6.8. Cinética de reacción

Una vez finalizadas las pruebas con lámparas y las pruebas solares a un tiempo fijo de tres horas, se eligió la muestra que más se destacó que fue la 50 % at. de Bi y 50 % at. de Zn sinterizado a 450 °C y se midió la absorbancia residual en función del tiempo. Para esta prueba se probaron ambos colorantes, tanto el azul de metileno como la tartrazina con luz solar y con lámpara germicida, está última debido a que fue con la que se presentó mayor actividad fotocatalítica. Se utilizaron los mismos arreglos descritos en los puntos 5.6.6. y 5.6.7, solo que se fueron tomando alícuotas cada hora y el tiempo total de los experimentos fue de 5 horas.

5.6.9. Fotoreducción de CO₂

En el cuerpo del reactor (tubo de cuarzo) se agregaron 60 mL de agua desionizada y 0.5 mL de hidróxido de amonio. Se colocaron 3 películas de modo que cada una quede perpendicular a una de las tres lámparas que conforman el reactor (ver Figura 18). Se hizo burbujear CO₂ a 20 psi durante 30 minutos a oscuras, pasado este tiempo se encendieron las lámparas (se utilizaron lámparas fluorescentes), y se tomaron alícuotas a las 3 horas, 5 horas y 7 horas de reacción.

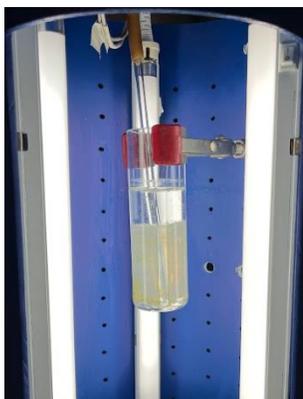


Figura 18. Reactor para la fotoreducción de CO₂.

Para la determinación de metanol, se utilizó como referencia la NOM-142-SSA1-1995, la cual describe la metodología para cuantificar metanol basándose en la oxidación de éste a aldehído fórmico por acción de permanganato de potasio (KMnO₄) en medio ácido. Para la solución de permanganato de potasio, se disolvieron 3g de la sal en 15 mL de ácido fosfórico en un matraz volumétrico de 100 mL y se aforo con agua desionizada. Se adicionaron 2 mL de la solución de permanganato en un matraz volumétrico de 50 mL y 1 mL de la muestra problema, se dejaron en un baño de hielo por 30 minutos. El KMnO₄ sin reaccionar se decolora agregando bisulfito de sodio en polvo con agitación y posteriormente se agregó 1 mL de solución de ácido cromotrópico a una concentración de 1.56×10^{-1} M, aun con el matraz en el hielo se añadieron lentamente 15 mL de ácido sulfúrico

concentrado. Los matraces se llevan baño maría (60 °C a 75 °C) durante 15 minutos, se dejaron enfriar y se completaron los aforos con agua desionizada. Para finalizar se midió la absorbancia a 575 nm con blanco de agua desionizada. Se graficaron los datos, se hizo el ajuste lineal y se obtuvo la curva de calibración que se muestra en la Figura 19.

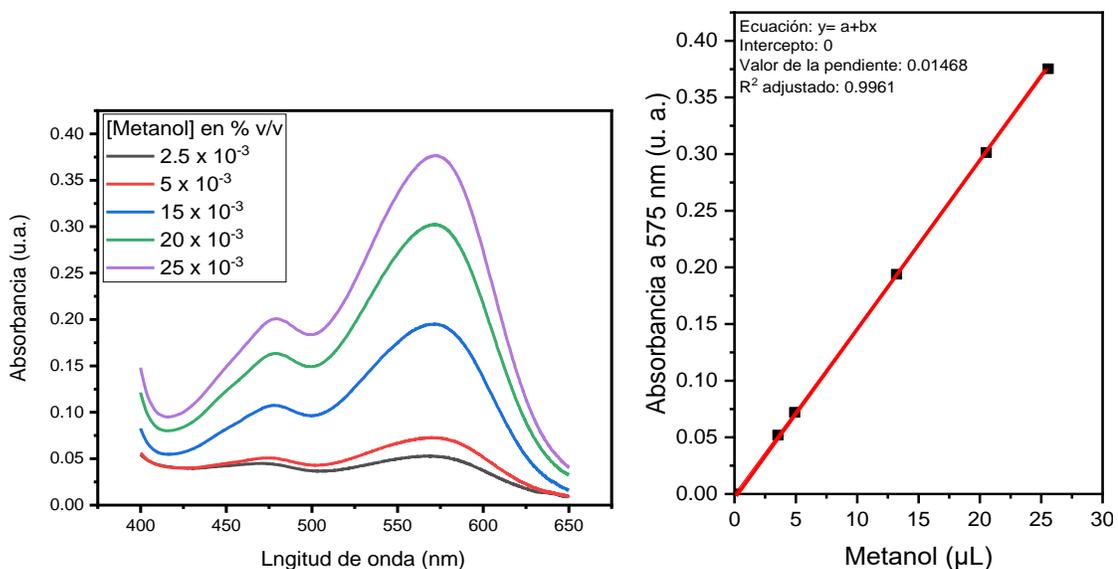


Figura 19. Espectros de absorbancia y curva de calibración para la cuantificación de metanol.

5.6.10. Procesamiento de datos

Todos los datos obtenidos en las mediciones fueron tratados en el software Origin versión 2018, del mismo se obtuvieron algunos gráficos que se pueden encontrar en el texto. Las fases cristalinas en difracción de rayos x se identificaron utilizando el software MDI Jade versión 6.

6. Resultados y discusión

6.1. Soluciones precursoras

Se trabajaron en total con 5 composiciones a 3 temperaturas de sinterizado (Figura 20a). La nomenclatura que se dio a las películas es la siguiente: los dos primeros números representan la concentración de bismuto y los dos siguientes la concentración de zinc y a su lado la temperatura de sinterizado (ver Figura 20b).



Figura 20. a) Soluciones resultantes. b) Nomenclatura de las muestras.

6.2. Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 21 se muestran los espectros de transmisión de las películas de los óxidos intrínsecos a las diferentes temperaturas de sinterizado (T_s). El óxido de bismuto presenta un borde de absorción en los 300 nm, mientras que para el óxido de zinc se encuentra alrededor de los 360 nm, en ambos casos en la región ultravioleta del espectro visible. El cambio más significativo sucede con el Bi_2O_3 cuando la temperatura de sinterizado aumenta. La transmisión disminuye de un 80 % a 450 °C, hasta 40 % a 550 °C, esto debido a que a mayor temperatura de

sinterizado la red se compacta más y se modifica la cristalinidad de la muestra, como se corrobora en difracción de rayos X (Weidong et al., 2007).

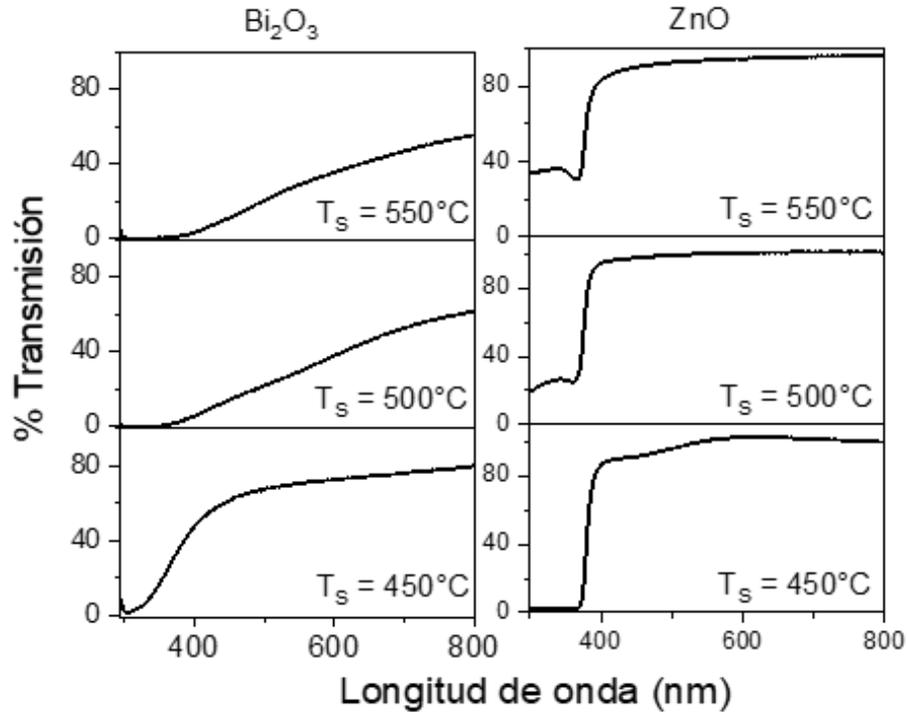


Figura 21. Pruebas fotocatalíticas con luz solar

Para las películas con las diferentes razones Bi/Zn en general tienen una alta transmisión (> 80%). El borde de absorción presenta un corrimiento hacia la región visible en la mayoría de las muestras como se puede observar en la Figura 22.

A partir de los espectros de transmisión se calculó el ancho de banda prohibida, necesario para conocer la energía mínima que se necesita para llevar a cabo la formación del par electrón-hueco y se inicie el proceso de fotocatalisis. Para el cálculo se utilizó el modelo de bandas parabólicas de Tauc, el cual se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m$$

en donde A es una constante de proporcionalidad que en película delgada depende del espesor de esta, $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es el ancho de banda prohibida óptico, m es una constante que varía dependiendo el tipo de semiconductor. Para obtener el valor de E_g se grafica para semiconductores con ancho de banda directo $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, haciendo la intersección de la parte lineal de la gráfica con el eje de las abscisas en donde se encuentra la energía del fotón (Arias Durán et al., 2012). El espesor se obtuvo mediante perfilometría, los resultados se muestran a en la Tabla 1.

