

**EFFECTO DE LAS PROPIEDADES FOTOELÉCTRICAS DE PELÍCULAS
SEMICONDUCTORAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)
EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR FOTOELECTRÓLISIS DE
SOLUCIONES ACUOSAS DE FENOL**

Qco. Jose Luis Roperro Vega

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Doctorado en Química

Bucaramanga, Santander, Colombia

2016

**EFFECTO DE LAS PROPIEDADES FOTOELÉCTRICAS DE PELÍCULAS
SEMICONDUCTORAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)
EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR FOTOELECTRÓLISIS DE
SOLUCIONES ACUOSAS DE FENOL**

Qco. Jose Luis Ropero Vega

**Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar por el título de
Doctor en Química**

Directores:

Dra. Martha Eugenia Niño Gómez

Dr. Julio Andrés Pedraza Avella

Dr. Roberto Jorge Candal

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Doctorado en Química

Bucaramanga, Santander, Colombia

2016

*A DIOS, POR ILUMINAR CADA CAMINO QUE HE RECORRIDO EN MI VIDA.
A MIS PADRES, RAMIRO Y RUBY, POR TODO EL AMOR Y APOYO BRINDADO.
POR CIERTO, NO QUISE SER MÉDICO COMO DESEABA MI MADRE, PERO SÍ SOY
DOCTOR.
A JOHANNA, MI ESPOSA, POR SU AMOR INCONDICIONAL. ESTE ES OTRO
PRIMER PASO DE UNA NUEVA VIDA JUNTOS.
A MARIA FERNANDA, MI PRECIOSA HIJA, PORQUE TODO ES Y SERÁ PARA
ELLA.*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, por haberme acogido durante toda mi formación académica.

A Colciencias, por la beca de sostenimiento otorgada dentro del marco del programa “Convocatoria nacional para estudios a nivel de doctorado en Colombia – año 2009”.

A la profesora Martha Eugenia Niño Gómez y Julio Andrés Pedraza Avella, por haberme recibido dentro de los respectivos grupos de investigación.

Al profesor Ángel Meléndez de la escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UIS, por toda la asesoría que me brindó durante una parte fundamental en el desarrollo de este trabajo.

A los profesores Roberto Candal y Sara Aldabe de la Universidad de Buenos Aires, por haberme recibido en sus laboratorios y abrirme la mente a un mundo nuevo.

A todos mis amigos; definitivamente la vida universitaria es algo que jamás olvidaré.

Pero en especial, agradezco enormemente a todas esas personas que han pasado por mi vida y que, sin saberlo, me han enseñado a no ser como ellos.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	24
1. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ANTECEDENTES.....	27
1.1. SEMICONDUCTORES Y FOTOCATÁLISIS.....	27
1.2. FOTOELECTROCATÁLISIS.....	28
1.2.1. La interfaz semiconductor-electrolito	29
1.3. OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL	30
1.3.1. Oxidación directa.....	31
1.3.2. Oxidación indirecta.....	31
1.4. PRODUCCIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE HIDRÓGENO	32
1.5. ANTECEDENTES	33
2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y FOTOELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In).....	37
Resumen.....	37
2.1. INTRODUCCIÓN	38
2.2. EXPERIMENTAL.....	40
2.2.1. Materiales.....	40
2.2.2. Preparación de las películas	40
2.2.3. Caracterización de las películas	42
2.2.4. Propiedades fotoelectroquímicas de las películas.....	42
2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
2.3.1. Microscopia electrónica de barrido.....	43
2.3.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	44
2.3.3. Difracción de rayos X.....	47
2.3.4. Propiedades fotoelectroquímicas	49
2.4. CONCLUSIONES	55

3. OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL USANDO COMO FOTOÁNODOS PELÍCULAS DE ÓXIDOS MIXTOS SEMICONDUCTORES DE Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In).....	56
Resumen.....	56
3.1. INTRODUCCIÓN	57
3.2. EXPERIMENTAL.....	58
3.2.1. Materiales.....	58
3.2.2. Propiedades fotoelectroquímicas de las películas.....	58
3.2.3. Evaluación fotoelectrocatalítica de las películas	59
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
3.3.1. Medidas de potencial a circuito abierto	60
3.3.2. Medidas de fotocorriente	61
3.3.3. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol	63
3.4. CONCLUSIONES	66
4. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR FOTOELECTRÓLISIS DE SOLUCIONES ACUOSAS DE FENOL USANDO COMO FOTOÁNODOS PELÍCULAS DE ÓXIDOS MIXTOS DEL TIPO Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)	68
Resumen.....	68
4.1. INTRODUCCIÓN	68
4.2. EXPERIMENTAL.....	69
4.2.1. Materiales.....	69
4.2.2. Producción de hidrógeno	69
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
4.3.1. Medidas de voltametría de barrido lineal	71
4.3.2. Actividad fotoelectrolítica de las películas	72
4.4. CONCLUSIONES	78
5. PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE Bi₂O₃-TiO₂/ITO ACTIVAS BAJO LUZ VISIBLE.....	79
Resumen.....	79

	Pág.
5.1. INTRODUCCIÓN	80
5.2. EXPERIMENTAL.....	83
5.2.1. Materiales.....	83
5.2.2. Preparación de los soles y las películas	83
5.2.3. Caracterización de los soles y las películas	84
5.2.4. Propiedades fotoelectroquímicas de las películas.....	85
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
5.3.1. Distribución de tamaño de partícula	87
5.3.2. Difracción de rayos X.....	87
5.3.3. Microscopia electrónica de barrido.....	89
5.3.4. Espectroscopia UV-Vis.....	91
5.3.5. Propiedades fotoelectroquímicas	92
5.3.6. Medidas de fotocorriente	93
5.3.7. Actividad fotoelectrocatalítica.....	94
5.4. CONCLUSIONES	95
6. CONCLUSIONES GENERALES.....	96
7. RECOMENDACIONES	98
BIBLIOGRAFÍA	99
ANEXOS.....	115
DIVULGACIÓN	130

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación esquemática del proceso fotocatalítico	27
Figura 2. Representación esquemática de una celda fotoelectrocatalítica.....	28
Figura 3. Representación de la interfaz semiconductor-electrolito: a) antes del contacto, b) en contacto bajo oscuridad, c) iluminación del semiconductor con aplicación de potencial externo	29
Figura 4. Esquema general de la oxidación fotocatalítica de fenol en fase acuosa propuesto en la literatura	32
Figura 5. Representación esquemática de la descomposición fotoelectroquímica del agua a pH ácido usando un semiconductor tipo N como fotoánodo e iluminado.....	33
Figura 6. Esquema general de la preparación de los soles de Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In).....	41
Figura 7. Micrografías <i>SEM</i> de las películas de: a-b) Bi-Nb-Al-O/304 SS, c-d) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, e-f) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y g-h) Bi-Nb-In-O/304 SS.....	44
Figura 8. Espectro de <i>XPS</i> de las películas de (a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, (b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, (c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y (d) Bi-Nb-In-O/304 SS.....	45
Figura 9. Perfiles de difracción de rayos X de las películas preparadas: (a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, (b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, (c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS, (d) Bi-Nb-In-O/304 SS y (e) lámina de acero inoxidable AISI/SAE 304 SS calcinada a 500 °C (reflexiones marcadas con ♦).....	47
Figura 10. Voltamogramas cíclicos de las películas de: a) lámina de acero inoxidable calcinada a 500 °C, b) Bi ₂ O ₃ /304 SS, c) Bi-Nb-Al-O/304 SS, d) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, e) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y f) Bi-Nb-In-O/304 SS (electrolito: 0.1 M de Na ₂ SO ₄ ; pH 8.5; 100 mV/s)	50
Figura 11. Medidas de potencial a circuito abierto vs. tiempo bajo irradiación con luz visible: a) Bi ₂ O ₃ /304 SS, b) Bi-Nb-Al-O/304 SS, c) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, d) Bi-Nb-Ga-O/304 SS, e) Bi-Nb-In-O/304 SS (electrolito: 0.1 M de NaClO ₄ ; pH 8.5).....	52
Figura 12. Diagrama de energía de un semiconductor tipo N (a) antes y (b) después del contacto con un electrolito acuoso.....	52

	Pág.
Figura 13. Representación esquemática de las posiciones energéticas calculadas de las bandas de valencia y de conducción de las películas preparadas (pH 0).....	53
Figura 14. Voltametría lineal con pulsos de luz visible de las películas de: a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y d) Bi-Nb-In-O/304 SS (electrolito: 0.1 M de NaClO ₄ ; pH 8.5; 50 mV/s)	54
Figura 15. Medidas de potencial a circuito abierto en función del tiempo bajo irradiación con luz visible: a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS, d) Bi-Nb-In-O/304 SS (electrolito soporte: 0.1 M de NaClO ₄ ; 50 ppm de fenol; pH 8.5).....	60
Figura 16. Fotocorriente vs. tiempo bajo irradiación con luz visible a potencial constante de +1.0 V vs. <i>NHE</i> : a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS, d) Bi-Nb-In-O/304 SS (electrolito soporte: 0.1 M de NaClO ₄ ; pH 8.5; líneas negras: en presencia de 50 ppm de fenol; líneas rojas: sólo electrolito soporte) ...	62
Figura 17. Concentración relativa de fenol vs. tiempo usando las películas de: (■) Bi-Nb-Al-O/304 SS, (●) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, (▲) Bi-Nb-Ga-O/304 SS, (▼) Bi-Nb-In-O/304 SS	63
Figura 18. Ruta de reacción de la polimerización fotoelectroquímica de fenol propuesta en la literatura	64
Figura 19. Espectro FT-IR del precipitado formado durante los experimentos fotoelectrocatalíticos.....	65
Figura 20. Concentración relativa de fenol vs. tiempo para cada blanco de reacción usando una película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS: (●) fotoelectrocatalisis, (►) electrocatalisis, (◄) fotocatalisis y (◆) fotólisis	66
Figura 21. Esquema de la celda fotoelectroquímica.....	70
Figura 22. Voltamogramas de barrido lineal en la oscuridad (líneas rojas) y bajo iluminación con luz visible (líneas negras) de las películas de a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y d) Bi-Nb-In-O/304 SS (50 ppm de fenol, 0.1 M de NaClO ₄ , pH 8.5, 10 mV/s)	72
Figura 23. Medidas de corriente vs. tiempo en la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis (líneas negras) y electrólisis (líneas rojas) de soluciones acuosas de fenol (1.6 V vs. Ag/AgCl, 50 ppm, NaClO ₄ 0.1 M, pH 8.5) usando como fotoánodos películas de: a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y d) Bi-Nb-In-O/304 SS	73

	Pág.
Figura 24. Cantidad total de hidrógeno producido vs. tiempo usando las películas de (a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, (b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, (c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y (d) Bi-Nb-In-O/304 SS bajo luz visible (líneas negras) y en oscuridad (líneas rojas)	74
Figura 25. Concentración relativa de fenol vs. tiempo durante los experimentos fotoelectrolíticos usando las películas de (■) Bi-Nb-Al-O/304 SS, (●) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, (▲) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y (◆) Bi-Nb-In-O/304 SS bajo luz visible y (▼) Bi-Nb-Fe-O/304 SS en oscuridad (electrólisis)	75
Figura 26. Diagrama esquemático de energías de la heterounión Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ . En la figura se muestran las posiciones relativas de las bandas de valencia y de conducción así como la transferencia electrón-hueco bajo irradiación (a) visible y (b) UV-Vis	82
Figura 27. Espectro de emisión de la fuente de radiación: UV-Vis (línea negra) y visible (línea roja).....	86
Figura 28. Medidas de tamaño de partícula a través del tiempo de los soles precursores de β-Bi ₂ O ₃	87
Figura 29. Perfil de difracción de rayos X de los polvos de β-Bi ₂ O ₃ obtenidos a partir de los soles y calcinados a 400 °C.....	88
Figura 30. Micrografías de los soles de β-Bi ₂ O ₃ sin calcinar preparados sin (fotos arriba) y con (fotos abajo) adición de Tween-80 como estabilizante.....	89
Figura 31. Micrografías de las películas de β-Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ /ITO antes (a y b) y después (c y d) de los experimentos fotoelectroquímicos	90
Figura 32. Espectros de transmitancia UV-Vis en el modo de absorbancia para las películas de TiO ₂ /ITO (líneas negras) y β-Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ /ITO (líneas rojas). Como blanco de referencia se utilizó una lámina de vidrio conductor ITO calcinada a 400 °C durante 1 hora	91
Figura 33. Voltamogramas de barrido lineal con pulsos de luz UV-Vis (λ = 340 nm) para las películas de (a) TiO ₂ /ITO y (b) β-Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ /ITO en ausencia (línea negra) y presencia (línea roja) de ácido salicílico 0.1 mM (electrolito soporte: NaClO ₄ 0.1 M, pH 8.5, 50 mV/s)	92
Figura 34. Medidas de fotocorriente a potencial constante de +0.8 V vs. <i>NHE</i> bajo irradiación (a) UV-Vis y (b) visible de las películas de TiO ₂ /ITO (línea negra) y β-Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ /ITO (línea roja) (electrolito soporte: NaClO ₄ 0.1 M, pH 8.5).....	94

	Pág.
Figura 35. Porcentaje de degradación de ácido salicílico para las películas de TiO_2/ITO y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ (0.1 mM de ácido salicílico; pH 8.5; +0.8 V vs. <i>NHE</i> ; 1 hora de reacción)	95

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Reacciones de óxido-reducción que ocurren en la fotoelectrólisis del agua dependientes del pH de la solución.....	33
Tabla 2. Resumen de las propiedades de las películas de óxidos semiconductores del tipo Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) depositadas sobre diferentes soportes.....	34
Tabla 3. Actividad fotoelectroquímica de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) después de 3 h de fotoelectrólisis bajo diferentes condiciones de electrolito (tomado de K.L. Rosas-Barrera).....	35
Tabla 4. Análisis elemental (<i>SEM-EDS</i>) de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In). Todos los valores están reportados en porcentajes atómicos	44
Tabla 5. Energías de enlace (eV) de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS	45
Tabla 6. Relaciones atómicas de los metales presentes en las películas.....	46
Tabla 7. Fases cristalinas encontradas en las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In)	48
Tabla 8. Valores normalizados de la fotocorriente de estado estacionario de cada una de las películas.....	63
Tabla 9. Resumen de la actividad fotoelectrolítica de las películas de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) en la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol, transcurridas 3 h de reacción	76
Tabla 10. Relación atómica Bi:Ti (%) de la superficie de las películas de β -Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ /ITO en las regiones señaladas en las micrografías de la Figura 5.5	91

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Espectro de emisión de la lámpara utilizada en los experimentos fotoelectroquímicos.....	115
Anexo B. Micrografías <i>SEM-EDS</i> de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).....	116
Anexo C. Deconvolución de los espectros de <i>XPS</i> de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).....	121
Anexo D. Determinación del <i>band-gap</i> de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In)	124
Anexo E. Fotografías de la solución y la película luego de realizadas las pruebas fotoelectrocatalíticas	126
Anexo F. Preparación de un electrodo de acero platinizado para ser usado en los experimentos de producción de hidrógeno	127
Anexo G. Esquema del montaje de la fuente de irradiación utilizada en los experimentos fotoelectroquímicos de las películas de β -Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ /ITO.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

<i>DLS</i>	Siglas en inglés de <i>Dinamic Light Scattering</i> (Dispersión de luz dinámica).
<i>ICDD</i>	Siglas en inglés de <i>International Centre for Diffraction Data</i> (Centro internacional de datos de difracción).
$I_{Ph SS}$	Fotocorriente de estado estacionario en presencia de fenol en la solución.
$I_{Ph SE}$	Fotocorriente de estado estacionario con electrolito soporte solamente.
<i>NHE</i>	Siglas en inglés de Normal hydrogen electrode (Electrodo normal de hidrógeno).
<i>OCP</i>	Siglas en inglés de Open circuit potential (Potencial a circuito abierto).
<i>SCE</i>	Siglas en inglés de Saturated calomel electrode (Electrodo de calomel saturado).
<i>SEM-EDS</i>	Siglas en inglés de <i>Scanning electron microscopy – Energy dispersive spectroscopy</i> (Microscopia electrónica de barrido con energía dispersiva).
<i>XPS</i>	Siglas en inglés de <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X).
<i>XRD</i>	Siglas en inglés de X-ray diffraction (Difracción de rayos X).

Resumen

Título: Efecto de las propiedades fotoeléctricas de películas semiconductoras de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) en la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol ¹

Autor: Jose Luis Roperro Vega ²

Palabras clave: sol-gel; dip-coating; caracterización estructural; fotoelectroquímica; fotoelectrocatalisis.

En este trabajo de investigación se estudió la preparación, caracterización estructural, caracterización foto-electroquímica y evaluación fotoelectrolítica de películas semiconductoras de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In), enfocadas en la oxidación de fenol y producción de hidrógeno simultáneamente. En trabajos previos realizados en nuestro grupo de investigación se había encontrado que estos materiales poseen propiedades de absorción de luz visible y fueron activos en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo y en la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones cianuradas. Sin embargo, hasta el momento no había sido posible correlacionar las propiedades estructurales de las películas con su actividad, lo cual es necesario para comprender su funcionamiento y permitirá diseñar nuevos materiales semiconductores para este tipo de aplicaciones.

Las películas fueron obtenidas a partir de soles precursores preparados mediante sol-gel y depositadas en láminas de acero inoxidable AISI/SAE 304 mediante la técnica dip-coating. Las propiedades estructurales de las películas fueron evaluadas mediante SEM-EDS, XPS y DRX, mientras que la caracterización fotoelectroquímica fue realizada mediante medidas de voltametría cíclica, voltametría lineal, potencial a circuito abierto y fotocorriente. Finalmente, la actividad de las películas fue evaluada en la fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol con el fin de oxidar este compuesto y llevar a cabo la producción de hidrógeno de manera simultánea.

Los resultados muestran que las películas poseen propiedades fotoelectroquímicas similares al óxido de bismuto (III) con variaciones debidas a la presencia de los diferentes metales (Nb, Al, Fe, Ga, In). Todas las películas exhiben actividad en la fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol y la eficiencia está relacionada con una suma de efectos como la cantidad y tipo de óxidos presentes, el band-gap, las posiciones de las bandas de valencia y de conducción y las propiedades de transporte de carga.

¹ Tesis de doctorado

² Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Dir: Martha Eugenia Niño Gómez (UIS), Julio Andrés Pedraza Avella (UIS), Roberto Jorge Candal (Universidad de Buenos Aires)

Abstract

Title: Effect of the photoelectric properties of mixed oxide semiconductor films of Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) on the hydrogen production by photoelectrolysis of aqueous solutions of phenol *

Author: Jose Luis Roperro Vega †

Keywords: sol-gel; dip-coating; structural characterization; photoelectrochemistry; photoelectrocatalysis.

In this research work, the preparation, structural characterization, photo-electrochemical characterization and photoelectrolytic evaluation of mixed oxide semiconductor films of Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) was studied, focused on the simultaneously oxidation of phenol and hydrogen production. In our previous work, it was found that these materials have visible light absorption properties and they were active in the photocatalytic degradation of methyl orange and the hydrogen production by photoelectrolysis of cyanide solutions. However, it had not been possible to correlate the structural properties of the films with their activity so far, which it is necessary to understand its operation and it will allow designing new semiconductor materials for these applications.

The films were obtained from sol precursors prepared by sol-gel and deposited on AISI/SAE 304 stainless steel plates by dip-coating technique. The structural properties of the films were evaluated by SEM-EDS, XPS and XRD. The photoelectrochemical characterization was carried out by cyclic voltammetry, linear voltammetry, open circuit potential and photocurrent measurements. Finally, the activity of the films was evaluated in the photoelectrolysis of aqueous solutions of phenol in order to oxidize this compound and carrying out the hydrogen production simultaneously.

The results show that the films have similar photoelectrochemical properties to bismuth oxide (III) with variations due to the presence of different metals (Nb, Al, Fe, Ga, In). All films exhibit activity in the photoelectrolysis of aqueous solutions of phenol and their efficiency is related to a sum of effects as the amount and type of oxides present, the band-gap, the positions of the valence and conduction bands and the charge transport properties.

* Tesis de Doctorado

† Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Dir: Martha Eugenia Niño Gómez (UIS), Julio Andrés Pedraza Avella (UIS), Roberto Jorge Candal (Universidad de Buenos Aires)

INTRODUCCIÓN

Actualmente existe un gran interés en la búsqueda de nuevos materiales semiconductores para aplicaciones fotocatalíticas, capaces de absorber radiación visible. Lo anterior con el fin de poder aprovechar la luz solar incidente sobre la tierra, que en su mayoría es de longitudes de onda en el rango del visible, como fuente de radiación.

En el Centro de Investigaciones en Catálisis y el Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente de la Universidad Industrial de Santander, se han venido llevando a cabo diferentes trabajos enfocados hacia la preparación de nuevos óxidos mixtos semiconductores correspondientes al sistema Bi-Nb-M-O ($M = \text{Al, Fe, Ga, In}$), depositados en forma de película para ser usados en celdas fotoelectroquímicas (Rosas-Barrera, Pedraza-Avella, & Laverde-Cataño, 2011a; Roper-Vega et al., 2010; Rosas-Barrera, Roper-Vega, et al., 2011; Pedraza-Avella, Rosas-Barrera, Pedraza-Rosas, & Laverde-Cataño, 2011; Rosas-Barrera, Pedraza-Avella, Ballén-Gaitán, et al., 2011). Los trabajos realizados han mostrado que estos materiales exhiben buenas propiedades fotocatalíticas hacia la oxidación de metil naranja y la producción fotoelectrocatalítica de hidrógeno a partir de soluciones cianuradas, lo cual los convierte en una opción para su uso en procesos de remediación ambiental y producción de energías limpias y renovables, como es el caso del hidrógeno.

Sin embargo, hasta el momento no había sido posible correlacionar el comportamiento foto-electroquímico de este tipo de materiales con sus propiedades estructurales. El adecuado entendimiento de esta correlación permitirá conocer más profundamente el mecanismo de funcionamiento de este tipo de materiales, lo que permitirá trabajar en el diseño de nuevos materiales.

La base principal del desarrollo de la investigación descrita en el presente trabajo surgió a partir de una serie de interrogantes: ¿Cuál es el efecto de la presencia de los diferentes óxidos mixtos semiconductores sobre su respuesta fotoelectroquímica? ¿Qué procesos

redox ocurren en la superficie del semiconductor cuando se aplica un voltaje externo, con y sin iluminación? ¿Cómo es la transferencia electrónica en la interfaz soporte-semiconductor? ¿Cuál sería el efecto de adicionar una molécula de sacrificio en la solución electrolítica (por ejemplo, fenol) sobre las anteriores propiedades fotoelectroquímicas del semiconductor?

Para dar respuesta a estos interrogantes se llevó a cabo un estudio riguroso de las propiedades estructurales de los materiales apoyados en diferentes técnicas electroquímicas, buscando siempre la correlación estructura-actividad.

El presente trabajo está dividido en cinco capítulos. En el Capítulo 1 se presentan los fundamentos teóricos y se describen los puntos más relevantes de los trabajos previos realizados en nuestros grupos de investigación, concernientes a los óxidos mixtos del sistema Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In), los cuales son el punto de partida de la investigación realizada.

En el Capítulo 2 se describe la preparación, caracterización estructural y fotoelectroquímica de las películas de Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In), donde se evaluó principalmente cómo es la respuesta de los materiales a la iluminación y el efecto que tiene la presencia de los diferentes metales (y por consiguiente de diferentes óxidos) sobre dicha respuesta.

El Capítulo 3 está enfocado a la evaluación de las películas hacia la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol, usada como molécula modelo, teniendo en cuenta la potencial aplicación de las celdas electroquímicas hacia los procesos de remediación ambiental.

En el Capítulo 4 se presenta la discusión de los resultados obtenidos en la producción fotoelectrolítica de hidrógeno a partir de soluciones acuosas de fenol.

Uno de los principales descubrimientos del trabajo realizado es que las propiedades estructurales y fotoelectroquímicas de las películas preparadas poseen comportamientos

similares al óxido de bismuto (III) (Bi_2O_3), con diversas modificaciones debidas a la presencia de los demás metales (Nb, Al, Fe, Ga, In). Teniendo en cuenta estos resultados, se propuso la preparación de películas de óxido de bismuto depositadas sobre óxido de titanio, aprovechando de esta manera las características de absorción de luz visible que posee el Bi_2O_3 y las excelentes propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , las cuales han sido muy bien estudiadas en innumerables trabajos de investigación.

El Bi_2O_3 fue preparado por el método de precipitación-peptización en medio acuoso y se depositó en forma de película sobre películas de TiO_2 previamente preparadas sobre vidrio conductor ITO (*Indium tin oxide*). Las características estructurales tanto de los soles de Bi_2O_3 como de los *composites* de Bi_2O_3 - TiO_2 /ITO obtenidos fueron estudiadas y las películas fueron evaluadas en la oxidación de ácido salicílico (usada como molécula modelo) mediante fotocatalisis asistida por potencial. Estos resultados son presentados en el Capítulo 5.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

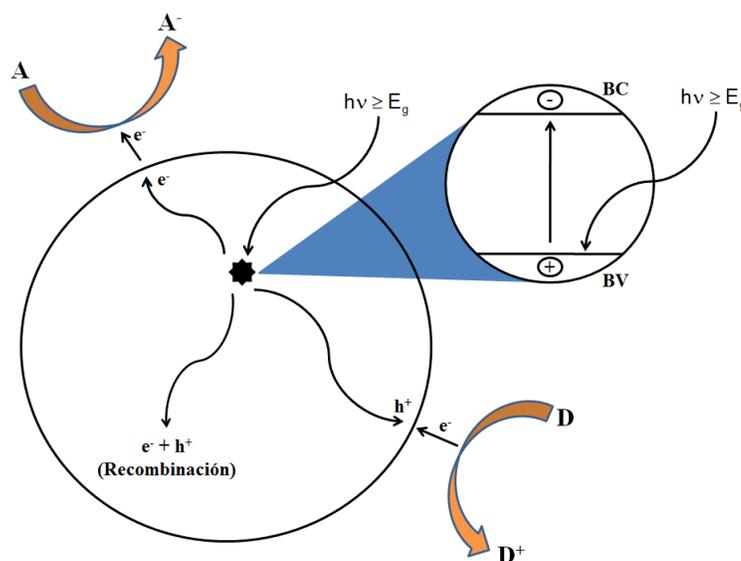
1.1. SEMICONDUCTORES Y FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis es un proceso catalítico que se basa en la absorción de energía radiante por parte de un semiconductor. Cuando un semiconductor (SC) es iluminado con energía igual o mayor a su brecha entre las bandas ($h\nu \geq E_g$), la absorción de fotones genera pares electrón-hueco (portadores de carga) (Bahnemann, 2004; Akira Fujishima & Zhang, 2006; Linsebigler, Lu, & Yates, 1995):



Cuando los electrones y huecos fotogenerados migran hacia la superficie del semiconductor se favorecen reacciones de óxido-reducción de especies previamente adsorbidas, siempre y cuando los niveles de energía de cada especie sean adecuados para la aceptación de electrones o huecos (J. M. Herrmann, 1995). Este proceso se conoce como fotocatalisis y es representado esquemáticamente en la Figura 1:

Figura 1. Representación esquemática del proceso fotocatalítico.



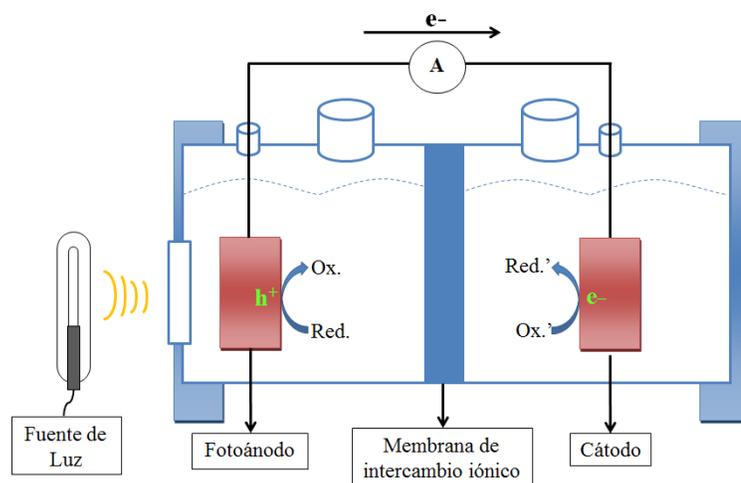
La recombinación de los pares electrón-hueco es competitiva con el proceso de fotocatalisis y puede ocurrir en el seno del semiconductor o en la superficie de este. Cuando un electrón y un hueco se recombinan, hay liberación de energía en forma de calor o mediante la emisión de un fotón.

Es necesario que la recombinación de los portadores de carga sea retardada para que los procesos de transferencia de carga en la superficie del semiconductor hacia o desde las especies adsorbidas se realicen de manera eficiente. Las irregularidades naturales presentes en el semiconductor como consecuencia de su preparación (bordes de grano) poseen estados electrónicos superficiales con energías diferentes a los del seno del material. En algunos casos, estos estados tienen energías dentro del *band-gap* del material y pueden funcionar como centros de recombinación.

1.2. FOTOELECTROCATÁLISIS

Una de las principales limitaciones de la fotocatalisis es el proceso de recombinación del par electrón-hueco, ya sea en la superficie o en el seno del semiconductor, lo cual afecta la eficiencia general del proceso. Durante la recombinación, la energía absorbida previamente por el semiconductor se disipa en el sistema generalmente en forma de calor (Linsebigler et al., 1995).

Figura 2. Representación esquemática de una celda fotoelectrocatalítica.



En la fotoelectrocatalisis, los pares electrón-hueco formados en el semiconductor son separados espacialmente por la aplicación de un potencial externo (Bak, Nowotny, Rekas, & Sorrell, 2002b; Akira Fujishima & Honda, 1972). El esquema general de una celda fotoelectrocatalítica se presenta en la Figura 2.

En una celda fotoelectrocatalítica se usa generalmente un semiconductor tipo N soportado en un material conductor, conformando el fotoánodo. La iluminación del semiconductor con radiación adecuada genera pares electrón-hueco (e^-h^+). Los electrones fotogenerados son transportados a través de la conexión externa hacia el cátodo sobre el cual ocurren las reacciones de reducción. En la superficie del semiconductor, donde quedan ubicados los huecos, ocurren los procesos de oxidación.

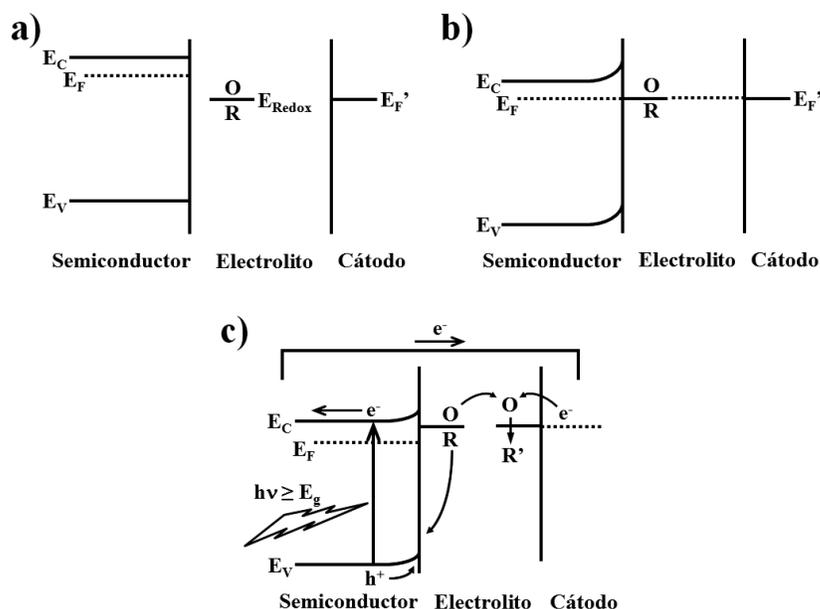
La eficiencia de los procesos fotoelectrocatalíticos está limitada principalmente por el diseño de la celda, las propiedades de la solución electrolítica, el cátodo y la estructura y propiedades del material semiconductor utilizado como fotoánodo, las cuales incluyen su habilidad para llevar a cabo reacciones de óxido-reducción, el soporte utilizado y la interfaz semiconductor-electrolito (Holladay, Hu, King, & Wang, 2009).

