

Preparación de Materiales Fotocatalizadores Basados en $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Dopados con Metales de Transición

D.G. CALATAYUD¹, M. RODRÍGUEZ¹, B. GALLEGOS², D. FERNÁNDEZ-HEVIA^{2,3}, T. JARDIEL¹

¹Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio-CSIC, Kelsen 5, Campus de Cantoblanco 28049 Madrid.

²INAEI Electrical Systems S.A., Jarama 5, 45007, Toledo.

³Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus de Tafira, E-35017, Gran Canaria, Spain"

La producción de hidrógeno a partir de agua mediante el empleo de semiconductores cerámicos con propiedades fotocatalíticas ha adquirido especial relevancia en los últimos años, debido a su potencial uso para la obtención de hidrógeno de un modo directo y limpio. En la búsqueda de nuevos materiales que presenten propiedades fotocatalíticas en la región visible del espectro solar, el dopado con metales de transición ha demostrado ser un método eficaz de adecuar los valores de *band gap* del semiconductor. En este trabajo se aborda el estudio del efecto de la adición de distintos dopantes (Fe, Ni, Cr, Mn, Co, Cu) sobre la estructura y valor de *band gap* del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, con el objetivo de mejorar su actividad fotocatalítica y hacerlo activo en el visible. En este sentido se han preparado materiales dopados basados en BIT por procesamiento en estado sólido, obteniéndose distintas proporciones de una fase adicional con estructura tipo silenita, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Como consecuencia del dopado se produce un desplazamiento de los espectros de absorción a mayores longitudes de onda, y por tanto a menores valores del *band gap*. Los valores obtenidos de los *band gaps* son bastante prometedores para muchas de las composiciones, promoviendo el estudio de sus propiedades fotocatalíticas.

Palabras clave: Fotocatálisis, dopado, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, *band gap*, UV-visible

Preparation of Photocatalytic Materials Based on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Doped with Transition Metals

The production of hydrogen from water using ceramic semiconductors with photocatalytic properties has gained special relevance in the last years, due to their potential use for the generation of hydrogen in a direct and clean way. Doping with transition metals has demonstrated to be an effective method to obtain new active photocatalysts in the visible range of the solar spectrum by changing the band gap of the material. In this paper we study the effect of the addition of various dopants (Fe, Ni, Cr, Mn, Co, Cu) in the structure and band gap of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, in order to improve its photocatalytic activity and make it visible light active. Accordingly, doped BIT based materials have been obtained by solid state processing and different amounts of an additional phase with sillenite structure, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ have been detected. With the dopant a shift of the absorption spectra is produced towards higher wavelengths and consequently towards lower band gap values. The *band gap* values obtained for many of the prepared compositions are quite promising, promoting the study of their catalytic properties.

Keywords: Photocatalyst, doping, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, *band gap*, UV-visible

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar materiales fotocatalizadores heterogéneos que presenten alta actividad fotocatalítica y un potencial uso tanto en la eliminación de sustancias nocivas como para la generación solar de hidrógeno por ruptura de la molécula de agua (1-5). Esta última aplicación como vector energético es un elemento clave en la generación de energía desde fuentes renovables. En la actualidad los esfuerzos en este campo se centran principalmente en obtener materiales fotocatalizadores activos bajo luz visible ($\lambda=400-700$ nm), para lo cual el valor del *band gap* debe estar comprendido entre 1.23 y 3.00 eV.

Un grupo importante de estos compuestos son los fotocatalizadores semiconductores basados en el TiO_2 (1,2,6,7). El óxido de titanio ha sido ampliamente estudiado, demostrándose que es un fotocatalizador muy efectivo en la degradación de contaminantes (1,8-10). Pero el empleo

de estos fotocatalizadores a nivel comercial se ve limitado principalmente por dos factores: poseen altos valores del *band gap* (3.20 eV), lo que limita su uso al rango del UV, el cual constituye menos de un 4% del espectro solar (11); y los procesos de recombinación del par hueco-electrón son rápidos y numerosos, lo que disminuye drásticamente la actividad fotocatalítica. Por tanto el objetivo principal para mejorar la actividad de estos compuestos consiste en la disminución de su *band gap* a valores comprendidos entre 1.23 y 3.00 eV (región del visible) y la reducción o ralentización de los procesos de recombinación del par hueco-electrón.

En este sentido, Wang y col. (12) han observado que los catalizadores de óxido de titanio dopados con bismuto y con estructura Aurivilius ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), inhiben la recombinación de estos pares y por tanto mejoran la fotoactividad, como queda reflejado en la alta actividad fotocatalítica que presenta el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (13). Pero el valor del *band gap* de este compuesto

sigue siendo alto, ~ 3.08 eV, limitando su uso a la región del UV. Por tanto el siguiente paso en la mejora de la actividad fotocatalítica de estos compuestos se dirige a la reducción de su valor de *band gap*, para hacerlos así activos tanto en la región del UV como del visible.