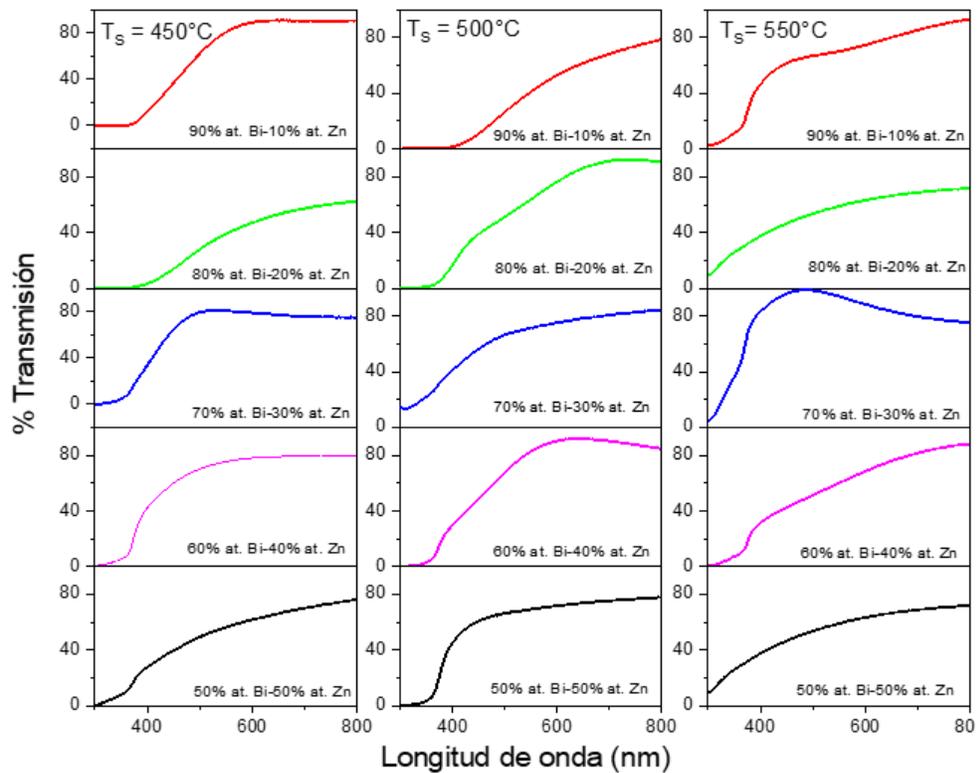


Figura 22. Espectros de transmisión de las diferentes razones Bi/Zn.

Tabla 1. Valores de espesor, ancho de banda prohibida y su equivalente en longitud de onda de las películas a diferentes razones Bi/Zn y temperatura de sinterizado (Ts).

Ts (°C)	Muestra (Bi/Zn)	Espesor (nm)	Ancho de Banda (eV)	Longitud de onda (nm)
450	5050	491	2.83	438
	6040	141	3.21	386
	7030	75	3.21	386
	8020	100	3.03	409
	9010	71	3.17	391
500	5050	578	3.20	387
	6040	503	3.20	387
	7030	95	3.21	386
	8020	424	3.15	393
	9010	86	3.18	389
550	5050	551	3.25	381
	6040	450	3.12	397
	7030	114	3.74	331
	8020	107	3.53	351
	9010	74	3.18	389

Se observa que las muestras con menor porcentaje de bismuto tienen mayor espesor en la mayoría de los casos y conforme aumenta la concentración de este va disminuyendo. En el caso del ancho de banda no se tiene tanta variación, en general va de los 3.12 eV hasta los 3.21 eV que abarca aun el intervalo ultravioleta del espectro electromagnético. Estas diferencias en los anchos de banda se pueden deber la combinación de distintas fases tanto de Bi_2O_3 como de ZnO (Shen et al., 2012). Sobresalen dos muestras que, si tienen su ancho de banda en la región

visible, la 5050 a 450 °C y la 8020 a 450°C con 2.83 eV y 3.03 eV respectivamente. Aunque para estas muestras su ancho de banda se encuentra directamente en la región visible, las demás películas se encuentran muy cerca del límite visible (400 nm). Para esta mezcla Bi₂O₃/ZnO, se han reportado valores desde los 3.12 eV (Ramachandran & Sivasamy, 2019) hasta los 3.4 eV (Li et al., 2011). Recordando el ancho de banda de los óxidos intrínsecos, la fase alfa del óxido de bismuto tiene un valor de 2.85 eV, mientras que la fase beta de 2.58 eV y para el óxido de zinc se tiene un valor de 3.37 eV, por lo tanto, se puede ver la influencia de las fases mencionadas en el cambio del ancho de banda de las películas obtenidas, siendo la muestra 5050 a 450 °C la que menor energía requiere y que si entra dentro de la región visible de la radiación electromagnética.

6.3. Espectroscopia Raman

En las Figuras 23, 24 y 25 se muestran los espectros Raman para las tres temperaturas de sinterizado trabajadas. De abajo hacia arriba aumenta la concentración de bismuto y disminuye la de zinc. Cabe resaltar que una de las desventajas de trabajar con películas delgadas es que se complica la caracterización en algunas técnicas, esto debido al espesor de las películas delgadas, el cual muchas veces no es el suficiente para poder realizar la prueba. En este caso se tienen espesores aceptables (Tabla 1), aunque los modos vibracionales en algunas ocasiones apenas se alcanzan a visualizar. El ZnO en particular, presenta modos muy débiles que no se alcanzan a observar; para poder obtener un buen espectro se utilizan polvos (Šćepanović et al., 2010). Para efectos de este trabajo no se obtuvieron polvos y por lo tanto los espectros solo corresponden a películas delgadas.

En todas las muestras se observan modos parecidos, en color rojo a bajos números de onda se encuentra la fase γ -Bi₂O₃. Podemos encontrar estos modos vibracionales a 59 cm⁻¹, 77 cm⁻¹, 86 cm⁻¹ y 93 cm⁻¹, de manera general se observa

que tanto en estos a 550 °C (Figura 25) se van perdiendo, lo cual se puede deber a un cambio de cristalinidad en el material, como se verá más adelante.

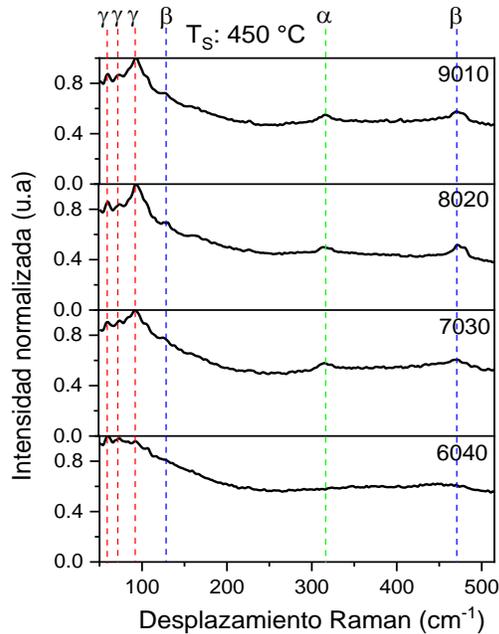


Figura 23. Espectros Raman de películas a diferentes razones Bi/Zn, sinterizadas a 450 °C.

La fase α -Bi₂O₃ de color verde muestra un modo vibracional característico a todas las temperaturas de sinterizado que se encuentra a 315 cm⁻¹, pero a 500 °C (figura 21) tiene mayor intensidad y que se atribuye al estiramiento del enlace Bi-O (Jalalah et al., 2015; Kumari et al., 2007; Liu et al., 2016b). A a 550 °C se logra visualizar un modo muy tenue a 138 cm⁻¹.

Por último, los modos vibracionales relacionados a la fase tetragonal β -Bi₂O₃ de color azul. Uno de ellos se repite en las tres temperaturas de sinterizado el cual es el modo a 472 cm⁻¹ y otro que se observa a 450 °C y 500 °C a 123 cm⁻¹.

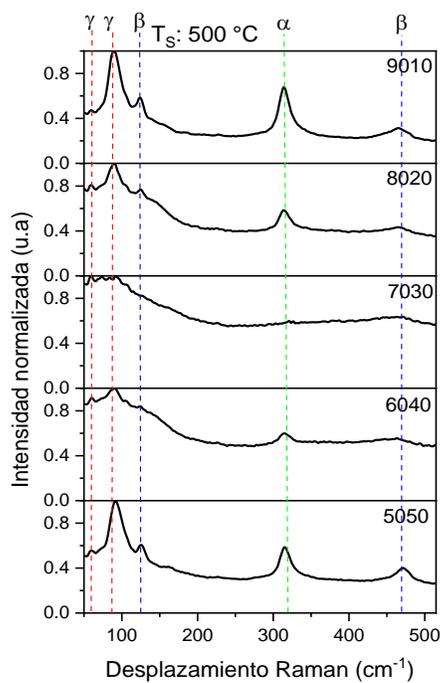


Figura 24. Espectros Raman de películas a diferentes razones Bi/Zn, sinterizadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

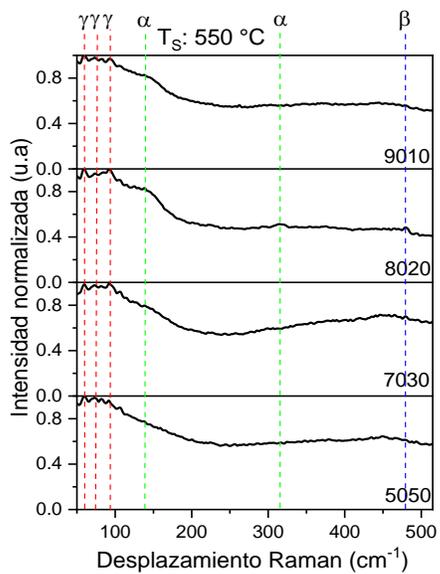


Figura 25. Espectros Raman de películas a diferentes razones Bi/Zn, sinterizadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

A 450 °C se observan modos vibracionales muy tenues, a 500 °C estos modos se definen más, esto debido a que mayor temperatura de sintetizado aumenta la cristalinidad. También es interesante notar la combinación de las fases, no se obtiene una sola fase pura, si no en este caso la combinación de tres. Esto se corrobora con lo que se obtuvo en difracción de rayos x. Es difícil obtener una sola fase del Bi_2O_3 debido a la metaestabilidad de las fases. La fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es la más estable, pero todas las demás debido a sus altas temperaturas de obtención sufren transformaciones (Saritha et al., 2008; Soitah et al., 2010).