El empleo de “agentes reductores de sacrificio”, es decir, sustancias que puedan ser oxidadas en el fotoánodo (CN^- , etanol, metanol, glicerol, fenol), ha mostrado un aumento considerable en la eficiencia de los procesos fotoelectrocatalíticos, pues implica una reacción anódica adicional que aumenta el flujo de electrones hacia el fotoánodo (Park, Bak, Ahn, Choi, & Hoffmann, 2012).

1.2.1. La interfaz semiconductor-electrolito

El nivel de Fermi (E_F) de un semiconductor tipo N antes de entrar en contacto con una solución electrolítica está localizado justo por debajo del potencial de la banda de conducción (E_c) (Figura 3a) (Y. Xu & Schoonen, 2000).

Figura 3. Representación de la interfaz semiconductor-electrolito: a) antes del contacto, b) en contacto bajo oscuridad, c) iluminación del semiconductor con aplicación de potencial externo.



Cuando el semiconductor y el electrolito entran en contacto, ocurre una transferencia de electrones hasta que el nivel de Fermi del semiconductor se iguala con el potencial redox (E_{Redox}) de la cupla O/R presente en el electrolito. La transferencia de electrones ocurre desde el semiconductor tipo N hacia la solución, generando en el primero una región de agotamiento de portadores mayoritarios (electrones) con el consecuente doblado de las bandas (Figura 3b). Cuando el semiconductor es iluminado en presencia de un potencial externo positivo (Figura 3c), la superficie se hace más positiva generando una mayor región de agotamiento y por lo tanto un mayor doblado de las bandas. Los electrones fotogenerados fluyen a través de la conexión externa hasta el cátodo (Bard, 1979).

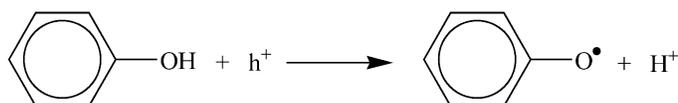
1.3. OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL

El fenol es reconocido por ser una sustancia altamente tóxica, se degrada lentamente y es difícil eliminarlo mediante tratamiento biológico, debido a que posee un alto poder bactericida; generalmente, el fenol se encuentra presente en aguas residuales de diferentes

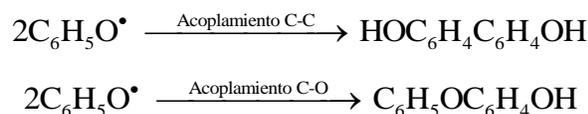
industrias como la petroquímica, textil, papelera, pinturas, etc. (Ahmed, Rasul, Martens, Brown, & Hashib, 2010). En la literatura se encuentran muchos trabajos donde se ha llevado a cabo la degradación fotocatalítica de fenol y su mecanismo es ha sido estudiado ampliamente. Existen dos mecanismos generales mediante los cuales ocurre la oxidación fotocatalítica de fenol:

1.3.1. Oxidación directa

El primer paso de este mecanismo involucra la reacción directa de una molécula de fenol con los huecos fotogenerados ubicados en la superficie del semiconductor para formar el radical fenoxi (Bao, Xiong, & Wei, 2010; Belhadj Tahar & Savall, 2009):



Posteriormente el radical fenoxi puede reaccionar con otro radical o molécula de fenol, mediante acoplamiento C-C o C-O como se indica a continuación:



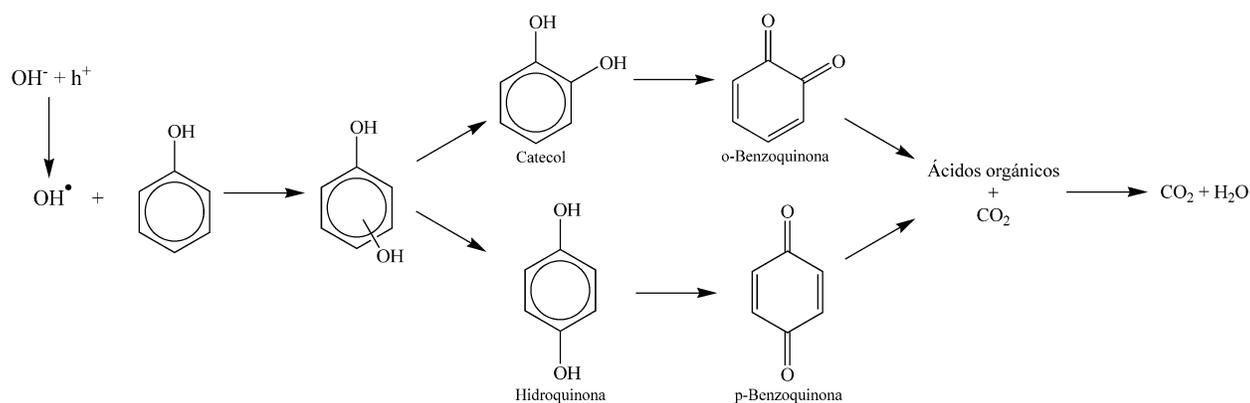
El dímero obtenido puede ser oxidado nuevamente para formar otro radical y seguir reaccionando hasta producir un polímero. En el campo de la fotoelectroquímica, este mecanismo es conocido como la polimerización anódica de fenol.

1.3.2. Oxidación indirecta

El paso principal de este mecanismo involucra la formación previa del radical hidroxilo por la reacción de grupos hidroxilos superficiales con los huecos fotogenerados ubicados en la superficie del semiconductor (Santos, Yustos, Quintanilla, Rodríguez, & García-Ochoa, 2002). El radical hidroxilo reacciona con el fenol para formar compuestos derivados. En la

mayoría de los trabajos se ha evidenciado la formación de Catecol e Hidroquinona como principales intermediarios de la reacción, con el posterior rompimiento del anillo bencénico para formar moléculas más pequeñas. En la Figura 4 se presenta un esquema general de la ruta de oxidación fotocatalítica de fenol por vía indirecta.

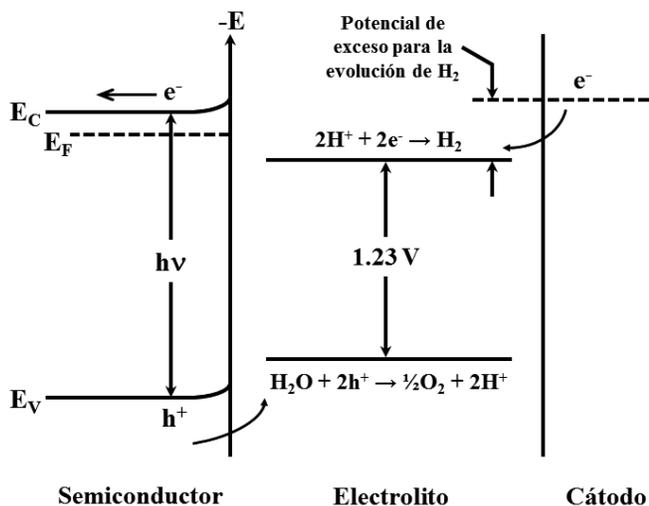
Figura 4. Esquema general de la oxidación fotocatalítica de fenol en fase acuosa propuesto en la literatura.



1.4. PRODUCCIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE HIDRÓGENO

La descomposición electroquímica del agua ocurre a una diferencia de potencial entre electrodos mayor a 1.23 V. En el caso de las celdas fotoelectroquímicas, es necesario que el potencial de la banda de valencia sea más positivo que el potencial de evolución del oxígeno y que el potencial de la banda de conducción sea más negativo que el potencial de evolución del hidrógeno (Bak, Nowotny, Rekas, & Sorrell, 2002a; Akira Fujishima, Rao, & Tryk, 2000; Lianos, 2011). En la Figura 5 se presenta el esquema general de los procesos que ocurren en la descomposición fotoelectrocatalítica del agua.

Figura 5. Representación esquemática de la descomposición fotoelectroquímica del agua a pH ácido usando un semiconductor tipo N como fotoánodo e iluminado.



La reacción de fotoelectrólisis del agua es dependiente del pH de la solución; en la Tabla 1 se presentan las semirreacciones que ocurren en el cátodo de una celda fotoelectroquímica en medio ácido y básico (Holladay et al., 2009).

Tabla 1. Reacciones de óxido-reducción que ocurren en la fotoelectrólisis del agua dependientes del pH de la solución.

Electrodo	pH ácido		pH básico	
	Semirreacción	Potencial estándar [V vs NHE]	Semirreacción	Potencial estándar [V vs NHE]
Cátodo	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.83
Fotoánodo	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$	1.23	$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$	-0.40

1.5. ANTECEDENTES

En un trabajo de investigación realizado conjuntamente por el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) y el Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), ambos de la Universidad Industrial de Santander, se prepararon

películas de óxidos semiconductores del sistema Bi-Nb-M-O ($M = \text{Al, Fe, Ga, In}$), depositadas sobre vidrio transparente (Roper-Vega et al., 2010) y soportes conductores como el óxido de indio y estaño (ITO) (Sandoval-Páez et al., 2009) y acero inoxidable AISI-SAE 304 (304 SS) (Rosas-Barrera, Roper-Vega, et al., 2011; Rosas-Barrera, Pedraza-Avella, Ballén-Gaitán, et al., 2011; Pedraza-Avella et al., 2011). Las películas obtenidas consisten en una mezcla de óxidos los cuales se caracterizan por absorber radiación visible. En la Tabla 2 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en estos trabajos.

Tabla 2. Resumen de las propiedades de las películas de óxidos semiconductores del tipo Bi-Nb-M-O ($M = \text{Al, Fe, Ga, In}$) depositadas sobre diferentes soportes.

Propiedad	Soporte		
	Vidrio transparente	Óxido de indio y estaño (ITO)	Acero inoxidable AISI-SAE 304
Cristalinidad	$T_{\text{cal}} > 500 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{cal}} > 500 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{cal}} > 500 \text{ }^\circ\text{C}$
Óptica	Absorción de luz visible ($E_g < 3.01 \text{ eV}$)	Absorción de luz visible ($E_g < 2.81 \text{ eV}$)	---
Semiconductora	---	$T_{\text{cal}} > 500 \text{ }^\circ\text{C}$	---
Fotocatalítica*	Activas bajo luz UV	---	Activas bajo luz UV Bi-Nb-M-O \geq TiO ₂

* Degradación fotocatalítica de metil naranja. Luz UV.

Dentro de las principales características de las películas preparadas se encuentran las siguientes: a) las películas presentan cristalinidad y propiedades semiconductoras sólo cuando son calcinadas a temperaturas superiores a $500 \text{ }^\circ\text{C}$; b) las películas preparadas sobre los diferentes soportes absorben radiación visible; c) las películas depositadas sobre vidrio transparente y acero inoxidable 304 SS presentaron actividad fotocatalítica en la oxidación de metil naranja bajo irradiación con luz UV (Roper-Vega et al., 2010; Rosas-Barrera, Roper-Vega, et al., 2011).

Posteriormente, las películas depositadas sobre acero inoxidable (Bi-Nb-M-O/304 SS) fueron evaluadas en la fotoelectrólisis de soluciones acuosas de cianuro para la producción de hidrógeno, mostrando que su actividad bajo luz UV es mayor que las películas de TiO₂ usadas como referencia. Este resultado sugiere, en principio, que este tipo de materiales pueden ser usados en procesos fotoelectroquímicos.

En un trabajo más reciente, K.L. Rosas-Barrera (Rosas-Barrera, Pedraza-Avella, & Laverde-Cataño, 2011b) evaluó el efecto de la concentración de electrolitos (CN⁻ y KOH) sobre la actividad fotoelectroquímica de las películas hacia la producción de hidrógeno. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.

Los resultados obtenidos no permitieron correlacionar las propiedades ópticas y estructurales de las películas con la actividad fotoelectroquímica, lo cual sugiere que son las propiedades fotoelectroquímicas, entre las cuales se incluyen las características de transporte fotoeléctrico y la interfaz semiconductor-electrolito, las que gobiernan la actividad fotoelectroquímica de los materiales.

Tabla 3. Actividad fotoelectroquímica de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) después de 3 h de fotoelectrólisis bajo diferentes condiciones de electrolito (tomado de K.L. Rosas-Barrera (Rosas-Barrera, Pedraza-Avella, & Laverde-Cataño, 2011b)).

Fotoánodo	Composición del electrolito		Actividad fotoelectroquímica		
	CN ⁻ (ppm)	KOH (M)	Incremento de la corriente por iluminación (%)	Velocidad de producción de H ₂ (μmol/min × 10 ²)	Degradación de CN ⁻ (%)
Bi-Nb-Al-O/304 SS	120	0.3	70.02	1.02	22.1
Bi-Nb-Fe-O/304 SS	200	0.2	112.01	1.09	20.8
Bi-Nb-Ga-O/304 SS	120	0.3	85.39	1.05	24.3

Fotoánodo	Composición del electrolito		Actividad fotoelectroquímica		
	CN ⁻ (ppm)	KOH (M)	Incremento de la corriente por iluminación (%)	Velocidad de producción de H ₂ (μmol/min × 10 ²)	Degradación de CN ⁻ (%)
Bi-Nb-In-O/304 SS	200	0.3	142.94	1.31	25.2

Sin embargo, a pesar de las dificultades de encontrar una relación estructura-actividad, se ha mostrado que este tipo de materiales pueden ser usados como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas puesto que su actividad, en algunos casos, es superior a la presentada por la titania (TiO₂), el cual es el semiconductor de referencia mundial.

2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y FOTOELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)

Resumen

En el presente capítulo se presentan los resultados de la preparación y caracterización estructural y fotoelectroquímica de películas semiconductoras de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In), las cuales fueron evaluadas con el fin de explorar su uso como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas. Las películas fueron obtenidas a partir de soles precursores preparados por el método sol-gel y depositadas sobre láminas de acero inoxidable AISI/SAE 304 mediante la técnica *dip-coating*. La caracterización estructural de las películas fue realizada mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (*SEM-EDS*), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*XPS*) y difracción de rayos X (*XRD*). Las propiedades fotoelectroquímicas fueron estudiadas mediante voltametría cíclica, medidas de potencial a circuito abierto y voltametría lineal. Las micrografías *SEM* muestran que la superficie de las películas es homogénea y rugosa con aglomerados distribuidos en toda el área analizada. Los análisis de *EDS* revelan que las películas están compuestas de Bi, Nb y M mientras que los aglomerados formados están compuestos principalmente de Bi. El análisis de *XPS* muestra que las películas están compuestas de Bi (III), Nb (V) y M (III). La fase cristalina predominante en todas las películas es el óxido de bismuto (III) (Bi_2O_3) y presentan una fase secundaria compuesta de óxidos bimetálicos del tipo Bi-M-O. No se encontraron fases cristalinas que contengan niobio por lo cual se influye que este metal se comporta como un dopante. Los resultados de voltametría cíclica revelan que el comportamiento electroquímico de los materiales es atribuido solamente a la película semiconductora de óxido mixto, lo cual indica un buen recubrimiento del soporte de acero inoxidable. Las medidas de potencial a circuito abierto revelan que todas las películas poseen un comportamiento de semiconductor tipo N y

exhiben fotorrespuesta a la luz visible. Los resultados de voltametría lineal muestran que la aplicación de un potencial externo mayor a +0.1 V vs. *NHE* aumenta la fotocorriente, lo cual se debe a un aumento en la separación de los portadores de carga. Los resultados en general indican que estos materiales pueden ser usados en celdas fotoelectroquímicas.

2.1. INTRODUCCIÓN

La fotoelectrólisis ha atraído mucho la atención desde el año 1972 cuando Fujishima y Honda reportaron el rompimiento fotoinducido del agua sobre un electrodo de TiO₂ bajo irradiación (Akira Fujishima & Honda, 1972); este proceso ha sido ampliamente estudiado con el objeto de aplicarlo principalmente en conversión de energía solar (Aruchamy, Aravamudan, & Subba Rao, 1982; Grätzel, 2001; Lianos, 2011; Ochiai & Fujishima, 2012; Tryk, Fujishima, & Honda, 2000; H. Zhang, Chen, & Bahnemann, 2009). Todo esto está enfocado en la búsqueda de una solución a los problemas de contaminación ambiental y producción de combustibles limpios y renovables, como es el caso del hidrógeno (Y. Li & Zhang, 2009; H. Zhang et al., 2009).

En años recientes, las investigaciones se han enfocado en la búsqueda de nuevos materiales semiconductores capaces de ser excitados con radiación visible (Navarro, del Valle, Villoria de la Mano, Álvarez-Galván, & Fierro, 2009). Se han explorado diferentes estrategias en el diseño de catalizadores, como es el caso de los semiconductores acoplados (por ejemplo WO₃-TiO₂ (Georgieva et al., 2012; Riboni, Bettini, Bahnemann, & Selli, 2013), Bi₂O₃-TiO₂ (Bian et al., 2008; Jingjing Xu, Ao, Fu, & Yuan, 2008; X. Zhao, Liu, & Qu, 2011)), semiconductores dopados entre los cuales sobresale principalmente el TiO₂ dopado con no metales y metales de transición (N, S, Fe o Cr) (Dholam, Patel, Adami, & Miotello, 2009; Ohno, Miyamoto, Nishijima, Kanemitsu, & Xueyuan, 2006), y semiconductores de óxidos mixtos (binarios, ternarios o cuaternarios) (Di Paola, García-López, Marcì, & Palmisano, 2012). Entre estos últimos han llamado mucho la atención los óxidos mixtos a base de bismuto debido a su excelente estabilidad, capacidad para absorber radiación visible y buenas propiedades fotocatalíticas (Ai, Ho, & Lee, 2012; Fang, Ma,

Sun, Liu, & Gao, 2011; Gao et al., 2007; Tayyebi Soltani & Entezari, 2013; L. Wang et al., 2010; W. Wang et al., 2013; X. Wang, Lin, Ding, & Jiang, 2011; G. Zhang et al., 2009; L. Zhang et al., 2006). Entre estos sobresalen el óxido de bismuto (III) (Bi_2O_3 , (L. Zhang et al., 2006)), niobato de bismuto (Bi_3NbO_7 , (L. Wang et al., 2010)), ferrita de bismuto tipo perovskita (BiFeO_3 , (Gao et al., 2007)) y los óxidos tipo silenita $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ (Lin et al., 2008) y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (C. Y. Zhang et al., 2009).

Los óxidos mixtos de Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, Ga, In) los cuales poseen estructura cristalina tipo pirocloro son un tipo de materiales correspondientes al sistema Bi-Nb-M-O (Zou, Ye, & Arakawa, 2000, 2001b, 2001d). Estos óxidos semiconductores han sido considerados promisorios para aplicaciones fotocatalíticas debido a sus propiedades ópticas, estructurales y de transporte fotoeléctrico (Zou, Ye, & Arakawa, 2001a, 2001c; Zou et al., 2001d; Zou, Ye, & Arakawa, 2003). Estos materiales fueron preparados inicialmente en polvo utilizando la reacción en estado sólido (Zou et al., 2000, 2001b, 2001d, 2003) y luego mediante el método sol-gel (Garza-Tovar, Torres-Martínez, Rodríguez, Gómez, & del Angel, 2006) y procesos de descomposición metalorgánica (Teixeira, Otubo, Gouveia, & Alves, 2010). En nuestro grupo de investigación se han preparado una serie de películas semiconductoras de óxidos mixtos del sistema Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) las cuales han presentado buenas propiedades físicas, ópticas, fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas (Pedraza-Avella et al., 2011; Roperov-Vega et al., 2010; Rosas-Barrera, Pedraza-Avella, Ballén-Gaitán, et al., 2011; Rosas-Barrera, Roperov-Vega, et al., 2011). Sin embargo, las películas consisten en una mezcla de óxidos mixtos los cuales no habían sido identificados; por lo tanto, no es posible definir una estructura precisa para estos materiales. Por esta razón nos referimos a estos materiales como películas semiconductoras de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In). No obstante, las películas exhiben propiedades de absorción de luz visible y han presentado buena actividad fotocatalítica en la oxidación de naranja de metilo (Roperov-Vega et al., 2010; Rosas-Barrera, Roperov-Vega, et al., 2011). Adicionalmente, estas películas han sido usadas como fotoánodos en la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de soluciones

cianuradas, mostrando un marcado incremento en la actividad comparada con el proceso electroquímico análogo (en oscuridad) (Pedraza-Avella et al., 2011; Rosas-Barrera, Pedraza-Avella, Ballén-Gaitán, et al., 2011). Sin embargo, no ha sido posible correlacionar la actividad de estos materiales con sus propiedades ópticas o estructurales y, aparentemente, las propiedades fotoelectroquímicas tienen una mayor contribución en su comportamiento.

Teniendo en cuenta lo anterior, en este capítulo se reporta la preparación, caracterización estructural y las propiedades fotoelectroquímicas de películas de Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) depositadas sobre acero inoxidable, las cuales fueron evaluadas con el fin de explorar su potencial aplicación como materiales fotoelectrocatalíticos. Las propiedades estructurales de las películas fueron estudiadas mediante *SEM-EDS*, *XPS* y *XRD*. El comportamiento electroquímico de los materiales fue evaluado por voltametría cíclica mientras que su fotorrespuesta y estabilidad fue evaluada mediante medidas de potencial a circuito abierto y voltametría lineal.

2.2. EXPERIMENTAL

2.2.1. Materiales

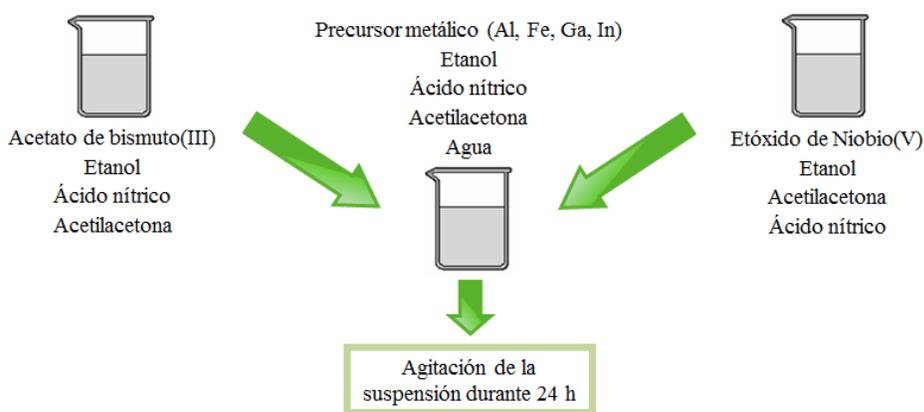
Los siguientes reactivos fueron utilizados como se recibieron sin posterior purificación: acetato de bismuto (III) (Aldrich, 99.99%), acetilacetato de aluminio (III) (Aldrich, 99.999%), acetilacetato de hierro (III) (Aldrich, 99.9%), acetilacetato de galio (III) (Aldrich, 99.99%), acetilacetato de indio (III) (Aldrich, 99.99%), etóxido de niobio (V) (Aldrich, 99.95%), etanol (Merck, 99.9%), acetilacetona (Aldrich, 99%), acero inoxidable AISI/SAE 304, ácido nítrico (Carlo Erba, 65%), ácido perclórico (Merck, 70%), hidróxido de sodio (Merck, pellets) y agua Milli-Q (18.2 MΩ·cm a 25 °C).

2.2.2. Preparación de las películas

Las películas de óxidos mixtos semiconductores del tipo Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) fueron depositadas por *dip-coating* sobre láminas de acero inoxidable AISI/SAE 304

(304 SS). Los soles precursores de las películas fueron preparados mediante el siguiente procedimiento (Roper-Vega et al., 2010): Se disolvieron 1.068×10^{-3} moles del correspondiente metal precursor M (acetilacetonato de aluminio (III), acetilacetonato de hierro (III), acetilacetonato de galio (III) o acetilacetonato de indio (III)) en 5.4 mL de solución de etanol:HNO₃:acetilacetona:agua (relación de volumen 66:1:1.5:3.6). La solución fue mantenida bajo agitación constante (500 rpm) durante 15 minutos. Por otro lado, se disolvieron cantidades estequiométricas de acetato de bismuto (III) en 9.7 mL de una solución de etanol:HNO₃:acetilacetona (relación de volumen de 19.5:1.7:1) y etóxido de niobio (V) en 1.1 mL de una solución de etanol:acetilacetona (relación de volumen de 8.4:1). Posteriormente se agregaron gota a gota las soluciones precursoras de bismuto y niobio sobre la solución precursora del metal precursor M. La suspensión resultante fue mantenida bajo agitación constante de 500 rpm durante 24 horas a 25 °C hasta que se obtuvo un sol. En la Figura 6 se presenta el esquema general de la preparación de los soles.

Figura 6. Esquema general de la preparación de los soles de Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In).



Antes de depositar las películas, las láminas de acero inoxidable (2.0 cm x 2.0 cm) fueron pulidas manualmente utilizando lijas de carburo de silicio número 240, 400, 600 y 1200; posteriormente fueron limpiadas con etanol bajo ultrasonido (Equipo Elma E 30H

Elmasonic) durante 30 minutos. Las películas fueron preparadas por *dip-coating* a una velocidad de inmersión-retiro de 10.0 cm/min. Posteriormente fueron secadas a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 hora y finalmente calcinadas en atmósfera de aire a 500 °C durante 4 h (rampa de calentamiento: 5 °C/min).

2.2.3. Caracterización de las películas

Las películas preparadas (Bi-Nb-M-O/304 SS) fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (*SEM*) utilizando un microscopio Quanta Field Emission Gun (modelo 650) equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (*EDS*) EDAX Apollo X operado a 5, 8 o 10 kV en modo de electrones secundarios.

Las películas fueron caracterizadas por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*XPS*) usando un sistema Physical Electronics 1257 con radiación monocromática Al K α (1486.6 eV). Los picos de bismuto, aluminio, hierro, galio, indio, niobio y oxígeno fueron deconvolucionados en diferentes componentes mediante el ajuste de los datos experimentales a las curvas de Gauss-Lorentz. Los picos de *XPS* fueron referenciados a la posición C1s del carbono a 284.5 eV. Los fotoelectrones fueron colectados perpendicularmente a la superficie de la muestra en todas las medidas realizadas.

Los perfiles de difracción de rayos X (*XRD*) de las películas fueron obtenidos en un difractómetro Bruker D8 Discover operado a 40 kV y 30 mA; la radiación utilizada fue Cu K α (1.540598 Å) con selección de filtro de Ni. Se utilizó la técnica de haz rasante con un paso de 0.015° y un tiempo de muestreo de 1.0 s por paso.

2.2.4. Propiedades fotoelectroquímicas de las películas

Las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de las películas fueron caracterizadas en un potencióstato/galvanostato/ZRA Gamry referencia 600 (Gamry Instruments) usando un sistema convencional de 3 electrodos. Como referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (*SCE*) y como contraelectrodo una barra de grafito. Sin

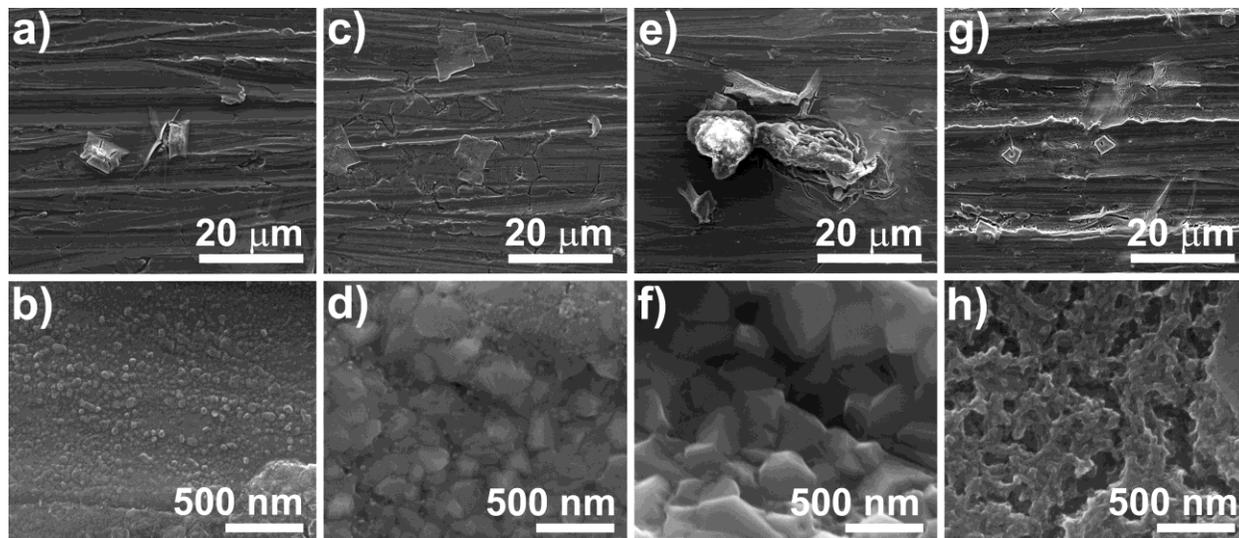
embargo, todos los potenciales reportados en este capítulo son respecto al electrodo normal de hidrógeno (*NHE*). El área geométrica del electrodo de trabajo (películas de Bi-Nb-M-O/304 SS) fue de 3.0 cm². El comportamiento electroquímico de las películas fue estudiado por medidas de voltametría cíclica en 60 mL de una solución acuosa de Na₂SO₄ (0.1 M) a pH 8.5. La fotorrespuesta de las películas fue evaluada por medidas de potencial a circuito abierto (*OCP*) y voltametría lineal con pulsos de luz. Como solución electrolítica se usaron 60 mL de una solución acuosa de NaClO₄ (0.1 M) a pH 8.5. En todos los casos el sistema fue purgado con nitrógeno durante 20 minutos bajo agitación antes de realizar la prueba. Como fuente de radiación visible se utilizó una lámpara de halogenuro metálico (Philips MHN-TD, 150W); el espectro de emisión de la lámpara se muestra en el Anexo A. Todos los experimentos electroquímicos fueron realizados a temperatura ambiente (25 °C).

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1. Microscopía electrónica de barrido

La morfología de las películas de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) fue analizada por microscopía electrónica de barrido (*SEM*) y los resultados se muestran en la Figura 7.

Las micrografías de la parte superior muestran que la superficie de las películas es rugosa y con aglomerados distribuidos en toda el área analizada. Los resultados de *EDS* (ver Anexo B) revelan que las películas están compuestas de Bi, Nb y M (Al, Fe, Ga o In) mientras los aglomerados están compuestos principalmente de Bi con una cantidad menor de M (ver Tabla 4). Además, estos aglomerados están conformados por partículas de forma y tamaño irregulares, como se muestra en la Figura 7 (parte inferior). Vale la pena resaltar que los resultados obtenidos por *EDS* son cualitativos y dependen de la distribución de los elementos en la superficie, su uniformidad y homogeneidad, por lo que no pueden ser tomados de forma general si sólo se está analizando una parte de la superficie.

Figura 7. Micrografías SEM de las películas de: a-b) Bi-Nb-Al-O/304 SS, c-d) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, e-f) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y g-h) Bi-Nb-In-O/304 SS.**Tabla 4.** Análisis elemental (*SEM-EDS*) de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In). Todos los valores están reportados en porcentajes atómicos.

