



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Materiales basados en oxihaluros de bismuto: Aplicaciones energéticas y medioambientales

Alumna: Laura Jiménez Martínez

Julio, 2020



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Materiales basados en oxihaluros de bismuto: Aplicaciones energéticas y medioambientales

**Trabajo de Fin de Grado presentado por
Laura Jiménez Martínez**

FIRMA:

Jaén, Julio de 2020

RESUMEN

En la presente memoria se recoge una revisión bibliográfica sobre datos relativos al diseño de nuevos fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto (BiOX) y sus principales aplicaciones para diferentes procesos de interés medioambiental y energético, como la generación de hidrógeno por fotólisis del agua o la fotorreducción de CO₂. Es bien conocido que la actividad fotocatalítica de los BiOX está limitada por su baja capacidad de recolección lumínica, pequeña superficie específica, falta de sitios activos para la catálisis y alta probabilidad de que los pares de electrones y huecos positivos fotogenerados se recombinen. Por ello, en la actualidad se están desarrollando diferentes estrategias de modificación de BiOX dirigidas a mejorar su actividad fotocatalítica. Entre dichas estrategias se encuentran algunas basadas en modificaciones estructurales o de composición de los BiOX, y otras basadas en su asociación con otros nanomateriales o compuestos que presenten carácter semiconductor o capacidad para actuar como fotosensibilizadores.

ABSTRACT

In this final dissertation it is presented a bibliographic review on data about the design of new photocatalysts based on bismuth oxyhalides (BiOX) and their main applications for different processes of environmental and energy interest, such as the generation of hydrogen by water photolysis or photoreduction CO₂. It is well known that the photocatalytic activity of BiOX is limited by their low light harvesting, small specific surface area, lack of active sites for catalysis and high probability of recombination of the pairs of photogenerated electrons and positive holes. For this reason, different BiOX modification strategies are currently being developed to improve its photocatalytic activity. Some of these strategies are based on structural or composition modifications of the BiOX, and others are based on their association with different nanomaterials or compounds that have semiconductor character or ability to act as photosensitizers.

ÍNDICE

1. ANTECEDENTES	1
1.1. El bismuto: Definición, propiedades y aplicaciones	1
1.2. Compuestos de bismuto.	3
1.2.1. Aplicaciones de los compuestos de bismuto.	3
1.3. Fotocatálisis heterogénea.	6
1.3.1. Semiconductores empleados como catalizadores.	8
1.3.2. Oxihaluros de bismuto y su uso como fotocatalizadores.....	10
2. OBJETIVOS	14
3. MATERIALES Y MÉTODOS	14
4. RESULTADOS DE LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y DISCUSIÓN	15
4.1. Estrategias para la mejora de la actividad fotocatalítica de nanoestructuras de BiOX.	15
4.1.1. Estrategias enfocadas fundamentalmente a modificar parámetros de tipo estructural de estos compuestos.....	16
4.1.2. Estrategias basadas en la modificación de la composición de los BiOX o asociación de estos compuestos con otros materiales.	20
4.2. Principales aplicaciones energéticas y medioambientales de materiales basados en BiOX.	27
5. CONCLUSIONES	31
6. BIBLIOGRAFÍA	33

1. ANTECEDENTES

1.1. El bismuto: Definición, propiedades y aplicaciones.

El bismuto es un elemento químico que se encuentra en el grupo 15 y periodo 6 del Sistema Periódico. Dentro de su grupo, es el elemento más metálico. El número atómico del bismuto es el 83, y su masa atómica de 208,98 u. Es un metal noble, su configuración electrónica es $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ y su electronegatividad es de 1,9 (de acuerdo a la escala de Pauling).

Los átomos de bismuto tienen la misma estructura electrónica en su envoltura exterior que el resto de los elementos de su grupo, por lo tanto, pueden formar tres enlaces covalentes simples, mostrando un estado de oxidación de +3 o -3. Dicho elemento tiene una electronegatividad algo menor que los otros elementos del grupo, y su único par de electrones es evidentemente bastante inerte, causando que el estado de oxidación +5 de bismuto sea raro e inestable (Greenwood, 2003).

En la naturaleza se puede encontrar en estado puro o junto a otros minerales. El bismuto puro, presenta un aspecto blanco grisáceo y es duro y quebradizo (Figura 1). Si se encuentra junto a otros minerales, es un sólido de aspecto rojizo, y es un metal cristalino (Figura 2). La conductividad térmica del bismuto es menor que la de otros metales, exceptuando la del mercurio.



Figura 1: Bismuto en estado natural.



Figura 2: Aleación de bismuto combinado con otros minerales.

Es inerte al aire seco a temperatura ambiente, pero se oxida ligeramente en presencia de humedad. Tiene un punto de fusión de 271 °C, un punto de ebullición de 1560 °C y una densidad de 9800 kg/m³. Cuando se encuentra a temperaturas superiores a su punto de fusión forma rápidamente una película de óxido y se inflama al llegar al rojo formando el óxido amarillo, Bi₂O₃.

Las propiedades físicas y químicas del bismuto proporcionan aplicaciones en la industria y en medicina; se utiliza sobre todo en aleaciones, dándole propiedades especiales de bajo punto de fusión y expansión al solidificarse.

Debido a la actual preocupación por el medio ambiente, y a la baja toxicidad del bismuto, el uso de éste se ha incrementado, principalmente como sustituto de otros metales pesados tales como el mercurio y el plomo. Se están llevando a cabo investigaciones a nivel mundial con el objetivo de poder usar el bismuto en lugar del plomo en pigmentos, soldaduras, piezoeléctricos, lubricantes, etc. Incluso podría reemplazar al mercurio en electrodos de detección de elementos y en aleaciones metálicas de bajo punto de fusión. Actualmente, el bismuto ya posee una gran cantidad de aplicaciones comerciales, por ejemplo, es empleado en detectores de fuego y extintores, fusibles eléctricos y soldaduras (Velarde, 2013).

En medicina, el bismuto es útil para realizar el delineado del tracto alimentario durante un examen de rayos X.

Además, el uso del bismuto en productos de belleza se remonta a la antigüedad y todavía se utiliza en algunos productos cosméticos comunes. Por ejemplo, en los tintes para el cabello ya que mejora el color y los desodoriza (Suzuki H., 2001).

1.2. Compuestos de bismuto.

El bismuto con frecuencia se encuentra en la naturaleza combinado, formando diferentes compuestos, algunos de los cuales poseen importantes propiedades o aplicaciones.

De acuerdo con los datos recogidos en la literatura (Cotton et al., 1976), entre los principales compuestos binarios del bismuto se encuentran los hidruros; se conoce el BiH_3 que se puede obtener mediante la reducción de soluciones de bismuto en ácido sulfúrico con un metal electropositivo, o bien, electrolíticamente. La estabilidad de los hidruros de los elementos del grupo 15 decrece según se avanza en el grupo, por lo que el BiH_3 es térmicamente muy inestable.

Al igual que para el resto de elementos del grupo 15, para el Bi también se conocen halogenuros de estequiometría BiX_3 y BiX_5 . La mejor manera de obtener todos los trihalogenuros es por halogenación directa, manteniendo el halógeno en exceso, por tanto, todos los pentahalogenuros se pueden preparar tratando los elementos con un exceso del halógeno apropiado.

Entre los óxidos de bismuto, el único bien establecido es el Bi_2O_3 , un polvo amarillo soluble en ácidos y que genera sales de bismuto, sin embargo, no tiene carácter ácido, resultando ser insoluble en álcalis. El $\text{Bi}(\text{OH})_3$ precipita al agregar al Bi_2O_3 un hidróxido alcalino o amoníaco. Como el óxido, este compuesto es completamente básico. El óxido de bismuto (V) es bastante inestable y nunca se ha podido obtener en forma pura. La acción de agentes oxidantes muy potentes sobre el Bi_2O_3 origina un polvo rojo pardo que pierde oxígeno con rapidez a 100°C .

Los sulfuros y otros calcogenuros también forman compuestos con el bismuto, produciéndose, p. ej., Bi_2S_3 de color café oscuro, mediante precipitación de las soluciones de Bi (III) con H_2S .

Además de los compuestos binarios, el bismuto forma compuestos ternarios entre los que destacan, por sus interesantes propiedades y características estructurales, los oxihaluros de bismuto (BiOX) ya que son compuestos de estructura laminar y carácter semiconductor, que presentan importantes aplicaciones a nivel industrial, y recientemente han llamado su atención por su potencial aplicación como fotocatalizadores.

1.2.1. Aplicaciones de los compuestos de bismuto.

Como se ha indicado anteriormente, los compuestos de bismuto, gracias a su estructura y propiedades, tienen distintas aplicaciones. Se clasifican en cuatro grandes campos de aplicación. En medicina, el hidróxido de bismuto se usa como un gel coloidal al 3% con pectina, y es muy útil en el tratamiento de la diarrea aguda del lactante. Revierte el cuadro clínico a las pocas horas del inicio del tratamiento. Actúa

“in situ”, no se absorbe, tiene una excelente tolerancia y carece de reacciones adversas. El subcarbonato de bismuto, subgalato de bismuto y magma de bismuto son compuestos que tienen propiedades antiácidas, antisépticas y protectoras por su capacidad adherente. Deben la mayor parte de la acción antiácida al anión, aunque también contribuye el ion bismutilo. Este ion también ejerce una acción antiséptica suave. El subcitrato de bismuto potasio se usa en polvos secantes para el tratamiento de eczemas y otras enfermedades de la piel ya que ejerce cierta actividad bacteriostática. Se prepara por reacción del hidróxido de bismuto con ácido gálico. El subcitrato de bismuto también se emplea asociado a antibióticos para ayudar a tratar la infección por *Helicobacter pylori*. Por otra parte, el subnitrato de bismuto es utilizado en polvos secantes como antiinfeccioso suave y astringente y por su acción protectora en gastritis y enteritis. Para estos usos resulta menos apropiado que el carbonato, ya que produce efectos secundarios debido a la reducción bacteriana de nitrato a nitrito en el tracto gastrointestinal. La pasta de bismuto (pasta de Beck) es una preparación estéril de subnitrato de bismuto que se inyecta en las fístulas crónicas de los huesos tuberculosos (Discher, C.A., 1966). Así mismo, el subsaliciliato de bismuto se usa como protector de estómago ya que se descompone en el estómago formando sales insolubles de bismuto y ácido salicílico, cuya función es proteger la mucosa gástrica. Las sales de bismuto son empleadas como aditivos en plásticos radio-opacos y resinas dentales, y también en medicamentos debido a sus propiedades antiinfecciosas en función de su solubilidad. Las sales inorgánicas solubles de bismuto se comportan como venenos protoplasmáticos con acción treponemocida, es decir, luchan contra la bacteria que provoca la sífilis. Estas sales tienen escasas aplicaciones médicas, debido a que han sido sustituidas por la penicilina. De igual modo, las sales insolubles de bismuto se utilizan como agentes astringentes suaves con cierta actividad germicida, es decir, que eliminan gérmenes. Se encuentran en forma de polvos secantes y pomadas. Su adherencia es excelente. Se usan por vía interna como antiinfecciosos no irritantes en las gastritis, diarrea e hiperacidez

En cosmética, el oxiclورو de bismuto se usa para la elaboración de cosméticos en polvo, debido a que genera una sensación de piel suave, lo cual se debe a su estructura laminar ya que las débiles fuerzas de Van der Waals con las que se atraen las láminas que constituyen el BiOCl permiten que éstas se deslicen fácilmente. Este efecto es similar al del grafito de los lápices al deslizarse sobre el papel. Por tanto, la buena adherencia a la piel que presentan los cosméticos se debe a la estructura del BiOCl , que es tetragonal tipo PbFCl , y consiste en capas de $[\text{Cl-Bi-O-Bi-Cl}]$ apiladas unidas entre sí por la interacción no enlazante entre los átomos de cloro que se encuentran expuestos en las capas, proporcionando una gran área de adhesión. También es utilizado para elaborar pigmentos para lápices de labios, brillo para uñas y sombras para los ojos, ya que consigue un acabado y una tonalidad nacarada. También es uno de los componentes de los sprays fijadores de cabellos.

