

Generación de hidrógeno mediante ruptura fotocatalítica del agua: estrategias para mejorar su producción y uso del Bi₂O₃ nanoestructurado

Hydrogen generation by photocatalytic water splitting: strategies to improve its production and use of nanostructured Bi₂O₃

YAÑEZ-CRUZ, María Guadalupe†, VILLANUEVA-IBÁÑEZ, Maricela*, MENDEZ-ARRIAGA, Fabiola y FLORES-GONZÁLEZ, Marco Antonio

ID 1^{er} Autor: *María Guadalupe, Yañez-Cruz* / **ORC ID:** 0000-0002-0124-0300, **Researcher ID Thomson:** V-4798-2018, **CVU CONACYT ID:** 638837

ID 1^{er} Coautor: *Maricela, Villanueva-Ibáñez* / **ORC ID:** 0000-0003-3209-8340, **Researcher ID Thomson:** V-4121-2018, **CVU CONACYT ID:** 38497

ID 2^{do} Coautor: *Fabiola, Mendez-Arriaga* / **ORC ID:** 0000-0001-9647-6502, **CVU CONACYT ID:**38497

ID 3^{er} Coautor: *Marco Antonio, Flores-González* / **ORC ID:** 0000-0002-5116-5003, **Researcher ID Thomson:** V-4622-2018, **CVU CONACYT ID:** 201498

DOI: 10.35429/P.2020.4.56.72

M. Yañez´, M, Villanueva´, F. Mendez´´ y M. Flores´

*Dirección de Investigación, Innovación y Posgrado, Universidad Politécnica de Pachuca.
´Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México.*

*villanueva@upp.edu.mx

F. Trejo (Coord.). Ciencias Multidisciplinarias. Proceedings-©ECORFAN-México, Pachuca, 2020.

Abstract

Currently, the demand for energy is increasing so there is an interest in obtaining it from resources that do not generate greenhouse gases. The use of hydrogen as an energy vector is a clean and efficient alternative. This document provides a general approach to hydrogen as an alternative energy and methods for its generation, ranging from the use of fossil fuels to the use of water or organic matter. It should be noted that for this energy to be considered clean, the consumption of fossil fuels must be avoided. In this sense, the different clean technology processes are presented in a concise way, such as those carried out with photon energy, where photocatalytic methods and the challenges faced by the use of semiconductor materials in these processes are highlighted, as well as proposals to overcome them. Likewise, the use of nanostructured Bi_2O_3 as a semiconductor for the generation of hydrogen by photocatalytic water splitter is suggested since it allows taking advantage of the spectrum of sunlight and its properties depend on its crystalline structure. Also, the parameters that allow to improve its photocatalytic activity are shown. Finally, we conclude that the strategies presented here can be considered as the basis for the design of a photocatalytic material.

Hydrogen, Clean energy, Photocatalysts, Nanomaterials

Introducción

Actualmente, las actividades antropogénicas derivadas del acelerado aumento poblacional y sus demandas por recursos, han generado cambios en el uso de suelos, energía y aumento de contaminantes, dando lugar a un desequilibrio en el ecosistema y los ciclos biogeoquímicos que en él se desarrollan, dañando el agua, aire, suelo y a los seres vivos. Con la finalidad de satisfacer sus necesidades, el hombre ha hecho uso inapropiado de los recursos naturales hasta el punto en el que se han hecho insuficientes, por lo que requiere opciones para mantener el estilo de vida que lleva.

Al ser los combustibles fósiles la base del modelo energético actual, impactan directamente en la formación de gases de efecto invernadero, particularmente CO_2 que contribuye al calentamiento global. Los cambios drásticos en el clima generan alteraciones en los ecosistemas, ocasionando problemas de salud y pérdidas económicas. Por ello, actualmente se buscan alternativas energéticas limpias, que satisfagan las actividades diarias de la sociedad y que no comprometan el futuro de los recursos.

El hidrógeno (H_2) como vector energético es una solución prometedora, sin embargo, las tecnologías existentes para su producción presentan varias desventajas debido a la emisión de CO_2 , baja eficiencia, dependencia de factores climatológicos y dificultades operacionales en el transporte y almacenamiento de la materia prima. La fotocatálisis heterogénea puede ser una alternativa, ya que no requiere consumo eléctrico debido a que puede emplear materiales fotoactivos a la luz solar, las reacciones se llevan a temperatura ambiente, generalmente se llega a la mineralización completa de los compuestos, y bajo ciertas condiciones, es posible producir simultáneamente H_2 mediante la degradación de efluentes que son considerados contaminantes en otras industrias. Sin embargo, este proceso puede verse limitado debido a que algunos de estos materiales se excitan en un corto rango del espectro electromagnético, además de que pueden ocurrir reacciones desfavorables que los inactiven antes de que generen radicales libres y especies oxidantes en su superficie para formar nuevamente H_2O . Existen varios retos en torno a la generación del hidrógeno mediante este proceso, aquí se abordará lo concerniente a la actividad de los materiales semiconductores fotocatalizadores, ya que deben cumplir con las características estructurales y morfológicas que les permitan aprovechar el espectro de la luz solar en los procesos de fotocatálisis heterogénea, y para esto existen varios métodos que, dependiendo del elegido, tendrá efecto en las propiedades del material.

El óxido de bismuto (Bi_2O_3) es también centro de atención, por ser un material activo bajo irradiación de luz visible debido a que su band gap se encuentra en el intervalo de 2-3.96 eV, es estable térmicamente, su toxicidad es reducida y presenta una alta actividad catalítica con capacidad de mineralizar una amplia variedad de moléculas orgánicas bajo radiación visible, lo que convierte en un material de interés para la generación de hidrógeno. Aunado a esto, existen estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica de los materiales semiconductores para que incrementen la absorción de la luz visible y se acelere el proceso de los electrones fotogenerados en los huecos del semiconductor.

El presente capítulo aborda de una manera general el proceso fotocatalítico para la generación de hidrógeno, en las siguientes secciones que lo conforman se plantean aspectos generales del hidrógeno como una alternativa energética, asimismo se presentarán los procesos convencionales y los de tecnologías renovables para su obtención, de estos últimos se enfocará el documento en la fotocatalisis y los materiales semiconductores fotocatalíticos, destacando el Bi_2O_3 y estrategias para mejorar su actividad.

Aspectos generales del hidrógeno como alternativa energética

Uno de los mayores retos es mantener al mismo ritmo de crecimiento que la población, los recursos energéticos globales mediante energías renovables y limpias. Un candidato propuesto para reemplazar los combustibles fósiles tradicionales es el hidrógeno, cuyo mercado mundial ya supera los 40 millones de dólares al año (Nicoletti *et al.*, 2015).

Aunque es el elemento más abundante en el universo, el hidrógeno no se encuentra en estado puro, si no formando compuestos más estables con otros elementos, combinado con el oxígeno forma agua y con el carbono puede formar distintos compuestos como el metano. No es considerado una fuente primaria de energía, más bien es considerado portador o vector de energía que debe ser producido de diferentes maneras ya sea de fuentes renovables o no renovables. (Velazquez Abad y Dodds, 2020). El hidrógeno es versátil, limpio y un portador de energía en varios sectores productivos, que puede ser usado como combustible para producir energía, en transporte o como materia prima en la industria, debido a que es una alternativa libre de carbono, cuando se quema con aire las emisiones que produce no son contaminantes (Acar, Dincer y Naterer, 2016), y aunada a la combustión directa, existe también una tecnología relacionada a las pilas combustibles, donde la energía química se transforma en eléctrica y vapor de agua. En la figura 1 se presentan las principales ventajas por las que se apuesta al hidrógeno como fuente alternativa de energía (Moniz *et al.*, 2012).