Película	Aglomerados				Fuera de los aglomerados			
	Bi	Nb	M	O	Bi	Nb	M	O
Bi-Nb-Al-O/304 SS	26.5	0.4	2.1	45.9	0.5	ND	0.7	12.9
Bi-Nb-Fe-O/304 SS	16.3	1.6	22.8*	49.1	1.0	0.6	61.7*	14.4
Bi-Nb-Ga-O/304 SS	25.8	0.3	2.6	63.4	0.4	ND	1.0	16.7
Bi-Nb-In-O/304 SS	29.8	1.6	0.9	59.0	1.0	0.5	1.2	17.6

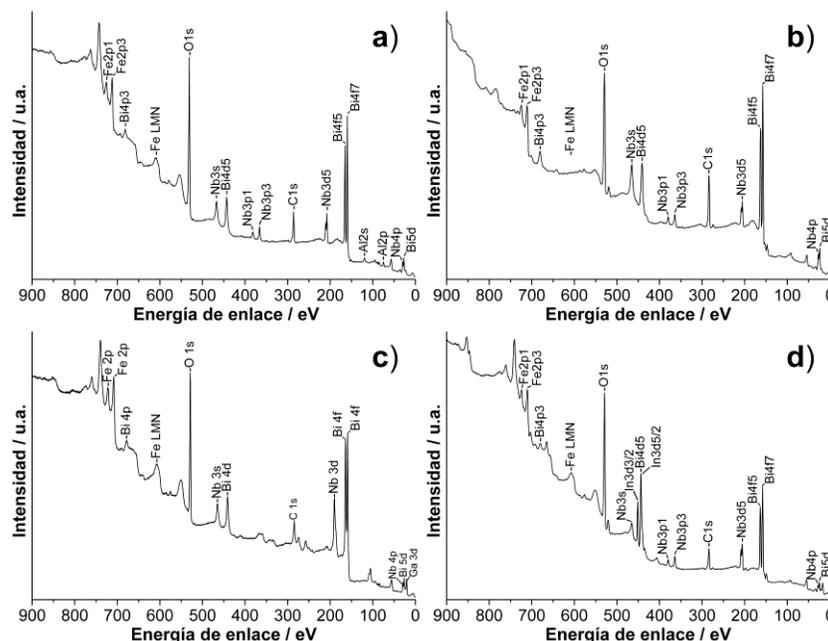
ND: Dato No Disponible.

* El valor de porcentaje de hierro incluye la contribución realizada por el soporte de acero inoxidable.

2.3.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Las medidas de XPS de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) fueron realizadas con el fin de investigar la química superficial de las películas.

Figura 8. Espectro de XPS de las películas de (a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, (b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, (c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y (d) Bi-Nb-In-O/304 SS.



En la Figura 8 se presentan los espectros de XPS para cada una de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS. La deconvolución detallada de cada uno de los picos de Bi 4f, Nb 3d, O 1s y M (Al 2p, Fe 2p, Ga 2p, Ga 3d y In 3d) para cada una de las películas se presentan en el Anexo C.

En la figura se puede observar que la superficie de las películas está compuesta principalmente de Bi, M y Nb. La presencia de Fe en todas las películas se debe al soporte de acero inoxidable. En la Tabla 5 se presentan los valores de energía de enlace para cada uno de los elementos presentes en las películas.

Tabla 5. Energías de enlace (eV) de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS.

Película	Bi (4f _{7/2})	Bi (4f _{5/2})	Nb (3d _{3/2})	Nb (3d _{5/2})	O (1s)	M
Bi-Nb-Al-O/304 SS	159.0	164.3	206.8	209.6	529.5	73.8 (Al 2p)
					531.5	

Preparación y caracterización estructural y fotoelectroquímica de películas de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)

Película	Bi (4f _{7/2})	Bi (4f _{5/2})	Nb (3d _{3/2})	Nb (3d _{5/2})	O (1s)	M
Bi-Nb-Fe-O/304 SS	158.3	163.6	206.1	208.8	529.8 531.8	710.3 (Fe 2p _{3/2})
Bi-Nb-Ga-O/304 SS	159.2	164.4	207.0	209.8	529.4 531.3	20.0 (Ga 3d) 1118.1 (Ga 2p _{3/2})
Bi-Nb-In-O/304 SS	159.0	164.3	206.9	209.6	529.7 531.5	444.8 (In 3d _{5/2}) 452.3 (In 3d _{3/2})

Los valores de energía de enlace para el Bi 4f_{7/2} y Bi 4f_{5/2} demuestran que el Bi está presente en forma de Bi (III) (Bian et al., 2008; Jingjing Xu et al., 2008). Los valores de energía de enlace para Nb (3d_{3/2} y 3d_{5/2}) (Xia, Masaki, Jiang, & Yanagida, 2007), Al (2p) (Innocenzi et al., 2000), Fe (2p_{3/2}) (Fujii et al., 1999), Ga (3d y 2p_{3/2}) (Valet & Hoffman, 2001) e In (3d_{5/2} y 3d_{3/2}) (Poznyak & Kulak, 2000) corresponden a especies Nb (V), Al (III), Fe (III), Ga (III), In (III), respectivamente, como se reporta en la literatura. En el caso del oxígeno, el valor de energía más bajo (529.6±0.2) se atribuye al enlace metal-O (metal = Bi, Nb, Al, Fe, Ga, In) y el valor más alto (531.5±0.3) se relaciona con los grupos O-H superficiales.

Luego de llevar a cabo un riguroso análisis de los resultados de XPS, fue posible establecer las relaciones atómicas de cada uno de los metales presentes en las películas y los resultados se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Relaciones atómicas de los metales presentes en las películas.

Película	Bi/M	Bi/Nb	Nb/M	Bi/O	Bi : Nb : M : O
Bi-Nb-Al-O/304 SS	7.05	2.28	3.09	0.098	0.098 : 0.043 : 0.014 : 1
Bi-Nb-Fe-O/304 SS	0.742*	3.17	0.234*	0.123	0.123 : 0.039 : 0.166 : 1
Bi-Nb-Ga-O/304 SS	0.906	42.6	0.0213	1.82	1.820 : 0.043 : 2.010 : 1
Bi-Nb-In-O/304 SS	0.337	1.21	0.279	0.0520	0.052 : 0.043 : 0.154 : 1

* Los valores presentados para el hierro incluyen la contribución realizada por el soporte de acero inoxidable.

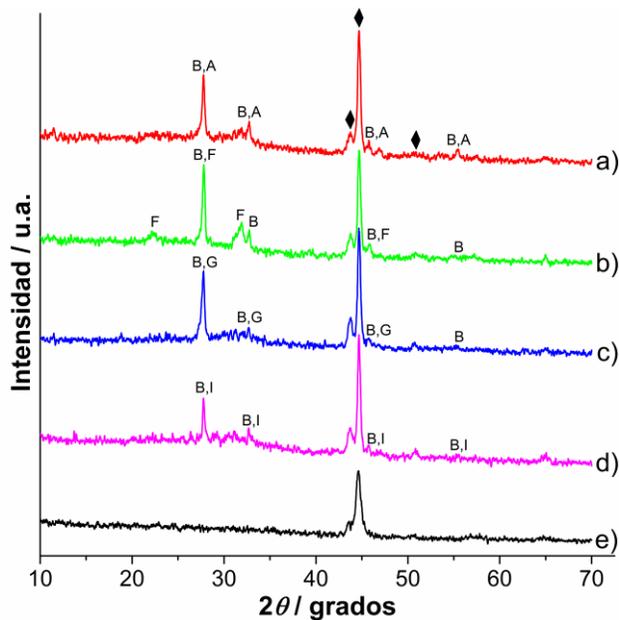
En la tabla se puede observar que todas las películas tienen aproximadamente la misma proporción de niobio y esta a su vez es menor que los otros metales, en la mayoría de los casos. Por su parte, la película de Bi-Nb-Ga-O/304 SS tiene la más alta proporción de bismuto y M comparada con las demás. En contraste, la película de Bi-Nb-Al-O/304 SS tiene la más baja proporción de M mientras que la película de Bi-Nb-In-O/304 SS tiene la más baja proporción de bismuto.

Finalmente, se debe tener en cuenta que, adicional a la proporción de cada uno de los metales en las películas, la cantidad total de cada uno de ellos eventualmente afectará la actividad de los materiales.

2.3.3. Difracción de rayos X

Los perfiles de difracción de rayos X de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) se muestran en la Figura 9.

Figura 9. Perfiles de difracción de rayos X de las películas preparadas: (a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, (b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, (c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS, (d) Bi-Nb-In-O/304 SS y (e) lámina de acero inoxidable AISI/SAE 304 SS calcinada a 500 °C (reflexiones marcadas con \blacklozenge).



Las reflexiones presentes en 43.7, 44.7 y 50.7° corresponden al soporte de acero inoxidable (indicado con el símbolo \blacklozenge) (Sokolov, Ortel, Radnik, & Kraehnert, 2009). Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por *SEM-EDS* y *XPS*, se establecieron todas las posibles fases cristalinas que puedan estar presentes en las películas. Posteriormente, la identificación de dichas fases fue realizada por comparación de los perfiles observados con los patrones reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

Las fases cristalinas encontradas en cada una de las películas se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Fases cristalinas encontradas en las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).

Película	Fase cristalina	Número PDF
Bi-Nb-Al-O/304 SS	Bi ₂ O ₃ (B)	76-0147
	Bi ₂₄ Al ₂ O ₃₉ (A)	42-0184
Bi-Nb-Fe-O/304 SS	Bi ₂ O ₃ (B)	76-0147
	BiFeO ₃ (F)	71-2494
Bi-Nb-Ga-O/304 SS	Bi ₂ O ₃ (B)	76-0147
	Bi ₂₅ GaO ₃₉ (G)	79-0767
Bi-Nb-In-O/304 SS	Bi ₂ O ₃ (B)	76-0147
	Bi ₃₅ InO ₅₄ (I)	42-0188

Las películas están compuestas principalmente de una fase cristalina de óxido de bismuto (III) (Bi₂O₃) formando una mezcla con óxidos bimetálicos del tipo Bi-M-O (M = Al, Fe, Ga, In). Los óxidos mencionados en la tabla han sido investigados para aplicaciones fotocatalíticas debido a que presentan propiedades de absorción de luz visible. El Bi₂O₃ (E_g ~ 2.8 eV) ha sido estudiado ampliamente en la oxidación de contaminantes modelo (naranja de metilo (Iyyapushpam, Nishanthi, & Padiyan, 2013; L. Zhang et al., 2006) y rodamina B (Brezesinski, Ostermann, Hartmann, Perlich, & Brezesinski, 2010b; Weidong

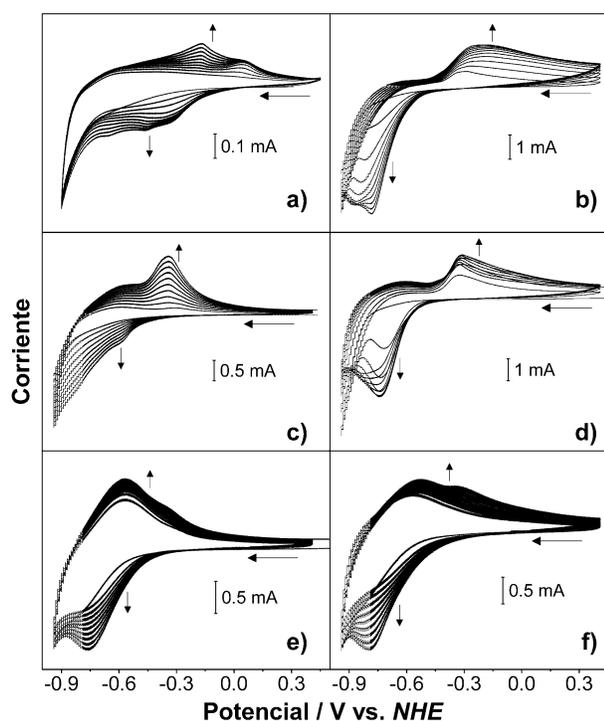
et al., 2007)) así como en la producción de energías renovables como el hidrógeno (Gurunathan, 2004). El óxido tipo silenita $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ ($E_g \sim 2.95$ eV) ha exhibido un comportamiento fotocatalítico en la oxidación de azul de metileno comparable con el TiO_2 (Lin et al., 2008), mientras que el óxido tipo perovskita BiFeO_3 presenta buenas propiedades fotocatalíticas bajo luz visible debido a su bajo *band-gap* (2.18 eV) (Gao et al., 2007). Las propiedades fotofísicas o fotocatalíticas de los óxidos $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$ y $\text{Bi}_{35}\text{InO}_{54}$ no han sido estudiadas, hasta nuestro conocimiento.

Los análisis de *SEM-EDS* y *XPS* evidenciaron la presencia de niobio en todas las películas. Sin embargo, no se encontraron fases cristalinas que contengan dicho metal; esto indica que el niobio está presente como dopante en cada una de las películas. La presencia de niobio como dopante puede promover una eficiente separación de los portadores de carga (electrones y huecos) debido al mayor estado de oxidación de este metal (Nb^{5+}) en comparación con los demás. Esto favorece la actividad fotoelectroquímica de las películas en general.

2.3.4. *Propiedades fotoelectroquímicas*

La voltametría cíclica fue usada con el fin de explorar el comportamiento electroquímico de las películas a pH 8.5. En la Figura 10 se presentan los voltamogramas cíclicos de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS realizados en oscuridad. Con fines comparativos, se realizaron voltamogramas de una lámina de acero inoxidable 304 SS calcinada a 500 °C y una película de Bi_2O_3 /304 SS. Esta última película fue preparada siguiendo el mismo procedimiento descrito para las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS pero sin agregar los precursores de Nb y M.

Figura 10. Voltamogramas cíclicos de las películas de: a) lámina de acero inoxidable calcinada a 500 °C, b) Bi₂O₃/304 SS, c) Bi-Nb-Al-O/304 SS, d) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, e) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y f) Bi-Nb-In-O/304 SS (electrolito: 0.1 M de Na₂SO₄; pH 8.5; 100 mV/s).



El voltamograma del acero inoxidable 304 SS (Figura 10a) muestra la presencia de procesos de óxido-reducción relacionados principalmente con la especie Fe. Se puede observar que los voltamogramas de todas las películas son diferentes al del soporte y no tienen los mismos picos catódicos y anódicos indicando un buen recubrimiento por parte de la película. El único pico anódico observado en los voltamogramas está relacionado a la oxidación de Bi (III) (Vivier et al., 2001). La forma de los voltamogramas de las películas de Bi-Nb-Al-O/304 SS y Bi-Nb-Fe-O/304 SS (Figura 10c, d) son similares al de la película de Bi₂O₃/304 SS (Figura 10b). Sin embargo, el pico anódico de la película de Bi-Nb-Al-O/304 SS crece más rápidamente con cada ciclo de barrido, lo cual indica que este material presenta una mayor corrosión. Por otro lado, la forma y posición del pico anódico cambia para las películas de Bi-Nb-Ga-O/304 SS y Bi-Nb-In-O/304 SS

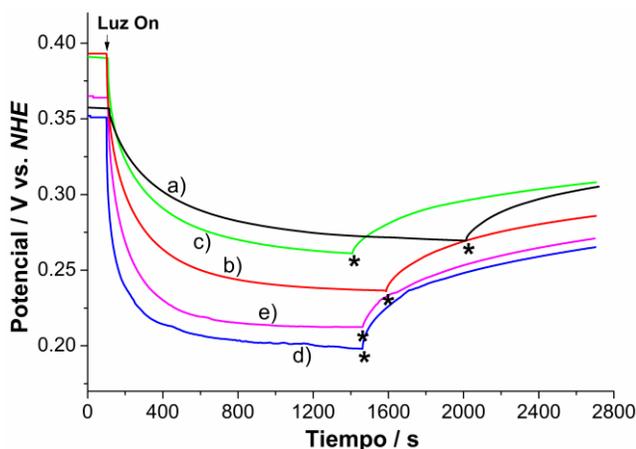
(Figura 10e, f), indicando la presencia de otros óxidos que contienen Ga e In mezclados con la fase Bi_2O_3 .

Resulta difícil explicar las diferencias en el comportamiento electroquímico de las películas basado solamente en los resultados de voltametría cíclica (Figura 10), debido principalmente a las interferencias con los procesos de óxido-reducción que puedan tener lugar en la superficie del soporte de acero inoxidable y a la complejidad de la película misma. En contraste, teniendo en cuenta que las películas tienen propiedades semiconductoras, las diferencias entre ellas pueden ser más claramente evidenciadas en presencia de irradiación (propiedades fotoelectroquímicas).

En la Figura 11 se presentan las medidas de potencial a circuito abierto (*OCP*) de las películas preparadas como función del tiempo bajo irradiación con luz visible. Con fines comparativos, también se incluyen los resultados para una película de $\text{Bi}_2\text{O}_3/304$ SS. En la figura se observa que, para todos los casos, la iluminación de las películas cambia su valor de *OCP* hacia valores menos positivos. Cuando un semiconductor tipo N sumergido en un electrolito acuoso se irradia con energía igual o mayor a su *band-gap*, se generan pares electrón-hueco (e^-h^+). Estos portadores de carga fotogenerados pueden promover reacciones de óxido-reducción en la interfaz semiconductor/electrolito (Aroutiounian, Arakelyan, & Shahnazaryan, 2005; Lei, Zhou, Wang, & Feng, 2013). Los electrones se acumulan en la banda de conducción del semiconductor lo cual genera un decrecimiento en el valor del *OCP*. Los huecos fotogenerados pueden viajar hacia la interfaz semiconductor/electrolito donde reaccionan con grupos hidroxilo (OH^-) adsorbidos previamente, produciendo radicales hidroxilo (OH^\bullet). Estos radicales pueden oxidar especies presentes en la superficie del semiconductor (lo que se conoce como fotocátalisis indirecta). Por otro lado, dichas especies pueden ser oxidadas directamente por los huecos (fotocátalisis directa). Mientras tanto, los electrones en la banda de conducción pueden reducir el oxígeno para formar anión radical superóxido ($^{\bullet}\text{O}_2^-$) (Straka et al., 2008).

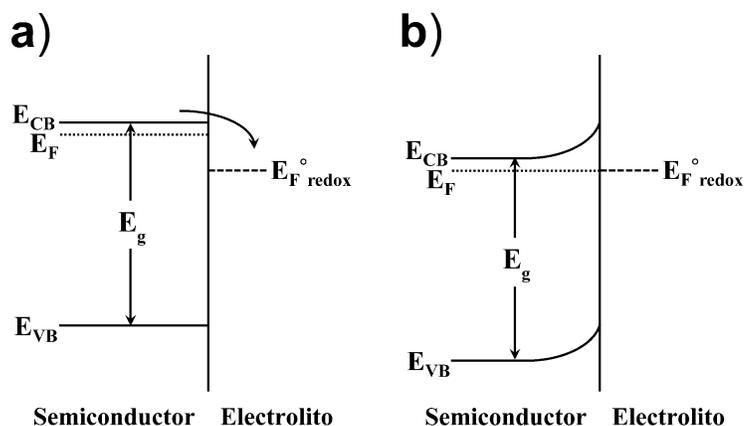
Teniendo en cuenta lo anterior, las películas de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) presentan un comportamiento de semiconductor tipo N.

Figura 11. Medidas de potencial a circuito abierto vs. tiempo bajo irradiación con luz visible: a) Bi₂O₃/304 SS, b) Bi-Nb-Al-O/304 SS, c) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, d) Bi-Nb-Ga-O/304 SS, e) Bi-Nb-In-O/304 SS (electrolito: 0.1 M de NaClO₄; pH 8.5).



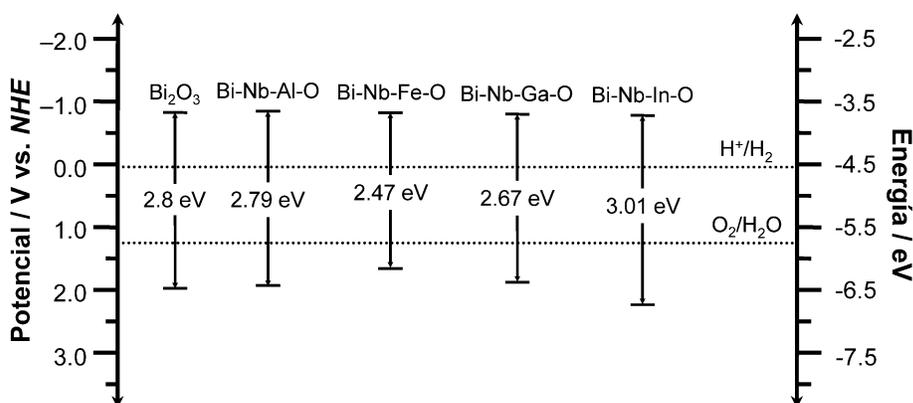
Para un semiconductor tipo N, la posición del nivel de Fermi (E_F) está ubicada justo debajo del potencial de la banda de conducción (E_{CB}) (Figura 12a).

Figura 12. Diagrama de energía de un semiconductor tipo N (a) antes y (b) después del contacto con un electrolito acuoso.



Cuando el semiconductor entra en contacto con una solución electrolítica en ausencia de un potencial externo (es decir, a potencial de circuito abierto), los niveles de Fermi del semiconductor y del electrolito (potencial redox, $E_{F^{\circ}\text{redox}}$) se igualan (Figura 12b) (Memming, 1988; Y. Xu & Schoonen, 2000).

Figura 13. Representación esquemática de las posiciones energéticas calculadas de las bandas de valencia y de conducción de las películas preparadas (pH 0).



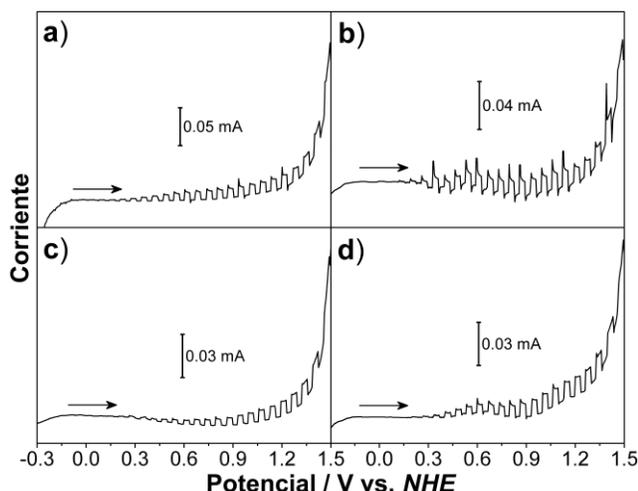
Teniendo en cuenta lo anterior es posible esquematizar los potenciales de las bandas de valencia y de conducción para las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS, como se muestra en Figura 13. Los valores de *band-gap* para cada película fueron determinados en un trabajo previo (Roper-Vega et al., 2010) (para más detalles, ver Anexo 4).

En la figura se observa que los valores de E_{CB} son similares para todas las películas y, a su vez, son cercanos al valor de E_{CB} para el Bi₂O₃. Por lo tanto, las propiedades electroquímicas de las películas indican que poseen naturaleza de óxido de bismuto (III) (Bi₂O₃). No obstante, la adición de óxidos bimetálicos (óxidos de Bi-M-O) en la estructura del Bi₂O₃ afecta los valores de E_{VB} , modificando su capacidad oxidativa. De acuerdo a lo anterior, se puede inferir que la capacidad de las películas para llevar a cabo la fotólisis del

agua está dada por el siguiente desempeño: Bi-Nb-Fe-O/304 SS > Bi-Nb-Ga-O/304 SS \approx Bi-Nb-Al-O/304 SS > Bi-Nb-In-O/304 SS.

La fotorrespuesta de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) cuando son sometidas a un potencial externo fue evaluada mediante medidas de voltametría lineal y los resultados se muestran en la Figura 14. Estos experimentos “fotovoltamétricos” permiten evaluar simultáneamente el comportamiento electroquímico (en oscuridad) y fotoelectroquímico (bajo irradiación) de las películas en las mismas condiciones experimentales (de Tacconi et al., 2006).

Figura 14. Voltametría lineal con pulsos de luz visible de las películas de: a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y d) Bi-Nb-In-O/304 SS (electrolito: 0.1 M de NaClO₄; pH 8.5; 50 mV/s).



Todos los voltamogramas muestran un incremento de la fotocorriente en la dirección anódica lo cual es un comportamiento de semiconductores tipo N. Esto es consistente con los resultados obtenidos en las medidas de OCP. Se puede observar que el incremento y la caída en la fotocorriente corresponden a la irradiación siendo encendida y apagada, respectivamente. En la figura se observa que luego de la iluminación hay un incremento y posterior caída de la fotocorriente. El inicio de la fotocorriente es cercano a +0.1 V vs. NHE

para todas las películas. Por debajo de este valor la velocidad de recombinación del par electrón-hueco es alta, lo cual no genera fotocorriente (McShane & Choi, 2009). No se observó corriente en oscuridad desde el inicio de la fotocorriente hasta valores de potencial más positivos. Además, la fotocorriente depende del potencial e incrementa cuando éste incrementa. En general, los resultados muestran que este tipo de materiales pueden ser promisorios para ser usados en celdas fotoelectroquímicas.

2.4. CONCLUSIONES

La superficie de las películas es rugosa y con aglomerados dispersos por toda el área analizada. Los análisis de *SEM-EDS* y *XPS* revelan que la superficie de las películas está compuesta principalmente de Bi con cantidades menores de Nb y M (Al, Fe, Ga o In). La fase cristalina predominante en todas las películas fue el Bi_2O_3 formando una mezcla con óxidos bimetálicos del tipo Bi-M-O los cuales, en su mayoría, poseen propiedades de absorción de luz visible. No se evidenció presencia de alguna fase cristalina que contenga niobio; el niobio probablemente se encuentra como dopante del semiconductor. El comportamiento fotoelectroquímico de todas las películas es similar al óxido de bismuto (Bi_2O_3) con variaciones en la capacidad oxidativa de cada una de ellas, lo cual es consecuencia de la mezcla de óxidos obtenida.

La fotorrespuesta de las películas a potencial de circuito abierto y bajo aplicación de un potencial externo indica que estos materiales tienen comportamiento de semiconductor tipo N, presentando respuesta a la iluminación con luz visible e indicando que este tipo de materiales pueden ser usados en procesos fotoelectroquímicos.

3. OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL USANDO COMO FOTOÁNODOS PELÍCULAS DE ÓXIDOS MIXTOS SEMICONDUCTORES DE Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)

Resumen

En el presente capítulo se presentan los resultados de la evaluación fotoelectrocatalítica de películas de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) en la oxidación de fenol. Las películas fueron caracterizadas fotoelectroquímicamente mediante medidas de potencial a circuito abierto (*OCP*) y medidas de fotocorriente. Los resultados de *OCP* muestran que las películas responden a la irradiación con luz visible y tienen la capacidad de llevar a cabo procesos fotoelectrocatalíticos en la superficie. Las medidas de fotocorriente mostraron que todas las películas exhiben una mayor fotocorriente en presencia de fenol que en su ausencia, donde la película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS presentó la mayor fotoactividad con un porcentaje de degradación del 56 %. Las películas exhiben el siguiente rendimiento fotoelectrocatalítico hacia la oxidación de fenol: Bi-Nb-Fe-O/304 SS > Bi-Nb-Al-O/304 SS > Bi-Nb-Ga-O/304 SS > Bi-Nb-In-O/304 SS. Las pruebas fotoelectrocatalíticas evidenciaron la formación de un precipitado a lo largo de los experimentos, como consecuencia de la polimerización del fenol en la superficie de las películas. Esto es un indicio que el mecanismo de oxidación fotoelectrocatalítica de fenol sobre este tipo de materiales transcurre mediante una vía directa. La polimerización del fenol forma precipitados en la celda de reacción, lo cual puede limitar la eficiencia del proceso en general. Sin embargo, los resultados muestran que el proceso fotoelectrocatalítico presenta una eficiencia que es 2.6 veces mayor en comparación con el proceso electrocatalítico (sin iluminación de la película). Con lo anterior se infiere que este tipo de materiales pueden ser usados como fotoánodos en celdas fotoelectrocatalíticas para llevar a cabo la oxidación de fenol.

3.1. INTRODUCCIÓN

El fenol es reconocido por ser una sustancia altamente tóxica, de degradación lenta y difícil eliminación mediante tratamiento biológico, debido a que posee un alto poder bactericida (Y. Zhang et al., 2012; Santos et al., 2002). El fenol se encuentra presente principalmente en aguas residuales de diferentes industrias como la petroquímica, textil, papelera, pinturas, etc. (Monllor-Satoca & Gómez, 2010). Por lo anterior, se han llevado a cabo muchos trabajos de investigación con el fin de eliminar este compuesto altamente contaminante de la biodiversidad.

Los procesos fotocatalíticos han sido usados ampliamente para llevar a cabo la eliminación de contaminantes en el agua (Wei & Wan, 1991; Hoffmann, Martin, Choi, & Bahnemann, 1995; D. Chen & Ray, 1999; A Fujishima, Zhang, & Tryk, 2007; Bahnemann, 2004) y más recientemente la fotoelectrocatalisis ha llamado mucho la atención debido a que es posible llevar a cabo simultáneamente procesos de remediación de aguas y producción de fuentes de energías renovables, como es el caso del hidrógeno (Aroutiounian et al., 2005; Park et al., 2012; Y. Zhang et al., 2012).

En la actualidad, la eficiencia de los procesos fotoelectrocatalíticos está limitada principalmente por las propiedades del semiconductor utilizado. Generalmente se presentan problemas de recombinación del par electrón-hueco, fotocorrosión o la necesidad de utilizar radiación UV para excitar el semiconductor, lo cual limita el uso de la luz solar como fuente de radiación.

El TiO₂ ha sido el fotocatalizador más ampliamente estudiado debido a su estabilidad química, baja toxicidad, buena eficiencia en procesos fotoquímicos y disponibilidad comercial (Choi, Termin, & Hoffmann, 1994; Akira Fujishima et al., 2000; Akira Fujishima & Zhang, 2006). Las investigaciones recientes se centran en la modificación del TiO₂ con el fin de ampliar su espectro de absorción hacia la radiación visible, así como el desarrollo de nuevos materiales semiconductores como es el caso de los titanatos,

vanadatos, niobiatos y bismutatos (Di Paola et al., 2012; Min et al., 2012; Zhiyong, Bahnemann, Dillert, Lin, & Liqin, 2012).

En el capítulo anterior se presentaron los resultados de la caracterización de las propiedades estructurales y fotoelectroquímicas de películas de óxidos semiconductores del tipo Bi-M-Nb-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) depositadas sobre láminas de acero inoxidable. Los resultados muestran que este tipo de materiales pueden ser promisorios para ser usados en celdas fotoelectroquímicas.

Teniendo en cuenta lo anterior, en este capítulo se presentan los resultados de la evaluación de las propiedades fotoelectrocatalíticas de películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) en la oxidación de fenol. Las propiedades fotoelectroquímicas de las películas hacia la oxidación de fenol fueron evaluadas mediante medidas de potencial a circuito abierto (*OCP*) y de fotocorriente. La actividad fotoelectrocatalítica de las películas fue evaluada en la oxidación de fenol en una celda de 2 electrodos.

3.2. EXPERIMENTAL

3.2.1. Materiales

Los siguientes reactivos fueron utilizados como se recibieron sin posterior purificación: fenol (Merck, p.a.), ácido perclórico (Merck, 70 %), ácido nítrico (Carlo Erba, 65 %), hidróxido de sodio (Merck, pellets) y agua Milli-Q (18.2 M Ω ·cm a 25 °C).

3.2.2. Propiedades fotoelectroquímicas de las películas

Las propiedades fotoelectroquímicas de las películas fueron caracterizadas utilizando un potenciostato/galvanostato/ZRA Gamry referencia 600 (*Gamry Instruments*) usando un sistema convencional de 3 electrodos. Como referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (*SCE*) y como contraelectrodo una barra de grafito. Sin embargo, todos los potenciales reportados en este capítulo son respecto al electrodo normal de hidrógeno (*NHE*). El área geométrica del electrodo de trabajo (películas de Bi-Nb-M-O/304 SS) fue

de 3.0 cm². La fotorrespuesta de las películas fue evaluada por medidas de potencial a circuito abierto (*OCP*) y medidas de fotocorriente. La solución electrolítica (60 mL) estuvo compuesta de fenol (50 ppm) y NaClO₄ (0.1 M) a pH 8.5. En todos los casos el sistema fue purgado con nitrógeno durante 20 minutos bajo agitación antes de realizar la prueba. Como fuente de radiación visible se utilizó una lámpara de halogenuro metálico (Philips MHN-TD, 150W); el espectro de emisión de la lámpara se muestra en el Anexo A. Todos los experimentos fotoelectroquímicos fueron realizados a temperatura ambiente (25 °C).