6.4. Difracción de Rayos X

En la Figura 26, se muestran los difractogramas de rayos X, de las muestras más representativas y en Tabla 2 se explica la nomenclatura. Se eligieron tres muestras a 450 °C, tres a 500 °C y dos a 550 °C, esto debido a que las muestras a menor temperatura de sinterizado presentaron mayor actividad fotocatalítica.

Se tomo de referencia las cartas cristalográficas: 71-2244 ($a = 5.8486 \text{ \AA}$, $b = 8.1661 \text{ \AA}$ y $c = 7.5097 \text{ \AA}$) perteneciente a la fase monoclinica $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, la 78-1793 ($a = b = 7.741 \text{ \AA}$ y $c = 5.634 \text{ \AA}$) referente a la fase tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, la 71-0476 ($a = b = c = 5.6595 \text{ \AA}$) referente a la fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC) $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, la 89-0510 ($a = b = 3.2488 \text{ \AA}$ y $c = 5.2054 \text{ \AA}$) de la fase hexagonal tipo wurtzita del ZnO, la 36-0288 ($a = b = 3.802 \text{ \AA}$ y $c = 15.194 \text{ \AA}$) referente a la fase tetragonal del Bi_2SiO_5 , y la carta 80-0822 ($a = b = c = 10.207 \text{ \AA}$) referente al ternario fase cúbica con estequiometria $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.6}\text{Zn}_{0.33})\text{O}_{19.33}$, todas tomadas de la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (ICSD por sus siglas en inglés).

Las muestras con menor cantidad de bismuto presentaron mayor cristalinidad y unos difractogramas con menos ruido, esto debido a que como se observa en la Tabla 1, a menor cantidad de bismuto y mayor de zinc se obtiene un mayor espesor, el cual es necesario para una correcta medición de rayos X (Yang et al., 2013b).

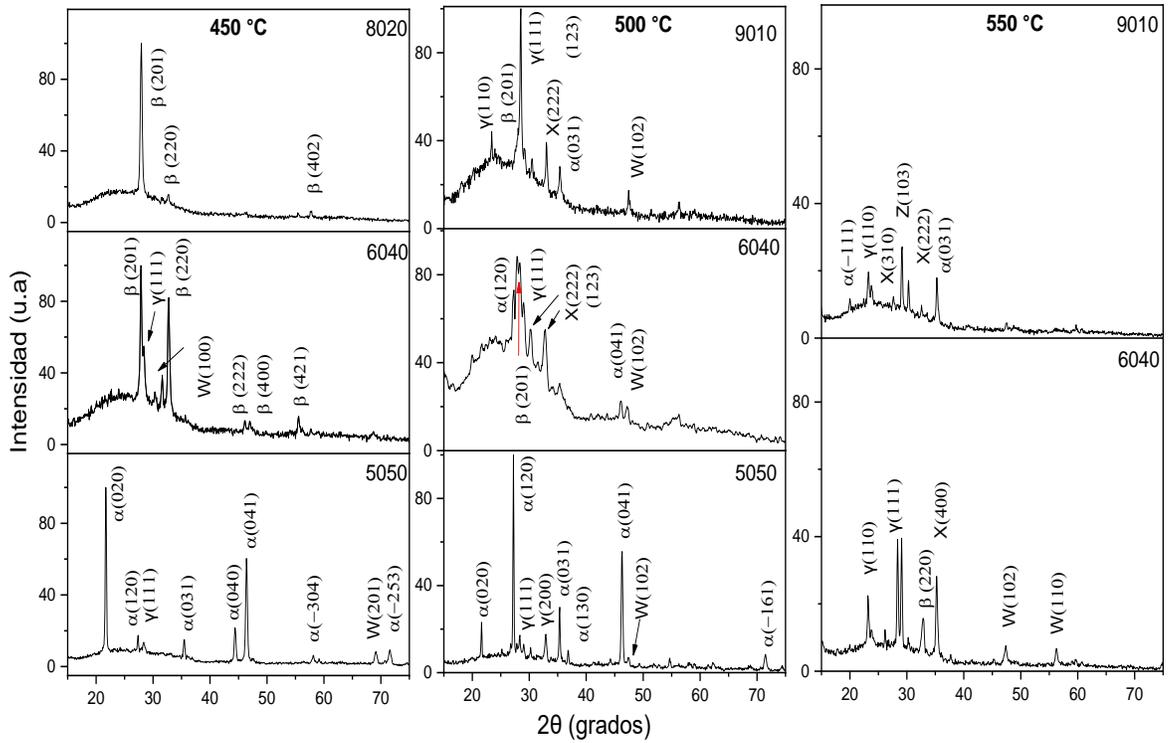


Figura 26. Patrones de difracción de rayos X de algunas películas seleccionadas

Tabla 2. Acotación de las fases en los difractogramas de rayos X.

α	α -Bi ₂ O ₃ (monoclínica)
β	β -Bi ₂ O ₃ (tetragonal)
γ	γ -Bi ₂ O ₃ (bcc)
W	ZnO (hexagonal)
X	Bi ₁₂ (Bi _{0.6} Zn _{0.33})O _{19.33}
Z	Bi ₂ SiO ₅

Las muestras 5050 tanto a 450 °C como a 500 °C tienen un amplio porcentaje de la fase α del Bi_2O_3 presentando difracciones intensas a los 21.68° y 46.26°, pertenecientes a los planos (020) y (041) respectivamente. Estas películas mostraron una buena actividad fotocatalítica debido a la presencia de dicha fase α (Yu et al., 2016). Se nota también la presencia del ZnO en fase hexagonal tipo wurtzita y un plano (111) característico de la fase γ del Bi_2O_3 . Conforme aumenta la cantidad de zinc en las muestras se va notando la presencia de la fase β del Bi_2O_3 y la formación del ternario con estequiometría $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.6}\text{Zn}_{0.33})\text{O}_{19.33}$. La formación de éste ternario no demostró un beneficio en las propiedades fotocatalíticas de las muestras, siendo la combinación de las fases α , β , γ y de la fase hexagonal del ZnO las que mejor actividad catalítica mostraron como se verá más adelante.

A 550 °C llama la atención el plano (103) perteneciente al Bi_2SiO_5 , este compuesto se formó debido a la interacción de la solución precursora con el sustrato. Zarzycki menciona que el vidrio común sufre una transición vítrea entre los 520 °C – 600 °C (Zarzycki, 1991). De igual manera que sucedió con el ternario, este compuesto no demostró tener buenas propiedades catalíticas.

6.4.1. Tamaño de cristalito

Para determinar el tamaño de cristalito, se utilizó el modelo del Williamson-Hall, el cual considera que el ensanchamiento del pico de difracción es debido al tamaño de cristalito y a la tensión, se asume que la tensión es uniforme en toda la muestra, por lo tanto, el material se considera tiene un comportamiento elástico isotrópico y la ecuación a utilizar en la siguiente:

$$\beta = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta$$

en donde β es la anchura a la altura media (FWHM por sus siglas en inglés), k es el factor de forma, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo de bragg.

Al ser una ecuación lineal, cuando se grafica $\beta \cos \theta$ frente a $\sin \theta$, la pendiente será el valor de las tensiones (ε), y la intersección con el eje y nos da el tamaño de partícula (Feijó et al., 2017).

Como se puede observar en la Tabla 3, el tamaño de cristalito en la mayoría de las muestras ronda los 55 nm, las muestras 8020-450 y 6040-500 no tenían tantos planos de difracción para que el modelo de Williamson-Hall fuera viable, así que en estos casos se utilizó el modelo Scherrer-Debye, el cual es muy parecido al de Williamson-Hall solo que algo simplificado, eliminando el segundo término de la expresión y ahora la k es la constante de Scherrer quedándose de la siguiente manera (Bokuniaeva & Vorokh, 2019):

$$\beta = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}$$

Tabla 3. Tamaño de cristalito.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
5050 450	56.7
6040 450	55.1
8020 450	47.9*
5050 500	140
6040 500	32.00*
9010 500	55.0
6040 550	35.7
9010 550	33.6

6.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Con la microscopia electrónica de barrido se puede obtener información morfológica de las películas. En la Figura 27, se muestran las imágenes MEB de las películas que más actividad catalítica presentaron las cuales fueron: 5050 450°C, 6040 450 °C, 5050 500°C y 6040 550 °C, se muestran a 100000 aumentos (Figura 24 a), c) y d) y a 50000 aumentos (Figura 24 b).