Por otro lado, estudios experimentales demuestran que el dopado de TiO_2 con metales de transición "3d", como hierro y cromo, llevan a la formación de niveles de impureza en el *band gap*, que dan lugar a una reducción de su valor (14-17). Chen y col. (18) han observado este mismo efecto para el compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, describiendo como el dopado con cromo produce una reducción de su valor de *band gap* y una mejora de su actividad fotocatalítica. Sin embargo hasta la actualidad no se ha realizado ningún estudio sistemático y en profundidad del efecto que tiene el dopado sobre el valor del *band gap* y la actividad fotocatalítica de este compuesto.

En consecuencia en el presente trabajo se aborda la preparación de materiales basados en $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) dopados con diferentes metales de transición (Fe, Ni, Cr, Mn, Co y Cu) y la influencia que esto tiene sobre los valores de *band gap*. Se han elegido estos cationes metálicos por dos razones principales: son metales de transición 3d, con lo que se pretende disminuir el *band gap* al formarse niveles de impureza; y poseen tamaños adecuados para incorporarse a la red cristalina del BIT sin que se produzca una desestabilización de la estructura.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se han obtenido treinta y seis composiciones distintas de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopada con distintos metales de transición "3d",

las cuales se recogen en la Tabla I. Todas las composiciones fueron obtenidas siguiendo el mismo procedimiento experimental, por síntesis en estado sólido, empleándose Bi_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , NiO, Cr_2O_3 , Co_3O_4 , MnO y CuO de alta pureza (99.99%) (Alfa Aesar) como materiales de partida. Para ello se molieron las cantidades estequiométricas de los óxidos correspondientes durante 2 horas en un molino de atrición en medio acuoso y bolas de ZrO_2 como medio de molienda, con el fin de conseguir una buena homogeneización. Las diferentes mezclas de óxidos así obtenidas se secaron a 80 °C, se tamizaron por 100 μm y se calcinaron a 850 °C durante 2 horas, obteniéndose así el producto final. La elección de la temperatura de calcinación se hizo en base a trabajos previos (19,20).

La distribución de las fases cristalinas de los productos calcinados fue determinada por difracción de rayos X en polvo (XRD, Bruker D8 Advanced, radiación αCu , paso 0.05). Los datos experimentales fueron refinados utilizando el programa FullProf 2k y su interfaz gráfica WinPLOTR (21,22). Mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo se estudió la morfología de los polvos calcinados usando un microscopio Hitachi S-4700 equipado con EDS. Los espectros de UV-visible se registraron en polvo en esfera integradora en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 950 UV/VIS. El cálculo de los *band gap* se realizó a partir de la representación de Tauc (23) (gráfica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$) por extrapolación a cero de la región lineal. El coeficiente de absorción (α) se calculó a partir de los datos experimentales de reflectancia mediante el algoritmo de Kubelka-Munk. Por último se representó la relación $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2$, gráfica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$.

TABLA I. ESTIMACIÓN DE LOS PORCENTAJES DE FASE SECUNDARIA $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ PRESENTE EN LAS COMPOSICIONES BASADAS EN $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Compuesto	x	% $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	Compuesto	x	% $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$
$\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$	0.01	5	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$	0.01	20
	0.02	10		0.02	<5
	0.05	5		0.05	15
	0.1	<5		0.1	10
	0.2	5		0.2	15
	0.5	20		0.5	30
$\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{12}$	0.01	5	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$	0.01	40
	0.02	15		0.02	40
	0.05	<5		0.05	20
	0.1	15		0.1	20
	0.2	40		0.2	<5
	0.5	50		0.5	20
$\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$	0.01	5	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12}$	0.01	10
	0.02	20		0.02	<5
	0.05	10		0.05	10
	0.1	20		0.1	15
	0.2	10		0.2	20
	0.5	40		0.5	40