3.2.3. *Evaluación fotoelectrocatalítica de las películas*

La actividad fotoelectrocatalítica de las películas fue evaluada en la oxidación de fenol usando una celda de 2 electrodos. Las películas preparadas fueron usadas como fotoánodos con un área activa de 3.0 cm². Como cátodo se utilizó una lámina de acero inoxidable AISI/SAE 304 de 2.0 cm x 2.0 cm. Los electrodos fueron colocados frente a frente, separados por una distancia de 1.0 cm y conectados externamente mediante un alambre de cobre a una fuente de poder DC (Agilent 8001A) operada a 1.1 V. Se utilizaron 120 mL de una solución acuosa de fenol (50 ppm) y NaClO₄ 0.1 M (electrolito soporte) a pH 8.5. Como fuente de radiación visible se utilizó una lámpara de halogenuro metálico (ver Anexo A). La diferencia de potencial aplicada a los electrodos y la corriente circulante fueron monitoreados utilizando un multímetro digital (Amprobe 30XR-A). Todos los experimentos fueron realizados con burbujeo de aire en la solución y mantenidos bajo agitación constante de 500 rpm a temperatura ambiente (25 °C). Los cambios en la concentración de fenol fueron determinados por espectroscopia UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Hewlett Packard 8543, midiendo la absorbancia a $\lambda = 269$ nm. Con el fin de evaluar el comportamiento de las películas en el proceso, se realizaron los correspondientes blancos en oscuridad (electrocátalisis), sin potencial aplicado (fotocátalisis) y sin el uso de electrodos (fotólisis).

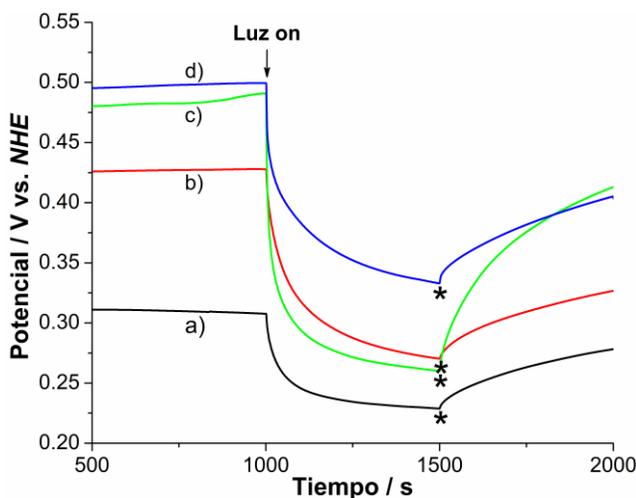
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Medidas de potencial a circuito abierto

En la Figura 15 se presentan las medidas de potencial a circuito abierto de cada una de las películas en función del tiempo.

La iluminación de un semiconductor con radiación igual o mayor a su *band-gap* genera pares electrón-hueco. En el caso de un semiconductor tipo N en contacto con una solución electrolítica en ausencia de un potencial externo (es decir, a *OCP*), los electrones fotogenerados se acumulan en la banda de conducción lo cual genera un decrecimiento del valor de *OCP* (Lei et al., 2013). Teniendo en cuenta lo anterior, según la Figura 15 se observa que todas las películas exhiben un comportamiento de semiconductor tipo N.

Figura 15. Medidas de potencial a circuito abierto en función del tiempo bajo irradiación con luz visible: a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS, d) Bi-Nb-In-O/304 SS (electrolito soporte: 0.1 M de NaClO₄; 50 ppm de fenol; pH 8.5).



Los portadores de carga fotogenerados (electrones y huecos) pueden promover reacciones de óxido-reducción en la interfaz semiconductor/electrolito (Straka et al., 2008). Los huecos pueden reaccionar con grupos hidroxilo (OH⁻) previamente adsorbidos para producir radicales hidroxilo (OH[•]). Estos radicales pueden oxidar el fenol en la superficie

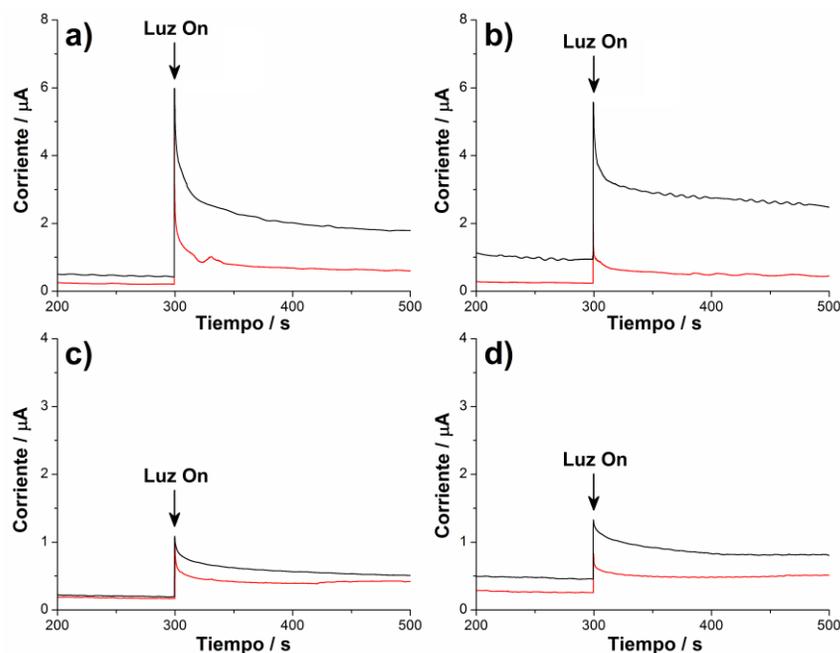
del semiconductor, lo que se conoce como fotocátalisis indirecta. Por otra parte, el fenol puede ser oxidado directamente por los huecos fotogenerados, lo cual se conoce como fotocátalisis directa. Mientras tanto, los electrones en la banda de conducción pueden reducir el oxígeno (O_2) para formar el anión radical superóxido ($\bullet O_2^-$).

Después que la irradiación es apagada (indicado por * en la figura), hay una lenta respuesta del material en la recuperación de los valores de *OCP* lo cual es debido a la presencia de defectos superficiales en la película. Esto fue observado en las micrografías *SEM* de las películas como aglomerados de tamaño y forma irregulares (para más detalles, ver la sección 2.3.1). Los defectos se comportan como trampas de portadores de carga que limitan las propiedades de transporte fotoeléctrico de los materiales (Anta, 2012).

3.3.2. Medidas de fotocorriente

En la Figura 16 se presenta la respuesta fotocorriente-tiempo para cada una de las películas evaluada en ausencia y presencia de fenol. Como se vio en la sección 3.3.1, la iluminación de las películas genera pares electrón-hueco; al aplicar un potencial externo positivo, los electrones fotogenerados son transportados hacia el contraelectrodo. Esto causa un incremento en la corriente del sistema (fotocorriente) la cual luego decrece hasta alcanzar un valor de estado estacionario (Hagfeldt, Lindström, Södergren, & Lindquist, 1995a). Mientras tanto, los huecos quedan ubicados en la superficie de la película. En ausencia de fenol, los electrones y huecos pueden reducir u oxidar el agua en la superficie de los electrodos, respectivamente (H. Zhao, Jiang, Zhang, & Wen, 2007). En presencia de fenol en la solución, los huecos pueden oxidar el fenol directa o indirectamente, como se vio en las medidas de *OCP* (sección 3.3.1). El proceso de oxidación de fenol “inyecta” electrones en la banda de valencia de las películas semiconductoras, lo cual genera un mayor incremento en la fotocorriente del sistema. Este comportamiento se observó en todas las películas.

Figura 16. Fotocorriente vs. tiempo bajo irradiación con luz visible a potencial constante de +1.0 V vs. *NHE*: a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS, d) Bi-Nb-In-O/304 SS (electrolito soporte: 0.1 M de NaClO₄; pH 8.5; líneas negras: en presencia de 50 ppm de fenol; líneas rojas: sólo electrolito soporte).



En la Figura 16 se observa que la fotocorriente de estado estacionario en presencia de fenol ($I_{Ph\ SS}$) es más alta en todas las películas en comparación con la fotocorriente en ausencia de fenol ($I_{Ph\ SE}$). Los valores normalizados de la fotocorriente de estado estacionario ($I_{Ph\ SS}/I_{Ph\ SE}$) para cada una de las películas se presentan en la Tabla 8. Las diferencias en las películas son atribuidas a la presencia de diferentes mezclas de óxidos en cada una de ellas. La película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS mostró la fotorrespuesta más alta, lo cual puede ser atribuido a su menor *band-gap* (ver sección 2.3.4 y Anexo D para mayores detalles). Una mayor fotorrespuesta implica una mayor cantidad de portadores de carga disponibles, con lo cual se espera una mayor fotoactividad.

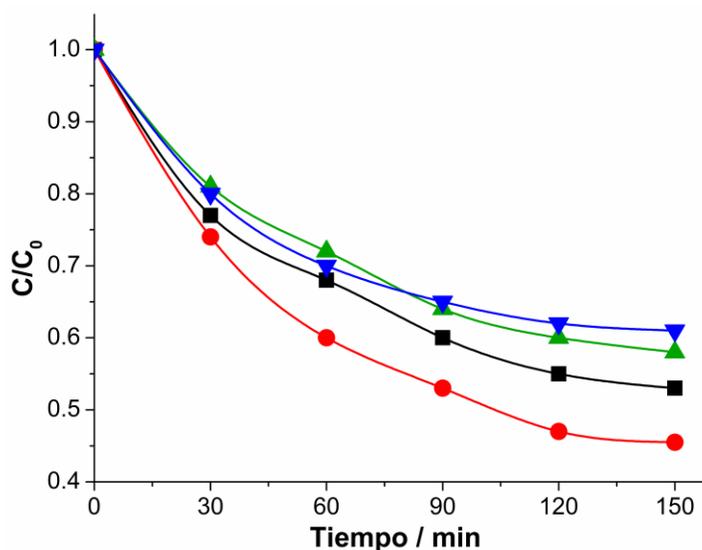
Tabla 8. Valores normalizados de la fotocorriente de estado estacionario de cada una de las películas.

Película	$I_{Ph\ SS}/I_{Ph\ SE}$
Bi-Nb-Al-O/304 SS	3.5
Bi-Nb-Fe-O/304 SS	7.3
Bi-Nb-Ga-O/304 SS	1.3
Bi-Nb-In-O/304 SS	1.4

3.3.3. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol

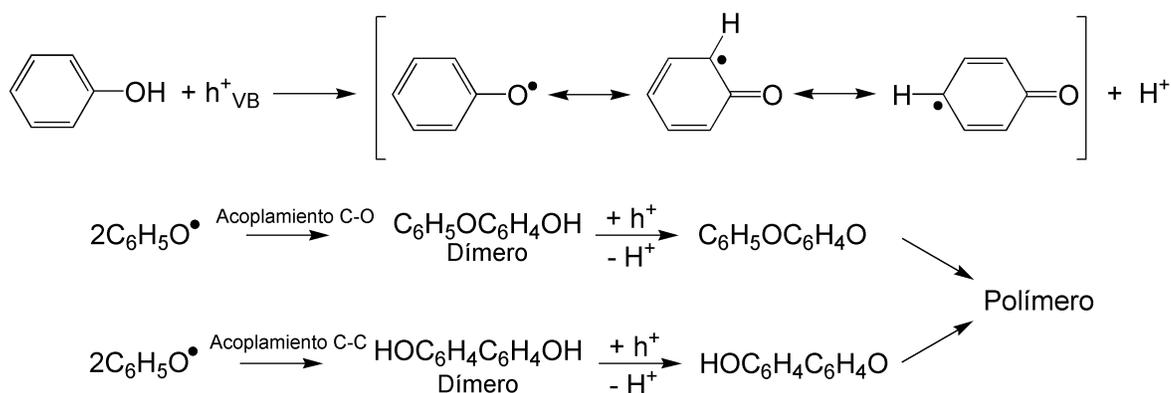
En la Figura 17 se muestra la actividad fotoelectrocatalítica de cada una de las películas hacia la oxidación de fenol. Se puede observar que las películas exhiben el siguiente rendimiento fotoelectrocatalítico: Bi-Nb-Fe-O/304 SS > Bi-Nb-Al-O/304 SS > Bi-Nb-Ga-O/304 SS > Bi-Nb-In-O/304 SS. La actividad de las películas fue consistente con los resultados de las medidas de fotocorriente en las cuales la película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS exhibió la mayor fotoactividad.

Figura 17. Concentración relativa de fenol vs. tiempo usando las películas de: (■) Bi-Nb-Al-O/304 SS, (●) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, (▲) Bi-Nb-Ga-O/304 SS, (▼) Bi-Nb-In-O/304 SS.



Vale la pena mencionar que durante todas las pruebas fotoelectrocatalíticas se evidenció la formación de un precipitado de color marrón (ver Anexo E). Esto ha sido evidenciado en diferentes trabajos y es una consecuencia de la polimerización del fenol en la superficie del fotoánodo (Bao et al., 2010; Belhadj Tahar, Abdelhédi, & Savall, 2009; Montilla, Morallón, & Vázquez, 2005).

Figura 18. Ruta de reacción de la polimerización fotoelectroquímica de fenol propuesta en la literatura (Bao et al., 2010; Belhadj Tahar et al., 2009; Chatzisyneon et al., 2010; Santos et al., 2002).

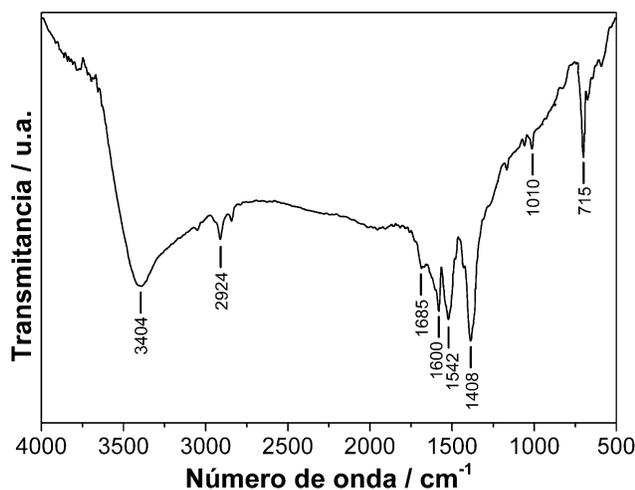


La formación de precipitado sugiere que la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol sobre las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS procede preferiblemente por una vía directa, como se muestra en la Figura 18. Este precipitado (polifenol) puede limitar la eficiencia del proceso debido a la pasivación de la película o al apantallamiento de los fotones incidentes sobre el fotoánodo. Todo esto implica que no es posible alcanzar porcentajes de degradación más altos.

En la Figura 19 se presenta el espectro de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) del polifenol formado durante la evaluación fotoelectrocatalítica de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS. La banda ancha cercana a los 3404 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo O-H; la presencia de esta banda indica que hay un gran número

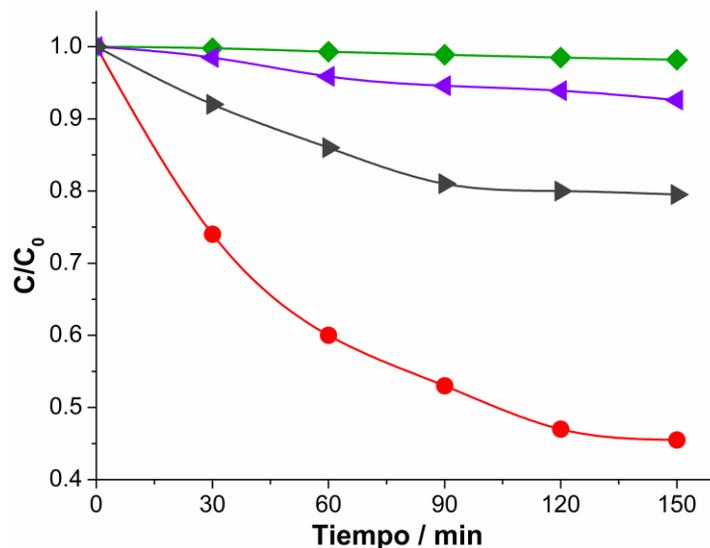
de estos grupos funcionales en el polifenol obtenido. Los picos presentes en 1685, 1600, 1542 y 1408 cm^{-1} se relacionan con las vibraciones de estiramiento C-C. El pico débil que aparece en 1010 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento C-O. Finalmente, las vibraciones C-H aparecen en la región de la banda de 715 cm^{-1} (Bao et al., 2010).

Figura 19. Espectro FT-IR del precipitado formado durante los experimentos fotoelectrocatalíticos.



En la Figura 20 se presentan los resultados obtenidos para cada blanco de reacción en términos de concentración relativa de fenol vs. tiempo, usando una película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS. La contribución de los procesos fotolíticos (sólo luz, sin catalizador) y fotocatalíticos (sin aplicación de potencial externo) hacia la oxidación de fenol es baja, alcanzándose porcentajes de degradación de 2.0 % y 7.5 % en 150 minutos de reacción, respectivamente. La película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS también mostró habilidad para llevar a cabo la oxidación electrocatalítica de fenol. En este caso se obtuvo un porcentaje de degradación de 21 %. Sin embargo, con la iluminación de la película (proceso fotoelectrocatalítico) se alcanza un porcentaje de degradación de 56 % transcurridos 150 min de reacción. Esto indica un aumento en la actividad de 2.7 veces en comparación con el proceso electrocatalítico.

Figura 20. Concentración relativa de fenol vs. tiempo para cada blanco de reacción usando una película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS: (●) fotoelectrocatalísis, (▶) electrocatalísis, (◀) fotocatalísis y (◆) fotólisis.



Los resultados obtenidos demuestran que las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) pueden ser usadas en celdas fotoelectrocatalíticas para la oxidación de fenol.

3.4. CONCLUSIONES

Los resultados electroquímicos muestran un marcado incremento en la corriente cuando las películas son iluminadas. Este incremento está relacionado con la oxidación de fenol. Las películas de Bi-Nb-Al-O/304 SS y Bi-Nb-Fe-O/304 SS fueron las que presentaron mayor valor de fotocorriente de estado estacionario normalizada, lo cual se relaciona con una mayor fotoactividad hacia la oxidación de fenol. Todas las películas presentaron actividad fotoelectrocatalítica hacia la oxidación de fenol. Los resultados muestran que la oxidación de fenol transcurre preferentemente por una vía de oxidación directa, lo cual conlleva a la formación de polifenoles que se evidencian con la formación de un precipitado. Este precipitado limita la eficiencia del proceso debido al apantallamiento de la irradiación sobre el fotoánodo. Sin embargo, los resultados de los blancos de reacción muestran que el

Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol usando como fotoánodos películas de óxidos mixtos semiconductores de Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)

proceso fotoeletrocatalítico es más eficiente hacia la oxidación de fenol que los procesos fotocatalíticos o electroquímicos.

4. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR FOTOELECTRÓLISIS DE SOLUCIONES ACUOSAS DE FENOL USANDO COMO FOTOÁNODOS PELÍCULAS DE ÓXIDOS MIXTOS DEL TIPO Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)

Resumen

En el presente capítulo se muestran los resultados de los procesos simultáneos de producción de hidrógeno y oxidación de fenol por fotoelectrólisis, usando como fotoánodos películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) en un sistema de tres electrodos. Los resultados muestran que todas las películas tienen la capacidad de llevar a cabo la producción de hidrógeno en un proceso fotoelectroquímico en las condiciones de reacción evaluadas y la actividad de las películas es mayor en comparación con el proceso electroquímico análogo (en oscuridad). La película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS exhibió la mayor actividad fotoelectrolítica y está relacionada con su bajo *band-gap* y la presencia de óxidos que tienen buenas propiedades fotocatalíticas, como es el caso de Bi₂O₃ y BiFeO₃. Los resultados indican que este tipo de materiales pueden ser usados en celdas fotoelectroquímicas para llevar a cabo simultáneamente la producción de hidrógeno y la oxidación de fenol.

4.1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el hidrógeno se considera como una alternativa muy promisoría para reemplazar los combustibles fósiles debido a que es un combustible limpio y no tóxico y puede ser obtenido mediante diferentes procesos y fuentes renovables (Mishra, 2003; Navarro, Sánchez-Sánchez, Alvarez-Galvan, Valle, & Fierro, 2009; Yazici, Tatli, Galip, & Erbil, 1995), como es el caso de los combustibles fósiles, la biomasa y el agua (Akira Fujishima & Honda, 1972; Holladay et al., 2009; Navarro, Peña, & Fierro, 2007). Por otro lado, el fenol es reconocido como una sustancia altamente tóxica y está presente en aguas

residuales de diferentes industrias como la petroquímica, textil, papeleras, pinturas, etc. (Ahmed et al., 2010).

Recientemente, la fotoelectrólisis es un proceso que ha atraído mucho la atención debido a que es posible llevar a cabo simultáneamente procesos de remediación ambiental y de producción de energías limpias y renovables como el hidrógeno (Brillas & Martí, 2009; Sirés & Brillas, 2012). En la actualidad, las investigaciones están enfocadas en la búsqueda de nuevos materiales semiconductores capaces de absorber radiación visible con el fin de tomar ventaja de la radiación solar incidente sobre la tierra.

En los capítulos anteriores se han mostrado las propiedades estructurales y fotoelectroquímicas de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) y su actividad en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Los resultados muestran que este tipo de materiales pueden ser usados en celdas fotoelectroquímicas. Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en la producción de hidrógeno a partir de la fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol, usando como fotoánodos películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).

4.2. EXPERIMENTAL

4.2.1. Materiales

Los siguientes reactivos fueron utilizados como se recibieron sin posterior purificación: fenol (Merck, p.a.), ácido perclórico (Merck, 70%), ácido nítrico (Carlo Erba, 65%), hidróxido de sodio (Merck, pellets) y agua Milli-Q (18.2 M Ω ·cm a 25 °C).

4.2.2. Producción de hidrógeno

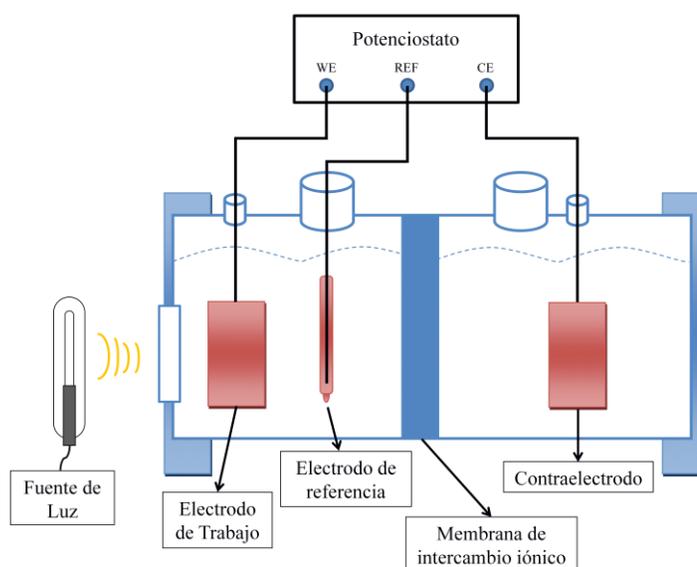
Los experimentos de producción fotoelectrolítica de hidrógeno a partir de soluciones acuosas de fenol fueron llevados a cabo en un sistema de 3 electrodos, usando una celda de dos compartimientos cilíndricos separados por una membrana de intercambio aniónico (Ameridia Neosepta AMX). El esquema de la celda utilizada se presenta en la Figura 21.

Producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol usando como fotoánodos películas de óxidos mixtos del tipo Bi-Nb-M-O ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$)

Las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$) fueron usadas como electrodo de trabajo (fotoánodos) con un área activa de 3.0 cm^2 . Como contraelectrodo se utilizó una lámina de acero inoxidable AISI/SAE 304 platinizada (para detalles en la preparación del contra electrodo, véase el Anexo F). Los electrodos fueron colocados frente a frente y separados por una distancia de 2 cm.

El electrodo de referencia fue un electrodo de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl , 3.0 M). Se utilizaron 70 mL (35 mL en cada uno de los compartimientos de la celda) de una solución acuosa de fenol de 50 ppm y 0.1 M de NaClO_4 (electrolito soporte) a pH 8.5. Como fuente de radiación visible se utilizó una lámpara de halogenuro metálico (Philips MHN-TD, 150W; ver Anexo A). El potencial de la celda fue controlado por un Potenciostato/galvanostato (Autolab, Metrohm, modelo PGSTAT 302N). Antes de realizar los experimentos de producción de hidrógeno, se realizaron medidas de voltametría lineal con el fin de establecer el potencial a ser aplicado a los fotoánodos. Estos experimentos se realizaron a una velocidad de barrido de 10 mV/s .

Figura 21. Esquema de la celda fotoelectroquímica.



Todos los experimentos fueron realizados con burbujeo de aire en el compartimiento del electrodo de trabajo y bajo agitación constante de 600 rpm a temperatura ambiente (25 °C). El compartimiento del contraelectrodo fue burbujeado con nitrógeno durante 20 min antes de cada experimento. La cantidad de hidrógeno producido fue monitoreada cada 30 minutos durante 3 horas usando un detector de gases CROWCON Tetra Gas Analyzer (rango de detección de 0-1000 ppm; límite de detección de 1 ppm). Finalmente, los cambios en la concentración de fenol fueron determinados por espectroscopia UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Hewlett Packard 8543, midiendo la absorbancia a $\lambda = 269$ nm. Los experimentos de electrólisis (en la oscuridad) también fueron realizados con fines comparativos.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

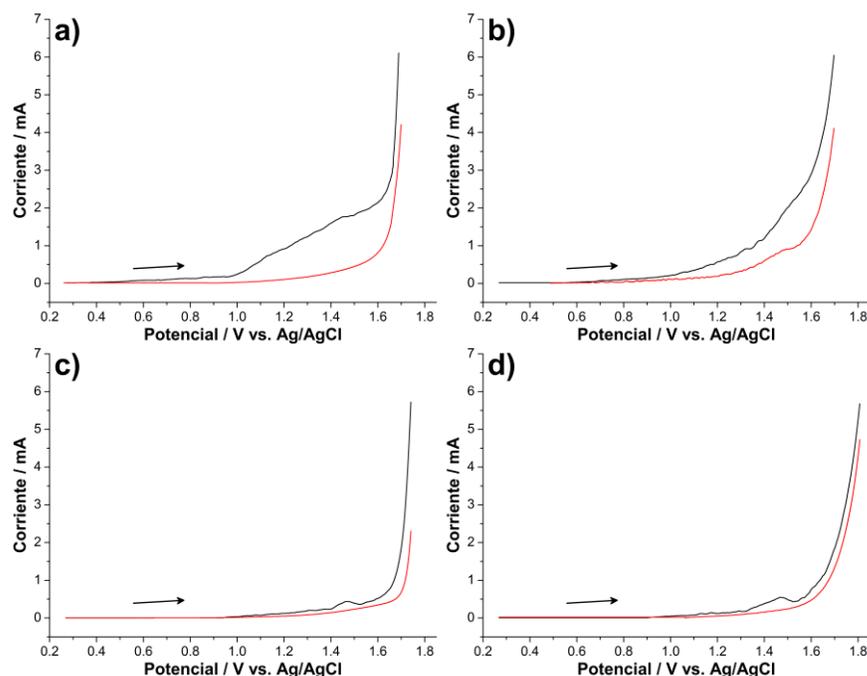
4.3.1. Medidas de voltametría de barrido lineal

Con el fin de establecer el potencial a aplicar a las películas en los experimentos de producción de hidrógeno, se realizaron medidas de voltametría lineal. En la Figura 22 se presentan los resultados obtenidos para cada una de las películas en la oscuridad y bajo iluminación. En todos los casos el potencial de barrido se inició a potencial de circuito abierto. En la oscuridad, solamente se observó un pico anódico para la película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS a 1.48 V vs. Ag/AgCl relacionado con la oxidación electroquímica de fenol (Fig. 22b). Lo anterior puede indicar que la adsorción de fenol en esta película es mayor que para las demás. Además, teniendo en cuenta los resultados obtenidos bajo iluminación, este valor es el potencial de oxidación del fenol bajo las condiciones evaluadas. Adicionalmente, las películas de Bi-Nb-Al-O/304 SS y Bi-Nb-Fe-O/304 SS exhibieron un mayor incremento en la corriente cuando son iluminadas en comparación con las películas de Bi-Nb-Ga-O/304 SS y Bi-Nb-In-O/304 SS. Este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta la composición de las películas. Las películas de Bi-Nb-Ga-O/304 SS y Bi-Nb-In-O/304 SS tienen la mayor y menor proporción de bismuto de toda la serie, respectivamente, como lo muestran los resultados de XPS (ver sección 2.3.2). Considerando además que la naturaleza de las propiedades fotoelectroquímicas de este tipo de materiales

Producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol usando como fotoánodos películas de óxidos mixtos del tipo Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)

pertenece a las del óxido de bismuto (ver sección 2.3.4), un exceso o deficiencia de este óxido afecta significativamente la actividad fotoelectrolítica de las películas.

Figura 22. Voltamogramas de barrido lineal en la oscuridad (líneas rojas) y bajo iluminación con luz visible (líneas negras) de las películas de a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y d) Bi-Nb-In-O/304 SS (50 ppm de fenol, 0.1 M de NaClO₄, pH 8.5, 10 mV/s).



Todas las películas exhibieron una corriente más alta bajo iluminación en comparación con la oscuridad a valores iguales o mayores al potencial de oxidación del fenol. Por lo tanto, se seleccionó un potencial de 1.6 V vs. Ag/AgCl para llevar a cabo los experimentos de producción de hidrógeno con el fin de asegurar la oxidación del fenol.

4.3.2. Actividad fotoelectrolítica de las películas

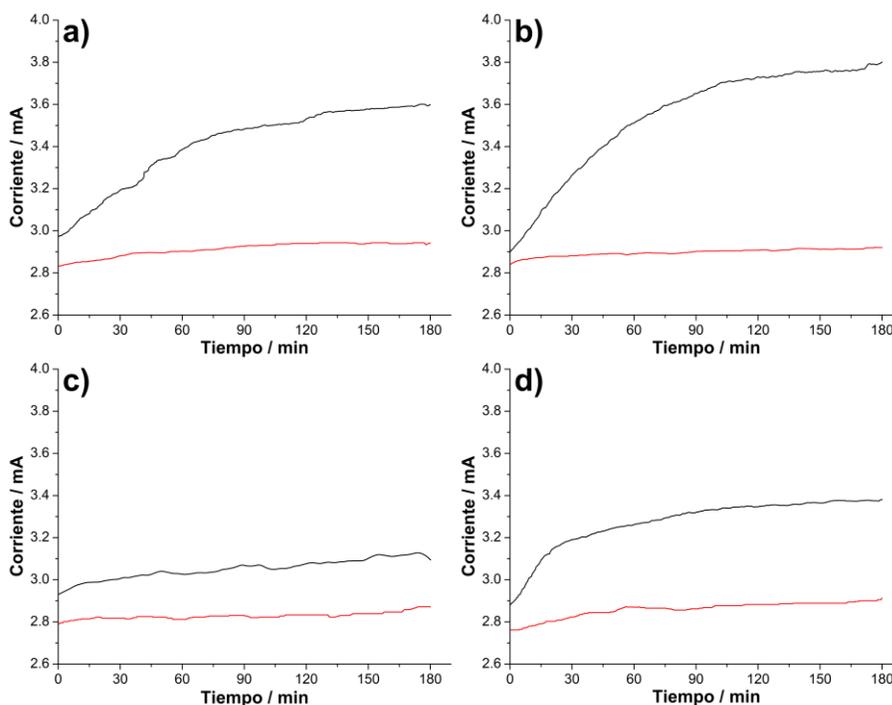
En la Figura 23 se presentan las medidas de corriente vs. tiempo para cada una de las películas durante 3 h de los experimentos de fotoelectrólisis (líneas negras) y electrólisis

Producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol usando como fotoánodos películas de óxidos mixtos del tipo Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)

(líneas rojas) de soluciones acuosas de fenol. En todos los casos se observa un aumento continuo de la corriente a través del tiempo.