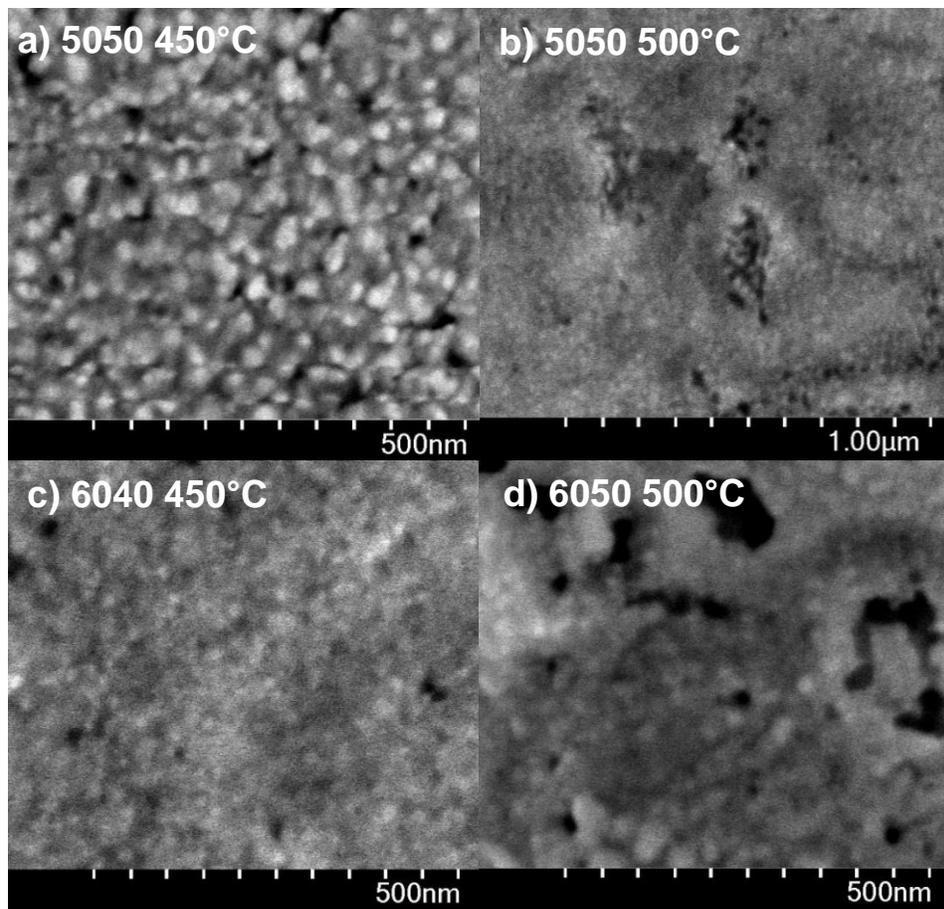


Figura 27. Micrografías MEB de algunas películas de Bi/Zn a 100000 aumentos (a, c y d) y 50000 aumentos (b).

En general se observa que a bajas temperaturas de sinterizado (450 °C) existe una mayor homogeneidad, con formación de agregados de forma esférica y tamaño uniforme. En todas se observan contrastes de grises, esto es debido a la formación de los dos materiales, el Bi_2O_3 con un contraste blanquecino y el ZnO con contraste más oscuro, como lo observaron Li y colaboradores (Li et al., 2011) y las zonas negras muestran la porosidad de las películas.

La película 5050 450 °C posee una gran homogeneidad superficial, en donde se distinguen muy bien los agregados casi esféricos de cada semiconductor. En la 5050 500°C se pierde un poco la homogeneidad, y se observan zonas más oscuras que son más ricas en zinc. En la película 6040 450 °C se observan agregados más homogéneos y algunos poros la muestra; mientras que en la muestra 6040 500 °C se observan poros de mayor tamaño y agregados ligeramente más grandes que a 450 °C. Cabe resaltar que las muestras no fueron recubiertas con oro para su análisis lo que nos permite ver de manera más directa la morfología.

6.6. Experimentos de fotodegradación

Se realizaron varias pruebas para evaluar el rendimiento fotocatalítico de las películas obtenidas. Se hicieron experimentos tanto en laboratorio utilizando un reactor y diferentes lámparas, así como pruebas solares. Se utilizaron dos colorantes, el azul de metileno (AM) y la tartrazina (TAR).

La primera prueba consistió en dejar tres horas el experimento y medir posteriormente en el espectrofotómetro UV-Vis la absorbancia residual de los colorantes, así como la prueba de fotólisis, la cual consiste en la misma prueba, pero sin película para observar cuanto se degrada el colorante por efecto de la luz incidente. Con la película con mayor actividad fotocatalítica, se midió el porcentaje de degradación de ambos colorantes en función del tiempo para obtener las cinéticas de reacción.

6.6.1. Lámpara fluorescente

Esta lámpara tiene distintas energías de emisión, algunas en el intervalo visible. En la Figura 28 se observa en el eje de las abscisas la muestra y en el eje de las ordenadas la degradación de AM, la línea azul representa la fotólisis, que degradó el 10.1%. Las muestras sinterizadas a 450 °C muestran mayor actividad, siendo la película 9010 450 °C la que presentó mayor degradación, con un valor de 21.7% (Tabla 4), el doble en comparación con la fotólisis. Algunas muestras degradaron casi lo mismo que la fotólisis mientras que cuatro de ellas inhibieron la degradación y el resultado fue incluso menor, pero la gran mayoría demostraron actividad fotocatalítica.

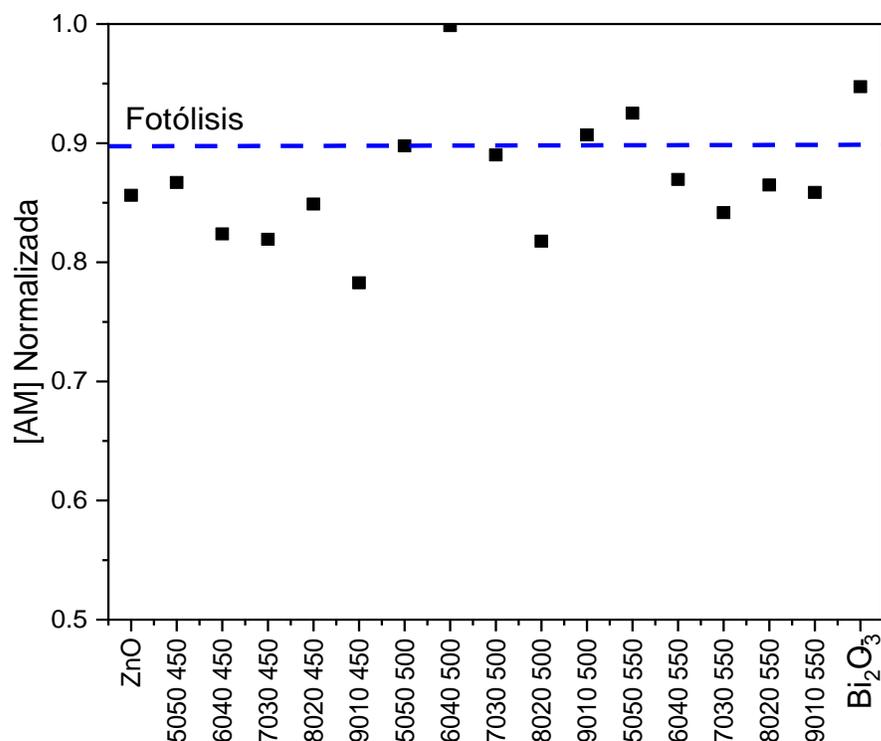


Figura 28. Concentración normalizada de AM residual después de la irradiación con lámpara fluorescente por 3 horas.

Tabla 4. Porcentaje de degradación del AM utilizando lámpara fluorescente.

Muestra	ZnO	5050 450	6040 450	7030 450	8020 450	9010 450	5050 500	6040 500	7030 500
Degradación (%)	14.3	13.3	17.6	18.0	15.1	21.7	12.2	0.14	11.0
Muestra	8020 500	9010 500	5050 550	6040 550	7030 550	8020 550	9010 550	Bi ₂ O ₃	Fotólisis
Degradación (%)	18.2	9.30	7.48	13.0	15.8	13.5	14.1	5.25	10.1

6.6.2. Lámpara de luz negra

Con esta lámpara se obtuvo la menor degradación del colorante, dando en la gran mayoría de muestras una degradación menor al 10% (Figura 29), y dos muestras que no degradaron prácticamente nada, la 6040 450 °C y la 9010 500 °C. Sin embargo, la muestra 5050 450 °C mostró un alto desempeño, logrando degradar el 18.4%. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

6.6.3. Lámpara Germicida

Esta lámpara es la más energética de las tres que se probaron, se observa el gran desempeño que tiene el ZnO por sí solo ya que en tres horas degradó casi por completo el azul de metileno. Esto no es de extrañar ya que se conocen las propiedades de este material y con la energía adecuada es un gran fotocatalizador. El Bi₂O₃ también mostró tener una buena actividad fotocatalítica, degradando un 39.8%.