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A modo de ejemplo la Figura 1 muestra los difractogramas de rayos X de las composiciones dopadas con níquel. La mayoría de los picos observados corresponden a la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con estructura tipo Aurivillius, sin embargo también puede observarse la presencia de una cantidad variable, según el nivel de dopado, de la fase secundaria $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ con estructura tipo silenita. Estos resultados son extrapolables al resto de composiciones, estando la fase secundaria mencionada presente, en mayor o menor medida, en todas las composiciones estudiadas (Tabla I). Los valores dados en la Tabla I representan una estimación del porcentaje de fase secundaria presente en cada composición estudiada, siendo estos datos calculados a partir de la relación entre el pico más intenso de dicha fase y el de la fase mayoritaria BIT. Por tanto a partir de estos resultados puede confirmarse la formación de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ de manera mayoritaria en todos los casos, aunque no fue posible obtenerla pura a partir del método de procesamiento seguido. De manera particular, en los compuestos dopados con cromo se observa además la formación de una fase adicional. Así a medida que aumenta la cantidad de dopante en el material las señales correspondientes a la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ se van desplazando hasta coincidir con las de una fase de cromo con estructura tipo silenita $\text{Bi}_{7.38}\text{Cr}_{0.62}\text{O}_{12+x}$ (Figura 2). Esto sugiere que el catión titanio es gradualmente sustituido por el catión cromo en la estructura de la fase secundaria $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

Para determinar si efectivamente los diferentes cationes metálicos "3d" seleccionados se incorporan en la red de la fase BIT y como afecta el nivel de dopado a la estructura cristalina, los parámetros de red de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ fueron refinados mediante un ajuste de los perfiles de difracción (Método de LeBail). Este método permite refinar con exactitud los parámetros de celda a partir de las posiciones de los picos observados de la fase a estudio (21). Los refinamientos de los parámetros cristalinos fueron realizados partiendo de los datos estructurales correspondientes a la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (24) y considerando la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ como una fase adicional. Los resultados del refinamiento, mostrados en la Figura 3, indican que la entrada de dopante en la estructura del BIT, produce en mayor o menor medida un aumento del volumen de la celda cristalina (volumen teórico BIT = 967.3 Å³) (24), siendo el grado de distorsión dependiente del tipo de catión introducido.

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de los diferentes materiales estudiados muestran que el polvo aparece más o menos aglomerado tras la calcinación dependiendo tanto del tipo de dopante utilizado como de su contenido en la composición. Además de manera general se observan tres tipos de granos con distinta morfología (Figura 4): granos tipo placa que suelen estar formando colonias, granos más pequeños y redondeados, y áreas de morfología irregular que indican la formación de fases provenientes de la cristalización de un líquido. Los análisis semi-cuantitativos (la morfología de la muestra impide un análisis cuantitativo) realizados por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) sobre los diferentes tipos de granos observados, indican que tanto las placas como los granos pequeños y redondeados se corresponden con la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Por otro lado, los análisis realizados sobre el tercer tipo de granos, las zonas con morfología más irregular, indican la cristalización de la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

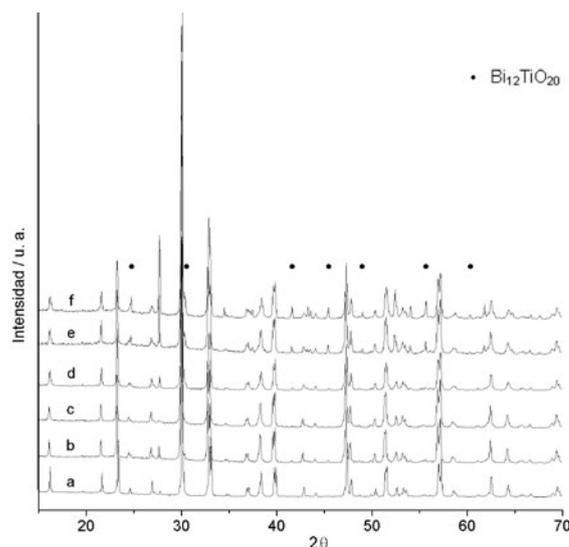


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los compuestos basados en BIT dopados con Ni: $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{12}$. Los picos no asignados pertenecen a la fase principal BIT. a) $x = 0.01$, b) $x = 0.02$, c) $x = 0.05$, d) $x = 0.1$, e) $x = 0.2$, f) $x = 0.5$.

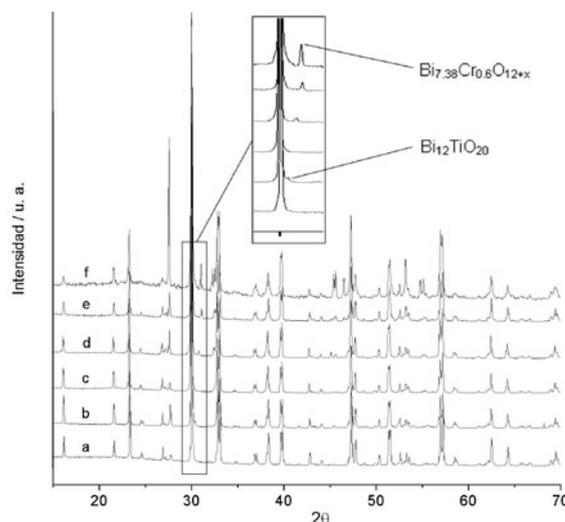


Figura 2. Difractogramas de rayos X de los compuestos basados en BIT dopados con Cr: $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$. a) $x = 0.01$, b) $x = 0.02$, c) $x = 0.05$, d) $x = 0.1$, e) $x = 0.2$, f) $x = 0.5$.

