

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE BISMUTO PARA SU USO EN FOTOCATÁLISIS

Obtaining and characterization of thin films of bismuth oxide for use in photocatalysis

José Demetrio Quiroz Quiñones, Sandra Andrea Mayén Hernández

Universidad Autónoma de Querétaro

Autor de correspondencia
jdemetrioqq@gmail.com

RESUMEN

Las tecnologías avanzadas de oxidación han demostrado ser procedimientos útiles y factibles para la remediación de agua, suelos y aire. A este grupo pertenece la fotocatalisis, la cual es cada día más viable debido a los nuevos materiales que se investigan y que son susceptibles a ser activados por energía en el intervalo visible del espectro electromagnético. En el presente trabajo se obtuvieron películas delgadas de Bi_2O_3 por las técnicas sol-gel e inmersión-remoción. Se reporta que estas películas, de acuerdo con la literatura, tienen valores de ancho de banda prohibida (E_g) que logran aprovechar de manera más eficiente la energía del espectro visible (400-800 nm). Durante la síntesis del Bi_2O_3 se trabajaron dos surfactantes: Tritón y Tween. Una vez obtenida la solución de Bi_2O_3 y recubiertos los sustratos (vidrio portaobjetos), se procedió al tratamiento térmico. Para establecer la influencia de la temperatura de sinterizado en la cristalinidad del material se probaron temperaturas de 350, 400, 450, 500 y 550 °C. Las películas fueron caracterizadas por espectroscopias UV-Vis y Raman, y difracción de rayos X. Los experimentos de degradación de azul de metileno en solución acuosa, usando como fuente de irradiación una lámpara UV, mostraron que las películas de Tritón sinterizadas a 550 °C fueron las que degradaron un mayor porcentaje de la concentración inicial del colorante, específicamente un 60%.

Palabras clave: Bi_2O_3 , óxidos semiconductores, fotocatalisis solar, sol-gel, películas delgadas.

ABSTRACT

In the present work, thin films of Bi_2O_3 were obtained by sol-gel and dip-coating techniques. These films, according to the literature, are reported to have band gap values (E_g) that manage to take advantage more efficiently of the energy of the visible spectrum (400-800 nm).

During the synthesis of Bi_2O_3 two surfactants, Triton and Tween were worked. Once the Bi_2O_3 solution was obtained and the substrates were coated (glass slide), the thermal treatment was carried out. To establish the influence of the sintering temperature on the crystallinity of the material, temperatures of 350, 400, 450, 500 and 550 °C were tested. The films were characterized by UV-Vis and Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The methylene blue degradation experiments in aqueous solution using a UV lamp as irradiation source, showed that the Triton films sintered at 550 °C were the ones that degraded a greater percentage of the initial concentration of the dye, precisely 60%.

Keywords: Bi_2O_3 , semiconductor oxides, solar photocatalysis, sol-gel, thin films.

INTRODUCCIÓN

Un óxido semiconductor muy empleado en procesos de oxidación avanzada es el TiO_2 , ya que ha sido identificado como un material fotocatalizador con varias ventajas como una alta actividad fotocatalítica y estabilidad fotoquímica [1]. Sin embargo, cuenta con un alto valor en su banda de energía prohibida ($E_g=3.2$ eV), por lo que el material es excitado con energía en intervalo ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) [2], [3], [4], obteniéndose solamente un aprovechamiento de aproximadamente el 4% de la irradiación solar.

Muchas investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales semiconductores con propiedades fotocatalíticas que puedan ser activadas en el espectro visible de la luz ($\lambda > 400$ nm) [5] [6]. Entre algunos de los óxidos semiconductores estudiados, el Bi_2O_3 ha demostrado ser un buen material fotocatalizador, debido al potencial de sus propiedades ópticas y eléctricas, tales como un alto intervalo en el valor de su banda de energía prohibida (2.4-3.8 eV, dependiendo su fase cristalina), permitividad dieléctrica, alto índice de refractividad, así como fotoconductividad, fotoluminiscencia [7] y baja toxicidad [8], [9],