La iluminación de un semiconductor con radiación de igual o mayor energía a su *band-gap* genera pares electrón-hueco (e^-h^+). Bajo la aplicación de un potencial anódico externo, los electrones fotogenerados son transportados hacia el contraelectrodo, mientras los huecos se acumulan en la superficie del semiconductor. Este proceso genera un continuo incremento en la corriente del sistema a través del tiempo. Los electrones pueden llevar a cabo la producción de hidrógeno a través de la reducción de H_2O (pH básico) (Tseng, Tseng, & Chen, 2010) mientras que los huecos pueden oxidar especies previamente adsorbidas, como es el caso del fenol (Hoffmann et al., 1995; H. Zhang et al., 2009).

Figura 23. Medidas de corriente vs. tiempo en la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis (líneas negras) y electrólisis (líneas rojas) de soluciones acuosas de fenol (1.6 V vs. Ag/AgCl, 50 ppm, $NaClO_4$ 0.1 M, pH 8.5) usando como fotoánodos películas de: a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y d) Bi-Nb-In-O/304 SS.

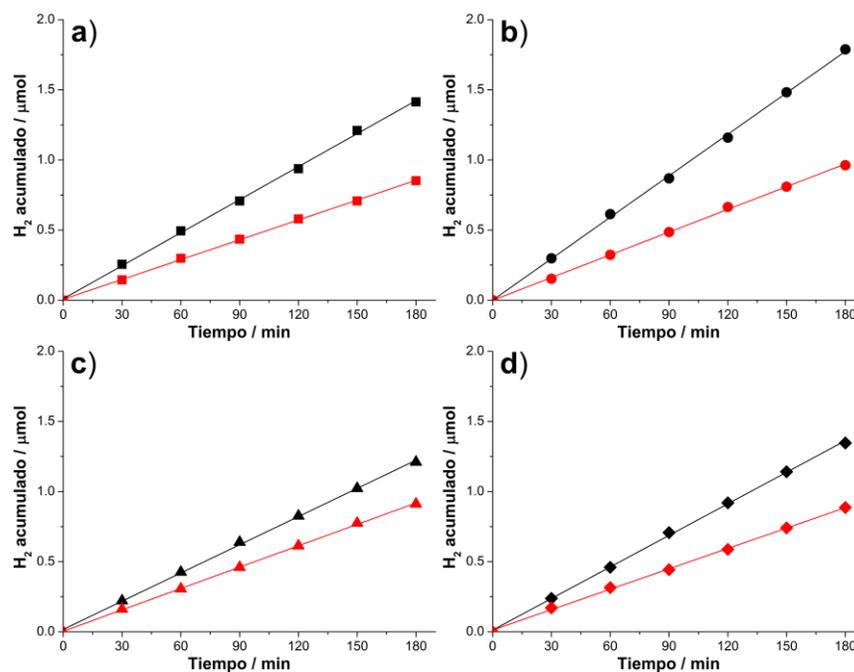


Producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol usando como fotoánodos películas de óxidos mixtos del tipo Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)

Durante los primeros 15 min de reacción se observa que el aumento en la corriente es más pronunciado para las películas de Bi-Nb-Fe-O/304 SS y Bi-Nb-In-O/304 SS comparado con las demás películas. A partir de los 15 min de reacción, la corriente para la película de Bi-Nb-In-O/304 SS comienza a estabilizarse mientras que para la de Bi-Nb-Fe-O/304 SS sigue en aumento. Un comportamiento similar a esta última, pero menos pronunciado, se observa en la película de Bi-Nb-Al-O/304 SS, mientras que en la película de Bi-Nb-Ga-O/304 SS se observa que el aumento en la corriente no es tan pronunciado.

En la Figura 24 se presentan las cantidades de hidrógeno producido a través del tiempo para cada una de las películas en los procesos de fotoelectrólisis y electrólisis.

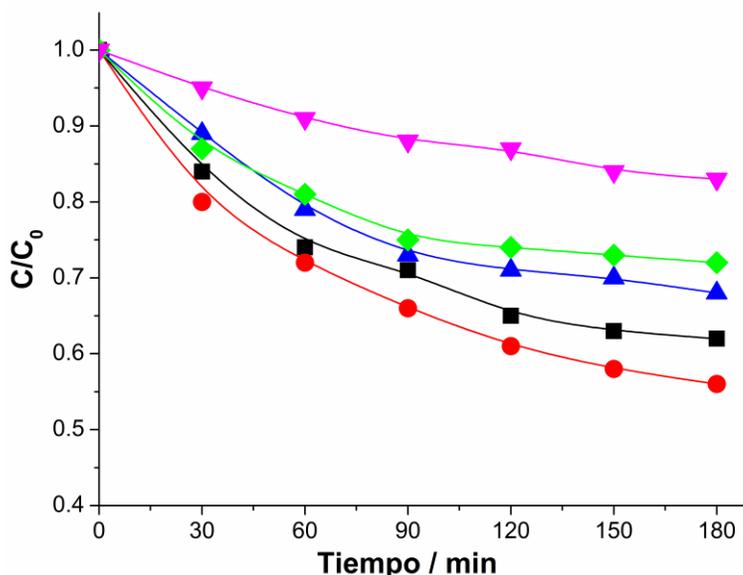
Figura 24. Cantidad total de hidrógeno producido vs. tiempo usando las películas de (a) Bi-Nb-Al-O/304 SS, (b) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, (c) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y (d) Bi-Nb-In-O/304 SS bajo luz visible (líneas negras) y en oscuridad (líneas rojas).



Para todos los casos se observa que la producción de hidrógeno es lineal con el tiempo. La cantidad de hidrógeno producido por fotoelectrólisis para todas las películas fue más alta en comparación con el proceso electroquímico análogo (en oscuridad). La eficiencia de las películas en la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis sigue el siguiente orden: Bi-Nb-Fe-O/304 SS > Bi-Nb-Al-O/304 SS > Bi-Nb-In-O/304 SS > Bi-Nb-Ga-O/304 SS.

En la Figura 25 se muestra la actividad fotoelectrocatalítica de las películas hacia la oxidación de fenol. Vale la pena mencionar que el porcentaje de oxidación de fenol alcanzado con cada una de las películas sin la aplicación de potencial externo (es decir, fotocatalisis) fue de 6 % aproximadamente. Además, no fue posible obtener hidrógeno en estas condiciones de reacción.

Figura 25. Concentración relativa de fenol vs. tiempo durante los experimentos fotoelectrolíticos usando las películas de (■) Bi-Nb-Al-O/304 SS, (●) Bi-Nb-Fe-O/304 SS, (▲) Bi-Nb-Ga-O/304 SS y (◆) Bi-Nb-In-O/304 SS bajo luz visible y (▼) Bi-Nb-Fe-O/304 SS en oscuridad (electrólisis).



Producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol usando como fotoánodos películas de óxidos mixtos del tipo Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In)

Los resultados muestran que la película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS alcanzó el mayor porcentaje de oxidación de fenol con un 44 % mientras que la película de Bi-Nb-In-O/304 SS fue la menos activa con un valor de 28 %. Se puede observar que las películas exhiben el siguiente rendimiento fotoelectrocatalítico: Bi-Nb-Fe-O/304 SS > Bi-Nb-Al-O/304 SS > Bi-Nb-Ga-O/304 SS > Bi-Nb-In-O/304 SS.

En la Tabla 9 se presenta el resumen de la actividad fotoelectrolítica de cada una de las películas, transcurridas 3 h de reacción. Los valores de corriente acumulada fueron calculados teniendo en cuenta la integral de las curvas corriente vs. tiempo (Figura 23). La velocidad de producción de hidrógeno fue estimada a partir de la pendiente de la regresión lineal de las gráficas de hidrógeno acumulado vs. tiempo (Figura 24). El incremento en la producción de hidrógeno por iluminación de las películas relaciona la cantidad de hidrógeno producido en el proceso de fotoelectrólisis en comparación con el proceso electrolítico análogo (en oscuridad).

Tabla 9. Resumen de la actividad fotoelectrolítica de las películas de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) en la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol, transcurridas 3 h de reacción.

Película	Corriente Acumulada (mA × min)	Velocidad de producción de H ₂ (μmol H ₂ /min)	Cantidad total de H ₂ producido (μmol) *	Incremento en la producción de hidrógeno por iluminación (%)	Porcentaje de oxidación de fenol (%)
Bi-Nb-Al-O/304 SS	614	0.00785	1.41 (0.85)	66.0	38
Bi-Nb-Fe-O/304 SS	638	0.00986	1.79 (0.96)	86.5	44
Bi-Nb-Ga-O/304 SS	550	0.00670	1.21 (0.91)	33.0	32
Bi-Nb-In-O/304 SS	590	0.00751	1.35 (0.89)	51.7	28

* Los valores mostrados entre paréntesis corresponden a la cantidad total de hidrógeno producido después de 3 horas de reacción en el proceso de electrolisis (en oscuridad).

Los resultados muestran que hay una relación directa entre la corriente acumulada y la cantidad total de hidrógeno producido, así como el incremento en la producción de

hidrógeno por la iluminación de las películas. Este comportamiento es esperado para un proceso fotoelectroquímico de acuerdo a la ley de Faraday (Bard, 2001). En este sentido, la película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS exhibió la más alta actividad en la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol.

La alta actividad de la película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS hacia la producción de hidrógeno y la oxidación de fenol puede ser relacionada con su bajo *band-gap* (2.47 eV) (Roper-Vega et al., 2010), las posiciones de las bandas de valencia y de conducción y la presencia de la fase cristalina tipo perovskita (BiFeO₃), la cual ha mostrado en otros estudios que tiene buenas propiedades fotocatalíticas (T Soltani & Entezari, 2013; Xian et al., 2011). Estas propiedades conllevan a la formación de una gran cantidad de portadores de carga en comparación con las demás películas, lo cual es confirmado por los resultados de corriente-tiempo.

En el caso de las películas de Bi-Nb-Ga-O/304 SS y Bi-Nb-In-O/304 SS, no fue posible correlacionar directamente la corriente acumulada en el proceso (y por lo tanto la producción de hidrógeno) con la oxidación de fenol. La película de Bi-Nb-In-O/304 SS produce una mayor cantidad de hidrógeno mientras que la película de Bi-Nb-Ga-O/304 SS es más activa hacia la oxidación de fenol. Esto es debido a que, de hecho, la oxidación de fenol y la producción de hidrógeno ocurren por dos principios diferentes. La producción de hidrógeno se relaciona con la corriente circulante en el sistema mientras que la oxidación de fenol está relacionada con la capacidad oxidativa del semiconductor (lo que involucra la posición de la banda de valencia) y los procesos que ocurren en la superficie de este: transporte de masa, potenciales redox y las propiedades de adsorción de especies en solución (J.-M. Herrmann, 2005).

En un trabajo previo, nosotros hemos mostrado que la película de Bi-Nb-Ga-O/304 SS exhibe buena actividad fotocatalítica hacia la oxidación de sustancias en solución (Roper-Vega et al., 2010; Rosas-Barrera, Roper-Vega, et al., 2011). Esto puede ser debido a la

presencia de la fase cristalina tipo silenita ($\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$) la cual exhibe buenas propiedades fotocatalíticas (Lin et al., 2008). Sin embargo, las medidas de corriente-tiempo sugieren que las propiedades de transporte de carga de la película de Bi-Nb-Ga-O/304 SS no son buenas comparadas con las demás. Esto explica la baja eficiencia de este material hacia la producción de hidrógeno.

La actividad fotocatalítica de la película de Bi-Nb-Al-O/304 SS se relaciona con su bajo *band-gap* (2.79 eV) y las propiedades de transporte fotoeléctrico, las cuales se han mostrado a ser comparables con las de la película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS.

Los resultados muestran que la actividad fotoelectrolítica de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) hacia la producción de hidrógeno a partir de soluciones acuosas de fenol es una suma de efectos como la cantidad y tipo de óxidos presentes, el *band-gap*, las posiciones de las bandas de valencia y de conducción y las propiedades de transporte de carga.

4.4. CONCLUSIONES

Las películas semiconductoras de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) son activas fotoelectrolíticamente durante la producción de hidrógeno y la oxidación de fenol en un sistema de tres electrodos. La actividad y eficiencia de las películas está relacionada con una suma de efectos como la cantidad y tipo de óxidos presentes, el *band-gap*, las posiciones de las bandas de valencia y de conducción y las propiedades de transporte de carga.

La película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS presentó la mayor actividad hacia la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol. Esto es debido al bajo *band-gap* del material y a la presencia de las fases cristalinas de Bi_2O_3 y BiFeO_3 las cuales se ha mostrado que exhiben excelentes propiedades fotocatalíticas.

5. PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE Bi₂O₃-TiO₂/ITO ACTIVAS BAJO LUZ VISIBLE

Resumen

En este capítulo se presenta la preparación, caracterización y evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas de películas multicapa de Bi₂O₃-TiO₂/ITO, obtenidas a partir de soles acuosos de oxihidróxidos de Bi(III) y Ti(IV) sobre láminas de vidrio conductor ITO mediante la técnica *dip-coating*. Los soles precursores de Bi₂O₃ fueron caracterizados mediante *DLS*, *SEM* y *XRD* mientras que la composición y morfología de las películas fueron caracterizadas por *SEM-EDS*. Las propiedades fotoelectroquímicas de las películas fueron estudiadas en la oxidación de ácido salicílico mediante medidas de voltametría lineal y de fotocorriente. El análisis por *XRD* evidencia que los polvos de Bi₂O₃ obtenidos a partir de los soles corresponden a la fase tetragonal β . Las películas obtenidas consisten en una capa de TiO₂ con partículas de β -Bi₂O₃ dispersas por toda la superficie analizada. Las medidas de voltametría lineal muestran que las películas de β -Bi₂O₃-TiO₂/ITO presentan valores de fotocorriente en la región anódica mayores en comparación con películas de TiO₂/ITO usada como referencia. Las medidas de fotocorriente mostraron que las películas de β -Bi₂O₃-TiO₂/ITO exhiben una alta respuesta a la luz visible ($\lambda > 420$ nm) respecto a las películas de TiO₂/ITO, produciendo una mayor fotocorriente de estado estacionario. La actividad de este tipo de *composites* puede ser explicada teniendo en cuenta que el β -Bi₂O₃ funciona como un sensibilizador del TiO₂, absorbiendo radiación visible. La actividad fotoelectrocatalítica de las películas de β -Bi₂O₃-TiO₂/ITO en la oxidación de ácido salicílico bajo irradiación con luz visible fue más alta en comparación con la película TiO₂/ITO. En general, los resultados muestran que este tipo de materiales son activos bajo luz visible y pueden ser usados en celdas fotoelectroquímicas.

5.1. INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores se mostró que en las películas semiconductoras de óxidos mixtos del tipo Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) predominan las propiedades fotoelectroquímicas del óxido de bismuto (III), las cuales se ven modificadas con la adición de diferentes óxidos metálicos. Durante la investigación que comprendía el desarrollo de la presente tesis doctoral y de acuerdo a los resultados obtenidos, surgió la idea de explorar mejor las propiedades fotoelectroquímicas del óxido de bismuto, teniendo en cuenta las ventajas que presenta este material y que se mencionan a continuación.

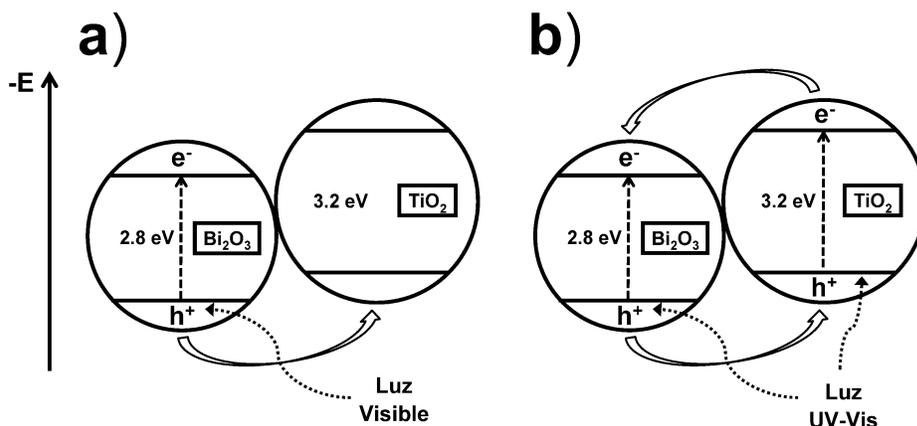
El óxido de bismuto (III) (Bi_2O_3) es un semiconductor que ha atraído considerable interés en los investigadores a nivel mundial debido a sus propiedades térmicas y dieléctricas, índice de refracción, conductividad eléctrica y propiedades de absorción de luz visible (Gujar, Shinde, & Lokhande, 2006; Hameed, Montini, Gombac, & Fornasiero, 2008; Weidong et al., 2007; L. Zhang et al., 2006). Sus propiedades físicas y químicas son determinadas por el método de preparación lo cual le permite ser usado en una amplia variedad de aplicaciones como sensores, recubrimientos ópticos y fotocatalisis (Brezesinski, Ostermann, Hartmann, Perlich, & Brezesinski, 2010a; Gujar, Shinde, Lokhande, & Han, 2006; Leontie, 2006; Shimano, Suetsugu, Miura, & Yamazoe, 1998; Xiaohong, Wei, & Weidong, 2007). Se conocen 4 polimorfismos del Bi_2O_3 , denotados como monoclinico (α), tetragonal (β), cúbico centrado en el cuerpo (γ) y cúbico centrado en las caras (δ) (Cabot, Marsal, Arbiol, & Morante, 2004; Hou et al., 2013; Shuk, Wiemhöfer, Guth, Göpel, & Greenblatt, 1996). Entre ellas, la fase β - Bi_2O_3 ha exhibido una actividad fotocatalítica más alta comparada con las otras fases (Cheng et al., 2010; Zhu, Lian, Hojamberdiev, & Que, 2013). Las propiedades fotocatalíticas del β - Bi_2O_3 han sido estudiadas en la oxidación de compuestos orgánicos como el acetaminofén (Xiao et al., 2013), fenol, 4-clorofenol (Eberl & Kisch, 2010), azo-compuestos (rodamina B (J. Wang et al., 2013; Y. Wang, Wen, Ding, & Shan, 2010), azul de metileno, metil naranja y naranja G (Schlesinger, Schulze, Hietschold, & Mehring, 2013)) y en la descomposición reductiva de pentaclorofenol (Yin, Niu, Shen, & Chen, 2010). En todos los casos, este semiconductor ha

exhibido excelente fotoactividad bajo irradiación con luz visible. Sin embargo, el Bi_2O_3 por sí solo exhibe baja eficiencia en procesos fotoquímicos debido a la alta recombinación del par electrón-hueco y presencia de fotocorrosión (Hameed et al., 2008; Y. Wang et al., 2010).

Por otro lado, el dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor más ampliamente estudiado en aplicaciones fotoelectrocatalíticas debido a su inercia química, naturaleza anfotérica de la superficie, baja toxicidad y alta eficiencia fotocatalítica (Choi et al., 1994; Akira Fujishima & Honda, 1972; Akira Fujishima et al., 2000; Akira Fujishima & Zhang, 2006; Hoffmann et al., 1995; H. Zhang et al., 2009). Sin embargo, el TiO_2 sólo puede ser excitado por radiación UV debido a su amplio *band-gap* ($E_g \sim 3.2$ eV) (Akira Fujishima & Zhang, 2006), lo que permite aprovechar sólo alrededor del 5% del espectro solar incidente sobre la superficie terrestre (G. Li, Yip, Hu, & Wong, 2011; Di Paola et al., 2012).

Recientemente se han desarrollado *composites* de Bi_2O_3 - TiO_2 y sus propiedades fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas han sido evaluadas en la oxidación de azo-compuestos como el X-3B (Jingjing Xu et al., 2008), metil naranja (Liu, Xin, Wang, Luo, & Yin, 2010) y de 2,4-diclorofenol (X. Zhao et al., 2011) y p-clorofenol (Bian et al., 2008; Jing-jing Xu, Chen, & Fu, 2011). Los resultados muestran que este *composite* presenta una mayor fotoactividad con respecto a los fotocatalizadores individuales (Bi_2O_3 o TiO_2). La actividad del Bi_2O_3 - TiO_2 puede ser explicada considerando que el Bi_2O_3 funciona como un sensibilizador del TiO_2 absorbiendo radiación visible. El potencial relativo de la banda de valencia del Bi_2O_3 es más bajo que el del TiO_2 , como se muestra en la Figura 26.

Figura 26. Diagrama esquemático de energías de la heterounión $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. En la figura se muestran las posiciones relativas de las bandas de valencia y de conducción así como la transferencia electrón-hueco bajo irradiación (a) visible y (b) UV-Vis.



Bajo irradiación con luz visible, la heterounión del $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ promueve la transferencia de huecos fotogenerados en el Bi_2O_3 hacia la banda de valencia del TiO_2 (Figura 26a). Por otro lado, bajo irradiación con luz UV-Vis, ambos semiconductores son excitados (Figura 26b). En este caso los electrones son “inyectados” desde el TiO_2 hacia el Bi_2O_3 mientras los huecos fotogenerados en el Bi_2O_3 son transferidos hacia la banda de valencia del TiO_2 (Jingjing Xu et al., 2008; J. Yang, Dai, & Li, 2013). Como resultado, se obtiene un sistema que puede ser activo bajo irradiación con luz visible o UV-Vis con un alto poder oxidante, buena estabilidad fotoquímica y propiedades de separación de carga que disminuyen la recombinación del par electrón-hueco (Bian et al., 2008; Liu et al., 2010; Jingjing Xu et al., 2008; Jing-jing Xu et al., 2011; X. Zhao et al., 2011). En este punto, se hace necesario conocer las propiedades fotoelectroquímicas del $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con el fin de establecer el alcance de usar este tipo de materiales para aplicaciones fotocatalíticas o fotoelectrocatalíticas.

Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente capítulo se reporta la preparación y caracterización de las propiedades fotoelectroquímicas de películas delgadas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparadas por el método sol-gel y depositadas en láminas de vidrio

conductor mediante la técnica *dip-coating*. Los soles precursores del óxido de bismuto fueron caracterizados por *DLS* (*dynamic light scattering*), *SEM* y *XRD*. Las películas fueron caracterizadas por *SEM-EDS*, voltametría de barrido lineal y medidas de fotocorriente mientras que la actividad fotoelectrocatalítica de las películas fue evaluada en la oxidación de ácido salicílico (usada como molécula modelo).

5.2. EXPERIMENTAL

5.2.1. Materiales

Los siguientes reactivos fueron utilizados como se recibieron sin posterior purificación: acetato de bismuto(III) (Aldrich, 99.99%), isopropóxido de titanio(IV) (Aldrich, 99.999%), etanol absoluto (Merck), ácido nítrico (Carlo Erba, 65%, grado analítico), monoestearato de polioxietileno(20) sorbitan (Tween-80, Merck), hidróxido de amonio (Aldrich, 28.0-30.0%), agua desionizada (18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25 °C) y láminas de vidrio portaobjetos recubiertas con óxido de indio y estaño (*ITO*; Aldrich, rectangulares, resistividad superficial de 8-12 Ω/sq).

5.2.2. Preparación de los soles y las películas

Los soles precursores de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fueron preparados mediante el método de precipitación-peptización disolviendo 0.148 g de acetato de bismuto (III) en 1.35 mL de una mezcla de HNO_3 :etanol (relación volumétrica de 1:9). Luego se agregaron 0.4 mL de Tween-80 como estabilizante y la solución fue agitada durante 30 minutos a 600 rpm. Por otro lado, en un erlenmeyer se prepararon 100 mL de una solución acuosa de hidróxido de amonio (0.1 M). La solución precursora de bismuto se agregó rápidamente y con agitación vigorosa sobre la solución de hidróxido de amonio. La suspensión resultante fue mantenida en agitación constante (600 rpm) durante 30 h a 25 °C hasta que se obtuvo un sol estable. El sol de TiO_2 fue preparado de acuerdo a una metodología desarrollada previamente (Alcober, Alvarez, Bilmes, & Candal, 2002) y descrita a continuación: Se agregaron lentamente y bajo agitación vigorosa 15 mL de isopropóxido de titanio(IV) sobre 180 mL de agua Milli-Q que contenía 1.8 mL de ácido nítrico concentrado. La solución resultante

fue inmediatamente calentada a 80 °C durante 2 h para eliminar la mayoría de los componentes volátiles. Posteriormente la solución fue colocada a reflujo a 80 °C durante 12 h con lo cual se obtuvo un sol estable. Finalmente los soles fueron dializados mediante una membrana tubular de celulosa de 6500 MWCO (*Molecular Weight Cut Off*) hasta un pH de 3.5.

Las películas multicapa de β - Bi_2O_3 - TiO_2 fueron preparadas por *dip-coating* sobre láminas de vidrio *ITO* utilizando una velocidad de inmersión-retiro de 5.0 cm/min. La primera película consistió de una capa de TiO_2 calcinada a 400 °C durante 1 h (rampa de calentamiento de 5.0 °C/min). Luego se depositaron diez (10) capas consecutivas de Bi_2O_3 con calentamiento a 180 °C durante 15 min entre capas. Finalmente las películas obtenidas fueron calcinadas a 400 °C durante 1 h (rampa de calentamiento de 5.0 °C/min).

5.2.3. Caracterización de los soles y las películas

El tamaño de partícula de los soles precursores de β - Bi_2O_3 fue medido en un analizador de tamaño de partícula 90Plus (*Brookhaven Instruments*) equipado con un rayo láser de 657 nm y un detector a un ángulo fijo de 90° a 25 °C.

Los polvos obtenidos a partir de los soles precursores de β - Bi_2O_3 fueron caracterizados por difracción de rayos X (*XRD*). Para esto, los soles fueron lavados 2 veces por centrifugación a 15 000 rpm durante 1 h a 10 °C y el precipitado obtenido fue calcinado a 400 °C durante 1 h. Los perfiles de *XRD* fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X Siemens D5000 operado a 40 kV y 30 mA, usando radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). Se utilizó un filtro de níquel y un paso de 0.02° con un tiempo de cuenta de 1.0 s por paso.

Los soles precursores de β - Bi_2O_3 y las películas de β - Bi_2O_3 - TiO_2 /ITO fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (*SEM*) en un equipo Supra 40 (*ZEISS*) operado a 5.0 kV y equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X

(EDS) (*Oxford Instruments*). Las imágenes fueron obtenidas en el modo de electrones secundarios.

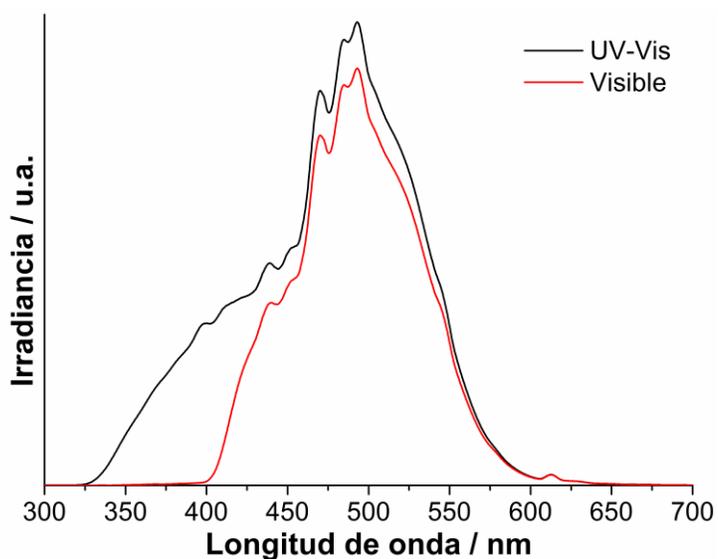
La determinación del *band-gap* de las películas de β -Bi₂O₃-TiO₂/ITO fue realizada mediante espectroscopia UV-Vis. Los espectros de transmitancia UV-Vis en el modo de absorbancia para cada una de las películas fueron obtenidos en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard 4511, en el rango de 300-700 nm. Como blanco de referencia se utilizó una lámina de vidrio conductor ITO calcinada a 400 °C durante 1 hora. El *band-gap* (E_g) de las películas fue calculado usando la ecuación $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2}$, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ la energía del fotón y $m = 1$ para una transición directa entre bandas. El *band-gap* (E_g) fue calculado por extrapolación de la línea recta de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa (Colón, Maicu, Hidalgo, & Navío, 2006a; López, Hernandez-Ventura, Gómez, Tzompantzi, Sánchez, Bokhimi, & García, 2001; Pedraza-Avella, López, Martínez-Ortega, Páez-Mozo, & Gómez, 2009).

5.2.4. *Propiedades fotoelectroquímicas de las películas*

Todos los experimentos fotoelectroquímicos fueron realizados utilizando un analizador electroquímico digital DEA332 equipado con una interfaz electroquímica IMT102 (*Radiometer, Copenhagen*) en una celda convencional de 3 electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl (3M KCl)) y como contraelectrodo una malla de platino. Sin embargo, todos los potenciales son reportados respecto al electrodo normal de hidrógeno (*NHE*). La fuente de radiación fue una lámpara de arco de xenón (Osram XBO, 150W) montada en una carcasa de recolección de alta eficiencia y equipada con un filtro IR consistente en una solución de CuSO₄ colocada entre la lámpara y la celda electroquímica. Para los experimentos realizados con luz visible se utilizó un filtro UV con punto de corte < 420 nm. Los espectros de emisión UV-Vis y visible de la lámpara se muestran en la Figura 27. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente (25 °C). En el Anexo G se presenta el esquema del montaje de la fuente de radiación. Las medidas de voltametría de barrido lineal y de fotocorriente se

llevaron a cabo en una celda de 27 mL con una ventana de cuarzo. El área geométrica del electrodo de trabajo (películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$) fue de 0.4 cm^2 . La solución electrolítica estuvo compuesta de NaClO_4 (0.1 M) a pH 8.5. Antes de cada experimento, el sistema fue purgado con argón bajo agitación durante 20 minutos.

Figura 27. Espectro de emisión de la fuente de radiación: UV-Vis (línea negra) y visible (línea roja).



Los experimentos de oxidación fotoelectrocatalítica de ácido salicílico (usada como molécula modelo) fueron llevados a cabo en una celda de 3.0 mL donde el área geométrica activa del electrodo de trabajo fue de 3.14 cm^2 . La solución estuvo compuesta de ácido salicílico (0.1 mM) y NaClO_4 (0.1 M) a pH 8.5. Antes de cada experimento, la solución fue saturada con oxígeno durante 20 minutos. La concentración del ácido salicílico fue determinada por espectroscopia UV-Vis usando un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard 4511, midiendo la absorbancia a 296 nm antes y después de 1 h de irradiación. Todos los experimentos fotoelectrocatalíticos fueron realizados por triplicado.