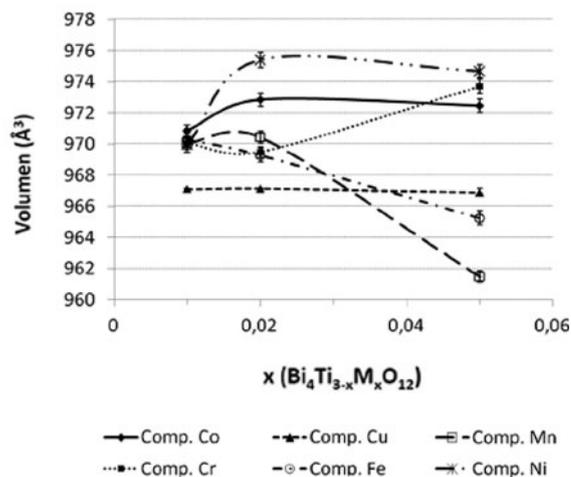


Figura 3. Valores del volumen de celda cristalina para los compuestos $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$.

Las micrografías también muestran que en una misma composición al aumentar el porcentaje de dopado el tamaño de los granos pequeños permanece prácticamente constante (inferior a 2 micras) mientras que el tamaño de las placas disminuye, pasando de tamaños de aproximadamente 10 micras a tamaños inferiores a 5 micras (Figura 5). Esta situación, así como la diferente morfología observada, se pueden atribuir a la introducción de distintas cantidades de dopante en la estructura de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, lo cual da lugar a diferentes tipos de grano para la misma fase. De hecho está

descrito en la bibliografía que la presencia de dopante inhibe el crecimiento de los granos tipo placa típicos de la fase BIT, especialmente si está en borde de grano (25,26).

En las composiciones con mayor porcentaje de dopado fue posible detectar por análisis EDS el catión metálico. Los resultados indican que los cationes metálicos se distribuyen tanto en la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ como en la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Además en el caso de los compuestos dopados con manganeso se observan fases adicionales no detectadas por difracción de rayos X ricas en este catión metálico, lo que indica una