En la Industria, los compuestos derivados del bismuto encuentran diversas aplicaciones relacionadas con su carácter semiconductor. Es por ello que se ha

contemplado su uso para dispositivos electrónicos, fotovoltaicos y como fotocatalizadores debido a sus propiedades ópticas y su buena actividad catalítica. En la industria electrónica, los compuestos de bismuto son unos de los más utilizados para la fabricación de microchips ya que éstos son estructuras de pequeñas dimensiones de materiales semiconductores. Hasta el momento, estos materiales semiconductores habían sido utilizados para gestionar las señales eléctricas, pero investigadores del Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología han descubierto, en distintos estudios, que al doblar los materiales semiconductores y generarse una señal eléctrica, los electrones se distribuyen de manera que en la cara cóncava se encuentran más apretados y en la convexa más estirados. Cuando tiene lugar esta redistribución electrónica, las cargas eléctricas de los átomos también se tienen que redistribuir y cuando esto sucede, este hecho se puede utilizar para producir una corriente eléctrica. Y si esta propiedad se conocía en aislantes, con estas investigaciones se ha descubierto que es posible que esto sea real en materiales semiconductores y produzca, además, una cantidad de electricidad mayor porque tienen más electrones libres (Catalá, 2016).

Los compuestos de bismuto tienen también aplicaciones en los semiconductores piezoeléctricos, ya que éstos son materiales cerámicos presentes en la gran mayoría de dispositivos de ultrasonidos, sensores de movimiento (como por ejemplo los de estacionamiento de los automóviles), equipos médicos de imagen por ecografía, sensores de vibraciones, máquinas de soldadura por ultrasonido y motores piezoeléctricos. El inconveniente que presentan los semiconductores piezoeléctricos es que son muy contaminantes, ya que el material cerámico piezoeléctrico más utilizado es el PZT, que contiene más del 60% de plomo. Por ello, actualmente se está investigando para la obtención de materiales libres de plomo, y uno de los ferroeléctricos más importantes es el $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) ya que debido a su estructura de tipo perovskita (Figura 3) presenta una gran polarización. El inconveniente del BNT es que tiene una elevada temperatura de Curie y para solventar este problema, se combina el BNT con materiales de fase tetragonal como el $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (KBT) (Smolenskii, 1960).

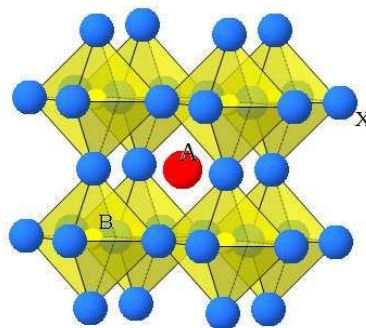


Figura 3: Estructura de la perovskita.

El resultado es la creación de una familia de derivados de bismuto ferroeléctricos estructurados en capas (BLSFs), cuya estructura cristalina es $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$. Los bloques de perovskita, $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3(m+1)})^{2-}$ se intercalan con capas de

$(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ a lo largo del eje c, generando así la ferroelectricidad. Los BLSFs pueden aplicarse para la creación de materiales y filtros libres de plomo. En la fórmula, A representa Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} y así sucesivamente en el lugar de coordinación número 12, y B representa Fe^{3+} , Ti^{3+} , V^{5+} , Ta^{5+} y W^{6+} en el lugar de coordinación número 6 (Takenata y Nagata, 1999).

En el ámbito medioambiental, los materiales basados en bismuto tienen gran peso debido a su alta eficiencia fotocatalítica. En estudios recientes se ha encontrado que el Bi_2WO_6 es un buen candidato para sustituir al TiO_2 en aplicaciones con luz visible, ya que los semiconductores de bismuto presentan una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos. Por tanto, las principales aplicaciones medioambientales de los compuestos de bismuto son aquellas relacionadas con el proceso de degradación de contaminantes, como colorantes (Rojo Congo, Azul de Metileno, Naranja de Metilo y la Rodamina B, etc.) y derivados fenólicos, en fase acuosa mediante la fotocatálisis. Desde el punto de vista medioambiental, la Rodamina B y el Fenol han sido utilizados como moléculas modelo, debido a sus características contaminantes.

Los contaminantes en fase gas pueden ser degradados mediante oxidación fotocatalítica, y por tanto, los fotocatalizadores se aplican a la descontaminación, purificación y desodorización del aire en atmósferas cerradas. En la actualidad, una de las potenciales aplicaciones de los materiales basados en bismuto es la eliminación de compuestos tóxicos causantes de malos olores y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, entre otros compuestos.

Para lograr la eliminación de los compuestos tóxicos en fase gas, se utiliza de igual manera el proceso de fotocatálisis al incidir radiación electromagnética sobre el catalizador, de modo que se suele crear un radical hidroxilo, y éste reacciona con gases contaminantes como por ej. el NO para finalmente producir iones nitritos/nitratos ($\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$), los cuales son especies inocuas (Casselli M, 2000).

1.3. Fotocatálisis heterogénea.

La fotocatálisis implica la combinación de la fotoquímica con la catálisis, ya que tanto la luz como el catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. La fotocatálisis heterogénea presenta las mismas etapas que la catálisis heterogénea clásica, pero la diferencia entre ambos procesos es que el primero de ellos requiere que se produzca la activación del catalizador mediante la absorción de fotones.

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se ha venido utilizando principalmente para la eliminación de contaminantes orgánicos, inorgánicos y bacterias presentes en el agua, suelo y aire, y que actualmente se está explorando también para la

generación de energías alternativas. La fotocatalisis heterogénea involucra el uso de un semiconductor sólido (sólido en suspensión acuosa o gaseosa), el cual es excitado mediante la absorción de un fotón y genera pares electrón-hueco positivos que podrán reaccionar con los reactivos de la reacción que se va a catalizar (Hermman, 2005).

Los semiconductores presentan una estructura de bandas asociadas a los niveles de energía: la banda de valencia (BV) de menor energía donde se encuentran los electrones de la última capa o nivel energético de los átomos compuestos, y la banda de conducción (BC), de mayor energía, que contiene a los electrones libres que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente; dichos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

Tabla 1: Etapas del proceso catalítico.

ETAPAS DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO
1. Transferencia de los reactivos (contaminantes) del seno del fluido a la superficie del catalizador. 2. Adsorción del reactivo en la superficie del catalizador 3. Reacción de la fase adsorbida 4. Desorción de los productos de la superficie del catalizador 5. Remoción de los productos de la región interfaz (desde la superficie externa de la partícula hacia el seno del fluido).

El proceso fotocatalítico comienza cuando el semiconductor absorbe un fotón con igual o mayor energía ($h\nu$) que la correspondiente a su banda prohibida (band gap), lo que promueve el desplazamiento de un electrón (e^-) presente en la BV hacia la BC, originando así un hueco con carga positiva (h^+) en la banda de valencia por cada electrón desplazado.

Los pares electrón-hueco (e^-/h^+) fotogenerados pueden desplazarse a la superficie del catalizador y reaccionar con especies adsorbidas (Cads). En caso de no encontrar especies adsorbidas, los pares electrón-hueco tienden a recombinarse, ya sea en el seno o en la superficie del catalizador.

A modo de ejemplo, en la Figura 4 se ilustra la actuación como fotocatalizador, de una partícula semiconductor de TiO_2 (Litter, 1999).

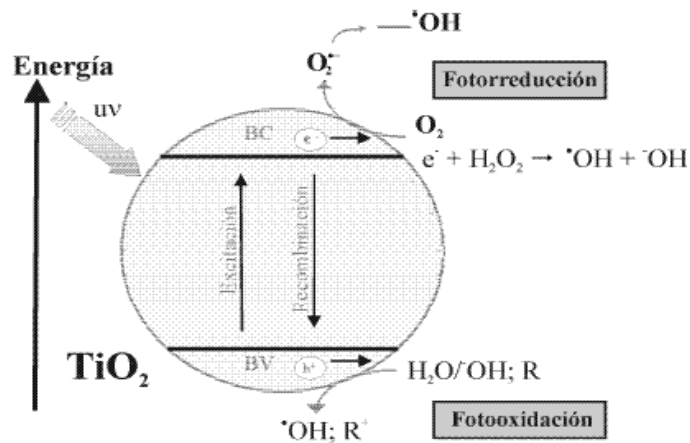


Figura 4: Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula semiconductora de TiO_2 .

1.3.1. Semiconductores empleados como catalizadores.

Algunos de los materiales usados comúnmente como fotocatalizadores son los que aparecen recogidos en la Tabla 2:

Tabla 2: Valores de energía de banda prohibida de diferentes semiconductores.

Semiconductor	Band gap (eV)	Lambda (nm)
Diamante	5.4	226
TiO_2	3 - 3.2	387
WO_3	2.7	459
ZnO	3.2	387
SnO_2	3.5	354
SrTiO_3	3.4	364
Fe_2O_3	2.2	563
CdS	2.4	516

ZnS	3.7	335
CdSe	1.7	729
GaP	2.3	539
GaAs	1.4	885
SiC	3.0	413
BiOBr	2.7	459
BiOI	1.8	729
BiOCl	3.3	375

Como se puede observar en la tabla anterior, algunos de los semiconductores empleados como fotocatalizadores, absorben dentro del rango de luz ultravioleta, lo que limita su uso bajo el espectro de la luz solar. Debido a esto surgió la necesidad de buscar semiconductores cuya energía de banda prohibida se encuentre dentro del rango de luz visible para aprovechar más el espectro solar (Jina, 2010).

El material más usado hasta el momento para aplicaciones fotocatalíticas ha sido el TiO_2 en su forma cristalina de anatasa, debido a su inercia biológica, alta estabilidad a la corrosión química, su buena actividad catalítica en todo el rango de pH, además de carecer de toxicidad y tener un bajo coste. A pesar de que presenta características relativamente buenas, tiene como principal desventaja el valor de la energía de su banda prohibida (3.2 eV), que indica que requiere de radiación ultravioleta ($\lambda < 390$ nm), para su activación, y esta fuente es muy limitada ya que únicamente es un 4% del espectro solar. Así mismo, este material presenta una alta tasa de recombinación de cargas hueco-electrón fotogenerados. Por ello, los trabajos en el campo de la investigación continúan en la búsqueda de materiales alternativos que superen las desventajas que presenta el óxido de titanio como fotocatalizador, esencialmente, materiales que se puedan activar en la región del espectro visible para el mayor aprovechamiento del espectro solar.

El campo con más proyección de estos materiales en varios estudios se orienta hacia compuestos binarios como Bi_2O_3 , WO_3 , CdS , Fe_2O_3 , compuestos ternarios como los vanadatos (Ag_3VO_4 , BiVO_4) y oxihaluros de bismuto (BiOX , donde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), y compuestos de indio (CaIn_2O_4 , BaIn_2O).

Muchos autores coinciden en el interés que presentan los fotocatalizadores que contienen bismuto debido a que muchos de ellos poseen una alta actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible, además de que son compuestos con una gran estabilidad química y baja toxicidad. Entre los fotocatalizadores semiconductores que contienen Bi se encuentran el óxido de bismuto (Bi_2O_3), el titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), el vanadato de bismuto (BiVO_4) y los oxihaluros de bismuto BiOX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). De todos los anteriores, los materiales más prometedores como catalizadores son los denominados oxihaluros de bismuto BiOX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (Badillo, 2017).

1.3.2. Oxihaluros de bismuto y su uso como fotocatalizadores.

En los últimos años, en base a los buenos resultados obtenidos por algunos grupos de investigación, parte de la comunidad científica ha centrado su atención en el empleo de los oxihaluros de bismuto (BiOX donde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y I) como fotocatalizadores (Di Paola et al., 2012).

Desde el punto de vista estructural, hay que destacar que todos los BiOX cuentan con una estructura matloquita tetragonal, tal y como se ha mencionado anteriormente. Como se muestra en la Figura 5, los BiOX están constituidos por iones de Bi^{3+} , O^{2-} y haluro (X^-) que se encuentran apilados en láminas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ intercaladas con capas de dos átomos de halógeno $[\text{X}_2]^{2-}$ que interaccionan mediante fuerzas de Van der Waals, formando una estructura tetragonal con interacciones n-enlazantes a través del haluro a lo largo del eje c.