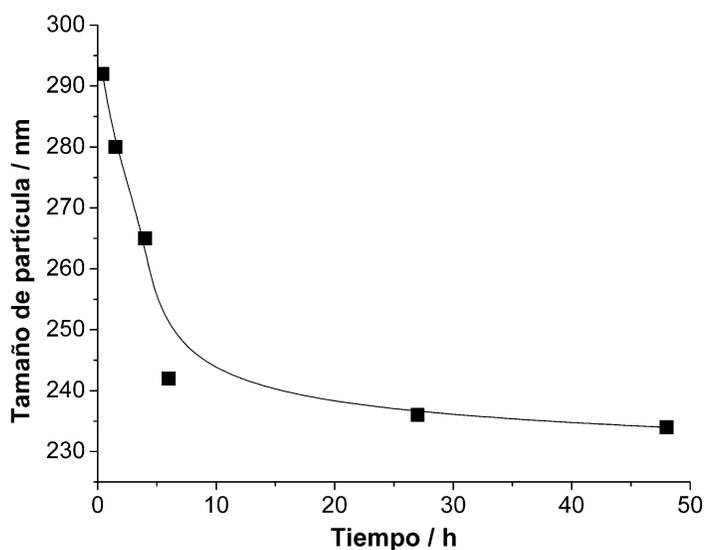
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Distribución de tamaño de partícula

Las medidas de tamaño de partícula del sol precursor de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a través del tiempo se presenta en la Figura 28.

Los resultados muestran que desde el comienzo del proceso, el tamaño de partícula del sol decrece hasta alcanzar un valor estable de 235 nm, aproximadamente. Un análisis más detallado del tamaño y la morfología de las partículas presentes en el sol se realizó mediante *SEM* (ver sección 5.3.3).

Figura 28. Medidas de tamaño de partícula a través del tiempo de los soles precursores de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.



5.3.2. Difracción de rayos X

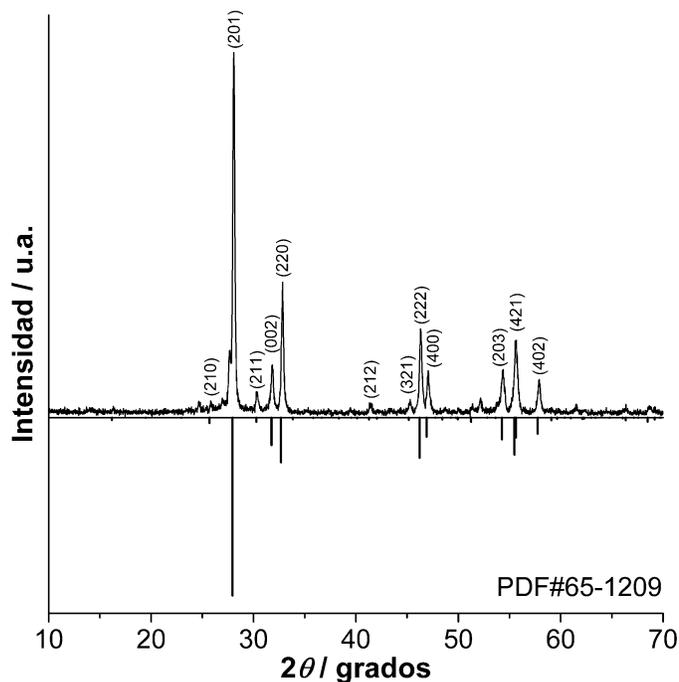
El perfil de difracción de rayos X de los polvos obtenidos a partir de los soles se muestra en la Figura 29.

El análisis de la fase presente en el sólido se realizó por comparación del perfil observado con los patrones reportados en la base de datos PDF2 del *International Centre for*

Diffraction Data (ICDD). El resultado confirma que el polvo obtenido corresponde a la fase beta tetragonal del óxido de bismuto (III) ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) la cual corresponde al grupo espacial P-421c.

En la literatura se reporta que la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ha sido preparada en polvo y en película y se han estudiado sus propiedades fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas bajo irradiación con luz visible (Brezesinski et al., 2010a; Xiaohong et al., 2007; X. Yang et al., 2013). Los resultados muestran que esta fase es más activa que la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, otra de las fases comunes del óxido de bismuto (III). Este resultado es atribuido al *band-gap* más pequeño de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (J. Chen, Qin, Liu, Xin, & Yin, 2013).

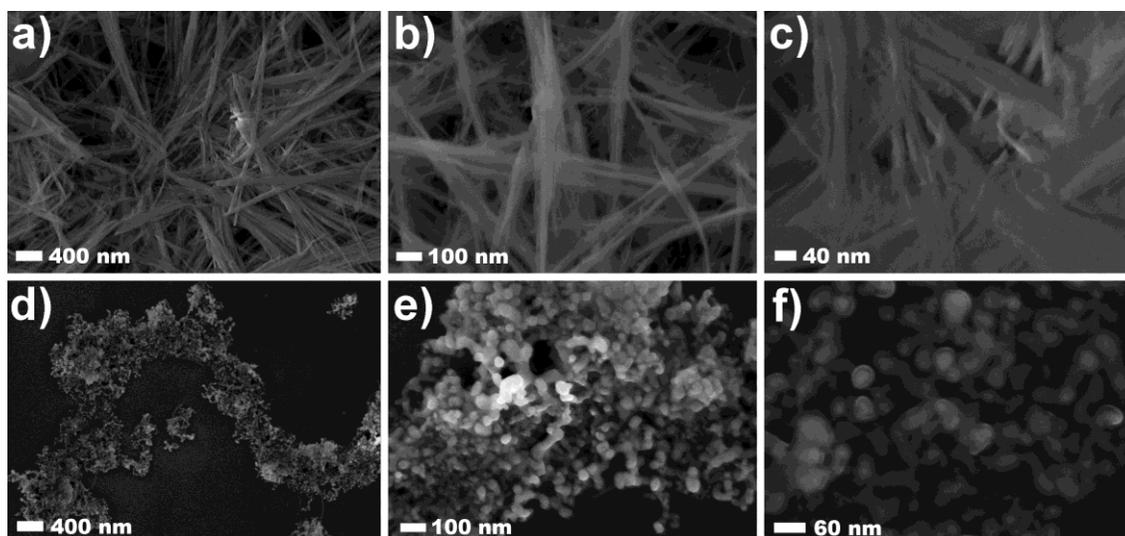
Figura 29. Perfil de difracción de rayos X de los polvos de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtenidos a partir de los soles y calcinados a 400 °C.



5.3.3. Microscopia electrónica de barrido

El efecto del uso del surfactante (Tween-80) sobre la morfología de las partículas presentes en el sol precursor de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se evaluó mediante microscopia electrónica de barrido (*SEM*), teniendo en cuenta que esta metodología fue diseñada en el presente trabajo. Las micrografías *SEM* se presentan en la Figura 30.

Figura 30. Micrografías de los soles de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sin calcinar preparados sin (fotos arriba) y con (fotos abajo) adición de Tween-80 como estabilizante.

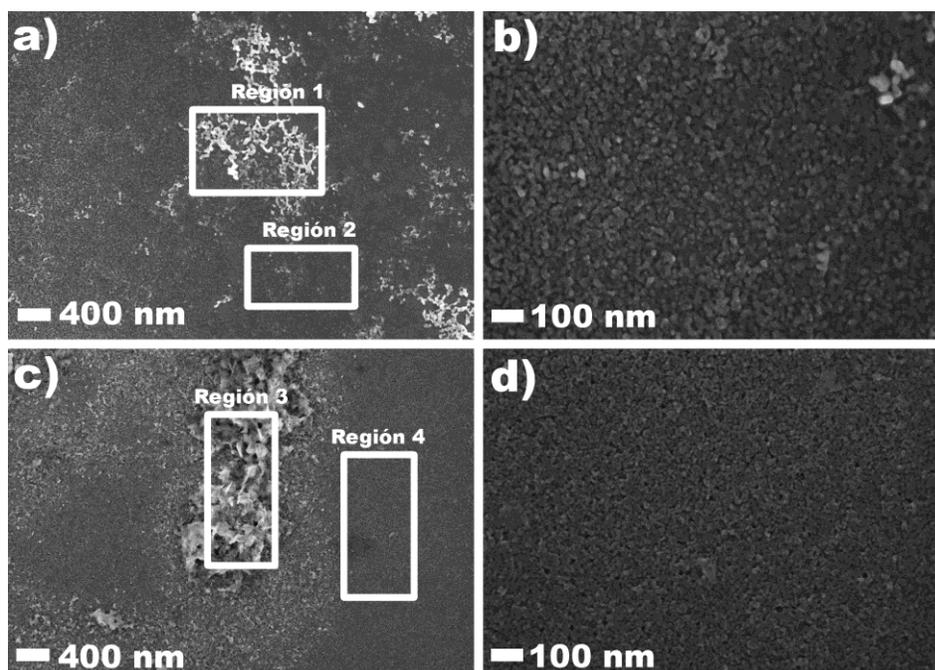


Los soles preparados sin Tween-80 forman nanofibras con espesores del orden de 50 nm (Figuras 30a, b, c) mientras el uso de este surfactante favorece la formación de nanopartículas de alrededor de 30 nm (Figuras 30d, e, f). Estas nanopartículas se encuentran aglomeradas y están recubiertas con una capa del estabilizante, como se puede apreciar en la Figura 30f. Comparando estos resultados con los obtenidos en la determinación del tamaño de partícula por *DLS* (sección 5.3.1.) se evidencian diferencias en los valores reportados y son debidas justamente a la aglomeración de las partículas por efecto del surfactante. Finalmente, el sol nanoparticulado fue más estable que el sol que formó fibras.

PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ ACTIVAS BAJO LUZ VISIBLE

En la Figura 31 se presentan las micrografías *SEM* de las películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ tomadas antes y después de realizados los experimentos fotoelectroquímicos. En la Tabla 5.1 se presentan los resultados de *EDS* para cada una de las regiones señaladas en las micrografías.

Figura 31. Micrografías de las películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ antes (a y b) y después (c y d) de los experimentos fotoelectroquímicos.



Las películas están compuestas de una capa nanoparticulada y uniforme de TiO_2 (Figuras 31b, d) con aglomerados de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dispersos en toda el área analizada. Antes de las pruebas fotoelectroquímicas, los aglomerados de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estaban conformados por cadenas de nanopartículas, como se muestra en la Figura 31a. Después de las pruebas fotoelectroquímicas se observa un cambio en la aglomeración del $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Figura 31c). A pesar de estos resultados, la fotoactividad de las películas no se ve afectada con cada prueba fotoelectroquímica realizada.

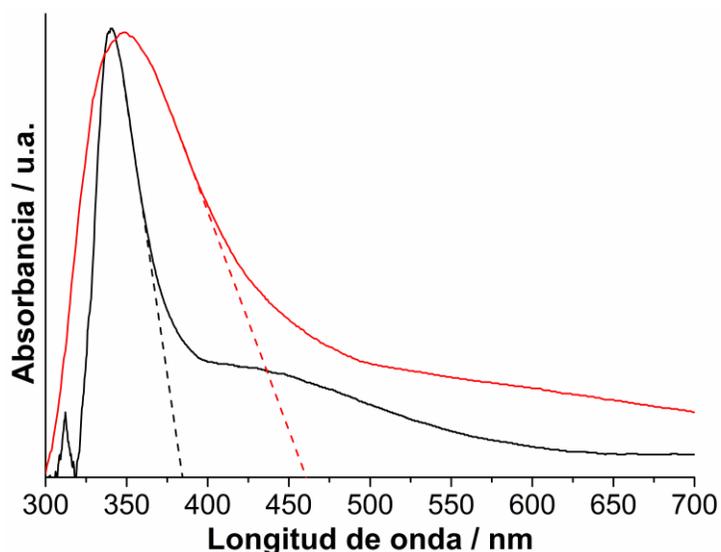
Tabla 10. Relación atómica Bi:Ti (%) de la superficie de las películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ en las regiones señaladas en las micrografías de la Figura 31.

Película	Región señalada	Relación atómica Bi:Ti (%)
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ antes	1	0.4:0.4
	2	0.0:0.5
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ después	3	5.3:2.2
	4	0.5:1.7

5.3.4. Espectroscopia UV-Vis

La energía del *band-gap* de las películas fue determinada a partir de sus espectros de transmitancia, teniendo en cuenta que estas son ópticamente transparentes. En la Figura 32 se presentan los espectros de transmitancia UV-Vis en el modo de absorbancia para la película de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$. Como referencia, también se tomó el espectro para una película de $\text{TiO}_2\text{/ITO}$.

Figura 32. Espectros de transmitancia UV-Vis en el modo de absorbancia para las películas de $\text{TiO}_2\text{/ITO}$ (líneas negras) y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ (líneas rojas). Como blanco de referencia se utilizó una lámina de vidrio conductor ITO calcinada a 400 °C durante 1 hora.

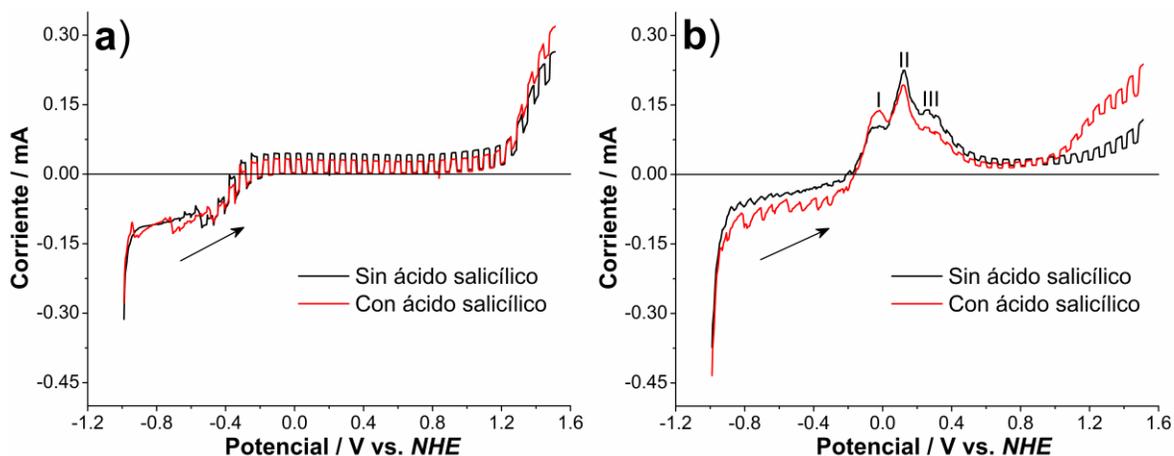


La energía del *band-gap* determinada para la película de TiO_2/ITO fue de 3.23 eV mientras que para la película de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ fue de 2.69 eV.

5.3.5. Propiedades fotoelectroquímicas

En la Figura 33 se presentan los resultados de la fotorrespuesta de las películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ en presencia y ausencia de ácido salicílico evaluada mediante medidas de voltametría de barrido lineal con pulsos de luz UV-Vis. Para esta prueba se evaluó también la fotorrespuesta de una película de TiO_2/ITO con fines comparativos. Este experimento permite evaluar simultáneamente el comportamiento electroquímico (en oscuridad) y fotoelectroquímico (bajo irradiación) de las películas en las mismas condiciones experimentales (Tacconi et al., 2006).

Figura 33. Voltamogramas de barrido lineal con pulsos de luz UV-Vis ($\lambda = 340 \text{ nm}$) para las películas de (a) TiO_2/ITO y (b) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ en ausencia (línea negra) y presencia (línea roja) de ácido salicílico 0.1 mM (electrolito soporte: NaClO_4 0.1 M, pH 8.5, 50 mV/s).



En la figura se observa que el aumento y la caída de la fotocorriente están relacionados con la irradiación siendo encendida y apagada, respectivamente. En la Figura 33a se observa que el inicio de la fotocorriente para la película de TiO_2/ITO se encuentra en un valor

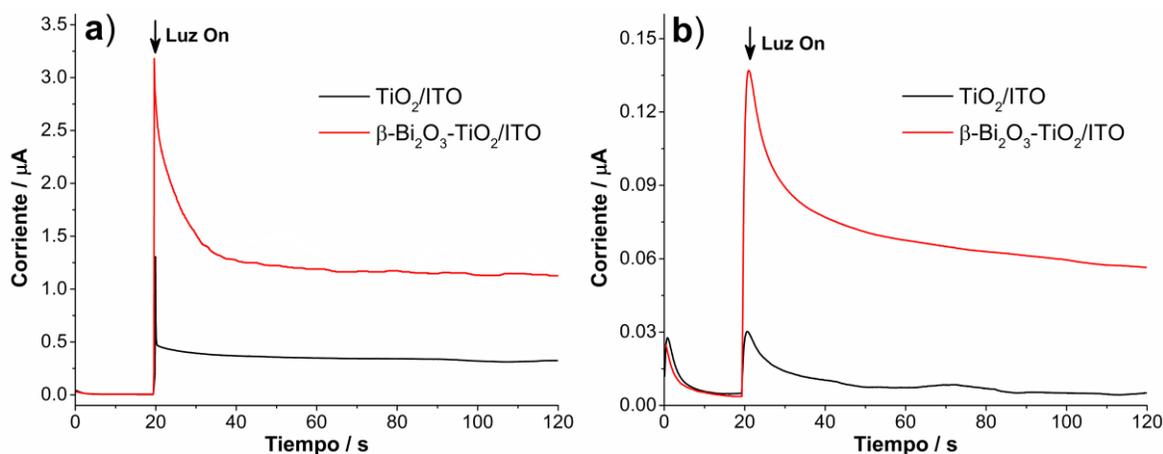
cercano a -0.6 V vs. *NHE*. La velocidad de recombinación del par electrón-hueco por debajo de este valor es alta lo cual no genera fotocorriente (McShane & Choi, 2009). Para esta película no se observó una diferencia marcada en las fotocorrientes con la adición de ácido salicílico a la solución.

El inicio de la fotorrespuesta para la película de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ tiene un desplazamiento catódico comparado con la película de $\text{TiO}_2\text{/ITO}$ y se encuentra alrededor de -0.9 V vs. *NHE* (Figura 33b). Por otro lado, se observan 3 picos asociados con la oxidación de bismuto (picos I, II y III). El pico I corresponde a la fracción de sitios de bismuto metálico localizados cerca de la interfaz $\text{Bi}_{\text{metal}}\text{/solución}$. Los picos II y III están relacionados a la oxidación de Bi_{metal} a Bi(III) (Vivier et al., 2001). En la región anódica se observa un claro incremento en la fotocorriente con la adición de ácido salicílico al sistema, indicando que dicha sustancia se absorbe fuertemente en la superficie.

5.3.6. Medidas de fotocorriente

En la Figura 34 se presentan las medidas de fotocorriente para la película de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ y para una película de $\text{TiO}_2\text{/ITO}$ usada como referencia. La iluminación de las películas genera una fotocorriente anódica lo cual indica que este tipo de materiales presentan un comportamiento de semiconductor tipo N. Esta fotocorriente es el resultado de la transferencia de los electrones fotogenerados desde la superficie del semiconductor hasta el contra electrodo de platino por efecto del potencial aplicado. Mientras tanto, los huecos permanecen en la superficie de la película. Al inicio del experimento, la iluminación de la película genera, en todos los casos, un aumento pronunciado de la fotocorriente, lo cual es causado por la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados. Posteriormente se observa un continuo decrecimiento en la fotocorriente relacionado con procesos de recombinación del par electrón-hueco hasta alcanzar un valor de estado estacionario (Hagfeldt, Lindström, Södergren, & Lindquist, 1995b). Se puede observar que la película de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ genera una mayor fotocorriente que la película de $\text{TiO}_2\text{/ITO}$ tanto con luz UV-Vis como con luz visible.

Figura 34. Medidas de fotocorriente a potencial constante de +0.8 V vs. *NHE* bajo irradiación (a) UV-Vis y (b) visible de las películas de TiO_2/ITO (línea negra) y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ (línea roja) (electrolito soporte: NaClO_4 0.1 M, pH 8.5). Observe que las escalas de las gráficas son diferentes.



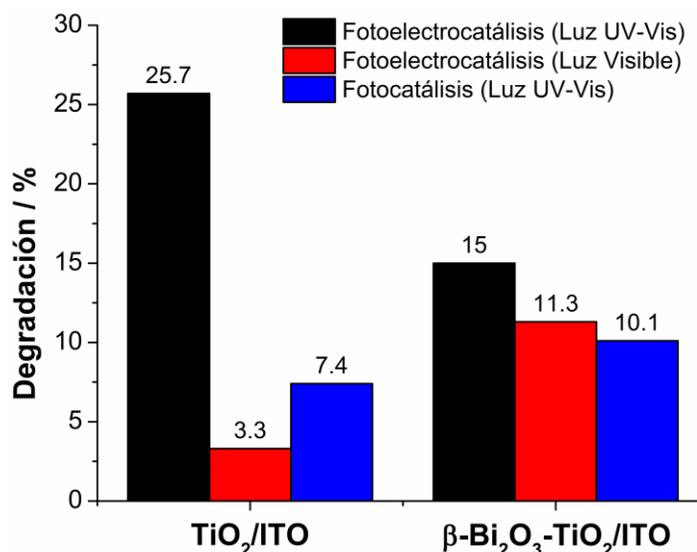
5.3.7. Actividad fotoelectrocatalítica

En la Figura 35 se presentan los resultados de la evaluación fotoelectrocatalítica de las películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ y de TiO_2/ITO (usada como referencia).

Los resultados muestran que la película de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ fue más activa que la película de TiO_2/ITO bajo irradiación con luz visible.

Cuando el experimento se lleva a cabo bajo irradiación con luz UV-Vis, la eficiencia de la película de TiO_2/ITO es mayor que la de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$. Esto significa que, en presencia de luz UV-Vis, el TiO_2 se desactiva en presencia de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Este hecho puede ser atribuido al aumento en la contribución de los mecanismos de atrapamiento de carga cuando ambos semiconductores son excitados (Bessekhouad, Robert, & Weber, 2005).

Figura 35. Porcentaje de degradación de ácido salicílico para las películas de TiO_2 /ITO y β - Bi_2O_3 - TiO_2 /ITO (0.1 mM de ácido salicílico; pH 8.5; +0.8 V vs. *NHE*; 1 hora de reacción).



5.4. CONCLUSIONES

El método de precipitación-peptización desarrollado fue satisfactorio para la preparación de soles estables de Bi_2O_3 en la fase cristalina β . El surfactante utilizado (Tween-80) favorece la formación de partículas.

Las películas del *composite* β - Bi_2O_3 - TiO_2 /ITO están compuestas de una capa de TiO_2 con nanopartículas de β - Bi_2O_3 dispersas en la superficie. La fotorrespuesta de las películas de β - Bi_2O_3 - TiO_2 /ITO fue mayor que para una película de TiO_2 /ITO en presencia de irradiación con luz visible. Las películas de β - Bi_2O_3 - TiO_2 /ITO poseen la capacidad de llevar a cabo la oxidación fotoelectrocatalítica de ácido salicílico en presencia de luz visible y con buena estabilidad fotoquímica.

6. CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo de investigación permitió establecer una correlación estructura-actividad de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In) evaluadas en la fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol. A continuación se presentan las conclusiones más importantes.

La superficie de todas las películas es rugosa y con aglomerados dispersos por toda el área analizada. Los resultados de *SEM-EDS* y *XPS* revelan que la superficie de las películas está compuesta principalmente de Bi con cantidades menores de Nb y M (Al, Fe, Ga o In).

La fase cristalina predominante en todas las películas fue el Bi_2O_3 formando una mezcla con óxidos bimetálicos del tipo Bi-M-O. No se evidenció presencia de alguna fase cristalina que contenga niobio; por lo tanto, se infiere que este metal se encuentra como dopante del semiconductor.

El comportamiento fotoelectroquímico de todas las películas es similar al óxido de bismuto (Bi_2O_3) con modificaciones en la capacidad oxidativa de cada una de ellas. Esto es consecuencia de la mezcla de óxidos obtenida.

La fotorrespuesta de las películas evidencia que estas tienen comportamiento de semiconductor tipo N y son activas bajo irradiación con luz visible.

Todas las películas presentaron actividad fotoelectrocatalítica hacia la oxidación de fenol y la presencia de esta sustancia en solución favorece el proceso fotoelectroquímico en general.

Todas las películas son activas fotoelectrolíticamente durante la producción de hidrógeno y la oxidación de fenol en un sistema de tres electrodos. La película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS es la que exhibe la mayor actividad de la serie.

La actividad y eficiencia de las películas está relacionada con una suma de efectos como la cantidad y tipo de óxidos presentes, el *band-gap*, las posiciones de las bandas de valencia y de conducción y las propiedades de transporte de carga.

En cuanto al desarrollo de *composites* del tipo β -Bi₂O₃-TiO₂/ITO, se resaltan las siguientes conclusiones:

El método de precipitación-peptización desarrollado es satisfactorio para la preparación de soles estables de Bi₂O₃ en la fase cristalina β .

Las películas están compuestas de una capa de TiO₂ con nanopartículas de Bi₂O₃ aglomeradas y dispersas en la superficie.

La fotorrespuesta de las películas es mayor que para una película de TiO₂/ITO en presencia de irradiación con luz visible.

Las películas poseen la capacidad de llevar a cabo la oxidación fotoelectrocatalítica de ácido salicílico (usada como molécula modelo) en presencia de luz visible y con buena estabilidad fotoquímica.

7. RECOMENDACIONES

A continuación se presenta una serie de recomendaciones propuestas con el fin de complementar los resultados obtenidos, mejorar las propiedades generales de las películas estudiadas en la presente tesis o iniciar nuevos trabajos en el diseño de semiconductores:

Realizar un estudio sistemático enfocado en la preparación de las películas, modificando las relaciones estequiométricas de los metales involucrados.

Preparar películas de óxidos mixtos bimetálicos, teniendo como base el óxido de bismuto.

Depositar las películas sobre diferentes soportes (titanio, vidrio conductor, etc.) y evaluar su eficiencia mediante caracterizaciones fotoelectroquímicas.

Explorar diferentes diseños o esquemas de celdas fotoelectroquímicas con el fin de evitar la formación de precipitado en la oxidación de fenol y favorecer la producción de hidrógeno.

Modificar el procedimiento de preparación de soles de Bi_2O_3 con el fin de obtener un sol sin partículas aglomeradas. Esto permitirá obtener películas más homogéneas.

Determinar mediante *XRD* las fases cristalinas presentes en las películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ con el fin de establecer si se forman óxidos del tipo Bi-Ti-O.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., & Hashib, M. a. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, 261(1–2), 3–18. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.062>
- Ai, Z., Ho, W., & Lee, S. (2012). A stable single-crystal Bi₃NbO₇ nanoplates superstructure for effective visible-light-driven photocatalytic removal of nitric oxide. *Applied Surface Science*, 263, 266–272. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.041>
- Alcober, C., Alvarez, F., Bilmes, S. A., & Candal, R. J. (2002). Photochromic W-TiO₂ membranes. *Journal of Materials Science Letters*, 21(6), 501–504. <http://doi.org/10.1023/A:1015399010351>
- Anta, J. A. (2012). Electron transport in nanostructured metal-oxide semiconductors. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17(3), 124–131. <http://doi.org/10.1016/j.cocis.2012.02.003>
- Aroutiounian, V. M., Arakelyan, V. M., & Shahnazaryan, G. E. (2005). Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting, 78, 581–592. <http://doi.org/10.1016/j.solener.2004.02.002>
- Aruchamy, A., Aravamudan, G., & Subba Rao, G. V. (1982). Semiconductor based photoelectrochemical cells for solar energy conversion-An overview. *Bulletin of Materials Science*, 4(5), 483–526.
- Bahnemann, D. (2004). Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Solar Energy*, 77(5), 445–459. <http://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.031>
- Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., & Sorrell, C. C. (2002a). Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(10), 991–1022. [http://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00022-8](http://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00022-8)
- Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., & Sorrell, C. C. (2002b). Photo-electrochemical properties of the TiO₂-Pt system in aqueous solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(1), 19–26. [http://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00090-8](http://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00090-8)

-
- Bao, L., Xiong, R., & Wei, G. (2010). Electrochemical polymerization of phenol on 304 stainless steel anodes and subsequent coating structure analysis. *Electrochimica Acta*, 55(12), 4030–4038. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.052>
- Bard, A. J. (1979). Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *Journal of Photochemistry*, 10(1), 59–75. [http://doi.org/10.1016/0047-2670\(79\)80037-4](http://doi.org/10.1016/0047-2670(79)80037-4)
- Bard, A. J. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (2nd ed). New York: Wiley.
- Belhadj Tahar, N., Abdelhédi, R., & Savall, A. (2009). Electrochemical polymerisation of phenol in aqueous solution on a Ta/PbO₂ anode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(5), 663–669. <http://doi.org/10.1007/s10800-008-9706-0>
- Belhadj Tahar, N., & Savall, A. (2009). Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials. *Electrochimica Acta*, 54(21), 4809–4816. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.086>
- Bessekhouad, Y., Robert, D., & Weber, J.-V. (2005). Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions. *Catalysis Today*, 101(3–4), 315–321. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.038>
- Bian, Z., Zhu, J., Wang, S., Cao, Y., Qian, X., & Li, H. (2008). Self-Assembly of Active Bi₂O₃/TiO₂ Visible Photocatalyst with Ordered Mesoporous Structure and Highly Crystallized Anatase. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(16), 6258–6262. <http://doi.org/10.1021/jp800324t>
- Brezesinski, K., Ostermann, R., Hartmann, P., Perlich, J., & Brezesinski, T. (2010a). Exceptional Photocatalytic Activity of Ordered Mesoporous β -Bi₂O₃ Thin Films and Electrospun Nanofiber Mats, (5), 3079–3085. <http://doi.org/10.1021/cm903780m>
- Brezesinski, K., Ostermann, R., Hartmann, P., Perlich, J., & Brezesinski, T. (2010b). Exceptional Photocatalytic Activity of Ordered Mesoporous β -Bi₂O₃ Thin Films and Electrospun Nanofiber Mats. *Chemistry of Materials*, 22(10), 3079–3085. <http://doi.org/10.1021/cm903780m>
- Brillas, E., & Martí, C. A. (2009). Applied Catalysis B : Environmental Decontamination of

- wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods : A general review, 87, 105–145. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>
- Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J., & Morante, J. R. (2004). Bi₂O₃ as a selective sensing material for NO detection, 99(x), 74–89. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2003.10.032>
- Chatzisymeon, E., Fierro, S., Karafyllis, I., Mantzavinos, D., Kalogerakis, N., & Katsaounis, A. (2010). Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO₂ electrode: Experimental studies. *Catalysis Today*, 151(1–2), 185–189. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.076>
- Chen, D., & Ray, A. K. (1999). Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2–3), 143–157. [http://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00068-5](http://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00068-5)
- Chen, J., Qin, S., Liu, Y., Xin, F., & Yin, X. (2013). Preparation of a visible light-driven Bi₂O₃–TiO₂ composite photocatalyst by an ethylene glycol-assisted sol–gel method, and its photocatalytic properties. *Research on Chemical Intermediates*. <http://doi.org/10.1007/s11164-012-0989-8>
- Cheng, H., Huang, B., Lu, J., Wang, Z., Xu, B., Qin, X., ... Dai, Y. (2010). Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi₂O₃ polymorphs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(47), 15468–15475. <http://doi.org/10.1039/c0cp01189d>
- Choi, W., Termin, A., & Hoffmann, M. R. (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51), 13669–13679. <http://doi.org/10.1021/j100102a038>
- Colón, G., Maicu, M., Hidalgo, M. C., & Navío, J. A. (2006a). Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(1–2), 41–51. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.019>
- Colón, G., Maicu, M., Hidalgo, M. C., & Navío, J. A. (2006b). Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(1–2), 41–51. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.019>
- de Tacconi, N. R., Chenthamarakshan, C. R., Yogeewaran, G., Watcharenwong, A., de