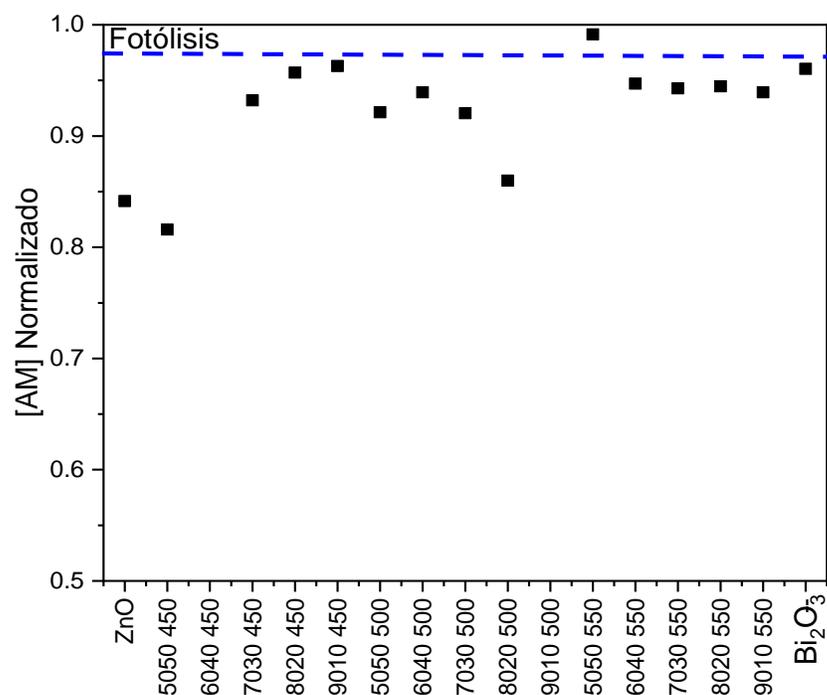


Figura 29. Concentración normalizada de AM residual después de la irradiación con lámpara de luz negra por 3 horas.

Tabla 5. Porcentaje de degradación del AM utilizando lámpara de luz negra.

Muestra	ZnO	5050 450	6040 450	7030 450	8020 450	9010 450	5050 500	6040 500	7030 500
Degradación (%)	15.8	18.4	-	6.78	4.30	3.70	7.86	6.06	7.95
Muestra	8020 500	9010 500	5050 550	6040 550	7030 550	8020 550	9010 550	Bi ₂ O ₃	Fotólisis
Degradación (%)	14.0	-	0.85	5.29	5.72	5.53	6.07	3.96	2.36

Se observa que a mayor cantidad de zinc presentan más actividad fotocatalítica (Figura 30) y que la película 5050 450 °C es la mejor de todas con una degradación del 44.8% (Tabla 6). La muestra 6040 500 °C degradó un 39.9% y la 6040 550 °C presentó una degradación del 41.7%, se considera un buen porcentaje de degradación que está entre los límites del ZnO y Bi₂O₃.

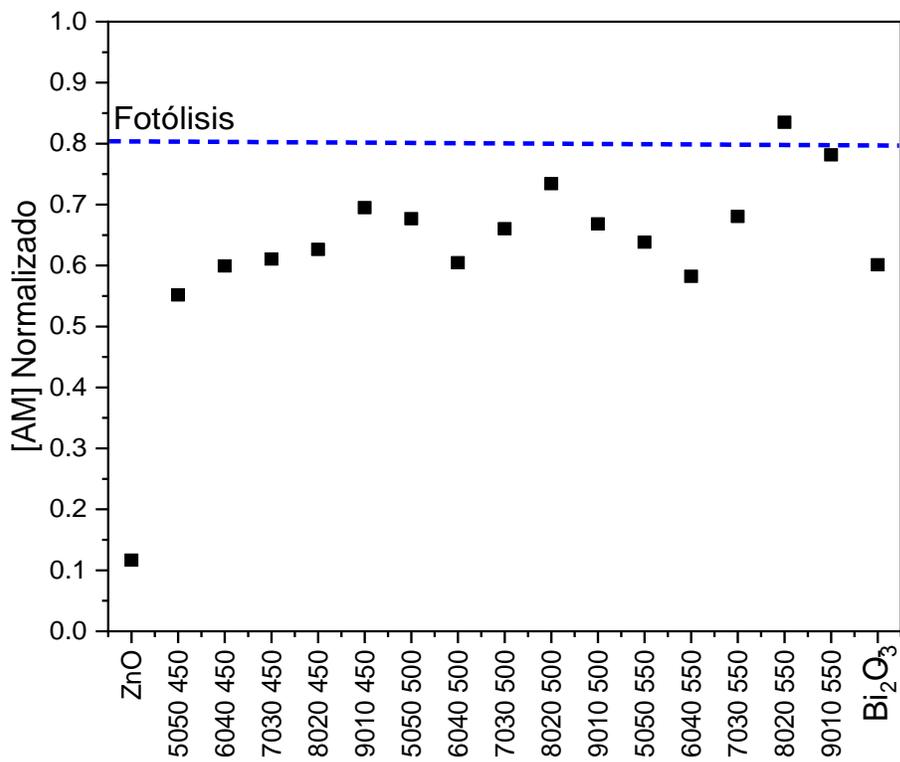


Figura 30. Concentración normalizada de AM residual después de la irradiación con lámpara de luz germicida por 3 horas.

6.6.4. Cinética de degradación del AM

Después de las pruebas con distintas lámparas se encontró que la muestra 5050 450 °C fue que tuvo el mayor desempeño fotocatalítico. Se utilizó esta muestra para conocer la degradación del AM en función del tiempo, los resultados se muestran

en la Figura 31, se hicieron los experimentos tanto con la lámpara germicida como con luz solar.

Tabla 6. Porcentaje de degradación del AM utilizando lámpara germicida.

Muestra	ZnO	5050 450	6040 450	7030 450	8020 450	9010 450	5050 500	6040 500	7030 500
Degradación (%)	88.3	44.8	40.0	38.9	37.3	30.5	32.3	39.9	33.9
Muestra	8020 500	9010 500	5050 550	6040 550	7030 550	8020 550	9010 550	Bi ₂ O ₃	Fotólisis
Degradación (%)	26.5	33.1	36.1	41.7	31.9	16.4	21.8	39.8	19.0

La presencia de las fases altamente fotocatalíticas del Bi₂O₃ (α y β) y del ZnO, así como la no formación del ternario influyen directamente en la alta degradación del colorante. En la prueba con la lámpara germicida la mayor degradación fue a las 5 horas, dando un porcentaje de 67.72%. Al probarse con luz solar la muestra tuvo una mayor actividad fotocatalítica dando una degradación a las 5 horas del 79.12%.

Se determinó el orden de reacción, así como de la constante cinética, utilizando el método experimental y los datos de la Figura 31. Para la prueba solar el orden de reacción fue de uno, lo cual nos indica que es importante la concentración inicial del AM y la constante de reacción dio un resultado de 0.3094 s^{-1} , y para la prueba con lámpara germicida el orden de reacción igual fue de uno, mientras que la constante de reacción fue de 0.2122 s^{-1} , lo que concuerda con lo experimental ya que degradó menos en el mismo tiempo.

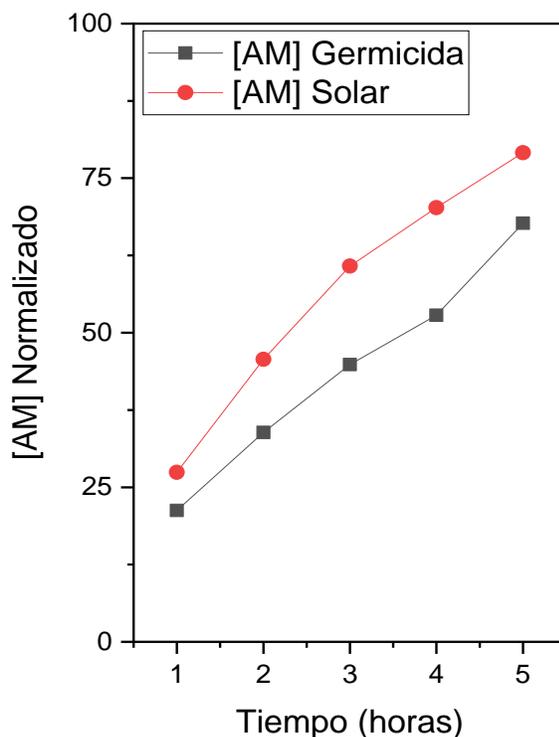


Figura 31. Fotodegradación de AM con lámpara germicida y con luz solar.

6.6.5. Fotodegradación de la tartrazina con luz solar

Se eligieron las películas que dieron mejores resultados en las pruebas con lámparas y se probaron cambiando el colorante a tartrazina (TAR) utilizando luz solar. Primero se realizó una prueba a 3 horas y se midió la absorbancia residual de tartrazina, los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 32. La muestra 9010 550 °C fue la única que no degradó nada. Se puede notar una tendencia muy marcada, en la que las muestras con mayor cantidad de zinc degradan más y que a menor temperatura de sinterizado aumenta la actividad fotocatalítica. Sin embargo, la TAR es un colorante muy difícil de degradar, en la prueba de fotólisis se observó que no hubo degradación alguna y la máxima degradación otra vez fue con la muestra 5050 450 °C con un valor de 8.94% (Tabla 7).