La estructura resultante presenta una alta estabilidad termodinámica debido a los campos eléctricos estáticos internos que se establecen. Se ha comprobado que estos campos eléctricos internos inducen a una gran eficiencia en la separación de pares electrón-hueco fotoinducidos cuando dichos sólidos se emplean como fotocatalizadores, logrando así mejorar su actividad fotocatalítica (Di et al., 2014).

Por ello, esta nueva clase de materiales desde hace varios años viene siendo objeto de diferentes trabajos de investigación enfocados al empleo de los mismos como fotocatalizadores en el tratamiento de aguas, y para la conversión de energía fotocatalítica (Beng-Yu et al., 2009).

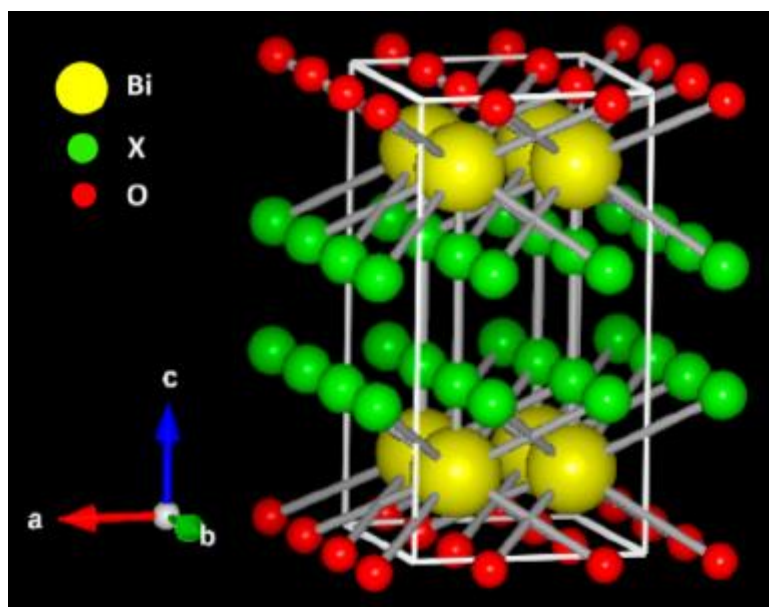


Figura 5: Estructura cristalina de BiOX tipo matlokita.

Dentro de la familia de los BiOX se encuentran el oxifluoruro de bismuto (BiOF), oxiclорuro de bismuto (BiOCl), oxibromuro de bismuto (BiOBr) y oxiyoduro de bismuto (BiOI), cada uno de ellos presenta una energía de banda prohibida diferente (Liquin et al., 2014). En la Tabla 3 se muestran los valores de la energía de banda gap (en eV) de cada uno de los BiOX. El valor de energía de banda gap disminuye desde el BiOF al BiOI:

Tabla 3: Energía de banda gap de los BiOX.

BiOX	Energía de banda gap (eV)
Oxifluoruro de bismuto	3.6
Oxicloruro de bismuto	3.3
Oxibromuro de bismuto	2.7
Oxioduro de bismuto	1.8

Estos materiales presentan una alta actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz ultravioleta (UV) o visible según su energía de band gap (Tabla 3).

La buena actividad fotocatalítica de dichos materiales, está relacionada con sus características estructurales y con sus propiedades electrónicas y ópticas (Shimodaira et al., 2006).

La morfología estructural que presentan los oxihaluros de bismuto BiOX (X = Cl, Br, I) varía según las condiciones experimentales empleadas para su síntesis. De este modo, utilizando diferentes procedimientos sintéticos, se han conseguido preparar BiOX en forma de nanoláminas, plaquetas (hojas o láminas), microesferas, o estructuras tipo flor.

En investigaciones llevadas a cabo en los últimos años se ha comprobado que la morfología de los BiOX puede influir en su actividad fotocatalítica. Así, por ejemplo, Xu et al., han comprobado que bajo condiciones experimentales similares, los BiOX con morfología de microesferas presentan una actividad fotocatalítica mucho mayor que los mismos BiOX con morfología de plaquetas x (hojas o láminas). Esta mayor actividad ha sido atribuida a varios factores como la energía de banda prohibida pequeña (band-gap pequeño) y una elevada área superficial que presentan las microesferas de BiOX (Xu et al., 2011).

Por otra parte, también son muchos los estudios que ponen de manifiesto la influencia que ejercen el tamaño, superficie y dimensionalidad de los BiOX en su actividad fotocatalítica. Así, se ha comprobado que los materiales con longitudes que se encuentran en el intervalo de 1 – 100 nm en al menos una dirección, por lo general tienen propiedades ópticas y eléctricas excepcionales derivadas de sus tamaños cuantificados (Duan et al., 2001). Es por ello que se ha sintetizado una variedad de nano/micro estructuras de BiOX que incluyen estructuras mono-dimensionales (1D) como por ejemplo nanofibras (Xia et al., 2003), de dos dimensiones (2D) como nanoplacas / hojas (Wang et al., 2012) y también estructuras jerárquicas de tres dimensiones (3D) (Whitesides et al., 2002). Muchas de estas nanoestructuras han mostrado actividad fotocatalítica en diferentes reacciones de interés medioambiental (Tabla 4), como la degradación de colorantes (como, por ejemplo, Rodamina B, Rh B y naranja de metilo, MO) (Zhang et al., 2006) y otros contaminantes como derivados fenólicos (Zhang et al., 2011) (Thian et al., 2012). En este sentido en la tabla 4 se muestran una serie de ejemplos de BiOX que han mostrado actividad fotocatalítica clasificados según su morfología, y con indicación del método seguido para su preparación y de la reacción en la que han mostrado actividad catalítica.

Tabla 4: Nanoestructuras de BiOX y sus correspondientes aplicaciones fotocatalíticas (Cheng et al., 2014).

Muestras	Procedimiento de síntesis	Aplicaciones fotocatalíticas
Nanoestructuras 1D		
Nanofibras de BiOCl	Electro-spinning	Degradación completa de RhB en 60 min (UV)
Fibras de BiOCl	Síntesis solvotermal (etanol)	Mineralización de 75% MO en 110 min (UV)

Nanoestructuras 2D		
Placas de BiOCl	Hidrólisis	Degradación completa de MO en 10 minutos (UV)
Nanohojas BiOCl	Hidrólisis	Aproximadamente 2 veces mayor tasa de fotodegradación de RhB (UV)
Láminas de BiOBr	Hidrólisis	RhB completamente degradado en 30 minutos (Vis)
Nanohojas de BiOX (X= Cl, Br, I)	Hidrólisis	Degradación en BiOI del 95.9% de pentaclorofenato sódico (Na-PCP) en 1h (lámpara de Xe)
Nanohojas de BiOCl	Síntesis hidrotérmica	Degradación del 99% de MO en 8 min (Vis)
Nanoplacas de BiOCl	Síntesis hidrotérmica asistida por manitol	Completa desaparición de RhB en 8 min (Vis)
Láminas de BiOBr	Síntesis hidrotérmica	96% de MO degradado en 120 min (Vis)
Nanoestructuras 3D		
microesferas de nanoplacas de BiOX (X=Cl, Br, I)	Síntesis solvotermal	80% de MO degradado en BiOI en 3h (Vis)
Autoensamblajes jerárquicos de BiOCl	Síntesis hidrotermal	Degradación del 90.2% de RhB en 50 min (UV)
Microesferas de BiOBr	Síntesis solvotermica asistida por microondas (DEG)	99% de fenol descompuesto en 80 min (UV)
Nanoflores de BiOCl	Hidrólisis	Degradación completa de RhB en 50 min (Vis)
Microesferas de BiOI	Precipitación directa	94% de clorhidrato de tetraciclina descompuesto en 2h (Vis)

*RhB: Rodamina B

*MO: Naranja de metilo

Como se muestra en la tabla 4, los procedimientos que se han empleado para sintetizar nano/microestructuras de BiOX incluyen métodos hidro/solvotermales, de precipitación, hidrólisis y síntesis asistida por microondas, entre otros. En general, los materiales BiOX tienden a formar una estructura de nanocapas 2D, debido a la característica de estratificación inherente de las estructuras cristalinas, pero tal y como se ha dicho anteriormente, según el procedimiento de síntesis empleado se pueden obtener nano/microestructuras de BiOX como nanocables 1D, nanoplacas/láminas 2D y estructuras jerárquicas 3D. Las nanoestructuras 3D siempre se ensamblan a partir de nano-hojas 2D que forman una estructura porosa y hueca.

Estos semiconductores tienen un gran rendimiento fotocatalítico, y además, modificando tres de sus parámetros se consigue mejorar sus propiedades.

2. OBJETIVOS

De acuerdo con los antecedentes expuestos, el presente Trabajo Fin de Grado tiene como objetivo principal realizar una revisión bibliográfica sobre aspectos relacionados con el diseño de nuevos materiales basados en oxihaluros de bismuto y sus aplicaciones como fotocatalizadores. Este objetivo se puede desglosar en los siguientes objetivos parciales:

Realizar una revisión bibliográfica sobre las diferentes estrategias seguidas por los investigadores para mejorar las propiedades fotocatalíticas de los oxihaluros de bismuto.

Realizar una revisión bibliográfica sobre la actividad fotocatalítica mostrada por materiales basados en oxihaluros de bismuto en procesos de interés medioambiental y energético.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología de trabajo empleada ha consistido en realizar una revisión sistemática de resultados científicos publicados en relación con el tema del presente Trabajo de Fin de Grado. Para ello se ha recurrido al uso de las bases de datos SciFinder, ScienceDirect y Scopus, accesibles a través de la página web de la Universidad de Jaén. Además, también se ha llevado a cabo la búsqueda bibliográfica a través de Google Académico. Las palabras clave empleadas para la búsqueda bibliográfica han sido: Bismuth oxyhalides, Photocatalysis, Layered materials, Bismuth oxyhalides nanomaterials, Bismuth-based semiconductor y Solar energy conversión.

4. RESULTADOS DE LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y DISCUSIÓN

4.1. Estrategias para la mejora de la actividad fotocatalítica de nanoestructuras de BiOX.

Tal y como se ha descrito en el apartado de antecedentes, los BiOX presentan unas interesantes propiedades físicoquímicas y, como consecuencia de sus características electrónicas y estructurales, pueden actuar como fotocatalizadores, lo que los convierte en materiales con potenciales aplicaciones energéticas y medioambientales. No obstante, el empleo de los BiOX como fotocatalizadores presenta algunos inconvenientes derivados de factores como su baja capacidad de recolección lumínica, pequeña superficie específica, falta de sitios activos para la catálisis y alta probabilidad de que los pares de electrones y huecos positivos fotogenerados se recombinen. Con el objetivo de poder solucionar estos inconvenientes y conseguir la optimización del rendimiento fotocatalítico de dichos materiales, en la actualidad son muchos los grupos de investigación que se dedican al diseño de nuevos materiales basados en BiOX. Para ello están introduciendo modificaciones que afectan tanto a las características estructurales y electrónicas de los BiOX, como a su composición. Además, la asociación de los BiOX con otros materiales también está siendo una de las vías de investigación seguidas.

Así, muchos de los estudios que se están llevando a cabo, están dirigidos a la modificación de los BiOX para conseguir, de esta manera, mejorar su actividad fotocatalítica. Se basan en dos grandes grupos de estrategias:

Por una parte, aquellas enfocadas a modificar fundamentalmente parámetros de tipo estructural de los BiOX, como por ejemplo la modificación de las caras del cristal, o la adaptación del espesor de la estructura, obteniendo así nanoestructuras ultradelgadas y una mejora en el rendimiento fotocatalítico. En cuanto a este tipo de estrategias merece la pena destacar que entre los métodos más empleados para la obtención de nanoestructuras ultradelgadas de BiOX se encuentran los métodos de exfoliación, síntesis solvotermal, síntesis coloidal y deposición química de vapor, entre otros.