Figura 1 Ventajas en el uso de hidrógeno como fuente de energía

Elevada eficiencia energética	Menor dependencia energética	Ausencia de emisiones de CO_2
<ul style="list-style-type: none"> • La energía química del hidrógeno puede ser convertida directamente en electricidad. • Las pilas de combustible presentan mayor ventaja frente a otros métodos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Debido a que el hidrógeno es un vector energético, debe ser obtenido a partir de fuentes de energía primaria. • Puede ser obtenido a partir de fuentes renovables muy variadas, destacando la nuclear y el carbón. 	<ul style="list-style-type: none"> • El único producto de combustión es el vapor de agua. • Por su composición libre de carbono, no da lugar a compuestos asociados a fenómenos de lluvia ácida o smog fotoquímico.

El hidrógeno plantea significativas ventajas en las energías sostenibles, aunque sus aplicaciones comerciales todavía se encuentran en desarrollo en el campo de la termoquímica, termoelectroquímica, fotoquímica, fotoelectroquímica y fotocatalisis, siendo escasa la viabilidad comercial observada. Sin embargo, tiene un papel importante en la transición energética, debido a que permite una mayor penetración de las energías renovables en la industria eléctrica, actuando como almacenamiento de energía a gran escala durante largos periodos de tiempo, dando lugar a la descarbonización del transporte, así como del uso de la energía en los hogares y la industria. Además, puede ser empleado como materia prima para la producción de diferentes combustibles y permite una distribución sencilla de la energía, entre sectores y regiones (Hydrogen Council, 2017).

Procesos para la producción de hidrógeno

Hoy en día, el hidrógeno se utiliza principalmente en los sectores químico y de refinación, y se produce a partir de combustibles fósiles. Representa el 6% del uso mundial de gas natural y el 2% del consumo de carbón y es responsable de 830 MtCO₂ de emisiones anuales de CO₂, las cuales son significativas. Además, las últimas estimaciones de la Agencia Internacional de la Energía, publicadas a finales de 2019, prevén un aumento de la demanda energética global de entre un 25 y un 30 % hasta 2040, de aquí la necesidad de tecnologías limpias para la producción de hidrógeno (International Energy Agency, 2020).

El hidrógeno no contamina, sino que sólo produce calor y agua, con lo cual promete ser la energía verde por excelencia. No obstante, necesita una fuente adicional para obtenerlo y, dependiendo de esta, se emitirá o no CO₂ a la atmósfera. Uno de los grandes beneficios del hidrógeno es que puede ser producido a partir de un gran número de fuentes, incluyendo el agua, los combustibles fósiles y la materia orgánica. Si el hidrógeno es obtenido a partir de combustibles fósiles, como lo son el carbón, petróleo o gas natural, se generarán emisiones durante su producción, por ende, se le denominará hidrógeno sucio, ya que implica la formación de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Por el contrario, si se obtiene a partir de agua y su aporte energético proviene de energías renovables, no se producirían emisiones de CO₂.

Dependiendo de la materia prima que se utilice para su producción, los métodos se dividen en dos tipos: tecnologías convencionales y tecnologías renovables. En el primero se procesan combustibles fósiles e incluyen el reformado y pirólisis de hidrocarburos. En el segundo se incluyen todos los métodos que producen hidrógeno a partir de materia prima de recursos renovables como biomasa o agua (Nikolaidis y Poullikkas, 2017). Para solventar los problemas de impacto ambiental y económicos, así como hacer uso de las técnicas existentes y futuras, el hidrógeno debe producirse utilizando fuentes de energía y materiales que sean ambientalmente benignas con métodos de producción baratos y eficientes, y un impacto en la salud mínimo o nulo. Estas fuentes deben ser renovables o no deben tener un carácter limitado, como el de los combustibles fósiles, para garantizar la seguridad energética de las futuras generaciones (Acar et al., 2016), si se cumple con estos requerimientos, se denomina al hidrógeno “verde”.

Las energías limpias que generan hidrógeno y que derivan de fuentes de energía verde, se dividen en térmica, eléctrica, fotónica y bioquímica, distinguiendo a los métodos fotónicos, donde solo se considera a la radiación solar. Como se aprecia en la tabla 1, entre algunos ejemplos de este tipo de métodos se encuentran: Biofotólisis, fotofermentación, fotoelectrólisis y fotocatalisis (Dincer, 2012; Dincer y Acar, 2015), este último es considerado una alternativa verde ya que usa una fuente renovable como es el agua.

Tabla 1 Panorama general de los métodos de producción de hidrógeno por el tipo de fuente primaria de energía y materia prima

Método	Fuente de energía		Breve descripción
	Energía	Materia prima	
Electrólisis	Eléctrica	Agua	Proceso de separación del H ₂ O a partir de corriente eléctrica. Ocurre captura de e ⁻ por los cationes en el cátodo (reducción) y liberación de e ⁻ por los aniones en el ánodo (oxidación).
Descomposición por arco de plasma		Combustible fósil	El gas natural, principalmente metano, se hace fluir a través del arco de plasma ionizado. Por excitación de e ⁻ se disocia en H ₂ y negro carbono.

Termólisis		Térmico	Agua	En este proceso un compuesto se divide en dos o más componentes; en el caso del agua a partir de los 2500 K. Es reversible, por lo tanto para detener la reacción, se recurre a un enfriamiento rápido.
Procesos termoquímicos	División de H ₂ O		Agua	Se basa en reacción de disociación en un solo paso, de la molécula de H ₂ O con energía solar. Los inconvenientes son el uso de temperaturas superiores a 2500 °C y la recombinación del H ₂ y O ₂ .
	Conversión de biomasa		Biomasa	Conversión termoquímica de la materia orgánica en gases, hidrocarburos condensables y residuo carbonoso denominado char. Se realiza a temperaturas entre 350-650 °C en ausencia de oxígeno.
	Gasificación			Oxidación parcial donde la biomasa se calienta a temperaturas por encima de 750 °C con vapor de H ₂ O. Esto genera un gas constituido por H ₂ , CO y CH ₄ . El CH ₄ se transforma en H ₂ y CO ₂ a partir del reformado por vapor.
	Reformado			La biomasa se procesa para hacer combustibles líquidos renovables, como bioetanol o bioaceite, convenientes para el transporte, y pueden reaccionar a alta temperatura con vapor de H ₂ O para producir H ₂ cerca de su punto de uso.
Electrólisis fotovoltaica		Fotónico	Agua	Generación directa de energía eléctrica a partir de la radiación solar. La energía de los fotones se cede a la superficie de un material semiconductor, como lo son las placas fotovoltaicas, a partir de minerales semiconductores como el silicio. La cantidad de energía eléctrica que genera un módulo de celdas fotovoltaicas depende del área expuesta a los rayos solares y la correcta orientación de los módulos.
Fotocatálisis				Mediante una reacción fotoquímica se convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador o sustrato de un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción.
Método fotoelectroquímico				Consiste en emplear la energía eléctrica proveniente de un módulo fotovoltaico, para alimentar un electrolizador, con el objetivo de fomentar una reacción no espontánea y de esta forma obtener hidrógeno por electrólisis del H ₂ O.
Fermentación oscura		Bioquímico	Biomasa	Obtención de H ₂ a partir de compuestos orgánicos en ausencia de luz, mediante la acción de un consorcio de bacterias, en condiciones anóxicas.
Electrólisis de alta temperatura		Eléctrico/Térmico	Agua	Electrólisis donde el vapor se disocia en H ₂ y O ₂ a temperaturas entre 700 y 1000 °C. Se considera más eficiente que el convencional a temperatura ambiente, ya que la eficiencia incrementa con el aumento de temperatura.
Ciclos termoquímicos				Permiten obtener H ₂ y O ₂ mediante una serie de reacciones endotérmicas y exotérmicas, que producen la descomposición del H ₂ O. Los reactores empleados para estos procesos, son los llamados Generación IV, que trabajan a temperaturas superiores a 800 °C.