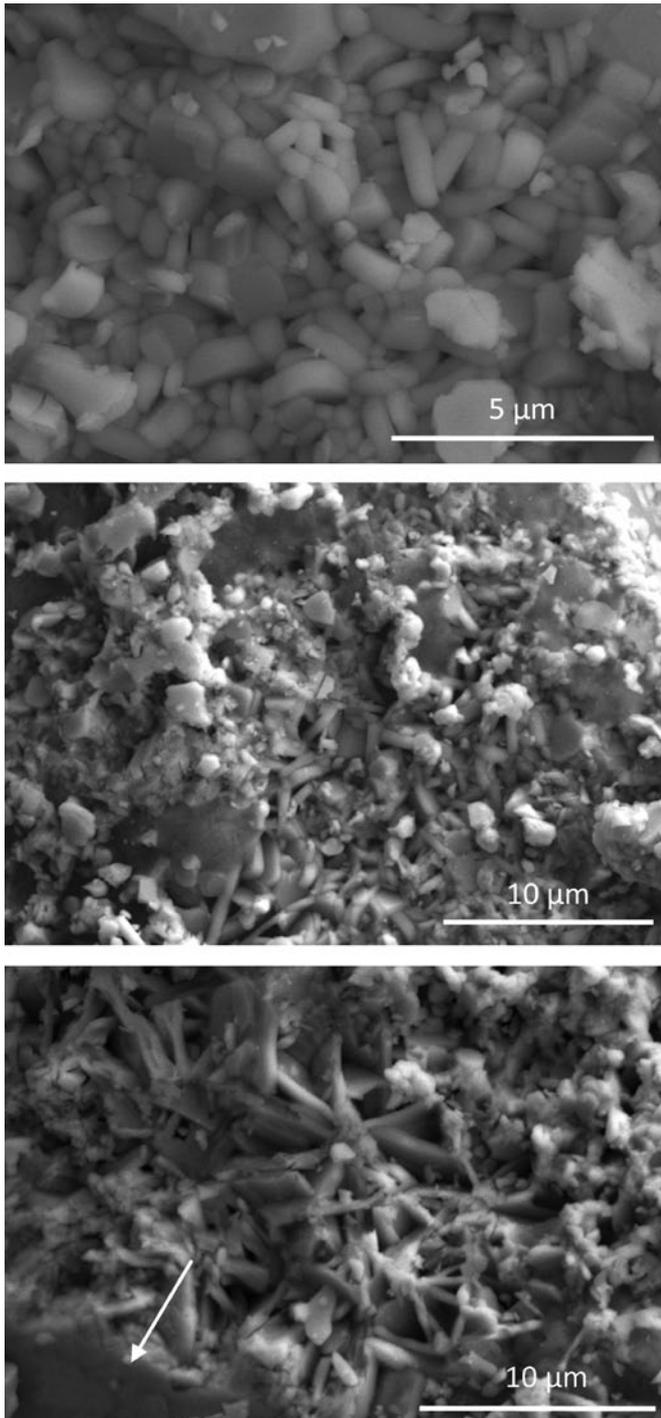


Figura 4. Micrografías (MEB-ED) realizadas sobre la composición $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{12}$. Flecha: Área de morfología irregular. Fase proveniente de la cristalización de un líquido.

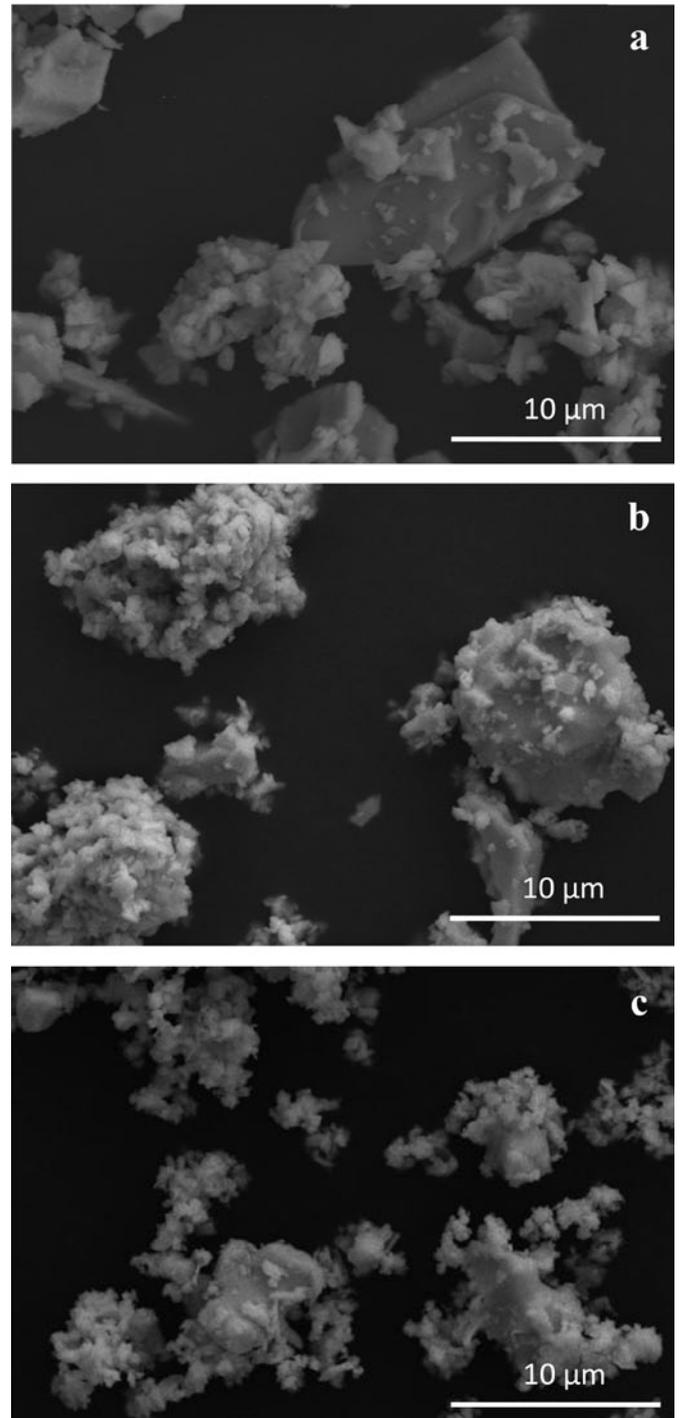
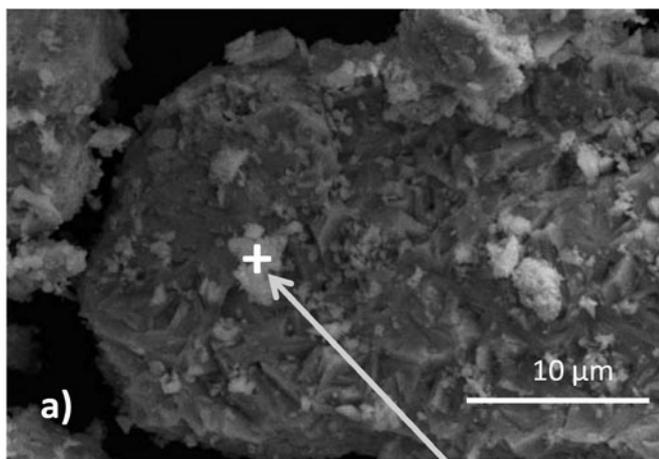