Por otra parte, estrategias basadas en la modificación de la composición de los BiOX p. ej. mediante el dopaje con otros elementos, mediante un enriquecimiento del contenido de bismuto o basadas en la asociación de los BiOX con otros materiales. En el caso de estrategias basadas en el enriquecimiento del contenido de bismuto, algunos de los métodos empleados se basan en procesos de alcalinización, reacciones de desplazamiento y calcinación. Además, hay que destacar que también la generación de defectos cristalinos asociados a vacantes de oxígeno en la estructura de materiales de tipo BiOX se ha empleado para introducir modificaciones que afectan

a la composición de estos compuestos, y se ha comprobado que este tipo de defectos mejora la actividad fotocatalítica ya que conllevan una disminución del band gap o banda prohibida, que favorece que se evite la recombinación directa de los pares de electrones fotogenerados. Otra forma de modificar los BiOX consiste en asociarlos con otros nanomateriales como p. ej. materiales de carbono que presentan enlaces π conjugados, por tanto, pueden usarse para modificar a semiconductores, promoviendo la transferencia de electrones fotogenerados. Algunos ejemplos de materiales de carbono que se han asociado a BiOX son: derivados de grafeno 2D, nanotubos de carbono 1D y puntos cuánticos de carbono (“quantum dots”) 0D.

4.1.1. Estrategias enfocadas fundamentalmente a modificar parámetros de tipo estructural de estos compuestos.

4.1.1.1. *Preparación de nanoestructuras de BiOX en las que predomina la exposición de una cara cristalina determinada.*

Las caras cristalinas o caras del cristal son una característica importante de los materiales cristalinos, ya que cada cara se caracteriza por una disposición atómica diferente, y por tanto, la cara predominante en la superficie de un material cristalino influirá en sus propiedades químicas y físicas. Por ello, es de esperar que la actividad de un fotocatalizador esté relacionada con este hecho. Así, a modo de ejemplo se puede destacar que se han publicado datos sobre los ensayos de actividad fotocatalítica del BiOCl (Zhao et al., 2013), que muestran que, mientras que la cara 001 favorece la reducción de O_2 a O_2^- bajo irradiación con luz UV, la faceta 010 favorece la reducción de O_2 a O_2^{2-} . Los autores relacionan este hecho con las diferencias existentes en cuanto a átomos expuestos a la superficie en una cara respecto a la otra (Figura 6).

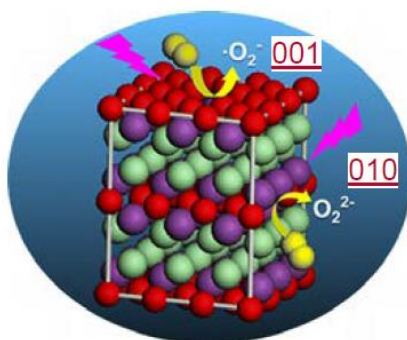


Figura 6. Esquema de la disposición atómica en las caras 001 y 010 del BiOCl (Zhao et al., 2013).

Diversos estudios llevados a cabo en los últimos años indican que preparar materiales semiconductores, como pueden ser los BiOX, en cuya superficie predomine una cara determinada, puede resultar un método eficaz para optimizar las propiedades fotocatalíticas de estos materiales (Jiang et al., 2012). Las caras del cristal con mayor energía superficial, son las que tienen mayor actividad catalítica, sin embargo, durante el crecimiento del cristal, las caras que poseen mayor energía superficial, desaparecen (Martin et al., 2015). Por ello, para conseguir cristales con un gran número de caras de elevada energía superficial, se emplean métodos de preparación basados en el uso de agentes de protección como tensioactivos orgánicos o iones flúor (Liu et al., 2014). Teniendo en cuenta la estructura de los BiOX (Fig. 5), se puede favorecer que predomine una cara cristalina determinada en la superficie ajustando el crecimiento de las caras del cristal o controlando el número de capas de la nanoestructura y así intentar mejorar sus aplicaciones fotocatalíticas. Para ello, se lleva a cabo la síntesis de cristales de BiOX en los que predomine la exposición de una cara cristalina u otra, utilizando H^+ como agentes de protección. Por ejemplo, mediante un proceso de síntesis hidrotérmal, usando $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, KCl como reactivos y H_2O como disolvente, se consiguen preparar nanohojas de BiOCl en las que la cara (001) (Figura 7) es la que queda expuesta a la superficie. Durante el proceso de síntesis, los H^+ tienden a interaccionar con los átomos de oxígeno que predominan en la cara 001 del cristal, de modo que el crecimiento del cristal a lo largo del eje c se inhibe, generándose nanoestructuras de BiOCl en las que las caras 001 quedan expuestas a la superficie. En cambio, ajustando el valor del pH a 6, se obtienen nanopartículas de BiOCl donde predominan las caras cristalinas 010. Mediante la adición de iones OH^- para neutralizar los H^+ , se consigue una superficie cristalina de caras 010 estables termodinámicamente con baja energía superficial. Por ejemplo, de acuerdo con los datos recogidos en la literatura (Jiang et al., 2012) las nanopartículas de BiOCl con predominio de caras 001 expuestas a la superficie, bajo irradiación con luz UV, muestran mayor actividad fotocatalítica en la degradación de MO (naranja de metilo) que las nanopartículas de BiOX con predominio de caras 010, debido al efecto cooperativo entre la estructura atómica superficial y los campos eléctricos internos adecuados. En cambio, al emplear luz visible como fuente de irradiación, Jiang et al. encontraron que las nanopartículas de BiOCl con caras dominantes 010, mostraban mayor actividad fotocatalítica; los autores justificaron este hecho en base a la mayor superficie de las caras 010 y a la presencia de canales abiertos, característicos de la estructura cristalina.

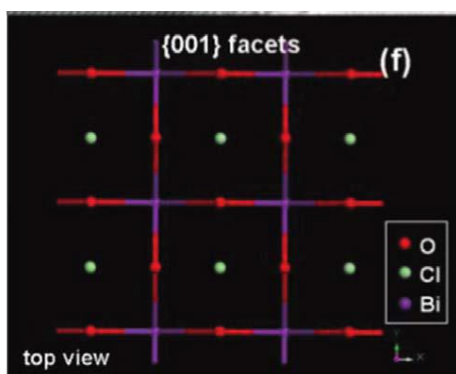


Figura 7. Caras 001 de la estructura cristalina del BiOCl.

4.1.1.2. Adaptación del espesor de nanoestructuras de BiOX ultrafinas.

La construcción de nanoestructuras de BiOX ultrafinas puede ser útil para la mejora del rendimiento fotocatalítico. Al igual que el grafeno, los cristales inorgánicos ultrafinos 2D han despertado mucho interés en la investigación debido a sus propiedades y su enorme aplicabilidad en áreas que van desde la electrónica hasta la fotocatalisis (Sun et al., 2014).

Se ha descrito en bibliografía (Di et al. 2017a) que al preparar BiOX en forma de nanoestructuras ultrafinas se consiguen materiales que presentan una mayor movilidad de portadores de carga, lo que conduce a una disminución de la velocidad de recombinación de electrones y huecos positivos fotogenerados, mejorando así su actividad fotocatalítica. Además, las nanopartículas ultrafinas poseen un mayor número de átomos expuestos en la superficie, lo cual permite mejorar la eficiencia de absorción solar. Además, como normalmente la superficie de BiOX tiene vacantes de oxígeno, el número de sitios activos reactivos aumentará, mejorando por tanto la actividad fotocatalítica. Por ello, la síntesis de materiales de BiOX 2D ultrafinos es una forma efectiva de alcanzar un mayor rendimiento fotocatalítico. Los métodos más empleados para obtener nanopartículas BiOX ultrafinas incluyen principalmente métodos de exfoliación, síntesis solvotermal, síntesis coloidal y deposición química de vapor (Di et al., 2017b).

Como se ha mencionado anteriormente, entre los métodos más empleados para la preparación de nanoestructuras ultrafinas de BiOX, se encuentran aquellos basados en procesos de exfoliación. La estructura en capas de los BiOX es un precursor para formar una estructura ultrafina, ya que cuando se produce la acción de fuerzas externas, los BiOX pierden la interacción entre sus capas adyacentes y se dividen en capas formando nanohojas ultrafinas. Para ello, se están aplicando tanto métodos de exfoliación mecánica como de exfoliación líquida. La exfoliación líquida se produce a través de la introducción de iones (como Li^+) en la capa intermedia para aumentar el espacio entre capas y reducir la interacción entre las mismas, produciendo la separación de la capa intermedia.

Otros métodos que resultan interesantes para la preparación de nanopartículas de BiOX ultrafinas son aquellos que aportan la química coloidal. En este caso, un ejemplo típico es la síntesis de nanocapas ultrafinas coloidales de BiOI mediante hidrólisis de BiCl₃ (Wu et al., 2015).

Por otra parte, la deposición química de vapor es también un método efectivo para preparar nanopartículas ultrafinas de BiOX. Así, usando BiI₃ como precursor, se obtiene una película delgada de BiOI que exhibe mayor actividad para la degradación fotocatalítica de RhB bajo irradiación con lámpara de xenón (Xe). Como resultado, se obtiene BiOX con una estructura ultrafina por deposición de vapor (Ye et al., 2013).

4.1.1.3. Preparación de nanoestructuras de BiOX 3D porosas o huecas.

La construcción de estructuras BiOX porosas o huecas en 3D a partir del apilamiento de nanohojas puede ser otro enfoque eficaz para obtener materiales que presenten un rendimiento fotocatalítico superior. Hasta el momento se han preparado estructuras 3D BiOX porosas o huecas mediante diferentes métodos, que incluyen síntesis hidrotérmica y solvotérmica, precipitación directa, hidrólisis y síntesis de microondas.

Un ejemplo es la síntesis de microesferas jerárquicas 3D de BiOX mediante ensamblaje de nanoplacas 2D, empleando para ello un método solvotérmico asistido por etilenglicol (EG) (Zhang et al., 2008). Para ello, primero se coordinó el Bi³⁺ con EG para producir complejos de alcóxido, con el objetivo de reducir la velocidad de crecimiento de X-Bi-O-Bi-X y el crecimiento en nanoplacas. La función del EG fue, debido a su viscosidad, hacer de plantilla, y así inducir al autoensamblaje de las nanoplacas para formar microesferas. Después se formaron las microesferas jerárquicas regulares mediante un proceso de disolución-recristalización. Todas las microesferas de BiOX resultaron ser fotocatalíticamente activas, y el BiOI mostró una mejor actividad fotocatalítica bajo irradiación tanto con luz UV como visible.

Di y col. han utilizado un procedimiento a temperatura ambiente para hacer microesferas huecas BiOI, basado en una mezcla de un líquido iónico (IL) (concretamente emplean como IL el yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio, [Bmim]I), H₂O, etanol y ácido acético (Di et al., 2014). Estos autores proponen que durante el proceso de formación, las nanohojas se autoensamblan para formar microesferas sólidas con la ayuda del IL, que asiste en una etapa temprana (Figura 8).

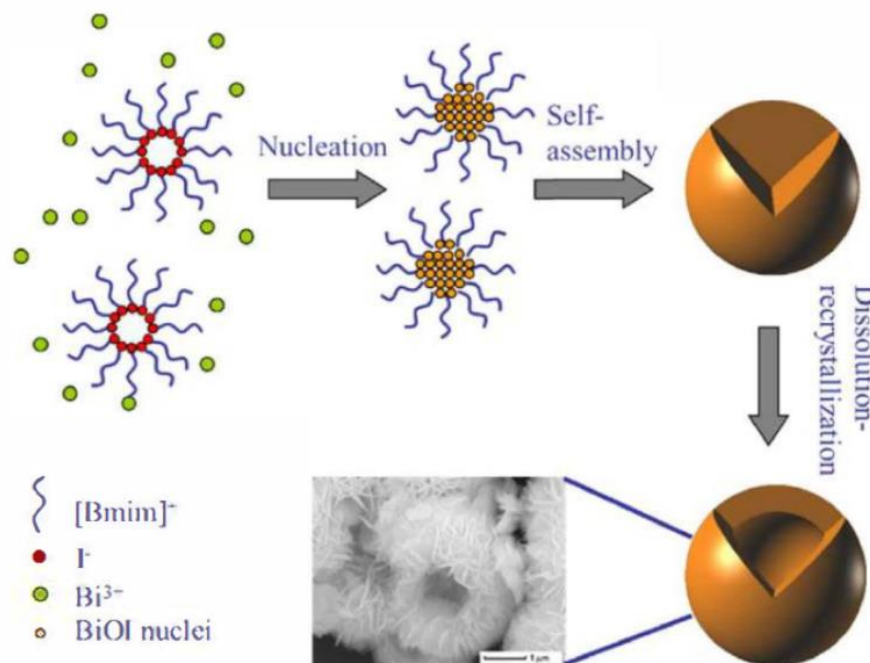


Figura 8: Ilustración esquemática del proceso de formación de microesferas de BiOI huecas (Di et al., 2014).