Gasificación de carbón				Proceso que transforma el carbón desde su estado sólido, en un combustible gaseoso (compuesto fundamentalmente por CO e H ₂), también conocido como gas de síntesis.
Reformado de combustibles fósiles				Reacción entre un hidrocarburo, generalmente CH ₄ , y vapor de H ₂ O. A partir de una serie de reacciones químicas dan como resultado H ₂ y CO ₂ . Requiere gran cantidad de energía, por lo que es empleado para la producción a gran escala.
Biofotólisis		Fotónico/Bioquímico	Biomasa+Agua	Consiste en la exposición de microalgas o cianobacterias a la luz del sol para transformar el H ₂ O en H ₂ y O ₂ . Tiene bajo ritmo de producción, por esa razón, aún está en estudio
Fotofermentación				Se basa en la capacidad de bacterias fotoheterotróficas para convertir los ácidos orgánicos (acético, láctico y butírico) a H ₂ y CO ₂ , bajo condiciones anaerobias y luz.
Fotosíntesis artificial				Tecnología que busca imitar la fotosíntesis natural de las plantas con el fin de producir H ₂ , utilizando la luz del sol.
Fotoelectrólisis		Eléctrica/Fotónica	Agua	El sistema fotovoltaico se combina con un catalizador, que actúa como electrolizador y descompone el H ₂ O en H ₂ y O ₂ directamente desde la superficie de la célula. La ventaja es que eliminan el coste del electrolizador e incrementan la eficiencia del sistema.

Fuente: Dincer, 2012; Dincer y Acar, 2015; Nikolaidis y Poullikkas, 2017

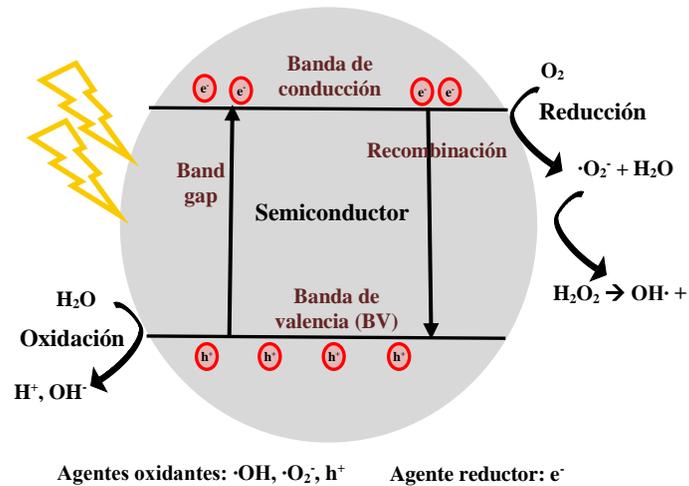
Aunque existen varias alternativas para la generación de hidrógeno, mayoritariamente su producción se realiza mediante el reformado del gas natural con vapor, lo cual inevitablemente emite CO₂. Una opción que está siendo muy estudiada es el uso del agua como materia prima en el proceso denominado “water splitting” o descomposición del agua mediante un método fotocatalítico para obtener hidrógeno y oxígeno utilizando semiconductores fotocatalizadores.

Producción de hidrógeno por disociación fotocatalítica heterogénea del agua

El agua es considerada una de las fuentes de energía más abundantes e inagotables que puede utilizarse para la producción de H₂ a través de procesos que logren su separación, algunos de estos son electrólisis, termólisis, fotoelectrólisis, y en esta sección se abordará de manera particular a la fotocatalisis heterogénea.

El proceso de fotocatalisis heterogénea se basa en reacciones de óxido reducción que ocurren en la superficie del fotocatalizador. Como se muestra en la figura 2, el primer paso en este proceso conlleva la absorción de energía luminosa por parte del semiconductor, dicha energía debe ser igual o mayor al ancho de banda prohibida, de tal modo que la energía debe ser suficiente para excitar a los electrones de la banda de valencia y promoverlos a la banda de conducción, es aquí donde se genera el par electrón-hueco (e⁻-h⁺), lo cual hace referencia a la deficiencia de electrones en la banda de menor energía, es decir la banda de valencia, y la presencia simultánea de un electrón excitado en la banda de mayor energía (banda de conducción). Si se mantiene la separación de cargas, estas pueden migrar a la superficie del catalizador, donde se inicia una cascada de reacciones de oxidación y reducción, en las que participan las especies adsorbidas en el catalizador. Por un lado, los huecos foto-formados en la superficie del catalizador presentan carga positiva y pueden oxidar a las moléculas del agua o cualquier otro componente adsorbido en el semiconductor, formándose así los radicales hidroxilos (OH•) que actúan como agentes oxidantes. Por otro lado, los electrones que fueron promovidos a la banda de conducción reaccionan con las moléculas de oxígeno adsorbidas, para producir el radical superóxido (•O₂⁻), estos radicales son convertidos rápidamente en peróxido de hidrógeno y posteriormente en radicales hidroxilo activados (Durán y Zanella, 2015).

Figura 2 Proceso fotocatalítico realizado por un semiconductor



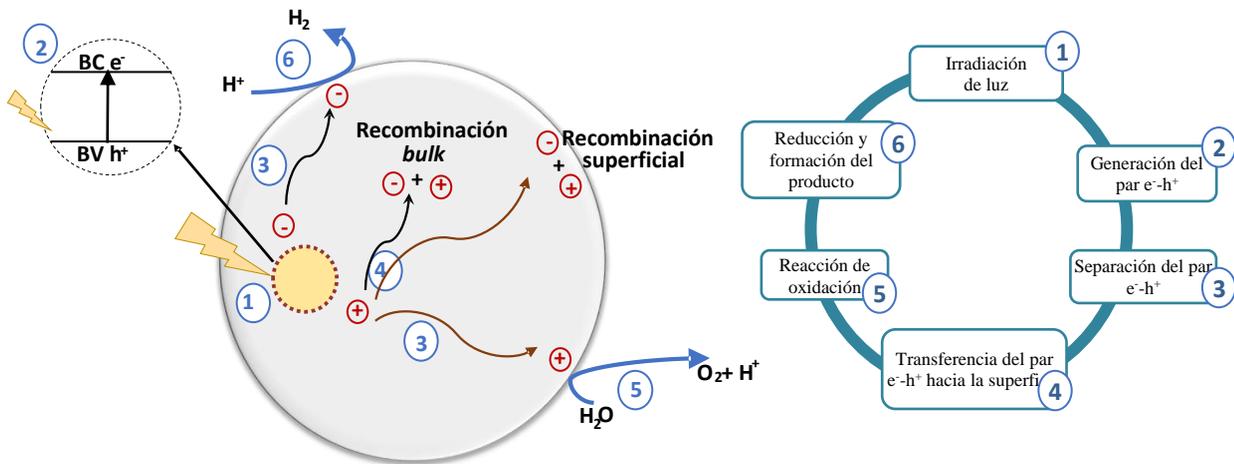
Fuente: Adaptado de Durán y Zanella, 2015

La fotocatalisis heterogénea presenta ventajas con respecto a los demás métodos:

- Capacidad de mineralización de contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, sulfatos y nitratos).
- Degradación de contaminantes en cortos periodos de tiempo, mínima generación de residuos (lodos) y baja generación de subproductos de reacción, debido a la reactividad con la mayoría de los compuestos orgánicos.
- Actividad bactericida y bajos índices de recrecimiento bacteriano.
- La cantidad de reactivo empleado para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis es mínima y en la mayoría de los casos es posible recuperar y reutilizar el catalizador.
- Es posible hacer modificaciones al catalizador con la finalidad de aprovechar el espectro de luz solar.