- Zoysa, R. S., Basit, N. A., & Rajeshwar, K. (2006). Nanoporous TiO₂ and WO₃ Films by Anodization of Titanium and Tungsten Substrates: Influence of Process Variables on Morphology and Photoelectrochemical Response†. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(50), 25347–25355. <http://doi.org/10.1021/jp064527v>
- Dholam, R., Patel, N., Adami, M., & Miotello, A. (2009). Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*(13), 5337–5346. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.011>
- Di Paola, A., García-López, E., Marci, G., & Palmisano, L. (2012). A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*, *211–212*, 3–29. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.050>
- Eberl, J., & Kisch, H. (2010). Mineralization of Phenol and 4-Chlorophenol Induced by Visible Light and Assisted by Semiconducting β -Bi₂O₃, 0–5.
- Fang, J., Ma, J., Sun, Y., Liu, Z., & Gao, C. (2011). Synthesis of Bi₃NbO₇ nanoparticles with a hollow structure and their photocatalytic activity under visible light. *Solid State Sciences*, *13*(8), 1649–1653. <http://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.06.017>
- Freitas, R. G., Oliveira, R. T. S., Santos, M. C., Bulhões, L. O. S., & Pereira, E. C. (2006). Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method, *60*, 1906–1910. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.050>
- Freitas, R. G., Santos, M. C., Oliveira, R. T. S., Bulh, L. O. S., & Pereira, E. C. (2006). Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method, *158*, 164–168. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.002>
- Fujii, T., De Groot, F. M. F., Sawatzky, G. A., Voogt, F. C., Hibma, T., & Okada, K. (1999). In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy. *Physical Review B*, *59*(4), 3195–3202.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, *238*(5358), 37–38. <http://doi.org/10.1038/238037a0>
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *1*(1), 1–21. [http://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](http://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)

- Fujishima, A., & Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis : present situation and future approaches. *C. R. Chimie*, *9*, 750–760. <http://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>
- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, *32*(14), 2664–2672. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.009>
- Gao, F., Chen, X. Y., Yin, K. B., Dong, S., Ren, Z. F., Yuan, F., ... Liu, J.-M. (2007). Visible-Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO₃ Nanoparticles. *Advanced Materials*, *19*(19), 2889–2892. <http://doi.org/10.1002/adma.200602377>
- Garza-Tovar, L. L., Torres-Martínez, L. M., Rodríguez, D. B., Gómez, R., & del Angel, G. (2006). Photocatalytic degradation of methylene blue on Bi₂MNbO₇ (M=Al, Fe, In, Sm) sol–gel catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *247*(1–2), 283–290. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.11.053>
- Georgieva, J., Valova, E., Arnyanov, S., Philippidis, N., Poullos, I., & Sotiropoulos, S. (2012). Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours : A short review with emphasis to. *Journal of Hazardous Materials*, *211–212*, 30–46. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.069>
- Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, *414*(6861), 338–344.
- Gujar, T. P., Shinde, V. R., & Lokhande, C. D. (2006). Spray pyrolysed bismuth oxide thin films and their characterization, *41*, 1558–1564. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.01.024>
- Gujar, T. P., Shinde, V. R., Lokhande, C. D., & Han, S.-H. (2006). Electrosynthesis of Bi₂O₃ thin films and their use in electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *161*(2), 1479–1485. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036>
- Gurunathan, K. (2004). Photocatalytic hydrogen production using transition metal ions-doped -Bi₂O₃ semiconductor particles, *29*, 933–940. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.04.001>
- Hagfeldt, A., Lindström, H., Södergren, S., & Lindquist, S.-E. (1995a). Photoelectrochemical studies of colloidal TiO₂ films: The effect of oxygen studied by photocurrent transients. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *381*(1–2), 39–46. [http://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03622-A](http://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03622-A)

- Hagfeldt, A., Lindström, H., Södergren, S., & Lindquist, S.-E. (1995b). Photoelectrochemical studies of colloidal TiO₂ films: The effect of oxygen studied by photocurrent transients. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 381(1–2), 39–46. [http://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03622-A](http://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03622-A)
- Hameed, A., Montini, T., Gombac, V., & Fornasiero, P. (2008). Surface Phases and Photocatalytic Activity Correlation of Bi₂O₃/Bi₂O_{4-x} Nanocomposite. *Journal of the American Chemical Society*, 130(30), 9658–9659. <http://doi.org/10.1021/ja803603y>
- Herrmann, J. M. (1995). Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today*, 24(1–2), 157–164. [http://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00005-Z](http://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00005-Z)
- Herrmann, J.-M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in Catalysis*, 34(1–4), 49–65. <http://doi.org/10.1007/s11244-005-3788-2>
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96. <http://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139, 244–260. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>
- Hou, J., Yang, C., Wang, Z., Zhou, W., Jiao, S., & 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. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.050>
- Innocenzi, P., Martucci, A., Armelao, L., Licoccia, S., Di Vona, M. L., & Traversa, E. (2000). Sol–Gel Synthesis of β -Al₂TiO₅ Thin Films at Low Temperature. *Chemistry of Materials*, 12(2), 517–524. <http://doi.org/10.1021/cm991134i>
- Iyyapushpam, S., Nishanthi, S. T., & Padiyan, D. P. (2013). Photocatalytic degradation of methyl orange using a -Bi₂O₃ prepared without surfactant. *Journal of Alloys and Compounds*, 563, 104–107. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.107>

- Lei, C.-X., Zhou, H., Wang, C., & Feng, Z.-D. (2013). Self-assembly of ordered mesoporous TiO₂ thin films as photoanodes for cathodic protection of stainless steel. *Electrochimica Acta*, 87, 245–249. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.089>
- Leontie, L. (2006). Optical properties of bismuth oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8(3), 1221–1224. <http://doi.org/10.1002/pssa.200778868>
- Li, G., Yip, H. Y., Hu, C., & Wong, P. K. (2011). Preparation of grape-like Bi₂O₃ / Ti photoanode and its visible light activity. *Materials Research Bulletin*, 46(2), 153–157. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.11.030>
- Li, Y., & Zhang, J. Z. (2009). Hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting based on nanomaterials. *Laser & Photonics Reviews*, 4(4), 517–528. <http://doi.org/10.1002/lpor.200910025>
- Lianos, P. (2011). Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 575–590. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.083>
- Lin, X., Huang, F., Wang, W., Xia, Y., Wang, Y., Liu, M., & Shi, J. (2008). Photocatalytic activity of a sillenite-type material Bi₂₅GaO₃₉. *Catalysis Communications*, 9(5), 572–576. <http://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.02.004>
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758. <http://doi.org/10.1021/cr00035a013>
- Liu, Y., Xin, F., Wang, F., Luo, S., & Yin, X. (2010). Synthesis, characterization, and activities of visible light-driven Bi₂O₃–TiO₂ composite photocatalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, 498(2), 179–184. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.151>
- López, T., Hernandez-Ventura, J., Gómez, R., Tzompantzi, F., Sánchez, E., Bokhimi, X., & Garcia, A. (2001). Photodecomposition of 2, 4-dinitroaniline on Li/TiO₂ and Rb/TiO₂ nanocrystallite sol–gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 167(1), 101–107.
- López, T., Hernandez-Ventura, J., Gómez, R., Tzompantzi, F., Sánchez, E., Bokhimi, X., & García, A. (2001). Photodecomposition of 2,4-dinitroaniline on Li/TiO₂ and Rb/TiO₂

- nanocrystallite sol–gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 167(1–2), 101–107. [http://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00496-9](http://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00496-9)
- McShane, C. M., & Choi, K.-S. (2009). Photocurrent Enhancement of n-Type Cu₂O Electrodes Achieved by Controlling Dendritic Branching Growth. *Journal of the American Chemical Society*, 131(7), 2561–2569. <http://doi.org/10.1021/ja806370s>
- Memming, R. (1988). Photoelectrochemical solar energy conversion. In E. Steckhan (Ed.), *Electrochemistry II* (pp. 79–112). Springer Berlin Heidelberg.
- Min, Y., Zhang, F.-J., Zhao, W., Zheng, F., Chen, Y., & Zhang, Y. (2012). Hydrothermal synthesis of nanosized bismuth niobate and enhanced photocatalytic activity by coupling of graphene sheets. *Chemical Engineering Journal*, 209, 215–222. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.109>
- Mishra, P. (2003). Investigation and optimization of nanostructured TiO₂ photoelectrode in regard to hydrogen production through photoelectrochemical process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1089–1094. [http://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00197-0](http://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00197-0)
- Monllor-Satoca, D., & Gómez, R. (2010). A photoelectrochemical and spectroscopic study of phenol and catechol oxidation on titanium dioxide nanoporous electrodes. *Electrochimica Acta*, 55(15), 4661–4668. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.045>
- Montilla, F., Morallón, E., & Vázquez, J. L. (2005). Evaluation of the Electrocatalytic Activity of Antimony-Doped Tin Dioxide Anodes toward the Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(10), B421–B427. <http://doi.org/10.1149/1.2013047>
- Navarro, R. M., del Valle, F., Villoria de la Mano, J. A., Álvarez-Galván, M. C., & Fierro, J. L. G. (2009). Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light. In *Advances in Chemical Engineering* (Vol. 36, pp. 111–143). Elsevier.
- Navarro, R. M., Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. (2007). Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews*, 107(10), 3952–3991. <http://doi.org/10.1021/cr0501994>
- Navarro, R. M., Sánchez-Sánchez, M. C., Alvarez-Galvan, M. C., Valle, F. del, & Fierro, J.

- L. G. (2009). Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities. *Energy & Environmental Science*, 2(1), 35–54. <http://doi.org/10.1039/b808138g>
- Ochiai, T., & Fujishima, A. (2012). Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(4), 247–262. <http://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001>
- Ohno, T., Miyamoto, Z., Nishijima, K., Kanemitsu, H., & Xueyuan, F. (2006). Sensitization of photocatalytic activity of S- or N-doped TiO₂ particles by adsorbing Fe³⁺ cations. *Applied Catalysis A: General*, 302(1), 62–68. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.12.010>
- Park, H., Bak, A., Ahn, Y. Y., Choi, J., & Hoffmann, M. R. (2012). Photoelectrochemical performance of multi-layered BiO_x-TiO₂/Ti electrodes for degradation of phenol and production of molecular hydrogen in water. *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, 47–54. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.009>
- Pedraza-Avella, J. a., López, R., Martínez-Ortega, F., Páez-Mozo, E. a., & Gómez, R. (2009). Effect of Chromium Doping on Visible Light Absorption of Nanosized Titania Sol-Gel. *Journal of Nano Research*, 5, 95–104. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.5.95>
- Pedraza-Avella, J. a., Rosas-Barrera, K. L., Pedraza-Rosas, J. E., & Laverde-Cataño, D. a. (2011). Photoelectrochemical hydrogen production from aqueous solution containing cyanide using Bi₂MNbO₇ (M = Al, Fe, Ga, In) films on stainless steel as photoanodes. *Topics in Catalysis*, 54(1–4), 244–249. <http://doi.org/10.1007/s11244-011-9655-4>
- Poznyak, S. K., & Kulak, A. I. (2000). Characterization and photoelectrochemical properties of nanocrystalline In₂O₃ film electrodes. *Electrochimica Acta*, 45(10), 1595–1605.
- Riboni, F., Bettini, L. G., Bahnemann, D. W., & Selli, E. (2013). WO₃ – TiO₂ vs . TiO₂ photocatalysts : effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides, 209, 28–34. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.01.008>

-
- Ropero-Vega, J. L., Rosas-Barrera, K. L., Pedraza-Avella, J. a., Laverde-Cataño, D. a., Pedraza-Rosas, J. E., & Niño-Gómez, M. E. (2010). Photophysical and photocatalytic properties of Bi₂MNbO₇ (M=Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1–3), 196–199. <http://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.019>
- Rosas-Barrera, K. L., Pedraza-Avella, J. a., Ballén-Gaitán, B. P., Cortés-Peña, J., Pedraza-Rosas, J. E., & Laverde-Cataño, D. a. (2011). Photoelectrolytic hydrogen production using Bi₂MNbO₇ (M = Al, Ga) semiconductor film electrodes prepared by dip-coating. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 176(17), 1359–1363. <http://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.05.048>
- Rosas-Barrera, K. L., Pedraza-Avella, J. A., & Laverde-Cataño, D. A. (2011a). *Hydrogen production by photoassisted water electrolysis using semiconductor films of Bi₂MNbO₇ (M = Al, Fe, Ga, In)* (Tesis de Maestría en Ingeniería - Área Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia).
- Rosas-Barrera, K. L., Pedraza-Avella, J. A., & Laverde-Cataño, D. A. (2011b). *Hydrogen production by photoassisted water electrolysis using semiconductor films of Bi₂MNbO₇ (M = Al, Fe, Ga, In)* (Tesis de Maestría en Ingeniería). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Rosas-Barrera, K. L., Ropero-Vega, J. L., Pedraza-Avella, J. A., Niño-Gomez, M. E., Pedraza-Rosas, J. E., & Laverde-Cataño, D. A. (2011). Photocatalytic degradation of methyl orange using Bi₂MNbO₇ (M=Al, Fe, Ga, In) semiconductor films on stainless steel. *Catalysis Today*, 166(1), 135–139. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.08.008>
- Sandoval-Páez, J. D., Ropero-Vega, J. L., Bautista-Ruiz, J., Ortiz Otalora, C., Vera-López, E., & Pedraza-Avella, J. A. (2009). Obtención y caracterización de películas de Bi₂InNbO₇ depositadas sobre sustrato rígido de vidrio conductor a partir de suspensiones sol-gel. *Revista Latinoamericana de Metalurgia Y Materiales*, 51 (3)(3), 1057–1061.
- Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Rodríguez, S., & García-Ochoa, F. (2002). Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(2), 97–113. [http://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00087-5](http://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00087-5)

-
- Schlesinger, M., Schulze, S., Hietschold, M., & Mehring, M. (2013). Metastable β -Bi₂O₃ nanoparticles with high photocatalytic activity from polynuclear bismuth oxido clusters. *Dalton Transactions*, 42(4), 1047–1056. <http://doi.org/10.1039/C2DT32119J>
- Shimano, K., Suetsugu, M., Miura, N., & Yamazoe, N. (1998). Bismuth oxide thin film as new electrochromic material, *115*, 415–419.
- Shuk, P., Wiemhöfer, H.-D., Guth, U., Göpel, W., & Greenblatt, M. (1996). Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃. *Solid State Ionics*, 89(3–4), 179–196. [http://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00348-7](http://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00348-7)
- Sirés, I., & Brillas, E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies : A review. *Environment International*, 40, 212–229. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>
- Sokolov, S., Ortel, E., Radnik, J., & Kraehnert, R. (2009). Influence of steel composition and pre-treatment conditions on morphology and microstructure of TiO₂ mesoporous layers produced by dip coating on steel substrates. *Thin Solid Films*, 518(1), 27–35. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.009>
- Soltani, T., & Entezari, M. H. (2013). Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticles with high photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 223, 145–154. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.124>
- Soltani, T., & Entezari, M. H. (2013). Ultrasonics Sonochemistry Solar photocatalytic degradation of RB5 by ferrite bismuth nanoparticles synthesized via ultrasound. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 20(5), 1245–1253. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.01.012>
- Straka, L., Yagodzinsky, Y., Kawakami, H., Romu, J., Ilola, R., & Hänninen, H. (2008). Open-circuit potential as an indicator of damage of atomic layer deposited TiO₂ on AISI 304 stainless steel. *Thin Solid Films*, 517(2), 641–647. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.07.028>
- Tacconi, N. R. De, Chenthamarakshan, C. R., Yogeewaran, G., Watcharenwong, A., Zoysa, R. S. De, Basit, N. A., & Rajeshwar, K. (2006). Nanoporous TiO₂ and WO₃ Films by Anodization of Titanium and Tungsten Substrates : Influence of Process

- Variables on Morphology and Photoelectrochemical Response †, 25347–25355.
- Teixeira, Z., Otubo, L., Gouveia, R. F., & Alves, O. L. (2010). Preparation and characterization of powders and thin films of Bi₂AlNbO₇ and Bi₂InNbO₇ pyrochlore oxides. *Materials Chemistry and Physics*, 124(1), 552–557. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.009>
- Tryk, D. A., Fujishima, A., & Honda, K. (2000). Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects, 45, 2363–2376.
- Tseng, C., Tseng, C., & Chen, J. (2010). Thermodynamic analysis of a photoelectrochemical hydrogen production system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7), 2781–2785. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.017>
- Valet, M., & Hoffman, D. M. (2001). Synthesis of Homoleptic Gallium Alkoxide Complexes and the Chemical Vapor Deposition of Gallium Oxide Films, 2135–2143.
- Vivier, V., Régis, A., Sagon, G., Nedelec, J.-Y., Yu, L. ., & Cachet-Vivier, C. (2001). Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi₂O₃ powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. *Electrochimica Acta*, 46(6), 907–914. [http://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00677-0](http://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00677-0)
- Wang, J., Yang, X., Zhao, K., Xu, P., Zong, L., Yu, R., ... Xing, X. (2013). Precursor-induced fabrication of β-Bi₂O₃ microspheres and their performance as visible-light-driven photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(32), 9069–9074. <http://doi.org/10.1039/C3TA11652B>
- Wang, L., Wang, W., Shang, M., Sun, S., Yin, W., Ren, J., & Zhou, J. (2010). Visible light responsive bismuth niobate photocatalyst: enhanced contaminant degradation and hydrogen generation †, 7, 8405–8410. <http://doi.org/10.1039/c0jm01669a>
- Wang, W., Li, N., Chi, Y., Li, Y., Yan, W., Li, X., & Shao, C. (2013). Electrospinning of magnetical bismuth ferrite nanofibers with photocatalytic activity. *Ceramics International*, 39(4), 3511–3518. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.175>
- Wang, X., Lin, Y., Ding, X., & Jiang, J. (2011). Enhanced visible-light-response photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(23), 6585–6588. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.074>
- Wang, Y., Wen, Y., Ding, H., & Shan, Y. (2010). Improved structural stability of titanium-

- doped β -Bi₂O₃ during visible-light-activated photocatalytic processes. *Journal of Materials Science*, 45(5), 1385–1392. <http://doi.org/10.1007/s10853-009-4096-1>
- Wei, T. Y., & Wan, C. C. (1991). Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(6), 1293–1300. <http://doi.org/10.1021/ie00054a033>
- Weidong, H., Wei, Q., Xiaohong, W., Xianbo, D., Long, C., & Zhaohua, J. (2007). The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol–gel method. *Thin Solid Films*, 515(13), 5362–5365. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.01.031>
- Xia, J., Masaki, N., Jiang, K., & Yanagida, S. (2007). Sputtered Nb₂O₅ as a Novel Blocking Layer at Conducting Glass/TiO₂ Interfaces in Dye-Sensitized Ionic Liquid Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(22), 8092–8097. <http://doi.org/10.1021/jp0707384>
- Xian, T., Yang, H., Dai, J. F., Wei, Z. Q., Ma, J. Y., & Feng, W. J. (2011). Photocatalytic properties of BiFeO₃ nanoparticles with different sizes. *Materials Letters*, 65(11), 1573–1575. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.02.080>
- Xiao, X., Hu, R., Liu, C., Xing, C., Qian, C., Zuo, X., ... Wang, L. (2013). Applied Catalysis B : Environmental 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. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.037>
- Xiaohong, W., Wei, Q., & Weidong, H. (2007). Thin bismuth oxide films prepared through the sol-gel method as photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 261(2), 167–171. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.016>
- Xu, J., Ao, Y., Fu, D., & Yuan, C. (2008). Synthesis of Bi₂O₃-TiO₂ composite film with high-photocatalytic activity under sunlight irradiation. *Applied Surface Science*, 255(5 PART 1), 2365–2369. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.095>
- Xu, J., Chen, M., & Fu, D. (2011). Preparation of bismuth oxide/titania composite particles and their photocatalytic activity to degradation of 4-chlorophenol. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21(2), 340–345. [111](http://doi.org/10.1016/S1003-</p></div><div data-bbox=)

6326(11)60719-X

- Xu, Y., & Schoonen, M. A. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, *85*(3–4), 543–556.
- Yang, J., Dai, J., & Li, J. (2013). Visible-light-induced photocatalytic reduction of Cr(VI) with coupled Bi₂O₃/TiO₂ photocatalyst and the synergistic bisphenol A oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, *20*(4), 2435–2447. <http://doi.org/10.1007/s11356-012-1131-6>
- Yang, X., Lian, X., Liu, S., Jiang, C., Tian, J., Wang, G., ... Wang, R. (2013). Applied Surface Science Visible light photoelectrochemical properties of β -Bi₂O₃ nanoporous films : A study of the dependence on thermal treatment and film thickness. *Applied Surface Science*, *282*, 538–543. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.007>
- Yazici, B., Tatli, G., Galip, H., & Erbil, M. (1995). Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, *20*(12), 957–965.
- Yin, L., Niu, J., Shen, Z., & Chen, J. (2010). Mechanism of Reductive Decomposition of Pentachlorophenol by Ti-Doped β -Bi₂O₃ under Visible Light Irradiation. *Environmental Science & Technology*, *44*(14), 5581–5586. <http://doi.org/10.1021/es101006s>
- Zhang, C. Y., Sun, H. J., Chen, W., Zhou, J., Li, B., & Wang, Y. B. (2009). Hydrothermal synthesis and photo-catalytic Property of Bi₂₅FeO₄₀ powders. In *Applications of Ferroelectrics* (pp. 1–3). IEEE. <http://doi.org/10.1109/ISAF.2009.5307531>
- Zhang, G., Yang, J., Zhang, S., Xiong, Q., Huang, B., Wang, J., & Gong, W. (2009). Preparation of nanosized Bi₃NbO₇ and its visible-light photocatalytic property. *Journal of Hazardous Materials*, *172*(2–3), 986–992. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.089>
- Zhang, H., Chen, G., & Bahnemann, D. W. (2009). Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *Journal of Materials Chemistry*, *19*(29), 5089–5121. <http://doi.org/10.1039/b821991e>

- Zhang, L., Wang, W., Yang, J., Chen, Z., Zhang, W., Zhou, L., & Liu, S. (2006). Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi₂O₃ as a visible-light-driven photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, 308, 105–110. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.016>
- Zhang, Y., Xiong, X., Han, Y., Zhang, X., Shen, F., Deng, S., ... Peng, H. (2012). Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO₂ film electrodes: An overview. *Chemosphere*, 88(2), 145–154. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.020>
- Zhao, H., Jiang, D., Zhang, S., & Wen, W. (2007). Photoelectrocatalytic oxidation of organic compounds at nanoporous TiO₂ electrodes in a thin-layer photoelectrochemical cell. *Journal of Catalysis*, 250(1), 102–109. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.013>
- Zhao, X., Liu, H., & Qu, J. (2011). Photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants at Bi₂O₃/TiO₂ nanotube array electrode. *Applied Surface Science*, 257(10), 4621–4624. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.099>
- Zhiyong, Y., Bahnemann, D., Dillert, R., Lin, S., & Liqin, L. (2012). Photocatalytic degradation of azo dyes by BiOX (X=Cl, Br). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 365, 1–7. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.07.001>
- Zhu, G., Lian, J., Hojamberdiev, M., & Que, W. (2013). Facile Fabrication of Porous Bi₂O₃ Microspheres by Thermal Treatment of Bi₂O₂CO₃ Microspheres and its Photocatalysis Properties. *Journal of Cluster Science*, 24(3), 829–841. <http://doi.org/10.1007/s10876-013-0576-1>
- Zou, Z., Ye, J., & Arakawa, H. (2000). Synthesis, magnetic and electrical transport properties of the Bi₂InNbO₇ compound. *Solid State Communications*, 116(5), 259–263.
- Zou, Z., Ye, J., & Arakawa, H. (2001a). Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solid photocatalysts, Bi₂MNbO₇ (M=Al³⁺, Ga³⁺ and In³⁺). *Chemical Physics Letters*, 333(1–2), 57–62. [http://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01348-8](http://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01348-8)
- Zou, Z., Ye, J., & Arakawa, H. (2001b). Preparation, structural and optical properties of a new class of compounds, Bi₂MNbO₇(M= Al, Ga, In). *Materials Science and*

Engineering: B, 79(1), 83–85.

- Zou, Z., Ye, J., & Arakawa, H. (2001c). Substitution Effects of In³⁺ by Al³⁺ and Ga³⁺ on the Photocatalytic and Structural Properties of the Bi₂InNbO₇ Photocatalyst. *Chemistry of Materials*, 13(5), 1765–1769. <http://doi.org/10.1021/cm000687m>
- Zou, Z., Ye, J., & Arakawa, H. (2001d). Substitution effects of In³⁺ by Fe³⁺ on photocatalytic and structural properties of Bi₂InNbO₇ photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 168(1), 289–297.
- Zou, Z., Ye, J., & Arakawa, H. (2003). Photocatalytic water splitting into H₂ and / or O₂ under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst, 28, 663–669.

Anexo A.

Espectro de emisión de la lámpara de halogenuro metálico (Philips MHN TD, 150W) utilizada como fuente de radiación.

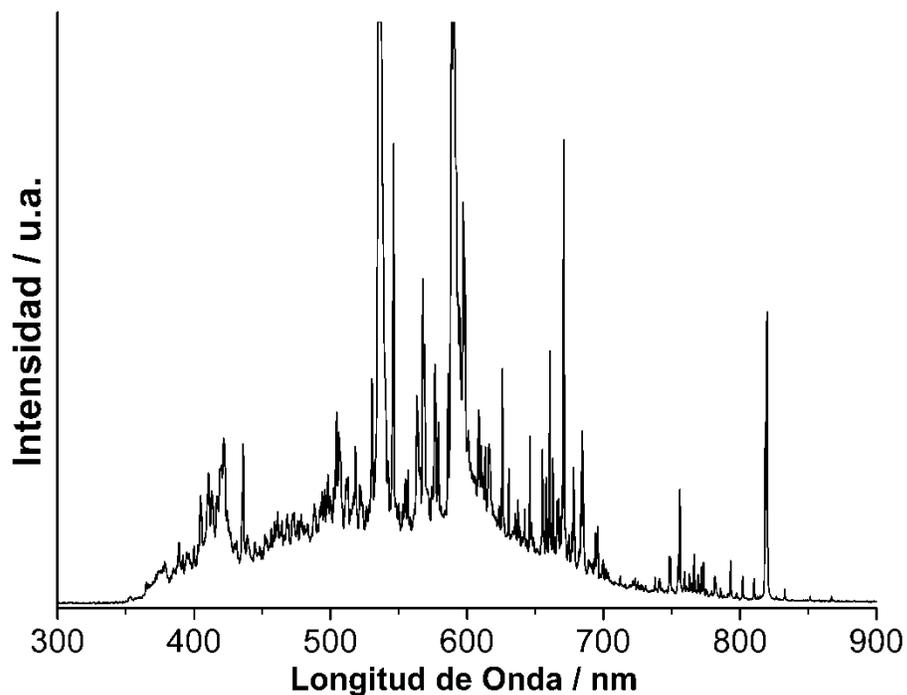
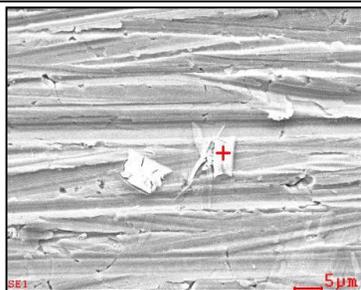
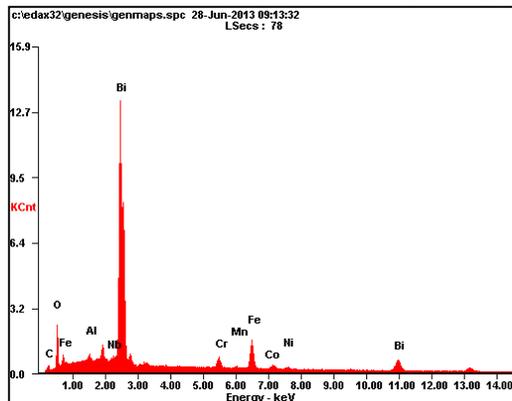


Figura A1. Espectro de emisión de la lámpara utilizada en los experimentos fotoelectroquímicos.

Anexo B.

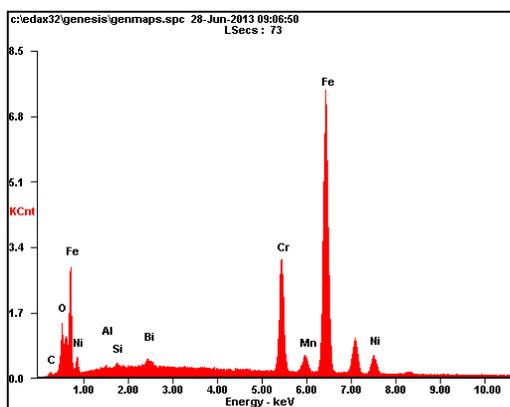
Micrografías de microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).

Película de Bi-Nb-Al-O/304 SS – Dentro de los aglomerados



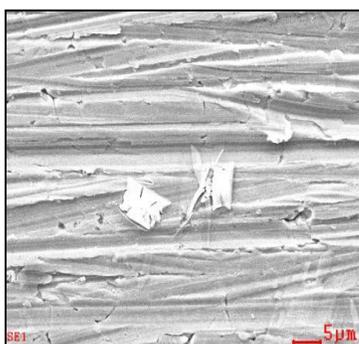
Element	Wt%	At%
CK	00.92	05.76
OK	09.78	45.90
AlK	00.75	02.08
NbL	00.54	00.43
BiM	73.85	26.55
CrK	03.01	04.35
MnK	00.32	00.44
FeK	09.38	12.61
CoK	00.26	00.33
NiK	01.21	01.55
Matrix	Correction	ZAF

Película de Bi-Nb-Al-O/304 SS – Por fuera de los aglomerados

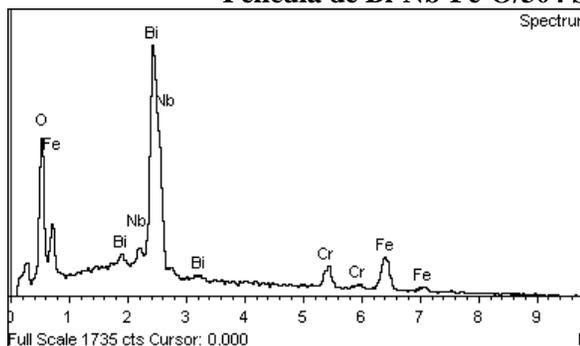


Element	Wt%	At%
CK	00.79	03.22
OK	04.19	12.87
AlK	00.39	00.72
SiK	00.49	00.86
BiM	02.13	00.50
CrK	16.98	16.06
MnK	00.67	00.60
FeK	67.20	59.17
NiK	07.17	06.01
Matrix	Correction	ZAF

Anexo B. Micrografías SEM-EDS de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).



Película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS – Dentro de los aglomerados



Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed
(Normalised)

Number of iterations = 2

Standard :

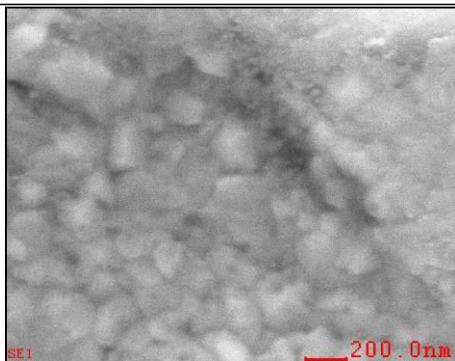
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Nb Nb 1-Jun-1999 12:00 AM

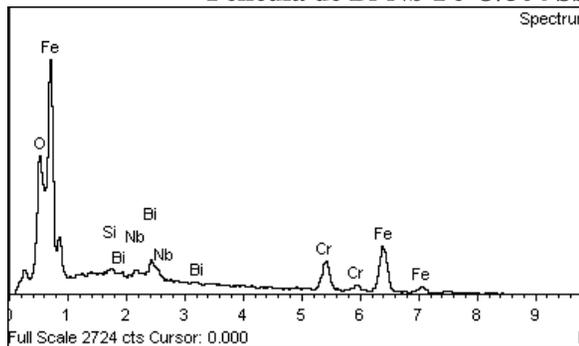
Bi Bi 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	12.78	49.07
Cr L	8.68	10.26
Fe L	20.69	22.76
Nb L	2.47	1.64
Bi M	55.38	16.28
Totals	100.00	

Anexo B. Micrografías SEM-EDS de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).