Como los nanocristales de BiOI ubicados en los centros de las microesferas son más pequeños y están menos cristalizados que los de las áreas externas, son energéticamente menos estables. Por lo tanto, los pequeños nanocristales situados en el interior, se disuelven, difunden y recrystalizan en los bordes exteriores de las microesferas, dejando huecos en los centros. Este proceso de formación podría atribuirse a los mecanismos de crecimiento del autoensamblaje y maduración de Ostwald. Di y col. destacan que las microesferas huecas de BiOI que se forman muestran una actividad fotocatalítica mejorada en comparación con las nanofojas de BiOI, con las cuales no se puede lograr la degradación de la RhB y tetraciclina bajo irradiación de luz visible.

4.1.2. Estrategias basadas en la modificación de la composición de los BiOX o asociación de estos compuestos con otros materiales.

4.1.2.1. Estrategia basada en el enriquecimiento de Bi de los BiOX.

Para la determinación de la actividad fotocatalítica, los potenciales redox de las BC y BV de los semiconductores tienen un papel fundamental, ya que su capacidad fotocatalítica depende tanto de éstos como del potencial redox de la especie

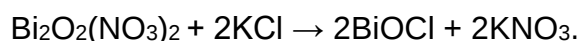
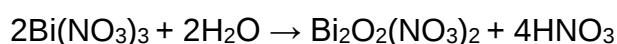
adsorbida. En un semiconductor, cuanto más positivo sea el potencial de su BV, mayor será la capacidad oxidante de los agujeros y cuanto más negativo sea el de la BC, más fuerte será la capacidad reductora de electrones. Desde el punto de vista cinético, un mayor grado de deslocalización de la BV o de la BC puede dar una capacidad de migración mayor a los portadores de carga en la reacción oxidación/reducción fotocatalítica (Liu et al., 2010).

La BV de BiOX se compone principalmente de híbridos de orbitales 2p de los átomos de O y orbitales np de los átomos de halógeno, X (n = 3, 4 y 5 para X = Cl, Br e I); mientras que la BC está formada principalmente por orbitales 6p de los átomos de Bi (Xiao et al., 2012). Por lo tanto, al aumentar el contenido de Bi y O y disminuir el contenido de X, en los materiales de BiOX, se puede regular la energía de la banda prohibida. Así, p. ej. los potenciales para la generación de hidrógeno y para la reducción de CO₂ son diferentes y más negativos que los de la BC de los BiOX (X = Br, I). Por tanto, para emplear estos materiales como fotocatalizadores en el proceso de obtención fotocatalítica de hidrógeno o en la reducción fotocatalítica de CO₂, será necesario modificar el potencial de su BC, para lo cual se podrá utilizar como estrategia el enriquecimiento de Bi de estos materiales. Se han sintetizado varios materiales de BiOX con distintas concentraciones de Bi: Bi₁₂O₁₅Cl₆ (Xiao et al., 2014), Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ (Jin et al., 2015), Bi₃O₄Cl (Li et al., 2014a) y Bi₁₂O₁₇Cl₂ (Xiao et al., 2013).

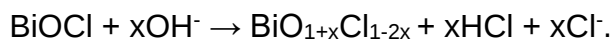
Dependiendo del contenido de Bi, se pueden obtener materiales con una banda prohibida más estrecha, en el caso del oxiclورو de Bi y del oxibromuro de Bi o, con una banda prohibida más amplia, como en el caso del oxiyoduro de Bi. Con respecto a la posición de las BC y BV: Para el oxiclورو de Bi, un mayor contenido de Bi puede conducir a un cambio descendente de la BC y un aumento de la BV; para el oxibromuro de Bi, un cambio ascendente de la BC y de la BV, y para el oxiyoduro de Bi un cambio ascendente de la BC y un cambio descendente de la BV. Teniendo en cuenta estas variaciones de las posiciones de las BC y BV en BiOX se pueden diseñar materiales semiconductores con un comportamiento fotocatalítico optimizado.

Para la preparación de materiales de BiOX ricos en Bi, hasta el momento se han seguido fundamentalmente cinco estrategias, basadas en: alcalinización del medio, reacciones de desplazamiento, procesos de calcinación, empleo de disolventes adecuados y utilización de sistemas abiertos. De todos estos métodos la alcalinización del medio de reacción ha sido uno de los más utilizados. Así p. ej. ajustando la alcalinidad del medio se han obtenido nanoestructuras de Bi₃O₄Cl, a pH 10.3 (Li et al., 2014a) y de Bi₁₂O₁₇Cl₂, a pH 12.6 (Xiao et al., 2013). También se ha descrito en la literatura la preparación de nanoestructuras jerárquicas de Bi₄O₅Cl₂, utilizando una solución EG a la que se le ajustó el pH a 9 (Xiao et al., 2014).

En el caso de formación de las nanoestructuras de Bi₃O₄Cl (Li et al., 2016a), el Bi³⁺ primero reacciona con H₂O y KCl para producir BiOCl y H⁺:



Después se adiciona amoníaco, y se produce la sustitución de Cl por el O de OH⁻ dentro de BiOCl, a través de la reacción:



Cuando la cantidad de amoníaco es suficiente, se inicia la siguiente reacción, formándose Bi₃O₄Cl:



Si se agrega una fuente de carbono (C) durante el proceso de formación de Bi₃O₄Cl, se puede obtener Bi₃O₄Cl dopado con C. Esta configuración permite una separación efectiva de los portadores de carga, que es consecuencia de la transferencia de electrones a lo largo de las láminas de Bi₃O₄, y de los huecos a lo largo de las láminas de C_xCl_{1-x} (Figura 9).

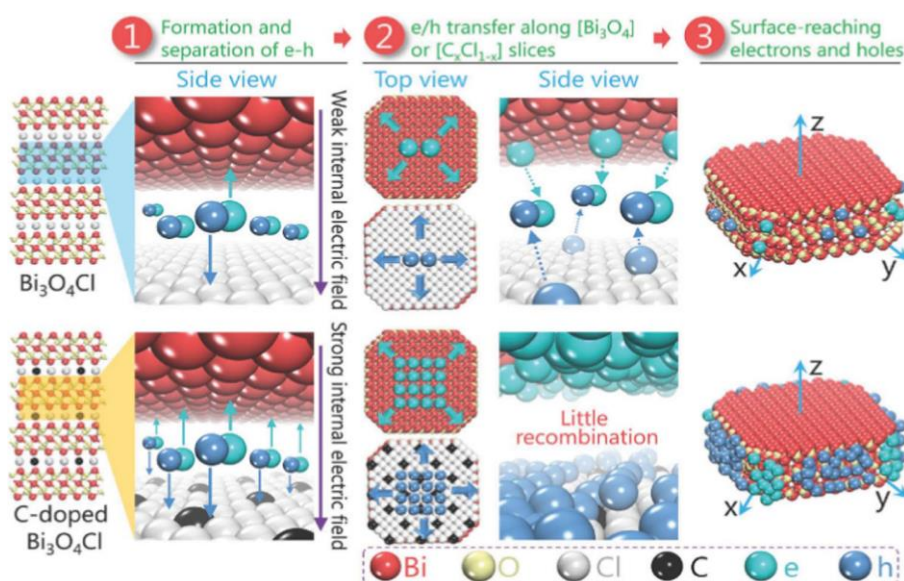


Figura 9: Separación y migración de electrones y huecos en la mayor parte de Bi₃O₄Cl puro y dopado con C (Li et al., 2016b).

4.1.2.2. Dopaje con elementos.

Otra de las estrategias empleadas para mejorar la actividad fotocatalítica de los BiOX ha sido doparlos con diferentes elementos. Entre los elementos que más se han empleado se encuentran los metales de las tierras raras, ya que presentan una especial configuración electrónica, con un elevado número de niveles de energía electrónica, que pueden actuar como centros de captura de electrones y de huecos fotogenerados. Por lo tanto, el dopaje con elementos de tierras raras puede prolongar la separación de los pares de electrones y huecos fotogenerados, y mejorar así la actividad fotocatalítica de los BiOX.

Un ejemplo de aplicación del dopaje con tierras raras es la preparación de microesferas de BiOBr dopadas con Y^{3+} mediante un método solvotermal asistido por un líquido iónico (IL) (He et al., 2015). Después del dopaje con Y^{3+} , el patrón de difracción de rayos X del material muestra cambios, revelando que el Y^{3+} se ha incorporado a la red de BiOBr al sustituir al Bi^{3+} . En este caso el dopaje supone la mejora de la actividad fotocatalítica para la degradación de RhB y ciprofloxacino bajo irradiación con luz visible. Los autores atribuyen la mejoría observada en la actividad fotocatalítica a la introducción de Y, que provoca la formación de una sub-banda debajo de la BC, capaz de atrapar los electrones fotogenerados, reduciéndose así la tasa de recombinación de pares de electrones y huecos fotogenerados.

Por otra parte, también se han dopado BiOX con iones de metales de transición; este dopaje puede introducir defectos en la red de un semiconductor o cambiar la cristalinidad, inhibiendo la recombinación de pares de electrones y huecos, prolongando la vida útil de los portadores de carga. Los estados de valencia variable y los orbitales 3d de los metales de transición tienen un gran impacto en las propiedades foto y electroquímicas de los semiconductores, de modo que el dopaje de semiconductores con ciertos iones metálicos, puede extender la región de absorción de luz. Así, p. ej. en ciertos casos se ha observado que el dopaje con iones de metales de transición como Fe^{3+} y Mn^{3+} puede conducir a un desplazamiento de la banda de absorción de radiación hacia el rojo. Cuando los iones metálicos se incorporan a la red cristalina, producen niveles de impurezas en la banda prohibida del semiconductor. El desplazamiento hacia el rojo se atribuye a transiciones entre los niveles de impurezas y la BC o la BV. Con frecuencia, los fotocatalizadores dopados que resultan ser altamente eficientes están dopados con iones de metales de transición, ya que se suelen satisfacer dos criterios: Por un lado, que el dopante puede capturar el electrón y el hueco, permitiendo una separación electrón-hueco efectiva, y, por otro, que el electrón y el hueco atrapados pueden liberarse y migrar a la superficie. Un ejemplo es el dopaje con manganeso de BiOCl con vacantes de oxígeno, el cual permite reducir el band gap o banda prohibida del BiOCl, y extender su absorción óptica a las regiones de luz visible e infrarroja (Zhang et al., 2013). Por otra parte, también se ha demostrado que el dopaje con tungsteno del BiOCl conduce a una disminución del band gap al generar una banda de impurezas en la banda prohibida (Yang et al., 2014).

Finalmente, hay que destacar que el dopaje de BiOX con elementos no metálicos también resulta muy útil. Hay que tener en cuenta que, en el caso de semiconductores puros y perfectos, sus propiedades ópticas dependen de su estructura electrónica intrínseca, es decir de transiciones electrónicas de la BV a la BC (Chen et al., 2015). Sin embargo, cuando se introducen dopantes no metálicos, se pueden generar niveles electrónicos extrínsecos adicionales en la banda prohibida, y, por tanto, se modifican las propiedades ópticas del semiconductor. Así, por ejemplo, se han preparado materiales BiOCl dopados con carbono cuyas propiedades ópticas difieren de las del BiOCl original. Su preparación se realizó empleando un procedimiento de adsorción seguido de tratamiento térmico (Li et al., 2015a). Para la obtención de estos materiales dopados homogéneamente con carbono, se utilizaron por una parte nanocapas de BiOCl con una elevada exposición de caras (001) y por otra, nanocapas en la que

predominaba la exposición de caras (010). Se ensayó la actividad fotocatalítica de los BiOCl dopados con carbono preparados para la generación de hidrógeno a partir de agua, empleando para ello como fuente de irradiación un simulador de luz solar. Se observó que la actividad fotocatalítica dependía, por una parte, de que en los materiales predominara la exposición de unas caras cristalinas u otras, y por otra, de la concentración de carbono.