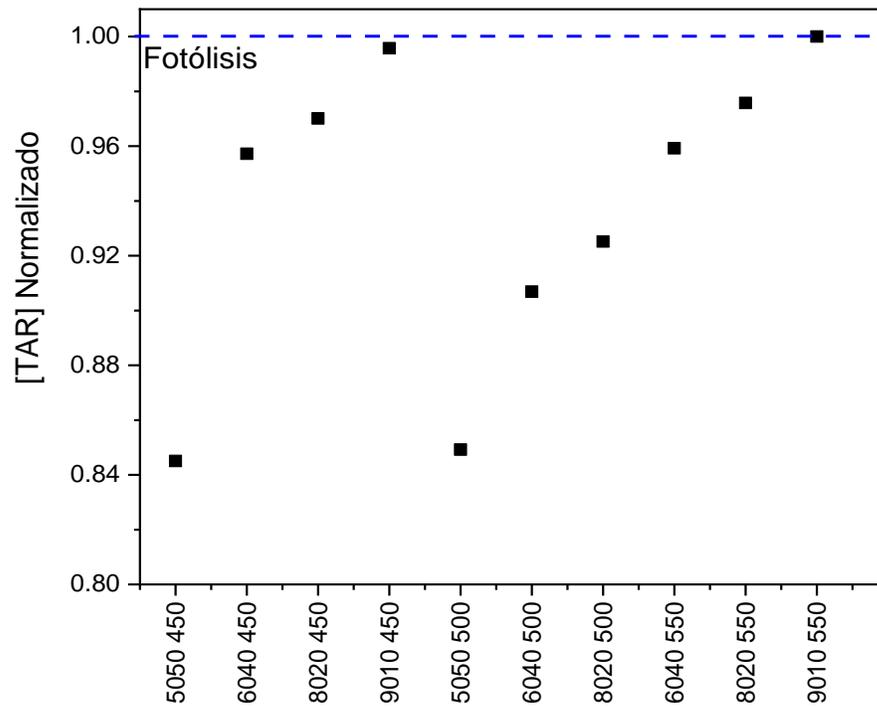


Figura 32. Concentración normalizada de TAR después de 3 horas de irradiación solar.

Tabla 7. Porcentaje de degradación de tartrazina utilizando luz solar.

Muestra	Fotólisis	5050 450	6040 450	8020 450	9010 450	5050 500
Degradación (%)	-	8.94	2.46	1.72	0.24	8.69
Muestra	6040 500	8020 500	6040 550	8020 550	9010 550	
Degradación (%)	5.37	4.31	2.35	1.39	-	

6.6.6. Cinética de degradación de la tartrazina con luz solar

Se observa un comportamiento lineal en las pruebas con luz solar (Figura 33), obteniéndose a las 5 horas una degradación del 13.88%. Con la lámpara germicida a partir de las dos horas del experimento el cambio se vuelve abrupto, existiendo un pequeño valle entre las 3 y 4 horas, resultando en una degradación del 50.16 % a las 5 horas.

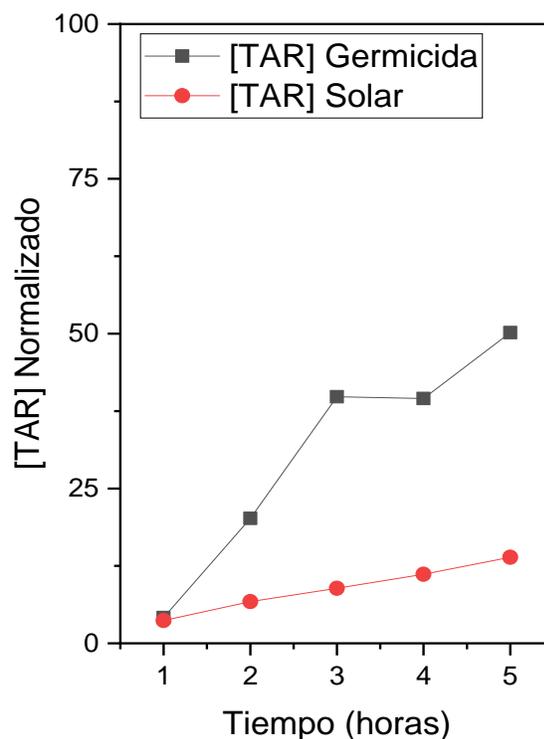


Figura 33. Fotodegradación de tartrazina con lámpara germicida y con luz solar.

Con lámpara germicida se obtuvo un orden de uno y una constante de velocidad de 0.2244 s^{-1} , y con luz solar el orden de igual manera es uno y la constante de velocidad es de 0.0273 s^{-1} , mucho más que con la lámpara germicida. Pese a este

resultado, este material, mezcla de dos óxidos se puede seguir probando para degradar otros compuestos en presencia de luz solar.

La mayor actividad fotocatalítica de algunas muestras Bi/Zn puede atribuirse a la formación de una unión tipo p-n, siendo el Bi_2O_3 el semiconductor tipo p y el ZnO el semiconductor tipo n. Este tipo de uniones promueve la separación de los electrones y huecos fotogenerados. En la Figura 34 se puede observar que el potencial de la banda de conducción del ZnO es más negativo que el del Bi_2O_3 , mientras que el potencial de la banda de valencia es más positivo en el Bi_2O_3 en comparación con el ZnO. Al recibir radiación suficientemente energética, los electrones excitados en el ZnO se transfieren verticalmente al Bi_2O_3 , a la par los huecos migran de manera inversa, esto produce un campo eléctrico interno que facilita la separación de cargas (Kisch, 2013).

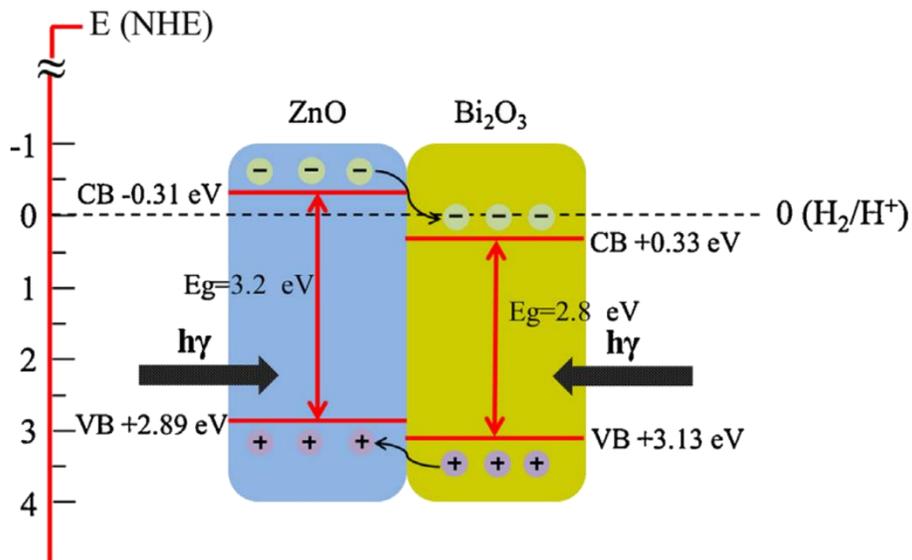


Figura 34. Diagrama de bandas de la unión $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (Wang et al., 2015).

6.7. Experimentos de fotoreducción

Para estos experimentos se utilizaron las muestras que presentaron mayor degradación de los colorantes, así como los óxidos extremos. En el fotoreactor se montaron las lámparas fluorescentes, que son las que más se asemejan al espectro visible, que es la región objetivo de este trabajo. Se colocaron en el cuerpo del reactor, el cual es de cuarzo, los volúmenes de agua desionizada e hidróxido de amonio que se especifican en la metodología, se acomodaron las películas y se burbujeó CO_2 constantemente. Se tomaron alícuotas a las 3h, 5h y 7h, al final determinó indirectamente el porcentaje de metanol en la muestra, mediante espectroscopia UV-Vis, previa calibración con estándares externos.

En la Figura 35 se presenta la gráfica de los experimentos de fotoreducción en orden creciente en cuanto a producción de metanol. La película que mejor rendimiento mostró fue la 5050 500 °C dando un total de 23.37 μL de metanol después de 7 horas de reacción. Le sigue la película 6040 a 500 °C con 19.82 μL de metanol a las 5 horas de reacción; mientras que para las otras dos temperaturas de sinterizado no se obtuvieron resultados tan alentadores.

Es interesante hacer notar que las muestras sinterizadas a 450 °C, tanto la 5050 como la 6040, fueron las que mejor desempeño tuvieron en la degradación de los colorantes, pero en fotoreducción de CO_2 fueron mejores las muestras a 500 °C. La muestra 6040 sinterizada a 550 °C no presentó una conversión de CO_2 a metanol importante, lográndose obtener apenas 2 μL a las 5 horas de reacción.

Por último, en la Figura 35 están los resultados de producción de metanol con películas de ZnO y Bi_2O_3 puros. Podemos observar que por sí solos no fueron eficientes para catalizar la reacción de fotoreducción del CO_2 . Con esto se demuestra que la presencia de los dos óxidos hace sinergia para impulsar este proceso.