Figura 5. Micrografías (MEB-ED) realizadas sobre las composiciones: a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{12}$ c) $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{12}$.

distribución no homogénea del catión manganeso en el sólido (Figura 6). Por último apuntar que tanto la observación de las micrografías como los análisis EDS, indican que la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ está presente en todos los materiales estudiados de manera similar, lo que supone que los distintos porcentajes observados en los difractogramas de rayos X se deben más a diferencias en el grado de cristalinidad de esta fase que a su proporción real en el material.

En la Figura 7 se muestra a modo de ejemplo la caracterización del *band gap* para los compuestos basados en BIT dopados con hierro. Se observa que a medida que aumenta el porcentaje de dopante, los espectros de absorción se desplazan a mayores longitudes de onda, lo cual ocurre en todas las composiciones estudiadas. Probablemente esto se deba a transiciones de transferencia de carga entre los orbitales "d" del metal y orbitales "d" híbridos metal-titanio

(18). En el ejemplo mostrado, el dopado con hierro genera una banda adicional en la zona del visible entre 450 y 600 nm, con la banda principal del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ entre 340 y 390 nm. Este desplazamiento de la banda de absorción hacia el visible hace a estos compuestos candidatos a fotocatalizadores activos bajo luz visible. La Figura 8 recoge los valores de *band gap* de algunas de las composiciones estudiadas (*band gap* experimental del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ = 3.08 eV) (13). Como se observa, los resultados son bastante prometedores para muchas de las composiciones, ya que los valores de *band gap* caen en la región correspondiente a la luz visible (entre 1.23 y 3.00 eV). De esta manera se confirma como la introducción de los cationes metálicos dentro de la estructura cristalina del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ lleva a grandes mejoras en los valores de *band gap* respecto al BIT sin dopar, ya que se observa una considerable disminución de su valor según el tipo de catión introducido.



Línea de elemento	Formula	a) %	b) %
Ti K	TiO_2	10.06	12.98
Mn K	MnO	14.49	10.57
Bi M	Bi_2O_3	75.45	76.45
Total		100.00	100.00

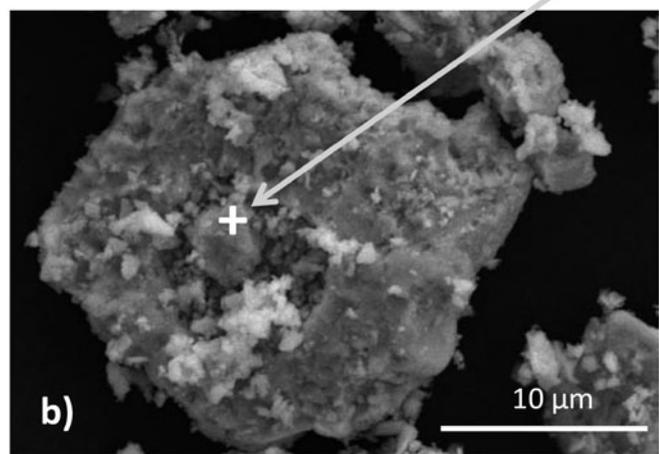


Figura 6. Micrografías (MEB-ED) realizadas sobre la composición $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{12}$ y análisis semi-cuantitativos realizados por EDS sobre la fase rica en manganeso.

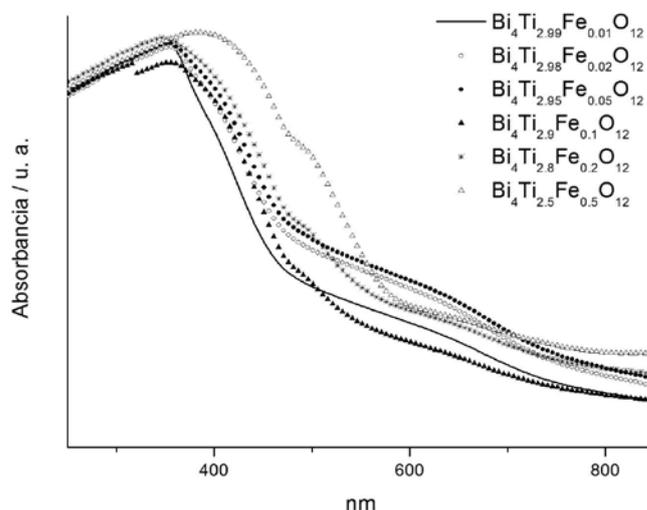


Figura 7. Espectros de UV-visible de los compuestos dopados con hierro.