4.1.2.3. Diseño de BiOX con vacantes de oxígeno.

Entre los procedimientos seguidos por algunos investigadores para modificar las propiedades fotocatalíticas de los BiOX se encuentra el diseño de materiales de este tipo que presenten defectos cristalinos puntuales como vacantes de oxígeno.

Los defectos puntuales pueden modificar la energía de las bandas de un semiconductor, capturar portadores de carga y mejorar la absorción de luz visible. Es bien conocido que las vacantes de oxígeno son un tipo importante de vacante en los BiOX. Son estables y energéticamente favorables dentro de los materiales de BiOX (Zhang et al., 2012). Esta predicción se comprobó experimentalmente por Ye y col. (Ye et al., 2011), que estudiaron las propiedades de materiales de BiOCl con vacantes de oxígeno preparados por irradiación con luz UV en gas Argón. Según los autores la producción de vacantes de oxígeno bajo irradiación con luz ultravioleta puede deberse a la baja energía de enlace y larga longitud del enlace Bi-O. La introducción de vacantes de oxígeno puede reducir el band gap y generar en la banda prohibida de BiOCl estados correspondientes a los defectos, obteniéndose así, materiales con alta actividad fotocatalítica. Los autores postulan que, bajo irradiación con luz, los electrones de la BV del BiOCl serán excitados a la BC. Las vacantes de oxígeno servirán como centros para atrapar electrones fotogenerados durante la correspondiente fotorreacción. Así, los electrones fotogenerados en la BC tenderán a migrar a estados de las vacantes de oxígeno en lugar de recombinarse con los huecos fotogenerados. Como resultado, la recombinación directa de los pares electrones/huecos fotogenerados se suprimirá de manera efectiva.

Otro ejemplo es el caso de las nanoláminas de BiOI con vacantes de oxígeno preparadas por Huang y col. (Huang et al., 2014) mediante un proceso de electrorreducción. Este material exhibió un desplazamiento de la banda de absorción de aproximadamente 100 nm hacia el rojo, con respecto a las nanoláminas de BiOI sin tratar, que se tradujo en un aumento de actividad fotocatalítica en la degradación de naranja de metilo del orden de 10 grados de magnitud.

4.1.2.4. Asociación de BiOX con otros nanomateriales.

Además de modificaciones que afectan a la composición de los BiOX, la asociación de los mismos con otros nanomateriales, como nanopartículas (NPs) metálicas o

materiales de carbono nanoestructurados, también está resultando efectiva para la preparación de fotocatalizadores basados en BiOX altamente eficientes.

De especial interés han resultado los trabajos realizados por algunos investigadores en los que asocian BiOX con NPs metálicas que presentan efecto de resonancia de plasmón superficial (SRP). Este efecto es una propiedad óptica que presentan algunos metales que consiste en la generación en la superficie del metal de una oscilación colectiva de electrones, al ser irradiado dicho metal con luz visible a determinadas longitudes de onda. En el caso de que el metal se encuentre asociado a un semiconductor, dichos electrones a veces pueden transferirse al semiconductor. Este efecto de SRP normalmente implica un aumento del rango de absorción de luz del sistema y una mejora global de la eficiencia del proceso fotocatalítico.

Así por ejemplo Jiang y col. (Jiang et al. 2013) prepararon un material basado en BiOCl, asociando un BiOCl, que presentaba vacantes de oxígeno, con NPs de Ag, metal que presenta efecto SRP. Los autores estudiaron su actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos (naranja de metilo y ácido salicílico) bajo irradiación con luz visible, encontrando que la actividad presentada por este material era muy superior a la del BiOCl original. Los autores relacionaron el aumento de actividad fotocatalítica observado con el efecto de SRP de las NPs de Ag, ya que debido a este efecto se consiguió una mayor eficacia en la absorción de luz visible por parte del fotocatalizador.

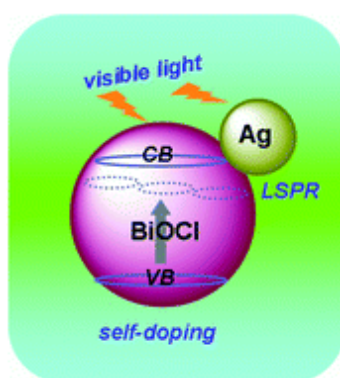


Figura 10: Representación esquemática del material preparado por Jiang y col. por asociación de un BiOCl (con vacantes de O) y NPs de Ag (Jiang et al. 2013).

Como se ha mencionado anteriormente, también son muchos los trabajos de investigación enfocados a intentar mejorar las propiedades fotocatalíticas de los BiOX asociándolos con materiales de carbono nanoestructurados, ya que, la presencia en ellos de enlaces π conjugados, puede promover la transferencia de electrones fotogenerados en los materiales semiconductores a los que se encuentren asociados (en este caso los BiOX).

En la literatura se ha descrito el empleo de diversos materiales de carbono nanoestructurados (por ejemplo, derivados de grafeno 2D y nanotubos de carbono 1D) para modificar BiOX. Así por ejemplo, por asociación de grafeno y BiOBr se ha

preparado, mediante un sencillo método solvotermal (Tu et al., 2012), un material híbrido grafeno / BiOBr en el que existen fuertes enlaces químicos C-Bi entre el grafeno y el BiOBr. El material resultante mejora la actividad fotocatalítica del BiOBr original, lo que se atribuye principalmente a la alta eficiencia que presenta el material para la migración de los electrones fotogenerados, lo que permite una separación efectiva de los pares de electrones y huecos fotogenerados.

Otros ejemplos típicos de materiales híbridos C / BiOX recogidos en la literatura incluyen: grafeno / BiOCl (Gao et al., 2012), óxido de grafeno reducido / BiOCl (Li et al., 2017), grafeno / BiOBr (Tu et al., 2012) y óxido de grafeno reducido / BiOBr (Zhang et al., 2014). El rendimiento fotocatalítico mejorado de estos híbridos se atribuye a las grandes superficies que presentan los materiales de carbono para soportar catalizadores y a su excelente conductividad para la captura y el transporte de electrones. Para obtener materiales híbridos por asociación de nanomateriales de carbono y semiconductores que resulten eficientes como fotocatalizadores, se debe considerar cómo aprovechar al máximo la gran capacidad de los materiales de carbono, con enlaces π conjugados, para el transporte de electrones. Lo ideal es conseguir que el contacto interfacial del material de carbono con el semiconductor sea total para que se pueda maximizar el uso de la excelente conductividad electrónica de los materiales de carbono. Si esto se consigue, los pares electrones-huecos fotogenerados en los semiconductores se separarán de forma mucho más efectiva que si se produce la simple integración aleatoria de un semiconductor y un material de carbono, que genere un contacto interfacial entre los dos insuficiente (Zhang et al., 2011).

4.1.2.5. Asociación de BiOX con fotosensibilizadores.

Entre los procedimientos que se se están empleando para mejorar las propiedades de los fotocatalizadores basados en BiOX se encuentra su asociación con compuestos que puedan actuar como fotosensibilizadores, cuya función es mejorar la capacidad de recolección de luz de los fotocatalizadores (en este caso los BiOX) para la generación de electrones y huecos positivos en los mismos. Un ejemplo de fotosensibilizador es el complejo formado por la ftalocianina con cobre (CuPc), que se ha asociado a BiOCl para lograr una absorción eficiente de luz visible. El material resultante se ha empleado en un sistema de metanol-H₂O-RhB, bajo irradiación de luz solar simulada, para conseguir la evolución de H₂ y O₂ (Zhang et al., 2013). La caracterización del material BiOCl/CuPc mediante espectroscopía visible, muestra la presencia de bandas de absorción a longitudes de onda comprendidas entre 500 y 800 nm, correspondientes a transiciones π - π^* del anillo de ftalocianina. Con la asociación al complejo metálico de ftalocianina, se consigue una mejora considerable en la actividad fotocatalítica del BiOCl para la generación de hidrógeno.

4.1.2.6. Obtención de soluciones sólidas por hibridación de oxihaluros de bismuto.

Tal y como se ha descrito en el apartado de antecedentes, la energía de la banda prohibida varía de un oxihaluro a otro, dependiendo del halógeno presente, (3.3 eV, 2.7 eV y 1.8 eV, para el BiOCl, BiOBr y el BiOI, respectivamente). Además, debido a que los diferentes BiOX ($X = \text{Cl, Br, I}$) presentan características estructurales y disposiciones atómicas similares), es posible ajustar arbitrariamente el halógeno (X) para formar así soluciones sólidas de tipo BiOX-BiOY ($X, Y = \text{Cl, Br, I}$ y $X + Y = 1$), lo que permite regular la fotorrespuesta del sistema, optimizando así su actividad fotocatalítica. Así, por ejemplo, en bibliografía se ha descrito la preparación de soluciones sólidas $\text{BiOCl}_{1-x}\text{Br}_x$ con valores de energías de band gap entre 3.26 y 2.74 eV, variando la composición de X de 0 a 1 mediante un sencillo proceso solvotermal (Bai et al., 2017). De las diferentes soluciones sólidas preparadas, se determinó que la de composición $\text{BiOCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ mostraba mayor actividad fotocatalítica para la degradación de RhB y 2-propanol, bajo irradiación de luz visible.

A la vista de estos y otros resultados, la hibridación entre los oxihaluros de bismuto se considera un enfoque eficaz para optimizar el rendimiento fotocatalítico de los BiOX, porque los diferentes valores de band gap de estos compuestos pueden permitir una separación efectiva de los portadores de carga fotogenerados.

4.2. Principales aplicaciones energéticas y medioambientales de materiales basados en BiOX.

En general, una modificación adecuada de los BiOX da lugar a una mejora muy notable de sus propiedades fotocatalíticas, proporcionándoles diversas aplicaciones energéticas y medioambientales, ya que pueden actuar como fotocatalizadores en diferentes procesos de interés para combatir la crisis energética global y reducir el efecto invernadero. Entre ellos destacan procesos sostenibles y económicos, de utilidad para la generación de nuevas fuentes de energías renovables. Tal es el caso del proceso de obtención de hidrógeno a partir de la reacción de fotólisis de agua, y el de fotorreducción del CO_2 .

Estos procesos se basan en reacciones de transferencia de electrones, y para llevarlos a cabo se requiere el uso de fotocatalizadores, generalmente sólidos semiconductores.

Puesto que el hidrógeno es una fuente de energía limpia y potencialmente renovable, la generación del mismo por descomposición fotocatalítica del agua, que es una fuente barata y abundante, es una de las tecnologías en auge en la actualidad. Entre los fotocatalizadores que se han ensayado hasta el momento, se encuentran materiales basados en BiOX.

Como se ha descrito anteriormente, en la bibliografía se recogen datos sobre la mejora en la actividad fotocatalítica para la generación de hidrógeno, en un sistema metanol-H₂O-RhB, que presenta un material preparado por asociación de BiOCl y un complejo de ftalocianina con cobre, con respecto a la actividad mostrada por el BiOCl sin modificar (Zhang et al., 2013). Sin embargo, la actividad fotocatalítica sigue siendo relativamente baja.

Entre las diferentes estrategias empleadas para modificar los BiOX, una de las que ha dado mejores resultados a la hora de diseñar fotocatalizadores basados en BiOX efectivos en el proceso de generación de hidrógeno a partir de agua, ha sido la preparación de BiOX con vacantes de oxígeno. Así, por ejemplo, se han conseguido buenos resultados al emplear, bajo irradiación con luz visible, un material consistente en nanohojas de BiOCl con vacantes superficiales de oxígeno, preparado mediante un proceso solvotermal asistido con glicerol (Ye et al., 2013). El aumento de actividad mostrado con respecto al BiOCl sin modificar se atribuyó a la mayor eficiencia para la separación de los portadores de carga fotogenerados y para la captura de luz mostrada por el material con las vacantes de oxígeno.