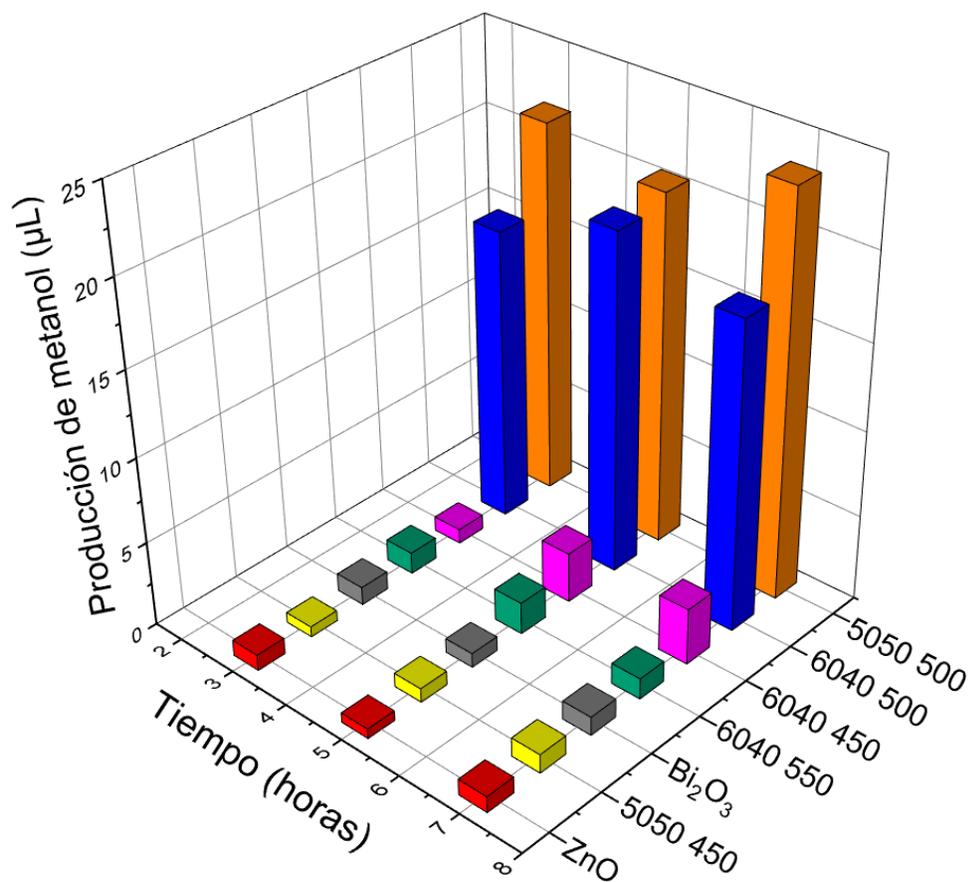


Figura 35. Producción de metanol en µL como función del tiempo, para las películas seleccionadas.

7. Conclusiones

Se obtuvieron soluciones precursoras a diferentes porcentajes atómicos de Bi/Zn, estables y libres de formación de precipitados hasta con un 50 % atómico de zinc mediante la técnica sol-gel. La incorporación de una mayor cantidad de zinc ocasionó que las soluciones formaran precipitados blancos al instante de entrar en contacto por lo que el límite fue de 50%.

A partir de las soluciones estables se obtuvieron películas delgadas utilizando el método de inmersión-remoción. Mediante diferentes valores de temperatura de sinterizado se modificaron las propiedades fisicoquímicas que se determinaron mediante diferentes técnicas de caracterización.

Las películas con menor cantidad de bismuto (<60%) presentaron un borde de absorción más cercano al visible, así como un mayor espesor, lo cual ayuda a las propiedades fotocatalíticas, por espectroscopia Raman se observaron los modos vibracionales característicos de las fases α , β y γ del óxido de bismuto, y mediante difracción de rayos x se corroboró la presencia de estas, así como la presencia de la fase hexagonal tipo wurtzita del óxido de zinc. En las películas donde existía más presencia de difracciones correspondientes a planos de la fase α del Bi_2O_3 se tiene mayor actividad fotocatalítica, como se ha reportado en la literatura.

La muestra 50% Bi- 50% Zn sinterizada a 450 °C demostró ser la que tiene mayor actividad fotocatalítica para la degradación de colorantes en solución acuosa, tanto con luz en la región UV como con luz visible. Esto debido a su ancho de banda prohibido que fue de 2.83 eV, logrando degradar el 80% del azul de metileno en presencia de luz solar y el 50% de tartrazina en presencia de luz UV, ambas a un tiempo de 5 horas.

Finalmente, la muestra 50% Bi- 50% Zn sinterizada a 500 °C, mostro un desempeño fotocatalítico muy bueno en la fotoreducción de CO_2 en solución acuosa, lográndose

obtener 23.37 μL de metanol a partir de un volumen de agua de 60 mL en un lapso de 7 horas utilizando lámparas fluorescentes que tienen bandas de emisión en la región visible.

Se pudo comprobar que la presencia de los dos óxidos en la película mejora las propiedades fotocatalíticas y que se consiguen resultados interesantes al excitar el material con luz en la región visible.

8. Referencias

- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. 135-175
- Arias Durán, A., Camps, E., Escobar Alarcón, L., Hernández Landaverde, M., Muñoz Saldaña, J., Espinoza Beltrán, F., Gómez, M., & Zambrano, G. (2012). Caracterización estructural y óptica de películas delgadas de TiO₂ tratadas en un plasma de nitrógeno producido por microondas mediante resonancia ciclotrónica de electrones (ECR). *Revista Colombiana de Física*, 44(3), 283.
- Balachandran, S., & Swaminathan, M. (2012). Facile fabrication of heterostructured Bi₂O₃-ZnO photocatalyst and its enhanced photocatalytic activity. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(50), 26306–26312.
- Baqiah, H., Talib, Z. A., Liew, J. Y. C., Shaari, A. H., Zainal, Z., & F, L. M. (2020). Effects of precursor concentration on the microstructural, optical and photoelectrochemical properties of Bi₂O₃ films synthesized by sol-gel method. *Optik*, 206(164303).
- Bessekhouad, Y., Robert, D., & Weber, J. v. (2005). Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions. *Catalysis Today*, 101(3-4), 315–321.
- Bokuniaeva, A. O., & Vorokh, A. S. (2019). Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder. *Journal of Physics: Conference Series*, 1410(1), 012057.
- Boretti, A., & Rosa, L. (2019). Reassessing the projections of the World Water Development Report. *Npj Clean Water* 2019 2:1, 2(1), 1–6.
- Brinker, C. J., Hurd, A., Brinker, C. J., Hurd, A., & Physique, J. de. (1994). *Fundamentals of sol-gel dip-coating* Id : jpa-00249179. 4(7), 1231–1242.

- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. In *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1–908).
- Ceretta, M. B., Vieira, Y., Wolski, E. A., Foletto, E. L., & Silvestri, S. (2020). Biological degradation coupled to photocatalysis by ZnO/polypyrrole composite for the treatment of real textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 35.
- Chang, X., Wang, T., & Gong, J. (2017). Effective Charge Carrier Utilization in Visible-Light-Driven CO₂ Conversion. *Semiconductors and Semimetals*, 97, 429–467.
- Chen, X., Dai, J., Shi, G., Li, L., Wang, G., & Yang, H. (2015). Visible light photocatalytic degradation of dyes by β -Bi₂O₃/graphene nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 872–877.
- Chowdhary, P., Raj, A., & Bharagava, R. N. (2018). Environmental pollution and health hazards from distillery wastewater and treatment approaches to combat the environmental threats: A review. *Chemosphere*, 194, 229–246.
- Feijóo, I., Cabeza, M., Merino, P., Pena, G., Pérez, M. C., Cruz, S., & Rey, P. (2017). Evaluación del tamaño de cristalito y la micro-deformación durante el proceso de molienda mecánica del material compuesto AA6005A+ 10 % nano-TiC. *Materiales Compuestos*, 2(1), 117–121.
- Fernández-Hernán, J. P., López, A. J., Torres, B., & Rams, J. (2021). Influence of roughness and grinding direction on the thickness and adhesion of sol-gel coatings deposited by dip-coating on AZ31 magnesium substrates. A Landau–Levich equation revision. *Surface and Coatings Technology*, 408, 126798.

- Gonçalves, P., Bertholdo, R., Dias, J. A., Maestrelli, S. C., & Giraldi, T. R. (2017). Evaluation of the Photocatalytic Potential of TiO₂ and ZnO Obtained by Different Wet Chemical Methods. *Materials Research*, 20, 181–189.
- Gotić, M., Popović, S., & Musić, S. (2007). Influence of synthesis procedure on the morphology of bismuth oxide particles. *Materials Letters*, 61(3), 709–714.
- Gu, X., Edvinsson, T., & Zhu, J. (2020). ZnO nanomaterials: strategies for improvement of photocatalytic and photoelectrochemical activities. In *Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials*. Elsevier Inc. 231-244.
- Hakki, H. K., Allahyari, S., Rahemi, N., & Tasbihi, M. (2019). Surface properties, adherence, and photocatalytic activity of sol–gel dip-coated TiO₂–ZnO films on glass plates. *Comptes Rendus Chimie*, 22(5), 393–405.
- He, H. (2020). Metal oxide semiconductors and conductors. In *Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications*. Elsevier Inc.
- He, R., Cao, S., Zhou, P., & Yu, J. (2014). Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts. In *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* 35(7) 989–1007
- Hennig, H., & Billing, R. (1993). Advantages and disadvantages of photocatalysis induced by light-sensitive coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 125(1–2), 89–100.
- J. Zarzycki. (1991). *Glasses And Vitreous State*. 505. Cambridge university press (25-505)
- Jalalah, M., Faisal, M., Bouzid, H., Park, J. G., Al-Sayari, S. A., & Ismail, A. A. (2015). Comparative study on photocatalytic performances of crystalline α - and β -Bi₂O₃ nanoparticles under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 183–189.

- Jiang, J., Lim, D. G., Ramadoss, K., & Ramanathan, S. (2018). Ionic conduction and unipolar resistance switching in δ -phase Bi_2O_3 thin films. *Solid-State Electronics*, 146, 13–20.
- Kisch, H. (2013). Semiconductor photocatalysis - Mechanistic and synthetic aspects. In *Angewandte Chemie - International Edition* 52(3) 812–847.
- Kittel, C., McEuen, P., & John Wiley & Sons. (2015). *Introduction to solid state physics*. Wiley. (1-704)
- Kumar, A., Kumar, S., & Krishnan, V. (2019). *Perovskite-Based Materials for Photocatalytic Environmental Remediation*. Environmental chemistry for a sustainable world. 139–165.
- Kumari, L., Lin, J. H., & Ma, Y. R. (2007). One-dimensional Bi_2O_3 nanohooks: synthesis, characterization and optical properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(40), 406204.
- Kumari, S., Gusain, R., Kumar, A., Manwar, N., Jain, S. L., & Khatri, O. P. (2020). Direct growth of nanostructural MoS_2 over the h-BN nanoplatelets: An efficient heterostructure for visible light photoreduction of CO_2 to methanol. *Journal of CO_2 Utilization*, 42(April), 101345.
- Lambrecht, W. R., Rodina, A. v., Limpijumnong, S., Limpijumnong, S., Segall, B., & Meyer, B. K. (2002). Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO. *Physical Review B*, 65(7), 075207.
- Leontie, L., Caraman, M., Alexe, M., & Harnagea, C. (2002). Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. *Surface Science*, 507–510, 480–485.
- Li, C., Zhang, J., Yang, J., Wang, T., Lv, X., & Tang, Z. (2011). Methods to improve the photocatalytic activity of immobilized $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composite. *Applied Catalysis A: General*, 402(1–2), 80–86.