Desde hace más de diez años Zhu y Zäch (2009) mencionaban las principales razones por las que la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua sería prometedora: 1) la tecnología se basa en energía fotónica (o solar), la cual es limpia, fuente inagotable de energía, y con agua, que es un recurso renovable; 2) es ambientalmente segura sin sub-productos indeseados y contaminantes; y 3) la conversión fotoquímica de la energía solar a una forma de energía almacenable. En efecto, esta tecnología continúa siendo de gran interés en la actualidad, en la figura 3 se muestra otra representación esquemática de fotocatalisis para la descomposición del agua en la generación de hidrógeno, presentada por Clarizia, Russo, Di Somma, Andreozzi, y Marotta (2017). El proceso inicia con la irradiación de luz con una energía mayor o igual al band gap del fotocatalizador, que consta de una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC) separados por el band gap o banda de energía prohibida. Como se explicó anteriormente, el fotocatalizador bajo la excitación fotónica apropiada causa transiciones electrónicas y genera pares e^- - h^+ . En segundo lugar, las cargas se separan y los electrones se excitan de la BV al BC, dejando huecos en la BV. Los e^- y h^+ están involucrados en la reacción de reducción y oxidación con agua. La reacción de oxidación implica la descomposición del agua en H^+ , mientras que la reducción ocurre cuando H^+ gana electrones para producir H_2 . La reacción redox en la superficie del fotocatalizador se produce cuando los potenciales de reducción y oxidación están por encima y por debajo de los niveles de BC y BV, respectivamente. Los huecos fotoexcitados son poderosos oxidantes, capaces de oxidar agua y sustancias orgánicas como alcoholes. La reacción se puede llevar a cabo con disociación térmica del agua a una temperatura superior a 2070 K, sin embargo, se puede realizar la disociación a temperatura ambiente usando fotocatalizador bajo irradiación de luz con energía mayor que la energía de la banda prohibida (Clarizia *et al.*, 2017).

Figura 3 Mecanismo de la ruptura fotocatalítica del agua para la producción de hidrógeno



Fuente: Adaptado de Fajrina y Tahir, 2019

Estrategias para mejorar el proceso fotocatalítico de disociación del agua para la producción de hidrógeno

Principalmente uno de los mayores desafíos en la disociación fotocatalítica del agua es la rápida recombinación de cargas, aunque existen diversos parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido reducción que son determinantes en la eficacia global del proceso. Es conocido que la cantidad de hidrógeno producido depende de manera importante de las propiedades del fotocatalizador, tanto estructurales como electrónicas, incluyendo además, las etapas básicas como la absorción de fotones, separación y migración de cargas y las reacciones superficiales. Desde el primer trabajo reportado por Fujishima y Honda (1972), a la fecha actual, gran variedad de semiconductores para la producción fotocatalítica de hidrógeno ha sido investigados. Existen varios requisitos para lograr un fotocatalizador semiconductor ideal, de los cuales, la estabilidad, resistencia a la corrosión y el band gap son de los más importantes. El band gap mínimo de los fotocatalizadores semiconductores para la disociación del agua debe ser $1.23 \text{ eV} < E_g < 3.26 \text{ eV}$ ya que esto permite utilizar la luz visible, o entre 2 y 3.2 eV si se quiere usar la luz solar. Por otro lado, un aspecto importante es el área superficial de los materiales: los fotocatalizadores nanoestructurados tienen el potencial de mejorar muchas debilidades que presentan algunos materiales, por ejemplo, la recombinación de los pares e^-h^+ puede reducirse en fotocatalizadores de tamaño nanométrico debido a cortas distancias de transferencia de carga, y la adsorción de reactivos y desorción de productos pueden mejorarse debido a la gran superficie que ofrecen las nanoestructuras (Zhu y Zäch, 2009). Otra estrategia es la adición de partículas metálicas en el semiconductor, ya que pueden actuar como “atrapadores” electrones fotoexcitados, reduciendo la probabilidad de recombinación electrón-hueco y aumentando así la eficiencia general del foto-sistema. Al reducirse por la carga negativa acumulada, las partículas metálicas reducirán fácilmente el agua a H_2 (Moniz, 2012). Por otra parte, una estrategia que está cobrando interés es la de favorecer defectos cristalinos en los materiales fotocatalíticos ya que incrementa el tiempo de recombinación de los pares e^-h^+ fotogenerados y por lo tanto, incrementa la actividad fotocatalítica (Coletto Jr., 2019), esta estrategia ha sido escasamente explorada para la fotocatalisis heterogénea para la disociación del agua.

Finalmente, los pares e^-h^+ también pueden recombinarse con liberación de calor improductivo, lo que reduce la efectividad en la generación de H_2 . Particularmente en agua pura es difícil lograr esta disociación debido a la rápida recombinación de portadores de carga fotogenerados. Por esto, la disociación fotocatalítica del agua generalmente se estudia en presencia de reactivos de sacrificio (metanol, etanol y glicerol) y electrolitos (Na_2S y KI). Los electrolitos no sufren reducción u oxidación por electrones BC y huecos BV, actúan como transporte de iones y transferencia de electrones a semiconductores adyacentes por lo que mejorarán las reacciones fotocatalíticas involucradas. El reactivo de sacrificio o los donantes de electrones reaccionan con los huecos para mejorar la separación de cargas (Fajrina y Tahir, 2019).

El óxido de bismuto en la generación de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea: métodos de obtención

En la búsqueda de nuevos materiales fotocatalíticos con mejores propiedades para la generación de hidrógeno, un material que no ha sido ampliamente estudiado es el óxido de bismuto (Bi_2O_3). Bi_2O_3 es el compuesto de bismuto más importante en la industria química. Se halla naturalmente en el mineral bismutocro o bismite, pero normalmente se obtiene como subproducto de la fusión entre minerales de cobre y plomo. Presenta conductividad iónica, es decir, los átomos de oxígeno se mueven fácilmente a través de él debido a propiedades como el amplio band gap, alto índice de refracción y elevada permitividad dieléctrica. Debido a que su estructura cristalina sufre variedad de modificaciones por su elevada dependencia a la temperatura, la síntesis controlada de polimorfos específicos es un reto. Los polimorfos del Bi_2O_3 más importantes son α - Bi_2O_3 (monoclínico), β - Bi_2O_3 (tetragonal), γ - Bi_2O_3 (cúbico centrado en el cuerpo), y δ - Bi_2O_3 (cúbico). De entre los polimorfos mencionados, la fase α con estructura laminar es la más estable a temperatura ambiente; sin embargo, este proceso es difícil de controlar, además depende en gran medida de impurezas metálicas, el método y las condiciones de obtención (De León Abarte, 2014; Otálora *et al.*, 2015). Las estructuras ω - Bi_2O_3 (triclínico) y ε - Bi_2O_3 (triclínico) son más inusuales, y la fase β es la aplicable en los procesos fotocatalíticos ya que posee una fuerte absorción en la región de luz visible debido a que tiene un menor band gap (~ 2.4 eV) y posee mejor actividad que las otras fases (Labib, 2017).