En cuanto al proceso de fotorreducción de CO₂ hay que destacar que se trata de un proceso que, por una parte, contribuye a disminuir la concentración del gas que más contribuye al efecto invernadero y por otra parte, da lugar productos de reducción como monóxido de carbono, metano, metanol y ácido fórmico, que pueden actuar como fuentes de energía renovables (Cao et al., 2015).

Para el proceso de fotorreducción de CO₂, se han ensayado como fotocatalizadores diferentes semiconductores, entre los que se encuentran algunos materiales basados en BiOX. Por ejemplo, se ha descrito el uso de un fotocatalizador consistente en nanoplacas de BiOCl con vacantes de oxígeno, bajo irradiación con un simulador solar (Zhang et al., 2015). Los productos de reducción fotocatalítica de CO₂ obtenidos fueron CO y CH₄, con CO como el producto principal. En cuanto al mecanismo de acción del fotocatalizador, los autores propusieron que durante la reacción, las moléculas de CO₂ quedaban sobre la superficie del fotocatalizador, principalmente en las vacantes de oxígeno y a continuación, los electrones fotoexcitados que habían quedado atrapados en los defectos del fotocatalizador eran transferidos al CO₂, dando lugar a los productos de reducción.

Por otra parte, también se ha ensayado un fotocatalizador consistente en nanocapas de BiOCl con caras (001) altamente expuestas. Este material mostró una buena actividad fotocatalítica para la conversión de CO₂ a CH₄ (Jin et al., 2015).

Además de materiales basados en BiOCl, semiconductores basados en otros BiOX como el BiOBr y el BiOI han mostrado una alta actividad fotocatalítica para la fotorreducción de CO₂ (Kong et al., 2016). Así, tanto la estrategia de la hibridación como la de enriquecer en Bi han resultado útiles para conseguir fotocatalizadores con una buena actividad para la fotorreducción de CO₂. Algunos de estos materiales son los derivados g-C₃N₄/BiOBr/Au (Bai et al., 2016a), BiOI/g-C₃N₄ (Wang et al., 2016) y g-C₃N₄/BiO₅I₂ (Bai et al., 2016b).

A pesar de los avances logrados en los últimos años, la eficiencia de los materiales fotocatalíticos desarrollados hasta el momento en el proceso de fotorreducción de CO_2 sigue siendo muy baja, y la selectividad para los productos de reducción sigue siendo un desafío importante en este campo.

Otra posible aplicación, de gran interés desde el punto de vista medioambiental, para los materiales basados en BiOX , es su empleo en la fijación fotocatalítica de N_2 . Esta resulta más desafiante que otras aplicaciones, ya que la reducción fotocatalítica de N_2 a NH_3 se encuentra bastante obstaculizada por la debilidad con que el nitrógeno se une a las superficies de los materiales catalíticos y los estados de alta energía de los intermedios involucrados en esta reacción. Para resolver este problema, se necesitan catalizadores con fuerte capacidad donadora de electrones y abundantes centros de activación catalítica para permitir una gran transferencia de carga interfacial del catalizador al N_2 . Un ejemplo típico se demostró al desarrollar nanohojas de BiOBr con vacantes de oxígeno en las caras (001), que catalizan la reducción de N_2 a NH_3 usando luz visible como fuente de irradiación (Li et al., 2015a).

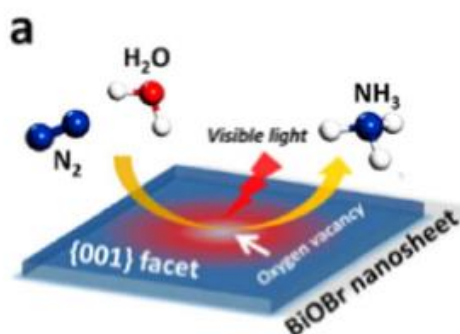


Figura 11: Representación esquemática del proceso de reducción fotocatalítica de N_2 a NH_3 , empleando como fotocatalizador nanohojas de BiOBr con vacantes de oxígeno y luz visible.

Se realizaron cálculos teóricos que revelaron la transferencia de electrones entre las vacantes de oxígeno y el N_2 . Además, estos cálculos indicaron que la longitud del enlace $\text{N}-\text{N}$ activado era $1.133 \text{ \AA}$, es decir más larga que la longitud del enlace triple ($1.078 \text{ \AA}$) del nitrógeno molecular libre y más corta que la longitud del enlace doble ($1.201 \text{ \AA}$) para el diaceno, lo que sugiere una posible activación del triple enlace $\text{N}-\text{N}$. Las nanohojas de BiOBr preparadas con vacantes de oxígeno mostraron una tasa de fijación de N_2 de $104.2 \mu\text{mol/h}$ por gramo bajo irradiación con luz visible (lámpara de 300 W Xe, $\lambda > 420 \text{ nm}$) y de $223.3 \mu\text{mol/h}$ por gramo, bajo irradiación con luz UV-vis (Lámpara de 300 W Xe), con una eficiencia cuántica externa de 0.23% a 420 nm. Además, los materiales exhibieron una excelente estabilidad durante el proceso de fijación de N_2 bajo irradiación con luz visible, sin mostrar disminución significativa de la actividad después de ser reutilizados durante 8 ciclos de reacción. La investigación adicional reveló que las diferentes caras de BiOCl podrían ser determinantes en las vías de fijación de N_2 , al influir tanto en la adsorción como en el nivel de activación de

la molécula de N_2 (Li et al., 2016a). Recientemente, el grupo de Ye ha diseñado vacantes de oxígeno en nanotubos de Bi_5O_7Br con un diámetro de 5 nm (Wang et al., 2017). Con este fotocatalizador la tasa de generación de NH_3 se ha conseguido mejorar a $1.38 \text{ mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ irradiando con luz visible (lámpara de 300 W Xe, $\lambda > 400 \text{ nm}$), y la eficiencia cuántica aparente ha aumentado a más del 2.3% a 420 nm.

Por otra parte, también se están empleando fotocatalizadores basados en $BiOX$ para reacciones de síntesis orgánica selectiva en condiciones suaves (Ding et al., 2017), lo que tiene interés desde un punto de vista medioambiental. Por ejemplo, materiales de tipo $BiOBr/TiO_2$ clorados en la superficie, se han empleado para catalizar la transformación de alcanos en productos oxigenados, mediante la activación de los enlaces C–H bajo irradiación con luz visible (Yuan et al., 2013). Los autores proponen que durante la reacción, el $BiOBr$ (con una energía de band gap pequeña) se excita al ser irradiado con luz visible, generándose pares de electrones y huecos positivos. Los huecos se transfieren a la BV del TiO_2 como resultado de la posición más positiva de dicha BV. Los grupos clorados quimisorbidos en la superficie del catalizador atrapan los huecos positivos, generándose radicales de cloro que participan en la activación de los enlaces C–H del sustrato (Figura 12).

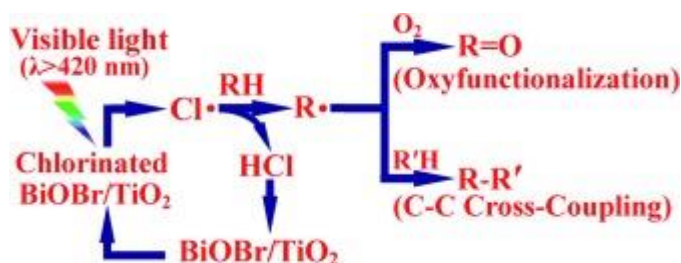


Figura 12. Esquema del mecanismo propuesto para la transformación de alcanos, catalizada por materiales de tipo $BiOBr/TiO_2$ clorados bajo irradiación con luz visible (Yuan et al. 2013).

Wu y col. (Wu et al., 2015) han preparado nanopartículas ultrafinas coloidales $BiOCl$ con propiedades superficiales hidrófobas, mediante hidrólisis de $BiCl_3$ en una solución de octadecileno, asistida por la formación *in situ* de agua a través de la reacción entre oleilamina y ácido oleico. Las nanopartículas ultrafinas coloidales de $BiOCl$ obtenidas de este modo, presentan abundantes vacantes de oxígeno, lo que les ha permitido mostrar elevada actividad fotocatalítica en la reacción de oxidación aeróbica de aminas secundarias a las iminas correspondientes, bajo irradiación con luz visible a temperatura ambiente. Este excelente rendimiento fotocatalítico se atribuye a la fuerte absorción en el rango visible y el fuerte carácter hidrofóbico de la de superficie de las nanocapas ultrafinas coloidales $BiOCl$.

Los materiales basados en $BiOX$ pueden tener también aplicación en el proceso de desinfección de agua potable. Actualmente la tecnología más empleada para ello se basa en procesos de oxidación química, que emplean dióxido de cloro u ozono. Sin embargo, se están buscando otros métodos que resulten eficientes, económicos y no tóxicos, siendo la tecnología basada en la fotocatálisis una de las consideradas como

enfoque alternativo para la desinfección del agua. Se ha demostrado que los fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto podrían mostrar actividad antibacteriana bajo irradiación de luz. Por ejemplo, en presencia de híbridos Ag / AgBr / BiOBr y luz visible se produce la inactivación fotocatalítica de la bacteria *E. coli* (Cheng et al., 2011). Bajo irradiación de luz visible, AgBr y BiOBr se excitan para producir pares de electrones y huecos positivos; los electrones acumulados en la BC del BiOBr son atrapados por O₂ para formar O₂^{•-}. A su vez, la absorción de luz visible por parte de las nanopartículas de Ag, conduce a una oscilación colectiva de electrones, típica de los metales que presentan efecto de resonancia de plasmón (SPR), como es el caso de la Ag, que da lugar a la formación de pares de electrones y huecos, promoviendo así un mayor rendimiento fotocatalítico para la destrucción de la *E. coli*. Se propone que las especies oxidativas generadas, en primer lugar, oxidan las membranas celulares de la bacteria, lo que conduce finalmente a la destrucción de la célula.

Finalmente, merece la pena destacar que los materiales basados en BiOX, debido a su especial estructura electrónica y a sus excelentes propiedades fotocatalíticas, se usan ampliamente para la eliminación de diferentes contaminantes como: gases tóxicos inorgánicos (por ejemplo, NO); acetaldehído; iones venenosos tales como Cr (VI), As (III); colorantes orgánicos como RhB, MO, naranja II, violeta cristal, verde malaquita, safranina T, pirona B y rojo Congo; y compuestos tales como ciprofloxacino, tetraciclina, bisfenol A, pentaclorofenato de sodio, pentaclorofenol, ácido salicílico, fenol, 4-clorofenol, 2-naftol, 2,4-diclorofenol, metilbenceno, 2-propanol, acetofenona, metanol y o-nitrofenol (Cheng et al, 2014). En general, se ha concluido que en estos procesos de eliminación de contaminantes catalizados por materiales basados en BiOX, los huecos positivos fotogenerados y los radicales O₂^{•-} son las principales especies activas bajo irradiación de luz visible. Sin embargo, bajo irradiación con luz ultravioleta, el radical [•]OH también se genera en materiales BiOX y es el responsable de la destacada actividad fotocatalítica (Di et al., 2017a).

5. CONCLUSIONES

A la vista de los datos expuestos y discutidos en la presente memoria para los oxihaluros de bismuto, se puede concluir que los BiOX pueden actuar como fotocatalizadores debido a las características electrónicas y estructurales que presentan.

Los BiOX tienen una actividad fotocatalítica limitada a causa de una baja capacidad de recolección lumínica, pequeña superficie específica, falta de sitios activos para catálisis y una alta probabilidad de que los pares de electrones y huecos positivos fotogenerados se recombinen. Por tanto, es esencial introducir modificaciones adecuadas en los mismos con el objeto de mejorar su efectividad fotocatalítica.