- Li, M., Li, F., & Yin, P. G. (2014). Tailoring the band structure of β - Bi_2O_3 by co-doping for realized photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Physics Letters*, 601, 92–97.
- Liu, C., Tian, Q., & Liao, L. (2020). Sol–gel precursor inks and films. In *Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications*. Elsevier Inc, 41–61.
- Liu, G., Li, S., Lu, Y., Zhang, J., Feng, Z., & Li, C. (2016b). Controllable synthesis of α - Bi_2O_3 and γ - Bi_2O_3 with high photocatalytic activity by α - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Bi_2O_3 transformation in a facile precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 689, 787–799.
- Meng, X., & Zhang, Z. (2016). Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 533–549.
- Meyer, B. K., Alves, H., Hofmann, D. M., Kriegseis, W., Forster, D., Bertram, F., Christen, J., Hoffmann, A., Straßburg, M., Dworzak, M., Haboeck, U., & Rodina, A. v. (2004). Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 241(2), 231–260.
- Morton, O., & Dennis, C. (2006). Solar energy: A new day dawning: Silicon Valley sunrise. *Nature*, 443(7107), 19–22.
- Nie, Y., Xie, Y., Zheng, Y., Luo, Y., Zhang, J., Yi, Z., Zheng, F., Liu, L., Chen, X., Cai, P., & Wu, P. (2021). Preparation of ZnO/ Bi_2O_3 composites as heterogeneous thin film materials with high photoelectric performance on ftO base. *Coatings*, 11(9).
- Pan, B., Qin, J., & Wang, C. (2020). Photoreduction of CO_2 on non- TiO_2 -based metal oxides. *Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials*, 10(15), 77–87.

- Quiroz, J. (2019) Estudio de Películas de BiO₂ para Aplicaciones en Fotocatálisis con Luz Solar (Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Querétaro). Repositorio institucional UAQ
- Ramachandran, S., & Sivasamy, A. (2019). Effective charge separation in binary ZnO-Bi₂O₃ photocatalytic material for the treatment of simulated wastewater. In *Materials Today: Proceedings* 17(1), 101-110
- Ramchiary, A. (2020). Metal-oxide semiconductor photocatalysts for the degradation of organic contaminants. In *Handbook of Smart Photocatalytic Materials*. INC. 23-38.
- Ravelli, D., Dondi, D., Fagnoni, M., & Albinì, A. (2009). Photocatalysis. A multifaceted concept for green chemistry. *Chemical Society Reviews*, 38(7), 1999–2011.
- Ren, Y., Yang, L., Wang, L., Xu, T., Wu, G., & Wu, H. (2015). Facile synthesis, photoluminescence properties and microwave absorption enhancement of porous and hollow ZnO spheres. *Powder Technology*, 281, 20–27.
- Sagir, M., Tahir, M. B., Rafique, M., Rafique, M. S., & Nawaz, T. (2020). Photocatalytic nanomaterials for CO₂ photoreduction and disinfection of bacteria. In *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*. Elsevier Inc.
- Sakar, M., Balakumar, S., Saravanan, P., & Bharathkumar, S. (2015). Particulates vs. fibers: dimension featured magnetic and visible light driven photocatalytic properties of Sc modified multiferroic bismuth ferrite nanostructures. *Nanoscale*, 8(2), 1147–1160.
- Sánchez, M., Socorro, A., & García, C. (2014). *Synthesis and Characterization of Photovoltaic Materials for Low Cost and High Efficiency Solar Panels Dafne Portela Carlosena*.

- Sang, Y., Liu, H., & Umar, A. (2015). Photocatalysis from UV/Vis to near-infrared light: Towards full solar-light spectrum activity. *ChemCatChem*, 7(4), 559–573.
- Sa-nguanprang, S., Phuruangrat, A., Thongtem, T., & Thongtem, S. (2020). Characterization and photocatalysis of visible-light-driven Dy-doped ZnO nanoparticles synthesized by tartaric acid-assisted combustion method. *Inorganic Chemistry Communications*, 117(April), 107944.
- Saritha, D., Markandeya, Y., Salagram, M., Vithal, M., Singh, A. K., & Bhikshamaiah, G. (2008). Effect of Bi₂O₃ on physical, optical and structural studies of ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(52–54), 5573–5579.
- Sauceda, J. A. (2019). Introducción al estudio de los Materiales Multiferroicos. *Revista de La Escuela de Física*, 2(1), 11–37.
- Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Vojisavljević, K., Bernikc, S., & Srećković, T. (2010). Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(9), 914–921.
- Shen, Y. D., Li, Y. W., Li, W. M., Zhang, J. Z., Hu, Z. G., & Chu, J. H. (2012). Growth of Bi₂O₃ ultrathin films by atomic layer deposition. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(5), 3449–3456.
- Soitah, T. N., Chunhui, Y., Yong, Y., Yinghua, N., & Liang, S. (2010). Properties of Bi₂O₃ thin films prepared via a modified Pechini route. *Current Applied Physics*, 10(6), 1372–1377.
- Song, C., Wang, L. J., Sun, S. M., Wu, Y., Xu, L. J., & Gan, L. (2020). Preparation of visible-light photocatalysts of Bi₂O₃/Bi embedded in porous carbon from Bi-based metal organic frameworks for highly efficient Rhodamine B removal from water. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 35(5), 609–618.

- Spadaro, L., Arena, F., & Palella, A. (2018). Which Future Route in the Methanol Synthesis? Photocatalytic Reduction of CO₂, the New Challenge in the Solar Energy Exploitation. In *Methanol: Science and Engineering*. Elsevier B.V. 15(2), 390-404
- Srabanti Ghosh. (2018). *Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications*. Wiley-VCH
- Tan, J. Z. Y., Gavrielides, S., Luo, X., Thompson, W. A., & Maroto-Valer, M. M. (2020). Development of photocatalysts and system optimization for CO₂ photoreduction. *Nanostructured Photocatalysts: From Materials to Applications in Solar Fuels and Environmental Remediation*, 39–73.
- Tørstad, V. H. (2020). Participation, ambition and compliance: can the Paris Agreement solve the effectiveness trilemma, *Environmental Politics*, 29(5), 761-780
- Tu, H., Li, D., Yi, Y., Liu, R., Wu, Y., Dong, X., Shi, X., & Deng, H. (2019a). Incorporation of rectorite into porous polycaprolactone/TiO₂ nanofibrous mats for enhancing photocatalysis properties towards organic dye pollution. *Composites Communications*, 15(April), 58–63.
- Tu, H., Li, D., Yi, Y., Liu, R., Wu, Y., Dong, X., Shi, X., & Deng, H. (2019b). Incorporation of rectorite into porous polycaprolactone/TiO₂ nanofibrous mats for enhancing photocatalysis properties towards organic dye pollution. *Composites Communications*, 15, 58–63.
- Wang, X., Ren, P., & Fan, H. (2015). Room-temperature solid state synthesis of ZnO/Bi₂O₃ heterojunction and their solar light photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin*, 64, 82–87.

- Weidong, H., Wei, Q., Xiaohong, W., Xianbo, D., Long, C., & Zhaohua, J. (2007). The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 515(13), 5362–5365.
- Wu, J. C. S. (2010). Photocatalytic reduction of carbon dioxide (CO₂). *Developments and Innovation in Carbon Dioxide*, 2, 463–501.
- Yahia, S. ben, Znaidi, L., Kanaev, A., & Petitet, J. P. (2008). Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(4), 1234–1238.
- Yang, X., Lian, X., Liu, S., Jiang, C., Tian, J., Wang, G., Chen, J., & Wang, R. (2013a). Visible light photoelectrochemical properties of β -Bi₂O₃ nanoporous films: A study of the dependence on thermal treatment and film thickness. *Applied Surface Science*, 282, 538–543.
- Yang, X., Lian, X., Liu, S., Jiang, C., Tian, J., Wang, G., Chen, J., & Wang, R. (2013b). Visible light photoelectrochemical properties of β -Bi₂O₃ nanoporous films: A study of the dependence on thermal treatment and film thickness. *Applied Surface Science*, 282, 538–543.
- Yu, C., Zhou, W., Zhu, L., Li, G., Yang, K., & Jin, R. (2016). Integrating plasmonic Au nanorods with dendritic like α -Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ heterostructures for superior visible-light-driven photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 1–11.
- Zamarioli, L. H., Pauw, P., König, M., & Chenet, H. (2021). The climate consistency goal and the transformation of global finance. *Nature Climate Change* 2021, 11(7), 578–583.
- Zhang, T., Wang, X., & Zhang, X. (2014). Recent progress in TiO₂-mediated solar photocatalysis for industrial wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2014.

Zhu, D., & Zhou, Q. (2019). Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 12(June), 100255.

Zhu, Z., Kao, C. T., Tang, B. H., Chang, W. C., & Wu, R. J. (2016). Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO₂ hollow spheres under visible light. *Ceramics International*, 42(6), 6749–6754.