Generalmente existen dos rutas para la preparación de materiales nanoestructurados. Las técnicas “*top-down*” que hacen referencia a la reducción de tamaño de un material *bulk* o masivo, a partículas nanométricas. Presenta el inconveniente que las partículas obtenidas no son homogéneas en tamaño y forma, y es difícil obtener tamaño de partícula inferior a 10 nm. Por otro lado, se encuentran las técnicas que inician con la agregación de átomos en solución o en fase gaseosa para dar lugar a partículas de tamaño nanométrico, denominadas “*bottom-up*”, son más satisfactorios en comparación con las técnicas descendentes al generar partículas uniformes (López Téllez *et al.*, 2013). A continuación, se resaltan las características generales de los trabajos realizados en la obtención de materiales a base de bismuto, se sugiere consultar la literatura recomendada en cada una de las técnicas para más información.

Las nanoestructuras de Bi_2O_3 o a base de Bi se han obtenido por diferentes métodos, tal es el caso de aquellos que entran en la categoría de técnicas *top-down*, como la ablación láser en un medio líquido, donde se formaron nanopartículas cristalinas en un proceso de un solo paso sin hacer tratamientos térmicos posteriores debido al estado altamente energético de las especies de ablación. Por el método sonoquímico las ondas de ultrasonido generadas pasan a través de la solución provocando compresión y relajación alternadas, dando lugar a microburbujas de vapor. Estas burbujas (microcavitaciones) se expanden en la etapa de descompresión e implodionan violentamente durante la compresión, generando millones de ondas de choque, que generan un calentamiento instantáneo alcanzando temperaturas de 5000 K y presiones de 1800 atm. Entre las ventajas de este método se encuentran una distribución de tamaño uniforme, elevada área superficial, tiempo de reacción rápido, así como una mejora en la pureza de las fases del óxido metálico (Stankic *et al.*, 2016).

Con la aproximación *bottom-up*, generalmente conllevan reacciones químicas de reducción de iones metálicos o polimerización de óxidos metálicos para la formación de nanoestructuras metálicas u óxidos metálicos. Tienen la desventaja de emplear materia prima poco asequible, tiempos largos de reacción y tratamientos térmicos a temperaturas elevadas para la obtención de los materiales de interés; sin embargo, la principal ventaja es el control que se tiene sobre las propiedades superficiales y estructurales de las partículas obtenidas lo cual les permite ser de utilidad en una amplia gama de aplicaciones en la industria de la medicina, electrónica, remediación ambiental etc (De León Abarte, 2014). Uno de los métodos usados es el de *co-precipitación*, involucra el uso de sales precursoras, comúnmente cloruros, oxiclорuros o bien nitratos disueltos en agua u otro disolvente. Una vez disuelta la sal, los correspondientes hidróxidos formados, son precipitados por la adición de NaOH o $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Los hidróxidos se recuperan y posteriormente son calcinados para obtener un polvo del óxido como producto final. La concentración del material de inicio, el pH, la temperatura y la velocidad de mezclado son los principales parámetros que influyen en las características fisicoquímicas del material obtenido (García Pérez y Martínez-De la Cruz, 2010; Valencia Barrón, 2013).

Las ventajas de este método son una alta homogeneidad en el sistema, no requiere de altas temperaturas y no implica el uso de equipo especial de laboratorio. El control en la distribución de tamaños de partículas se logra mediante la adición de agentes quelantes, como los aniones orgánicos (carboxílicos o iones carboxilato, glucónicos o ácido oleico) así como polímeros que posean grupos funcionales complejantes, por ejemplo, dextrano, carboxidextrano, alcohol polivinílico, etc. (López Patiño, 2012).

El método *solvothermal* ha sido empleado para sintetizar una variedad de nanomateriales, dispersando el material de partida en un disolvente adecuado, se coloca dentro de una autoclave sellada y se introduce en la mufla, sometiénolo a condiciones de temperatura y presión moderadamente altas que conducen a la formación del producto, se reporta que se han alcanzado temperaturas de hasta 700 °C y presiones de 1000 bar. En ese sistema se pueden añadir mineralizadores tanto básicos como ácidos, oxidantes o reductores, agentes complejantes, así mismo, la adición de especies llamadas “platillas”, por ejemplo, polímeros o aminas, cuyo fin es nuclear el producto en su entorno y generar cavidades o porosidades que den lugar a geometrías definidas (Valencia Barrón, 2013). Cuando la reacción se realiza empleando agua como disolvente, el método se denomina síntesis *hidrotermal*. Los parámetros químicos (tipo, composición y concentración de los reactivos, relación disolvente/agente reductor) y los parámetros termodinámicos (temperatura, presión y tiempo de reacción) afectan la formación del producto final (Stankic *et al.*, 2016). Con este método se generan NPs de diferentes tamaños que además son homogéneos, y da lugar a nanoestructuras de morfologías inusuales como nanocubos o partículas elípticas (Salinas Rodríguez, 2014). Su desventaja de este método es que para alcanzar las presiones y temperaturas requeridas para el crecimiento del material es necesario disponer de prolongados tiempos de síntesis (Stankic *et al.*, 2016).

La ruta *sol-gel* consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidas a través de reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación de los precursores, estos precursores pueden ser alcóxidos metálicos y sales orgánicas (Valencia Barrón, 2013). La formación del sol-gel ocurre en cuatro etapas, la primera etapa es la hidrólisis del alcóxido para obtener un sol (suspensión coloidal de partículas sólidas inferiores a 100 nm en un líquido), la segunda es la condensación, donde las partículas coloidales forman estructuras tridimensionales al evaporarse de manera progresiva el agua y el alcohol, correspondiente de la reacción de hidrólisis, la tercera etapa consiste en el secado del gel en el cual se elimina el disolvente. Durante la última etapa se puede obtener como producto seco ya sea un xerogel derivado de la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, proceso llamado envejecimiento, o bien, un aerogel obtenido por secado a condiciones supercríticas para extraer el solvente. Finalmente, el producto seco es tratado térmicamente entre 500 y 800°C (López Téllez *et al.*, 2013).

Este tipo de síntesis se puede llevar a cabo a bajas temperaturas además de obtener homogeneidad de la muestra, sin embargo, presenta algunas desventajas, por ejemplo, la escala de producción es limitada, el tiempo de procesamiento es largo, además de requerir de un particular control y cuidado en la etapa de secado (López Patiño, 2012).

El método *asistido por microondas* ha ido en creciente interés debido a que representa una técnica alternativa por ser el gasto energético menor al compararlo con otras técnicas, además de que los tiempos de reacción se reducen de horas a minutos sin interferir en la pureza o el tamaño de partícula obtenida (Stankic *et al.*, 2016). Este método implica un calentamiento rápido y uniforme del medio de reacción sin gradientes de temperatura a través de dos mecanismos: polarización dipolar y conducción iónica (Cervantes Gil, 2016; Stankic, *et al.*, 2016). El equipo de microondas cuenta con un magnetron, que es un cilindro hueco situado dentro de un imán, en el centro del cilindro se encuentra una barra que funciona como cátodo, mientras que las paredes del cilindro actúan como ánodo. Cuando se calienta el cátodo emite electrones que viajan hacia el ánodo, el campo magnético obliga a los electrones a moverse en una trayectoria circular, este movimiento de partículas cargadas genera microondas, finalmente, con ayuda de un tubo de salida y un ventilador se dispersan las ondas por todo el horno de manera uniforme, y es así como se logra reducir el tiempo de reacción (Cervantes Gil, 2010). A continuación, se muestra en la tabla 2 un condensado de algunos de los métodos más relevantes de síntesis de nanoestructuras de Bi₂O₃.