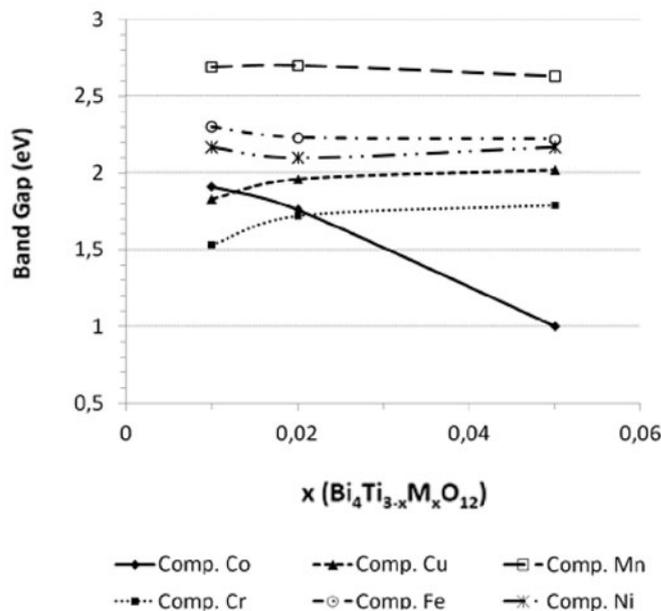


Figura 8. Valores del *band gap* para los compuestos $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$.

4. CONCLUSIONES

Se ha obtenido la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopada con distintos metales de transición, con una distribución bimodal de tamaño de partícula. Se observan placas inferiores a 10 micras, y granos redondeados más pequeños, inferiores a 2 micras, que están formando aglomerados de distintos tamaños. Los materiales dopados basados en BIT no han podido obtenerse como una fase única obteniéndose distintas proporciones de una fase adicional con estructura tipo silenita, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Los análisis EDS indican que los cationes metálicos se distribuyen entre ambas fases de modo homogéneo, excepto en el caso de las composiciones de manganeso en las que se observa la formación de una fase rica en dicho catión. En cualquier caso, la variación del volumen de la celda cristalina, observado por el refinamiento de los parámetros de red, confirma que el catión metálico se introduce en la red de BIT para la mayoría de las composiciones. La introducción de los cationes metálicos provoca un descenso de los valores del *band gap* con respecto al BIT sin dopar, que depende del tipo de catión metálico. Se confirma de este modo la disminución del *band gap* por efecto del dopado con metales de transición, siendo los valores obtenidos bastante prometedores respecto a sus posibles aplicaciones fotocatalíticas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al MICIIN por su financiación a través de los proyectos IPT-120000-2010-033 (GESHTOS) y CICYTMAT 2010-16614, así como al programa JAE-Doc del CSIC. Igualmente a la empresa INAEL electrical systems S.A. y a la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria por la colaboración prestada.