[10], [11]. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional del tamaño y la forma de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica [12]. Por este motivo el óxido de bismuto es sintetizado de diversas formas según su aplicación: polvos, aeropartículas, nanopartículas, nanoestructuras o películas delgadas [13]. Dentro de las técnicas de síntesis más usadas se encuentran: co-precipitación, emulsión hidrotérmica y de coloides, mediante spray pirólisis o el sol-gel [10]. El sol-gel está comprendido dentro de los métodos de química suave para la obtención de materiales inorgánicos avanzados de alta tecnología que incluyen películas delgadas, fibras, partículas, etcétera, debido a que permite una manipulación a nivel molecular de las diversas etapas de una reacción sol-gel y es posible sintetizar materiales de alta pureza controlando las características de la microestructura. Además, ayuda a controlar las superficies y las interfaces del material durante las últimas etapas del proceso de producción. Por lo que ofrece una gran ventaja al producir estructuras homogéneas a escalas que van desde algunas decenas de nanómetros a micrómetros. Mientras que la profundidad de las alteraciones producidas varía entre unas pocas capas atómicas hasta decenas de nm [14], [15].

Un aspecto importante del Bi_2O_3 es que presenta 6 polimorfismos propios, de los cuales los más comunes son $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Cada una de estas fases cristalinas tiene una estructura y propiedades características [16], [17], [18]. Las fases estables de este material son la fase α (monoclínica) y δ (cúbica centrada en las caras), mientras que las otras fases se presentan como metaestables y ocurren durante el enfriamiento de la fase δ , siendo la fase β (tetragonal) y γ (cúbica centrada en el cuerpo). Las dos fases restantes, ω (triclínica) y ϵ (ortorrómbica), ocurren bajo condiciones especiales. Dentro de estas fases, la β es la que presenta mejores propiedades fotocatalíticas [7].

En la fotocatalisis, el semiconductor absorbe los fotones provenientes de una fuente de luz, éstos tienen una energía mayor que la banda prohibida del semiconductor. Los electrones (e^-) fotoexcitados de la banda de valencia pasan a la banda de conducción generando un hueco (h^+). El par e^-h^+ viaja hacia la superficie del semiconductor dando lugar a reacciones de oxidación-reducción que promueven la descomposición de las moléculas orgánicas adsorbidas [23].

El presente trabajo tiene como objetivo probar como fotocatalizador al Bi_2O_3 en la degradación de azul de metileno (AM) en solución acuosa. Para ello se sintetizó Bi_2O_3 por la técnica de sol-gel, mientras que para el depósito de las películas delgadas se hizo con el método de inmersión-remoción. Se realizó un estudio de temperatura en el tratamiento térmico postdepósito de Bi_2O_3 . Finalmente, las películas fueron caracterizadas mediante espectroscopías UV-Vis y Raman, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

METODOLOGÍA

Limpieza de los sustratos

Para obtener las películas se usaron sustratos de vidrio Corning. Primero los sustratos se lavan con jabón neutro y esponja, se enjuagan con agua corriente y agua destilada. Se acomodan en una caja coplin que se llena con mezcla crómica hasta cubrir por completo los sustratos, se dejan 24 horas en reposo. Al respecto, el uso de la mezcla crómica ayuda a la limpieza de impurezas en la superficie de los sustratos. Posteriormente se enjuagan con agua destilada y se acomodan en un vaso de precipitados. El vaso es llenado con una solución de ácido nítrico diluido hasta cubrir los portaobjetos, éste se coloca en una parrilla caliente y se ponen a hervir por un espacio de 3 horas. Dicho paso sirve para aumentar la porosidad del material y lograr una mejor adherencia de la solución en los sustratos.

Transcurrido este tiempo, se dejan enfriar y los portaobjetos son enjuagados con agua destilada.