Tabla 2 Métodos de obtención de nanoestructuras de Bi₂O₃

Método de síntesis	Surfactantes/Aditivos	Fase cristalina	Morfología	Referencia
Química	Ácido oleico	α -Monoclínica	Cristales aglomerados	Iyyapushpam <i>et al.</i> , 2013
Asistido por microondas	Etilenglicol y Polietilenglicol	α y β -Bi ₂ O ₃	Estructuras en forma de láminas	Huang <i>et al.</i> , 2011
Sol-gel	Tritón X	α -Monoclínica	Estructura compacta, tipo varilla/aguja	Raza <i>et al.</i> , 2015
Hidrotermal	Benzil alcohol	α y β -Bi ₂ O ₃	Nanoláminas, nanohilos y nanocristales	Hou <i>et al.</i> , 2013
Co-precipitación	-	α -Monoclínica	Nanoplato Poliedro	Wu <i>et al.</i> , 2013
Solvotermal	Etilenglicol	β -Tetragonal	Nanoesferas	Xiao <i>et al.</i> , 2013
Hidrotermal	L-lisina	α y β -Bi ₂ O ₃	Nanohojuelas	Chen <i>et al.</i> , 2011
Sonoquímico	-	α -Monoclínica	Nanopilares	Sood <i>et al.</i> , 2015
Hidrotermal	-	α y γ -compósitos	Nanoestructuras aglomeradas con estructura de placa	Sun <i>et al.</i> , 2012

El interés en las NPs de Bi₂O₃ como semiconductor se ha debido a que es sensible a la luz visible, además de presentar actividad fotocatalítica con capacidad de degradar diversos compuestos orgánicos; sin embargo, los métodos tradicionales para obtener estas nanoestructuras requieren la adición de solventes orgánicos tóxicos y altas temperaturas, por esta razón surgen los *métodos biológicos* y se recurre a las denominadas *biosíntesis*, como una alternativa a las técnicas convencionales. Luan et al. (2015), reportaron la biosíntesis a temperatura ambiente de nanopartículas monodispersas de Bi₂O₃, con tamaños de partícula de 5-10 nm, empleando *Fusarium oxysporum*. Una ventaja importante en este tipo de métodos es el recubrimiento proveniente del microorganismo empleado, en este caso las partículas se recubrieron de una capa de proteína que proporcionó estabilidad a las partículas, además de evitar su aglomeración. Por otra parte, sólo se ha reportado la biosíntesis de nanopartículas a partir de extractos de plantas, Karnan y Samuel (2016). reportan la biosíntesis de nanohojuelas de Bi₂O₃ a partir del extracto de *Nephelium lappaceum L.*, donde el ácido elágico, presente en el extracto, actúa como agente ligante y estabilizante de las partículas, cabe mencionar que una vez concluida la síntesis sometieron las partículas a calcinación para obtener la fase α . La elección del método de síntesis determinará las características fisicoquímicas de las nanoestructuras óxido metálicas, como tamaño, dispersión, defectos cristalinos intrínsecos (vacancias) y/o extrínsecos (impurezas), morfología y estructura cristalina (Stankic *et al.*, 2016).

El óxido de bismuto en la fotocatalisis heterogénea para la generación de hidrógeno mediante: estrategias en la mejora de su actividad

Existe una serie de reportes donde usan al Bi₂O₃ en sus diferentes polimorfos para la degradación de contaminantes principalmente de tipo colorantes. De manera general, se ha encontrado que la fase más favorable para la degradación fotocatalítica es la β , de tal forma que la síntesis de estos materiales debe ser bien controlada para favorecer la estructura cristalina deseada. El band gap de esta fase es 2.48 eV (Cheng et al. 2010), adecuado para su aplicación en estos procesos, aunque hay que recordar que existe una serie de estrategias a considerar para mejorar el desempeño del semiconductor (tabla 3).

Tabla 3 Estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica

Estrategia por cumplir	Mecanismo del proceso	Ventaja/Desventaja	Resultado	Referencia
Semiconductores con menor valor de <i>band gap</i>	En el caso de los óxidos ternarios como el Bi ₂ O ₃ la alta actividad fotocatalítica se atribuye a la hibridación de los orbitales 6s del Bi y 2p del O, que hace la banda de valencia dispersa, favoreciendo la movilidad de los fotohuecos y por consiguiente la reacción de oxidación.	Esta estrategia permite la activación de los fotocatalizadores bajo luz visible.	La impregnación de un 0.5% en peso de Bi al TiO ₂ mostró una producción de hidrógeno cinco veces mayor que el TiO ₂ .	Lakshmana Reddy <i>et al.</i> , 2016
Materiales nanoestructurados	La reducción de tamaño da lugar a mayor área superficial y elevado número de sitios activos expuestos.	Representa una mayor posibilidad de llevar a cabo las reacciones con menor cantidad de catalizador/La recombinación predomina en partículas pequeñas.	El tamaño de partícula está relacionado con la tasa de recombinación. Empleando nanopartículas de Bi ₂ O ₃ , a mayor tamaño de partícula, mayor degradación de atrazina hasta un punto óptimo (20.1 nm), posteriormente decrece.	Sudrajat y Sujaridworakun, 2017
Defectos cristalinos (vacancias de oxígeno)	Al ser una imperfección de la red por faltar átomos en el arreglo cristalino, funge como trampa de electrones.	Inhiben el proceso de recombinación, del par e ⁻ -h ⁺ favoreciendo la generación de especies reactivas de oxígeno.	Los estudios de degradación fotocatalítica de azul de metileno mostraron mayor degradación con nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de <i>Allium sativum</i> y <i>Allium cepa</i> en comparación con <i>Petroselinum crispum</i> y método químico. Esto se relacionó directamente con el número de vacancias de oxígeno.	Stan <i>et al.</i> , 2015
Adición de metales nobles (Ag, Au, Cu, Pt, Pd, Ir, Os, Ru etc.)	Como los niveles de Fermi de los metales nobles son menores que los de los semiconductores, se favorece la transferencia de los electrones foto-excitados de la BC del semiconductor, hacia el metal, funcionando como trampa de electrones. Adicionalmente se incrementa la absorción de luz, por la resonancia del plasmón superficial localizada.	Inhibe la recombinación del par e ⁻ -h ⁺ . Favorece la producción de H ₂ , ya que los electrones transferidos a la partícula metálica reducen los protones. Sin embargo, algunos metales nobles son caros, y su uso excesivo puede saturar al semiconductor y disminuir la eficiencia fotocatalítica.	La adición de nanopartículas de Pt a β-Bi ₂ O ₃ dio lugar a la producción de hidrógeno en una mezcla agua:etanol, con un rendimiento de 3.1 μmol/h·m ² , propiedad que no se encontró al emplear sólo Pt o Bi ₂ O ₃ . Se propuso que el mecanismo para la producción de H ₂ fue la captura de fotones en el Bi ₂ O ₃ seguida de la transferencia de electrones a las nanopartículas de Pt, donde se llevó a cabo la reducción de los protones y formación de H ₂ .	Moniz <i>et al.</i> , 2012