REFERENCIAS

- C. M. Teh y A. R. Mohamed, "Roles of Titanium Dioxide and Ion-Doped Titanium Dioxide on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants (Phenolic Compounds and Dyes) in Aqueous Solutions: A Review", *J. Alloy. Compd.* 509 [5] 1648-1660 (2011).
- R. Dholam, N. Patel, y A. Miotello, "Efficient H_2 Production by Water-Splitting Using Indium-Tin-Oxide/V-Doped TiO_2 Multilayer Thin Film Photocatalysts", *Int. J. Hydrogen Energ.* 36 [11] 6519-6528 (2011).
- Q. Q. You, Y. H. Fu, Z. X. Ding, L. Wu, X. X. Wang, y Z. H. Li, "A Facile Hydrothermal Method to BiSbO_4 Nanoplates with Superior Photocatalytic Performance for Benzene and 4-Chlorophenol Degradations", *Dalton T.* 40 [21] 5774-5780 (2011).
- A. Mukherji, R. Marschall, A. Tanksale, C. H. Sun, S. C. Smith, G. Q. Lu, y L. Z. Wang, "N-Doped CsTaWO_6 as a New Photocatalyst for Hydrogen Production from Water Splitting Under Solar Irradiation", *Adv. Func. Mater.* 21 [1] 126-132 (2011).
- J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, y Z. G. Zhang, "Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of ATaO_3 and ANbO_3 (A = Na and K)", *Int. J. Hydrogen Energ.* 32 [13] 2269-2272 (2007).
- A. I. Kontos, I. M. Arabatzi, D. S. Tsoukleris, A. G. Kontos, M. C. Bernard, D. E. Petrakis, y P. Falaras, "Efficient Photocatalysts by Hydrothermal Treatment of TiO_2 ", *Catal. Today* 101, 275-281 (2005).
- D. S. Muggli, J. T. McCue, y J. L. Falconer, "Mechanism of the Photocatalytic Oxidation of Ethanol on TiO_2 ", *J. Catal.* 173, 470-483 (1998).
- A. Fujishima, X. Zhang, y D. A. Tryk, " TiO_2 Photocatalysis and Related Surface Phenomena", *Surf. Sci. Rep.* 63 [12] 515-582 (2008).
- N. Baram, D. Starosvetsky, J. Starosvetsky, M. Epshtein, R. Armon, y Y. Ein-Eli, "Enhanced Photo-Efficiency of Immobilized TiO_2 Catalyst Via Intense Anodic Bias", *Electrochem. Commun.* 9 [7] 1684-1688 (2007).
- Y. Bessekhoud, D. Robert, y J. V. Weber, "Preparation of TiO_2 Nanoparticles by Sol-Gel Route", *Int. J. Photoenergy* 5 [3] 153-158 (2003).
- X. Chen, S. Shen, L. Guo, y S. S. Mao, "Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation", *Chem. Rev.* 110 [11] 6503-6570 (2010).
- W. F. Yao, H. Wang, X. H. Xu, S. X. Shang, Y. Hou, Y. Zhang, y M. Wang, "Synthesis and Photocatalytic Property of Bismuth Titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Mater. Lett.* 57 [13-14] 1899-1902 (2003).
- W. F. Yao, X. H. Xu, H. Wang, J. T. Zhou, X. N. Yang, Y. Zhang, S. X. Shang, y B. B. Huang, "Photocatalytic Property of Perovskite Bismuth Titanate", *Appl. Catal. B- Environ.* 52 [2] 109-116 (2004).
- J. Zhou, M. Takeuchi, X. Zhao, A. Ray, y M. Anpo, "Photocatalytic Decomposition of Formic Acid Under Visible Light Irradiation Over V-ion-implanted TiO_2 Thin Film Photocatalysts Prepared on Quartz Substrate by Ionized Cluster Beam (ICB) Deposition Method", *Catal. Lett.* 106 [1] 67-70 (2006).
- M. Anpo y M. Takeuchi, "The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photocatalysts Operating Under Visible Light Irradiation", *J. Catal.* 216 [1-2] 505-516 (2005).
- B. Sun, E. P. Reddy, y P. G. Smirniotis, "Effect of the Cr^{6+} Concentration in Cr-Incorporated TiO_2 -Loaded MCM-41 Catalysts for Visible Light Photocatalysis", *Appl. Catal. B- Environ.* 57 [2] 139-149 (2005).
- H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian, y M. Anpo, "Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Diluted in Water Using Visible Light-Responsive Metal Ion-Implanted TiO_2 Catalysts: Fe Ion-Implanted TiO_2 ", *Catal. Today* 3-4 [84] 191-196 (2003).
- H. Zhang, G. Chen, y X. Li, "Synthesis and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Solid State Ion.* 36-39 [180] 1599-1603 (2009).
- T. Jardiel, M. Villegas, A. Caballero, D. Suvorov, A.C. Caballero, "Solid-state compatibility in the system Bi_2O_3 - TiO_2 - Bi_4WO_6 ", *J. Am. Ceram. Soc.* 91 [1] 278-282 (2008).
- T. Jardiel, A.C. Caballero, M. Villegas, M. Valant, B. Jancar, D. Suvorov, "Equilibrium phases in the Bi_2O_3 - TiO_2 - WO_3 system", *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 2931-2935 (2006).
- J. Rodríguez-Carvajal and T. Roisnel, "FullProf.2K (Version 5.0). Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement of X-ray and/or neutron data (Multi_Pattern: WindowsConsoleversion, Jan 2011)", (2011).
- T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, "WinPLOTR, a graphic tool for powder diffraction (Jan 2011)", (2011).
- J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", *Phys. Status Solidi* 15 (1966), p. 627.
- A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, y A. C. Willis, "Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Acta Crystallogr. B* 46, 474-487 (1990).
- T. Jardiel, A.C. Caballero, M. Villegas, "Sintering Kinetic of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Based Ceramic", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 45 [3] 202-206 (2006).
- T. Jardiel, M.A. de la Rubia, M. Peiteado, "Control of Functional Microstructure in WO_3 -Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 91 [4] 1083-1087 (2008).

Recibido: 2/09/2011

Aceptado: 7/12/2011