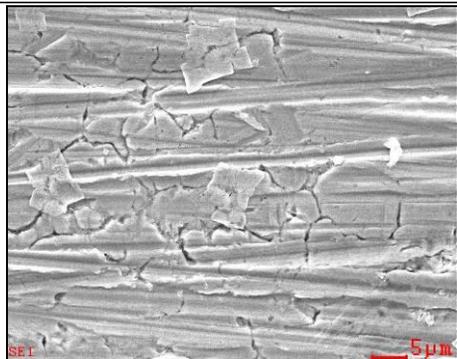
Película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS – Por fuera de los aglomerados



Spectrum processing :
Peaks possibly omitted : 7.480, 8.235 keV

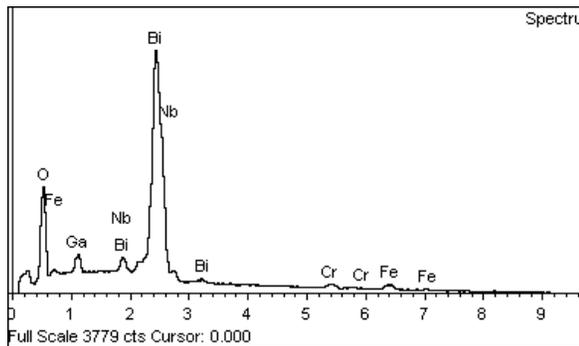
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Nb Nb 1-Jun-1999 12:00 AM
Bi Bi 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	4.51	14.36
Si K	0.31	0.56
Cr L	22.21	21.76
Fe L	67.57	61.65
Nb L	1.17	0.64
Bi M	4.24	1.03
Totals	100.00	

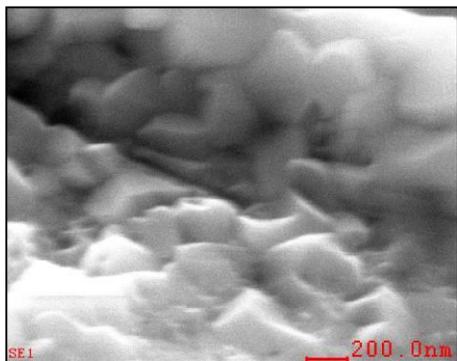
Película de Bi-Nb-Ga-O/304 SS – Dentro de los aglomerados



Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

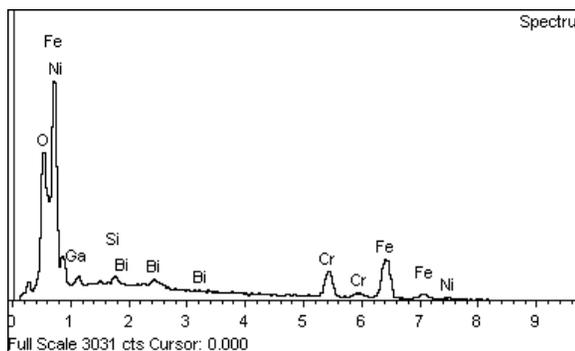
Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Ga GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
Bi Bi 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	14.27	63.44
Cr L	2.60	3.51
Fe L	3.46	4.35
Ga L	2.55	2.57
Nb L	0.36	0.31
Bi M	76.76	25.82
Totals	100.00	

Anexo B. Micrografías SEM-EDS de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).

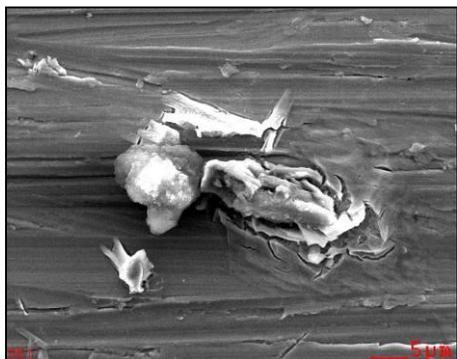
Película de Bi-Nb-Ga-O/304 SS – Por fuera de los aglomerados



Spectrum processing :
No peaks omitted

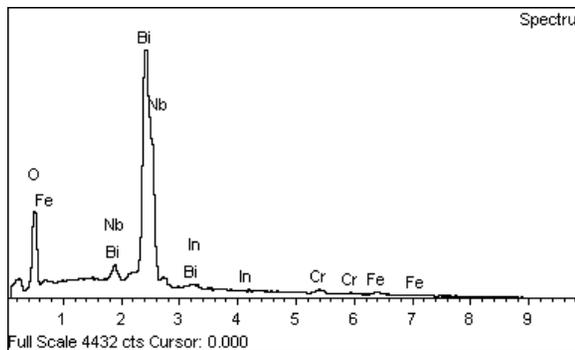
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Ga GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
Bi Bi 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	5.43	16.70
Si K	0.41	0.71
Cr L	20.34	19.25
Fe L	62.89	55.42
Ni L	7.81	6.54
Ga L	1.35	0.95
Bi M	1.78	0.42
Totals	100.00	

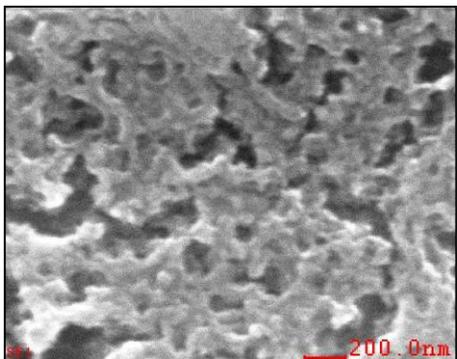
Película de Bi-Nb-In-O/304 SS – Dentro de los aglomerados



Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

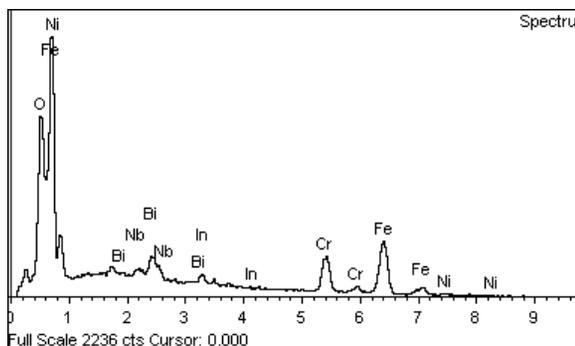
Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Nb Nb 1-Jun-1999 12:00 AM
In InAs 1-Jun-1999 12:00 AM
Bi Bi 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	11.95	58.97
Cr L	3.65	5.54
Fe L	2.26	3.19
Nb L	1.87	1.59
In L	1.27	0.88
Bi M	79.00	29.84
Totals	100.00	

Anexo B. Micrografías SEM-EDS de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).

Película de Bi-Nb-In-O/304 SS – Por fuera de los aglomerados

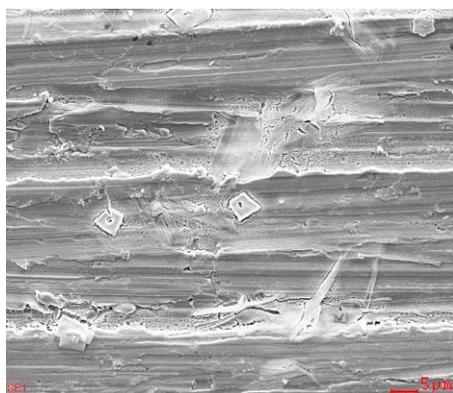


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Nb Nb 1-Jun-1999 12:00 AM
In InAs 1-Jun-1999 12:00 AM
Bi Bi 1-Jun-1999 12:00 AM



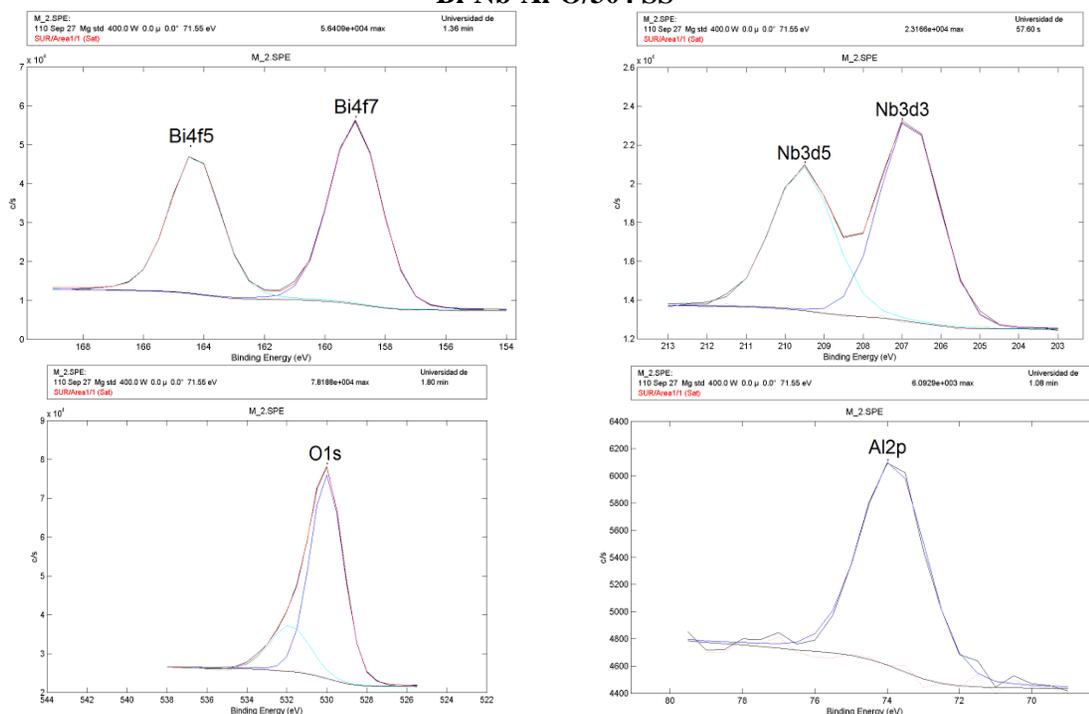
Element	Weight%	Atomic%
O K	5.56	17.63
Cr L	19.63	19.15
Fe L	58.95	53.56
Ni L	8.04	6.95
Nb L	0.98	0.53
In L	2.60	1.15
Bi M	4.24	1.03
Totals	100.00	

Anexo C. Deconvolución de los espectros de XPS de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).

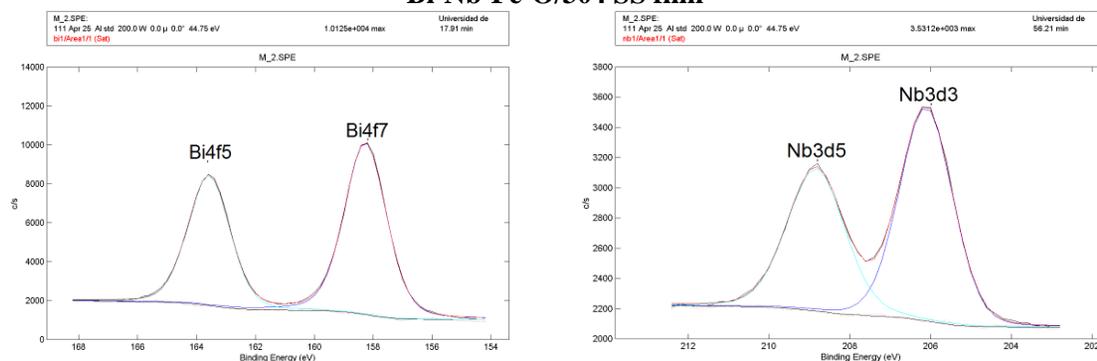
Anexo C.

Deconvolución de los espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In)

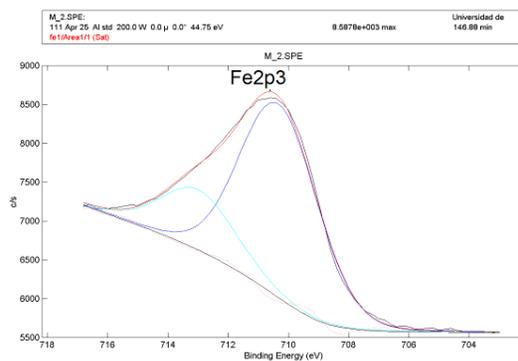
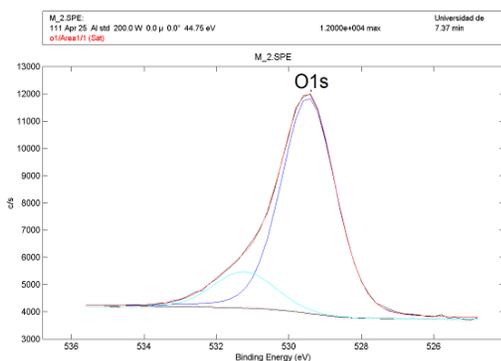
Bi-Nb-Al-O/304 SS



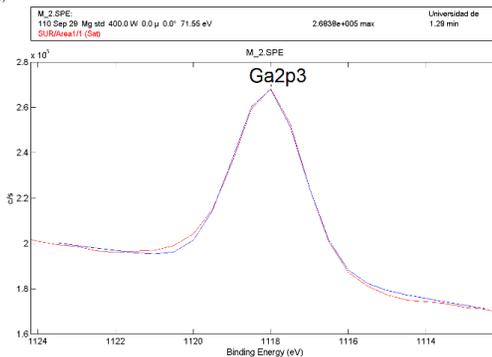
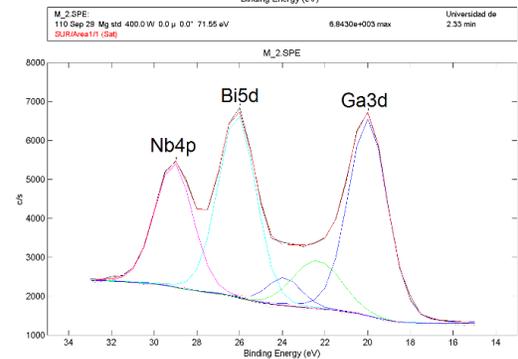
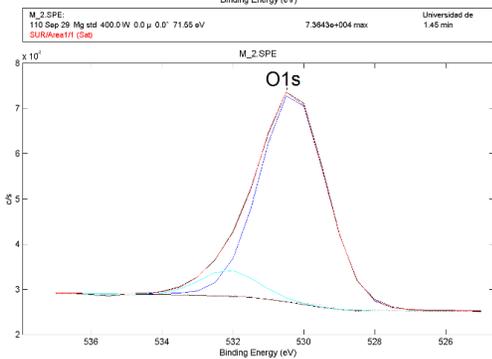
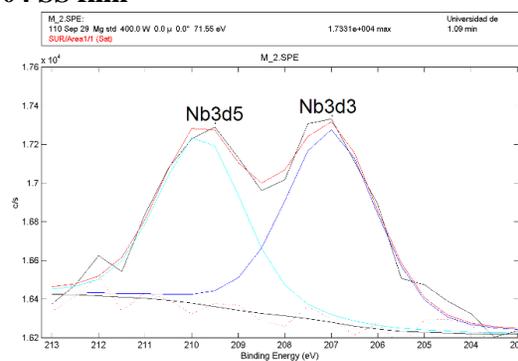
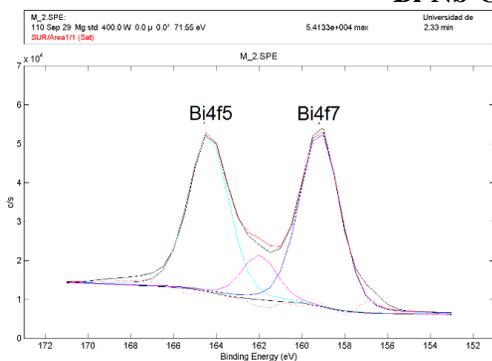
Bi-Nb-Fe-O/304 SS film



Anexo C. Deconvolución de los espectros de XPS de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).

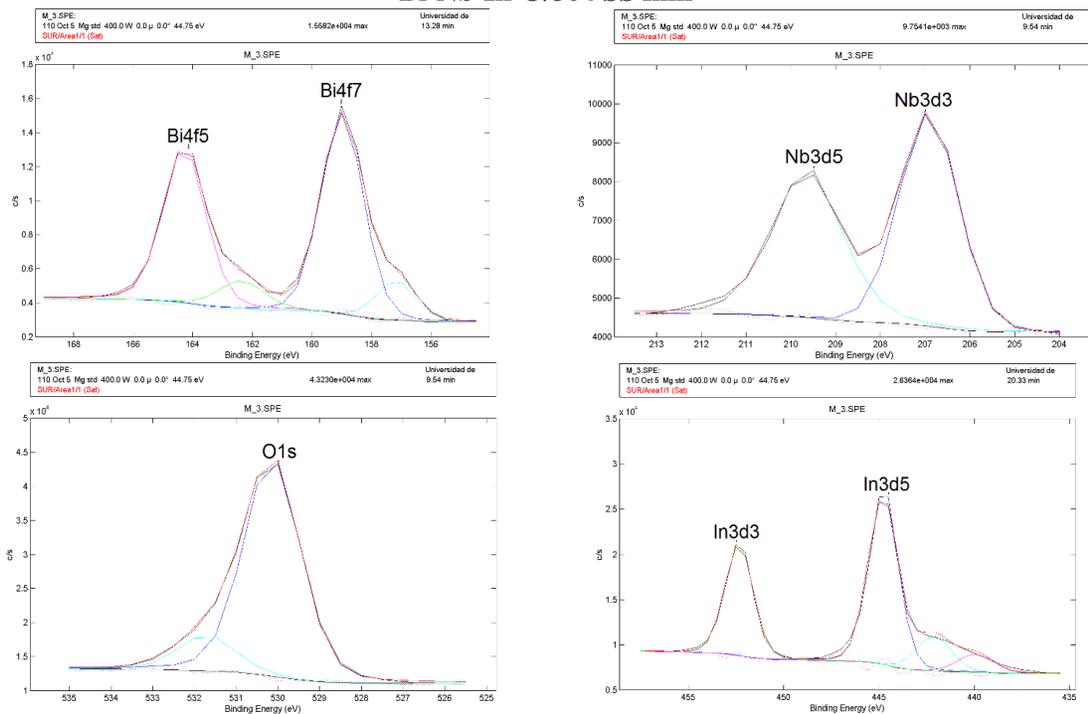


Bi-Nb-Ga-O/304 SS film



Anexo C. Deconvolución de los espectros de XPS de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).

Bi-Nb-In-O/304 SS film



Anexo D.

Determinación del *band-gap* de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).

Las películas fueron preparadas sobre láminas de vidrio transparente (15mm x 25mm), limpiadas previamente con etanol en un baño de ultrasonido durante 30 min, siguiendo el mismo procedimiento descrito para las películas depositadas sobre acero inoxidable (ver sección 2.2.2).

Procedimiento experimental

Los espectros de transmitancia UV-Vis en el modo de absorbancia para cada una de las películas se obtuvieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453, en el rango de 200-800 nm. Como blanco de referencia se utilizó una lámina de vidrio transparente calcinada a 500 °C. El *band-gap* (E_g) de las películas fue calculado usando la ecuación $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2}$, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ la energía del fotón y $m = 1$ para una transición directa entre bandas. El *band-gap* (E_g) fue calculado por extrapolación de la línea recta de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. Aplicando este método se obtiene una precisión de ± 0.01 eV (López, Hernandez-Ventura, Gómez, Tzompantzi, Sánchez, Bokhimi, & Garcia, 2001). Para efectos de comparación, todos los espectros se normalizaron y se usaron para estimar la absorción de luz promedio de cada película por integración de las curvas en el rango de 300-800 nm (Colón, Maicu, Hidalgo, & Navío, 2006b; Pedraza-Avella et al., 2009).

Anexo D. Determinación del *band-gap* de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS (M = Al, Fe, Ga, In).

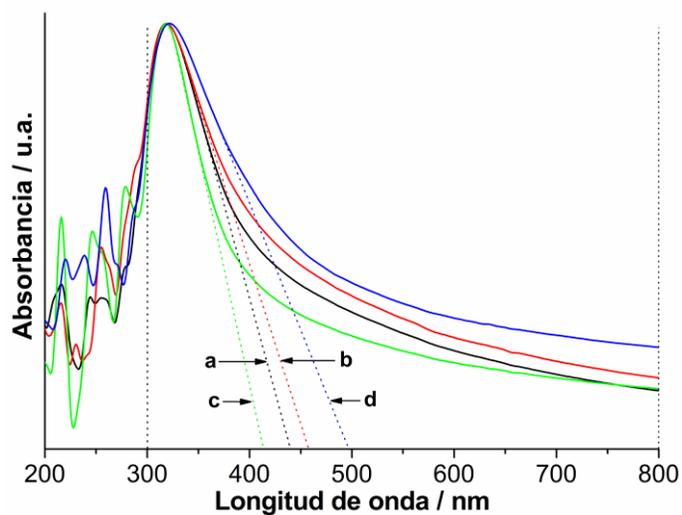


Figura A2. Espectro UV-Vis de las películas de: (a) Bi-Nb-Al-O, (b) Bi-Nb-Fe-O, (c) Bi-Nb-Ga-O y (d) Bi-Nb-In-O.

Tabla A1. Características de absorción de luz y energía del *band-gap* para cada una de las películas de Bi-Nb-M-O.

Película	Integral del espectro entre 300-800	Energía del <i>band-gap</i>
	(nm x u.a.)	(eV)
Bi-Nb-Al-O	89.5	2.79
Bi-Nb-Fe-O	98.0	2.47
Bi-Nb-Ga-O	79.5	2.67
Bi-Nb-In-O	109.8	3.01

Anexo E. Fotografías de la solución y la película luego de realizadas las pruebas fotoelectrocatalíticas.

Anexo E.

Fotografías de la solución y la película obtenidas luego de realizada la evaluación fotoelectrocatalítica de las películas de Bi-Nb-M-O/304 SS en la oxidación de fenol.

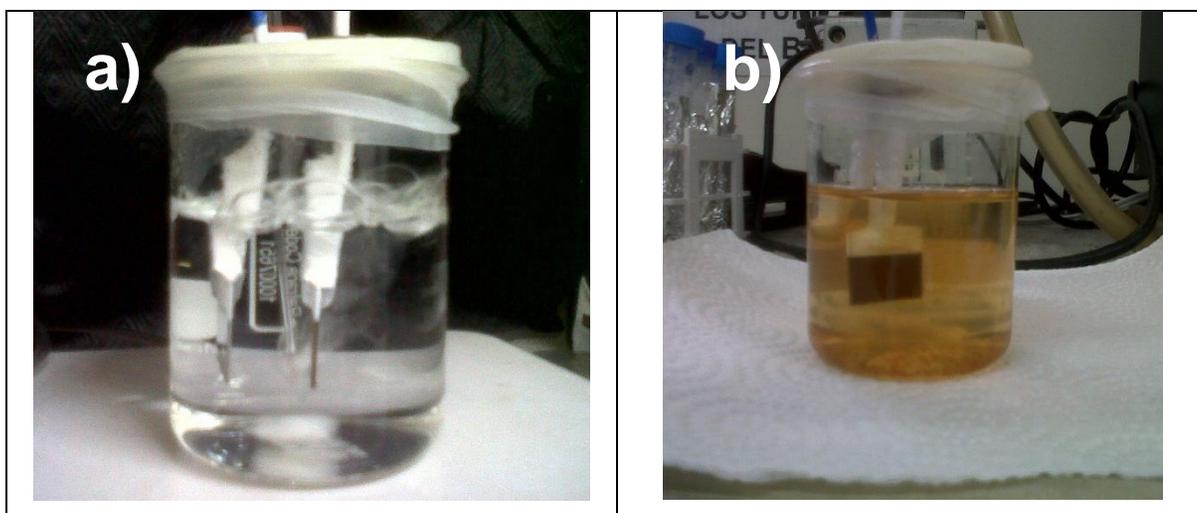


Figura A3. Fotografías de la solución antes (a) y después (b) de realizados los experimentos fotoelectrocatalíticos.



Figura A4. Fotografía de la película de Bi-Nb-Fe-O/304 SS después de realizados los experimentos fotoelectrocatalíticos donde se observa la deposición del precipitado formado (círculos rojos).

Anexo F. Preparación de un electrodo de acero platinizado para ser usado en los experimentos de producción de hidrógeno.

Anexo F.

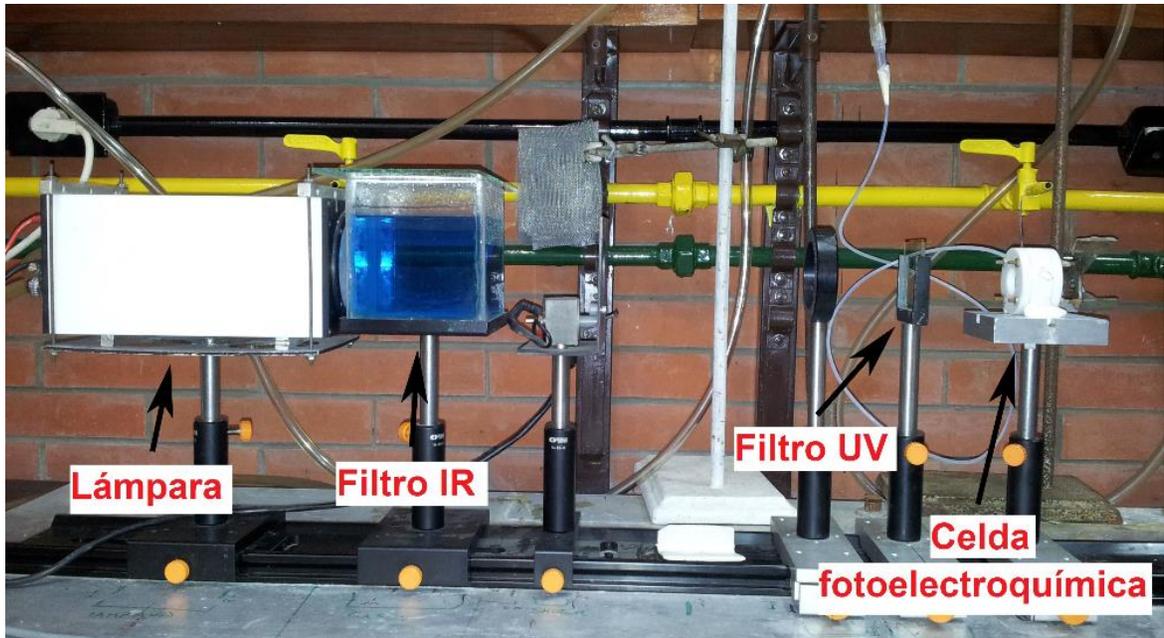
Preparación de un electrodo de acero platinizado para ser usado como contraelectrodo en los experimentos de producción de hidrógeno.

El platinizado de la lámina de acero inoxidable AISI/SAE 304 (304 SS) se llevó a cabo mediante el método del precursor polimérico (Freitas, Oliveira, Santos, Bulhões, & Pereira, 2006; Freitas, Santos, Oliveira, Bulh, & Pereira, 2006). Para esto se usó como precursor de platino el ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6) el cual fue disuelto en una mezcla de ácido cítrico (AC) y etilenglicol (EG) a 60 °C usando una relación molar de 1:8:32 (Pt:AC:EG). La solución obtenida fue pintada con una brocha sobre láminas de acero 304 SS de 2.0 cm × 2.0 cm, previamente limpiadas con etanol en un baño de ultrasonido por 30 min. La película obtenida fue calentada a 130 °C por 30 min y luego calcinada a 300 °C (1 °C/min) por 10 min. El procedimiento fue repetido 3 veces hasta que se obtuvo la película con la cual se trabajó.

Anexo G. Esquema del montaje de la fuente de irradiación utilizada en los experimentos fotoelectroquímicos de las películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$.

Anexo G.

Esquema del montaje de la fuente de irradiación utilizada en los experimentos fotoelectroquímicos de las películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$.



Referencias

- [1] T. López, J. Hernandez-Ventura, R. Gómez, F. Tzompantzi, E. Sánchez, X. Bokhimi, A. Garcia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 167 (2001) 101.
- [2] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 41.
- [3] J.A. Pedraza-Avella, R. López, F. Martínez-Ortega, E.A. Páez-Mozo, R. Gómez, *Journal of Nano Research* 5 (2009) 95.
- [4] R.G. Freitas, R.T.S. Oliveira, M.C. Santos, L.O.S. Bulhões, E.C. Pereira, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1906.
- [5] R.G. Freitas, M.C. Santos, R.T.S. Oliveira, L.O.S. Bulhões, E.C. Pereira, *J. Power Sources* 158 (2006) 164.

DIVULGACIÓN

Durante la realización de esta tesis doctoral, los resultados obtenidos fueron divulgados mediante publicación de artículos y presentaciones en congresos nacionales e internacionales.

Artículos

J.L. Roper-Vega, J.A. Pedraza-Avella, M.E. Niño-Gómez.

Hydrogen production by photoelectrolysis of aqueous solutions of phenol using mixed oxide semiconductor films of Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) as photoanodes.

Catalysis Today. 252 (2015) 150-156.

J.L. Roper-Vega, Roberto J. Candal, J.A. Pedraza-Avella, M.E. Niño-Gómez, Sara A. Bilmes.

Oxidación fotoelectrocatalítica de ácido salicílico conducida por luz visible sobre películas delgadas de Bi₂O₃-TiO₂/ITO preparadas por sol-gel acuoso.

Revista Colombiana de Materiales. 5 (2014) 221-227.

J.L. Roper-Vega, A.M. Meléndez, J.A. Pedraza-Avella, Roberto J. Candal, M.E. Niño-Gómez.

Mixed oxide semiconductors based on bismuth for photoelectrochemical applications.

Journal of Solid State Electrochemistry. 18 (2014) 1963-1971.

K.L. Rosas-Barrera, J.L. Roper-Vega, J.A. Pedraza-Avella, M.E. Niño-Gómez, J.E. Pedraza-Rosas, D.A. Laverde-Cataño.

Photocatalytic degradation of methyl orange using Bi₂MNbO₇ (M = Al, Fe, Ga, In) semiconductor films on stainless steel.

Catalysis Today. 166 (2011) 135-139.

J.L. Roper-Vega, K.L. Rosas-Barrera, J.A. Pedraza-Avella, D.A. Laverde-Cataño, J.E. Pedraza-Rosas, M.E. Niño-Gómez.

Photophysical and photocatalytic properties of Bi₂MNbO₇ (M = Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating.

Materials Science and Engineering B. 174 (2010) 196-199.

Presentaciones en congresos

J.L. Roper-Vega, J.A. Pedraza-Avella, M.E. Niño-Gómez

Hydrogen production by photoelectrolysis of aqueous solutions of phenol using mixed oxide semiconductor films of Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) as photoanodes

8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications. Thessaloniki, Grecia. 2014. Póster.

G.H. Martinez, J.L. Roper-Vega, J.A. Pedraza-Avella, M.E. Niño-Gómez
Photoelectrocatalytic Phenol Oxidation on Mixed Oxides Bi-M-Nb-O (M=Al, Ga, In, Fe)/AISI-SAE 304 Thin Films Using Visible Light
The 1st Conference on Semiconductor Photocatalysis, Solar Energy Conversion and Advanced Oxidation Technologies. Cartagena, Colombia. 2013. Ponencia Oral.

J.L. Roper-Vega, Roberto J. Candal, J.A. Pedraza-Avella, M.E. Niño-Gómez, Sara A. Bilmes.

Visible light driven photoelectrocatalytic salicylic acid oxidation on Bi₂O₃-TiO₂/ITO thin films prepared by aqueous sol-gel.

The 1st Conference on Semiconductor Photocatalysis, Solar Energy Conversion and Advanced Oxidation Technologies. Cartagena, Colombia. 2013. Ponencia Oral.

J.L. Roper-Vega, J.A. Pedraza-Avella, Roberto J. Candal, M.E. Niño-Gómez.

Photoelectrocatalytic degradation of phenol by using Bi-Nb-M (M = Al, Fe, Ga, In) mixed oxide films on stainless steel as photoanodes.

245th ACS National Meeting. Symposium: Chemistry and applications of advanced oxidation processes for removal of contaminants of emerging concern. New Orleans, Estados Unidos. 2013. Póster.