Agentes de sacrificio. Moléculas orgánicas y moléculas inorgánicas	también llamados donadores de electrones, su objetivo principal es consumir irreversiblemente los huecos fotogenerados.	Disminuye la recombinación de cargas y por ende aumenta la eficiencia de producción de H ₂ . Es posible emplear contaminantes provenientes de industrias. Un uso excesivo de agente de sacrificio puede envenenar al catalizador, impidiendo el proceso fotocatalítico.	La producción de H ₂ a partir de Pt/Bi ₂ O ₃ -RuO ₂ se ve favorecida al añadir una solución 0.03 M de ácido oxálico que 0.3 M de sulfito de sodio (Na ₂ SO ₃) debido a que el potencial de oxidación del H ₂ C ₂ O ₄ es mayor que del Na ₂ SO ₃ facilitando la formación del par e ⁻ -h ⁺ .	Lee <i>et al.</i> , 2012
--	---	--	---	--------------------------

Con respecto a los trabajos realizados con Bi₂O₃ para la producción de hidrógeno, al día de hoy son escasos los reportes sobre el estudio de procesos simultáneos de disociación de agua y/o degradación de contaminantes para la producción de H₂. Las investigaciones en su mayoría dopan al Bi₂O₃ con otro material metálico u óxido metálico, como una estrategia para mejorar su actividad, y para evitar la rápida recombinación del par e⁻-h⁺ adicionan agentes de sacrificio o también denominados donadores de e⁻. Por ejemplo, al usar agua en presencia de compuestos orgánicos la eficiencia del proceso puede ser ampliamente incrementada, ya que la molécula orgánica capta de manera más eficiente los huecos fotogenerados que la propia molécula del agua, dando como resultado la inhibición de la recombinación, por lo tanto, la tasa de producción de hidrógeno depende fuertemente de la naturaleza y concentración del sustrato orgánico.

La tabla 4 muestra que un adecuado diseño del fotocatalizador es crucial en la producción de H₂. Police et al.(2018) reportó la síntesis de un fotocatalizador ternario formado por Cu como co-catalizador, que mejoró la absorción de luz; mientras que el Bi₂O₃ depositado sobre la superficie de TiO₂ aumentó las vacancias de oxígeno que permitieron la captura de los electrones fotoexcitados, disminuyendo la recombinación de estos. Aunado a esto, cuando se utilizó en conjunto al glicerol como agente de sacrificio, se llevó la producción a 3700 μmol/h de H₂.

Tabla 4 Reportes del uso de Bi₂O₃ para la generación de hidrógeno mediante proceso fotocatalítico

Material	Producción de H ₂	Referencias
Bi ₂ O ₃ /Ce Dopaje	5.8 *10 ⁷ μmol g ⁻¹ h ⁻¹	Marín-Xicoténcatl y Román-Aguirre, 2018
Pt/Bi ₂ O ₃ -RuO ₂	<u>Agentes de sacrificio:</u> 0.3 M Na ₂ SO ₃ : 11.16 μmol g ⁻¹ h ⁻¹ 0.03 M H ₂ C ₂ O ₄ : 14.5 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	Lee <i>et al.</i> , 2012
Cu ₂ O/TiO ₂ /Bi ₂ O ₃	3678 μmol/h	Police <i>et al.</i> , 2018
Pt-Bi ₂ O ₃	3.1 μmol h ⁻¹ m ⁻²	Police <i>et al.</i> , 2018
Cr ₂ O ₃ /Pt/RuO ₂ :Bi ₂ O ₃	<u>Agente de sacrificio:</u> 0.03 M H ₂ C ₂ O ₄ 17.2 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	Hsieh <i>et al.</i> , 2013

De esta manera, es importante resaltar que en la producción de H₂ por ruptura fotocatalítica de la molécula de agua, el proceso es bastante ineficiente cuando únicamente se emplea agua. El uso de donadores de electrones o agentes de sacrificio puede mejorar notablemente la producción a medida que los huecos son eliminados, reduciendo la recombinación de los portadores de cargas.

Agradecimiento

Los autores agradecen a CONACyT por la beca de MGYC (No. 332012) para realizar estudios de posgrado y por el apoyo al proyecto INFRA 2018 (294909).

Conclusiones

La alta demanda energética global orilla al consumo de combustibles fósiles con fuerte impacto en el ambiente, el clima y la salud. Se han buscado alternativas energéticas limpias como el hidrógeno, que provengan de fuentes renovables como el agua. La fotocatalisis heterogénea aplicada a la disociación del agua es una forma de generar hidrógeno cuando se cuenta con las condiciones adecuadas. Los retos en torno a este proceso se dirigen a mejorar la absorción de la luz en la región visible del espectro y a mediar la rápida recombinación de los portadores de cargas. Esto se puede lograr con materiales semiconductores fotocatalíticos que cumplan con las características adecuadas: menor valor de band gap, mayor área superficial al ser nanoestructurados, estructura cristalina específica, adición de metales nobles a su superficie y uso de agentes de sacrificio. En ese contexto, las propiedades del Bi_2O_3 lo hacen un buen candidato para ser aplicado en la disociación fotocatalítica del agua y simultánea producción de H_2 . Los reportes del uso de Bi_2O_3 como semiconductor fotocatalítico para la generación de hidrógeno son escasos, pero las estrategias aquí presentadas pueden ser una base al momento de diseñar un material más eficiente que mejore la producción de H_2 .

Referencias

- Acar C., Dincer I., y Naterer G.F. (2016). Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production. *International Journal of Energy Research*, 40(11), 1449-1473. <https://doi.org/10.1002/er.3549>
- Cervantes Gil, S. (2010). *Crecimiento de estructuras de óxido de bismuto y de grafito-platino por medio de síntesis solvothermal de microondas de alta frecuencia* (Tesis de licenciatura). Instituto Politécnico Nacional, México D.F., México. <https://doi.org/10.1109/CCECE.2014.6901098>
- Chen, R., Shen, Z. R., Wang, H., Zhou, H. J., Liu, Y. P., Ding, D. T., y Chen, T. H. (2011). Fabrication of mesh-like bismuth oxide single crystalline nanoflakes and their visible light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2588–2596. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.102>
- Cheng, H., Huang, B., Lu, J., Wang, Z., Xu, B., Qin, X., Zhang, X., y Dai, Y. (2010). Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi_2O_3 polymorphs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(47), 15468. <https://doi.org/10.1039/c0cp01189d>
- Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Andreozzi, R., y Marotta, R. (2017). Hydrogen generation through solar photocatalytic processes: A review of the configuration and the properties of effective metal-based semiconductor nanomaterials. *energies*, 10, 1624. <https://doi.org/10.3390/en10101624>
- Coletto Jr., U., AMoresi, R.A.C., Pereira, C.A.M., Simoes, A.Z., Zaghete, M.A., Monteiro Filho, E.S., Longo, E., Perazolli, L.A. (2019). Influence of defects on photoluminescent and photocatalytic behavior of CaO/SrTiO_3 heterojunctions. *Ceramics International*, 45(12), 15244-15251. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.013>
- De León Abarte, I. D. (2014). *Efecto de la L-Lisina en las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas del Bi_2O_3 sintetizado vía precipitación asistida con ultrasonido* (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, México.
- Dincer I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1954–1971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>
- Dincer, I., y Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11094–11111. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>
- Durán Álvarez, J. C., y Rodolfo Zanella, E. A. (2015). Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 18(14), 17–39. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2015.14.52510>