Las principales estrategias seguidas para mejorar las propiedades fotocatalíticas de los BiOX se centran en introducir modificaciones tanto en la composición, como de

tipo estructural. Además, también se está empleando como estrategia el diseño de materiales híbridos resultantes de la asociación de los BiOX con otros materiales y compuestos.

Muchos de los materiales obtenidos siguiendo diferentes estrategias de modificación de los BiOX, han mostrado buena actividad como fotocatalizadores, bajo irradiación con luz solar, para diferentes procesos y reacciones de interés medioambiental y energético, como p. ej. la generación de hidrógeno por fotólisis del agua, la fotorreducción de CO_2 , la fijación fotocatalítica de N_2 , reacciones fotocatalíticas de síntesis orgánica, la desinfección fotocatalítica de agua potable y la eliminación fotocatalítica de diferentes contaminantes.

6. BIBLIOGRAFÍA

Alivisatos A. P., Science, (1996) 271, 933–937.

Bai S., Li X.Y., Kong Q., Long R., Wang C.M., Jiang J., Xiong Y.J., (2015) Adv. Mater. 27, 3444–3452.

Bai Y., Chen T., Wang P.Q., Wang L., Ye L.Q., Shi X., Bai W. (2016a) Sol. Energy Mater. Sol. Cells 157, 406–414.

Bai Y., Ye L.Q., Chen T., Wang P.G., Wang L., Shi X., Wong P.K., (2017) Appl. Catal. B 203 633–640.

Bai Y., Ye L.Q., Wang L., Shi X., Wang P.Q., Bai W., Wong P.K. (2016b) Appl. Catal. B 194, 98–104.

Beng-Yu W, Jing-Lin Y., Lin Y. (2009) *Progress in Chemistry*, 21, 1734-1741.

Bunsho, O. (2010) Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews, 157-178.

Cao S.W., Low J.X., Yu J.G., Jaroniec M. (2015) Adv. Mater. 27, 2150–2176.

Casselli M. (2000). La contaminación atmosférica. Causas y fuentes. Efectos sobre el clima, la vegetación y los animales. (2000) 6a Edición. Siglo Veintiuno, editores, S.A. de C.V.a

Catalá, G. (2016) Artículo: *Investigación sobre cómo generar electricidad a partir de materiales semiconductores*. Instituto Nacional de Nanociencia y Nanotecnología.

Chen W., Fang S., Gu X., Li Y., Xu Q., Zhou J. (2005) *Materials Chemistry and Physics*. 94, 328-332.

Chen X.B., Liu L., Huang F.Q. (2015) Chem. Soc. Rev. 44, 1861 1885.

Cheng H.F., Huang B.B., Dai Y., (2014) Nanoscale 6, 2009–2026.

Cheng H.F., Huang B.B., Wang P., Wang Z.Y., Lou Z.Z., Wang J.P., Qin X.Y., Zhang X.Y., Dai Y., (2011) Chem. Commun. 47, 7054–7056.

Cotton, A. F. and Wilkinson Geoffrey (1976) *Química inorgánica avanzada*. México. Ed: Limusa Noriega. 540-556.

Di J., Chen C., Yang S.Z., Ji M.X., Yan C., Gu K.Z., Xia J.X., Li H.M., Li S.Z., Liu Z., (2017a) J. Mater. Chem. A 5, 14144–14151.

Di J., Xia J.X., Ge Y.P., Xu L., Xu H., He M.Q., Zhang Q. y Li H.M. (2014) J. Mater. Chem. A2 15864–15874.

Di J., Xia J.X., Ji M.X., Wang B., Yin S., Zhang Q., Chen Z.G., Li H.M. (2016) Appl. Catal. B 183, 254–262.

Di J., Xia J.X., Li H.M., Liu Z. (2017b) Nano Energy 35, 79–91.

Di Paola A., García E., Marcì G., Palmisano L. (2012) *Journal of hazardous materials*, 211–212, 3-29.

Ding L.Y., Chen H., Wang Q.Q., Zhou T.F., Jiang Q.Q., Yuan Y.H., Li J.L., Hu J.C. (2016) *Chem. Commun.* 52, 994–997.

Discher CA. (1966) Tercera parte: Sustancias inorgánicas como agentes medicinales. En: *Química inorgánica farmacéutica*. 2ª ed. Madrid: Editorial Alhambra; 301-565.

Duan X. F., Huang Y., Cui Y., Wang J. F. y Lieber C. M., (2001) *Nature* 409, 66–69.

Gao F.D., Zeng D.W., Huang Q.W., Tian S.Q., Xie C.S. (2012) *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 10572–10578.

H., Du Y., Wang T., Wang C., Hao W., Zhang J. (2008). *Rare Metals*. 27, 243-250.

He M.Q., Li W.B., Xia J.X., Xu L., Di J., Xu H., Yin S., Li H.M., Li M.N. (2015) *Appl. Surf. Sci.* 331, 170–178.

Herrman, J.M. (2005) *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications*. 34, 49-65.

Huang W.L., Zhu Q. (2008) *Computational Materials Science*. 43, 1101-1108.

Huang W.L. (2009) *Journal of computational chemistry*. 30, 1882-1891.

Huang Y. C., Li H.B., Balogun M. S., Liu W. Y., Tong Y. X., Lu X. H., Ji H. B. (2014) *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 98-105.

Jiang J., Zhang L., Li H., He W. and Yin J. J. (2013) *Nanoscale*, 5 10573-10581

Jin J.R., Wang Y.J., He T., (2015a) *RSC Adv.* 5 100244–100250.

Jin X.L., Ye L.Q., Wang H., Su Y.R., Xie H.Q., Zhong Z.G., Zhang H. (2015b) *Appl. Catal. B* 165, 668–675.

Kong X.Y., Lee W.P.C., Ong W.J., Chai S.P., Mohamed A.R. (2016) *Chem Cat Chem* 8, 3074–3081.

Li H., Shang J., Ai Z.H., Zhang L.Z. (2015a) *J. Am. Chem. Soc.* 137, 6393–6399.

Li H., Shang J., Shi J.G., Zhao K., Zhang L.Z., (2016a) *Nanoscale* 8, 1986–1993.

Li J., Cai L.J., Shang J., Yu Y., Zhang L.Z. (2016b) *Adv. Mater.* 28, 4059–4064.

Li J., Zhang L.Z., Li Y.J., Yu Y. (2014a) *Nanoscale* 6, 167–171.

Li J., Zhao K., Yu Y., Zhang L. (2015b) *Adv. Funct. Mater.* 25, 2189–2201.

Li R.G., Han H.X., Zhang F.X., Wang D.E., Li C. (2014b) *Energy Environ. Sci.* 7, 1369–1376.

Li Z.J., Qu Y., Hu K., Humayun M., Chen S.Y., Jing L.Q. (2017) *Appl. Catal. B* 203, 355–362.

Liquin Y. et al. (2014) *Environmental Science Nano*, 1, 90-112.

Litter M. (1999) *Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions photocatalytic systems*, Applied Catalysis B: Environmental 23 89-114.

Liu G. , Niu P. , Sun C.H., Smith S.C., Chen Z.G., Lu G.Q., Cheng H.M., J. Am. (2010) Chem. Soc. 132, 11642–11648.

Liu G., Yang H.G., Pan J., Yang Y.Q., Lu G.Q., Cheng H.M. (2014) Chem. Re 114, 9559–9612.

Martin D.J., Liu G.G., Moniz S.J.A., Bi Y.P., Beale A.M., Ye J.H., Tang J.W. (2015) Chem. Soc. Rev. 44, 7808–7828.

Nagata H. y Takenata T. (1999). Key Engineering Materials 229, 57-63.

Shimodaira Y., Kato H., Kobayashi H., Kudo A. (2006) *Physical Chemistry*, B 110, 17790.

Sun Y.F., Gao S., Xie Y. (2014) Chem. Soc. Rev. 43, 530–546.

Suzuki H. (2001) *Introduction: elemental bismuth*, in: Y.M. Hitomi Suzuki Organobismuth Chemistry, Elsevier Science, Amsterdam, 1-25.

Tu X.M., Luo S.L., Chen G.X., Li J.H. (2012) Chem. Eur. J. 18, 14359–14366.

Velarde, E., (2013) Obtención y particulación de nanopartículas de Bismuto y óxido de Bismuto por ablación láser en medio líquido, 48.

Wang J.C., Yao H.C., Fan Z.Y., Zhang L., Wang J.S., Zang S.Q., Li Z.J. (2016) ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 3765–3775.

Wang Q. H., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J. N. y Strano M. S. (2012) Nat. Nanotechnol. 7, 699–712.

Wang S.Y., Hai X., Ding X., Chang K., Xiang Y.G., Meng X.G., Yang Z.X., Chen H., Ye J.H. (2017) Adv. Mater. 29, 1701774.

Whitesides G. M. y Grzybowski B. (2002) Science 295, 2418–2421.

Wu Y.H., Yuan B., Li M.R., Zhang W.H., Liu Y. y Li C. (2015) Chem. Sci. 6, 1873–1878.

Xia J., Li H., Xu H., Yan Y. y Zhang Q. (2011) Langmuir, 27, 1200–1206.

Xiao X. (2010) Materials Chemistry, 20, 5866–5870.

Xiao X., Liu C., Hu R., Zuo X., Nan J., Li L., Wang L. (2012) Journal of Materials Chemistry, 22, 22840-22843.

Xiao X.Y., Jiang J., Zhang L.Z. (2013) Appl. Catal. B 142–143; 487–493.

Xiao X., Xing C.L., He G.P., Zuo X.X., Nan J.M., Wang L.S. (2014) Appl. Catal. B 148–149; 154–163.

Xia Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F. y Yan H. (2003) Adv. Mater, 15, 353–389.

Yang W.J., Wen Y.W., Chen R., Zeng D.W., Shan B., *Phys. Chem.* 16 (2014) 21349–21355.

Ye L., Su Y., Jin X., Xie H., Zhang C. (2014) *Environmental Science Nano* 1, 90-112.

Ye L.Q., Chen J.N., Tian L.H., Liu J.Y., Peng T.Y., Deng K.J., Zan L., (2013) *Appl. Catal. B* 130–131, 1–7.

Ye L.Q., Jin X.L., Leng Y.M., Su Y.R., Xie H.Q., Liu C. (2015) *J. Power Sources* 293, 409–415.

Yuan R.S., Fan S.L., Zhou H.X., Ding Z.X., Lin S., Li Z.H., Zhang Z.Z., Xu C., Wu L., Wang X.X., Fu X.Z. (2013) *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 1035–1039.

Zhang D., Li J., Wang Q. G. y Wu Q. S. (2013a) *J. Mater. Chem. A.* 1, 8622–8629.

Zhang H.J., Liu L., Zhou Z. (2012a) *RSC Advances* 2, 9224-9229.

Zhang H.J., Liu L., Zhou Z., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012b) 1286–1292.

Zhang L., Cao X. F., Chen X. T. y Xue Z. L. (2011a) *J. Colloid Interface Sci.*, 354, 630–636.

Zhang L., Wang W.Z., Jiang D., Gao E.P., Sun S.M., (2015a) *Nano Res.* 8, 821–831.

Zhang L., Wang W.Z., Sun S.M., Jiang D., Gao E.P. (2015b) *Appl. Catal. B* 162, 470–474.

Zhang L., Wang W.Z., Sun S.M., Sun Y.Y., Gao E.P., Xu J., (2013b) *Appl. Catal. B* 132–133 315–320.

Zhang Q. F., Uchaker E., Candelaria S. L. and Cao G. Z. (2013c) *Chem. Soc. Rev.*, 42, 3127–3171.

Zhang W.D., Dong F., Xiong T., Zhang Q. (2014) *Ceram. Int.* 40, 9003–9008

Zhang X.C., Fan C.M., Wang Y.W., Wang Y.F., Liang Z.H., Han P.D. (2013d) *Comput. Mater. Sci.* 71, 135–145.

Zhang Y.H., Tang Z.R., Fu X.Z., Xu Y.J. (2011b) *ACS Nano* 5, 7426–7435.

Zhao K., Zhang L., Wang J., Li Q., He W., Yin J. (2013) *J. Am. Chem. Soc.* 135, 15750-15753.