- Fajrina, N., y Tahir, M. (2019). A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2), 540–577. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>
- Fujishima, A., y Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- García Pérez, U. M., y Martínez-De la Cruz, A. (2010). Síntesis por coprecipitación de BiVO₄ y evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B. *Ingenierías*, 13(46), 8–15.
- Hou, J., Yang, C., Wang, Z., Zhou, W., Jiao, S., y Zhu, H. (2013). In situ synthesis of α - β phase heterojunction on Bi₂O₃ nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 504–511. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.050>
- Hsieh, S. H., Lee, G. J., Davies, S. H., Masten, S. J., & Wu, J. J. (2013). Synthesis of Cr₂O₃ and Pt doped RuO₂ / Bi₂O₃ Photocatalysts for Hydrogen Production from Water Splitting. *American Journal of Environmental Engineering*, 3(3), 115–120. <https://doi.org/10.5923/j.ajee.20130303.01>
- Huang, Q., Zhang, S., Cai, C., & Zhou, B. (2011). β - and α -Bi₂O₃ nanoparticles synthesized via microwave-assisted method and their photocatalytic activity towards the degradation of rhodamine B. *Materials Letters*, 65(6), 988–990. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.12.055>
- Hydrogen Council. (2017). *How hydrogen empowers the energy transition*. Recuperado de: <https://Hydrogencouncil.Com/Wp-Content/Uploads/2017/06/Hydrogen-Council-Vision-Document.Pdf>
- International Energy Agence. (2020). *Hydrogen*. Recuperado de: <https://www.iea.org/reports/hydrogen>
- Iyyapushpam, S., Nishanthi, S. T., y Padiyan, D. P. (2013). Photocatalytic degradation of methyl orange using a -Bi₂O₃ prepared without surfactant. *Journal of Alloys and Compounds*, 563, 104–107. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.107>
- Karnan, T., y Samuel, S. (2016). A novel bio-mimetic approach for the fabrication of Bi₂O₃ nanoflakes from rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract and their photocatalytic activity. *Ceramics International*, 42(4), 4779–4787. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.163>
- Labib, S. (2017). Preparation, characterization and photocatalytic properties of doped and undoped Bi₂O₃. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(6), 664-672. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.11.003>
- Lakshmana Reddy, N., Krishna Reddy, G., Mahaboob Basha, K., Krishna Mounika, P., y Shankar, M. V. (2016). Highly Efficient Hydrogen Production using Bi₂O₃/TiO₂ Nanostructured Photocatalysts Under Led Light Irradiation. *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 1351–1358. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.014>
- Lee, G. J., Hsieh, S. H., Chen, C. Y., Horng, T. L., Chen, J. H., Wu, J. J., Chen, K. H., & Ma, S. H. (2012). Synthesis of Pt Doped Bi₂O₃ /RuO₂ Photocatalysts for Hydrogen Production from Water Splitting Using Visible Light . *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(7), 5930–5936. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6396>
- López Patiño, E. A. (2012). *Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10 %* (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia. <https://doi.org/10.5335/ciatec.v1i1.614>
- López Téllez, G., Alberto Morales, R., Olea Mejía, O. F., Sánchez Mendieta, V., Trujillo Reyes, J., Varela Guerrero, V., y Vilchis Nestor, A. R. (2013). *Nanoestructuras metálicas, síntesis, caracterización y aplicaciones*. México D.F., México: Reverté ediciones.
- Luan, X., Jiang, J., Yang, Q., Chen, M., Zhang, M., y Li, L. (2015). Facile synthesis of bismuth oxide nanoparticles by a hydrolysis solvothermal route and their visible light photocatalytic activity. *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(3), 703–707.

- Marín-Xicoténcatl, A. M., & Román-Aguirre, M. (2018). Síntesis y caracterización del óxido de bismuto (Bi_2O_3) dopado con Ce para la producción de hidrógeno. 14° Verano de La Investigación. CIMAV.
- Moniz, S. J. A., Bhachu, D., Blackman, C. S., Cross, A. J., Elouali, S., Pugh, D., Quesada Cabrera, R., & Vallejos, S. (2012). A novel route to Pt- Bi_2O_3 composite thin films and their application in photo-reduction of water. *Inorganica Chimica Acta*, 380(1), 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.09.029>
- Nicoletti G., Arcuri N., Nicoletti G., y Bruno R. (2015). A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. *Energy Conversion and Management*, 89, 205–213.
- Nikolaidis, P., y Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>
- Otálora, D. M., Orozco, G., y Olaya-Flórez, J. J. (2015). Microestructura y propiedades ópticas de películas de bismuto y óxido de bismuto depositadas con magnetron desbalanceado. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 39(150), 18–25. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.119>
- Police, A. K. R., Vattikuti, S. V. P., Mandari, K. K., Chennaiahgari, M., Phanikrishna, P. S., Valluri, D. K., y Byon, C. (2018). Bismuth oxide cocatalyst and copper oxide sensitizer in $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ternary photocatalyst for efficient hydrogen production under solar light irradiation. *Ceramics International*, 44(10), 11783–11791. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.262>
- Raza, W., Haque, M. M., Muneer, M., Harada, T., y Matsumura, M. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic performance of visible light induced bismuth oxide nanoparticle. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 641–650. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.245>
- Salinas Rodríguez, B. (2014). *Síntesis y funcionalización covalente de nanopartículas superparamagnéticas para imagen biomédica* (Tesis de doctorado), Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.
- Sood, S., Umar, A., Kumar Mehta, S., y Kansal, S. K. (2015). α - Bi_2O_3 nanorods: An efficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2,4,6-trichlorophenol. *Ceramics International*, 41(3), 3355–3364. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.038>
- Stan, M., Popa, A., Toloman, D., Dehelean, A., Lung, I., & Katona, G. (2015). Enhanced photocatalytic degradation properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by using plant extracts. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.038>
- Stankic, S., Suman, S., Haque, F., y Vidic, J. (2016). Pure and multi metal oxide nanoparticles: Synthesis, antibacterial and cytotoxic properties. *Journal of Nanobiotechnology*, 14(1), 1–20.
- Sun, Y., Wang, W., Zhang, L., y Zhang, Z. (2012). Design and controllable synthesis of α -/ γ - Bi_2O_3 homojunction with synergetic effect on photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 211–212, 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.084>
- Uddin, I., Adyanthaya, S., Syed, A., Selvaraj, K., Ahmad, A., y Poddar, P. (2008). Structure and microbial synthesis of sub-10 nm Bi_2O_3 nanocrystals. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(8), 3909–3913. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.179>
- Valencia Barrón, J. P. (2013). *Síntesis y caracterización de cristales de oxiclورو de bismuto por métodos hidrotermal y solvotermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes* (Tesis de maestría). Universidad Iberoamericana de la Ciudad de México, México D.F., México.
- Velazquez Abad A., y Dodds P.E. (2020). Green hydrogen characterisation initiatives: Definitions, standards, guarantees of origin, and challenges. *Energy Policy*, 138, 1-13.

Weber, M., Schlesinger, M., Walther, M., Zahn, D., Schalley, C. A., y Mehring, M. (2017). Investigations on the growth of bismuth oxide clusters and the nucleation to give metastable bismuth oxide modifications. *Zeitschrift Fur Kristallographie - Crystalline Materials*, 232(1–3), 185–207. <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1970>

Wu, Y., Chaing, Y., Huang, C., Wang, S., y Yang, H. (2013). Dyes and Pigments Morphology-controllable Bi₂O₃ crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance. *Dyes and Pigments*, 98(1), 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.006>

Xiao, X., Hu, R., Liu, C., Xing, C., Qian, C., Zuo, X., Nan, J., y Wang, L. (2013). Facile large-scale synthesis of β -Bi₂O₃ nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, 433–443. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.037>

Zhu, J., y Zäch, M. (2009). Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 260–269.