Preparación de las soluciones precursoras y obtención de las películas delgadas

Las películas se obtuvieron mediante la técnica de inmersión-remoción y utilizando una modificación de la síntesis sol-gel propuesta por Weidong H. *et al* [10]. Los reactivos para la síntesis fueron nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), solución de ácido nítrico (HNO_3 : Agua desionizada, 1:8), polietilenglicol ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{200}\text{H}$), ácido cítrico (99.5% pureza), Tritón-X y Tween-100. Esta técnica conlleva los siguientes pasos:

- Disolver 4 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de solución de HNO_3 . Adicionar a la solución anterior 1.6 mL de $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{200}\text{H}$, 1.6 g de ácido cítrico y la cantidad correspondiente del surfactante en cuestión. Todo bajo agitación continua.
- La solución es mezclada durante 10 min hasta formar la solución sol-gel.
- Posteriormente se aplica 1, 2, 3, 4 o 5 recubrimientos a cada sustrato.
- Finalmente se realiza un tratamiento térmico a diferentes temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500 y 550 °C durante una hora.

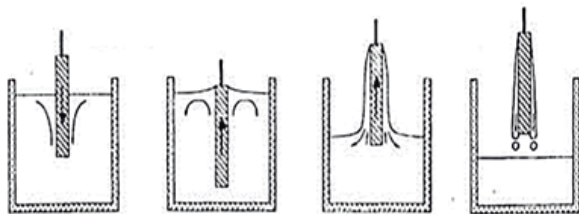


Figura 1. Esquema del proceso de inmersión-remoción.

Fuente: modificado de Nieto *et al.*, 1994.

Caracterización de las películas delgadas

Las películas fueron caracterizadas mediante técnicas ópticas: espectroscopía UV-Vis y espectroscopía Raman. La caracterización es-

tructural se realizó por medio de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés).

Para la caracterización óptica se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10S. Los parámetros se fijaron en modo Transmisión (%) con una longitud de onda de 190-1100 nm para la medición de películas delgadas. En el caso de las mediciones de soluciones de AM, se fijó en modo Absorbancia con una longitud de onda 400-800 nm. La difracción de rayos X se llevó a cabo con un equipo PAnalytical XpertPro con haz de incidencia rasante, las condiciones son lámpara de Cu (1.540598Å), ángulo 2θ de 20-100 grados, tamaño de paso de medición de 0.04, potencia 45 kA e intensidad de 20 mA. Los datos para la generación de las gráficas presentadas a continuación son tratados con el programa OriginPro 2018.

Experimentos de fotodegradación

Los sustratos con 5 recubrimientos se probaron en la fotodegradación de una solución acuosa de AM con una concentración inicial $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. Se utilizó un fotorreactor tipo batch, equipado con una lámpara germicida G15T8. Las películas fueron cortadas en pedazos de aproximadamente 1.8 cm^2 . En una celda de cuarzo se adicionaron 3.5 mL de solución de AM, se colocó al centro de la celda con ayuda de un sujetador especial una muestra de película y este arreglo (celda-solución-muestra) se acomoda dentro del reactor a 4.5 cm de distancia perpendicular a la radiación. Todos los experimentos se dejaron por espacio de 4 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se midió la absorbancia del AM remanente en la solución en un espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific modelo Genesys 10S, con previa calibración y estándares externos que fueron preparados en el laboratorio.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 2, se presentan los espectros de transmisión para las películas con 5 recubrimientos, con diferentes temperaturas de tratamiento postdepósito; solamente los resultados para películas con cinco recubrimientos, ya que fueron las películas que mostraron un mejor desempeño en las pruebas de fotodegradación, además el grosor de estas películas permite una mejor medición en la espectroscopia UV-Vis y Raman. La transmisión promedio para las películas de Bi_2O_3 con Tritón (Figura 1a) disminuye desde un 90% hasta un 65%, conforme se incrementa la temperatura del tratamiento postdepósito. Lo anterior se atribuye a que estas películas presentan opacidad a mayor temperatura. Para las películas de Bi_2O_3 con Tween (Figura 1b), la transmisión promedio también disminuye desde 85% a 55% con el incremento de la temperatura del tratamiento postdepósito. Al igual que las de Tritón, también presentaron opacidad a mayor temperatura.

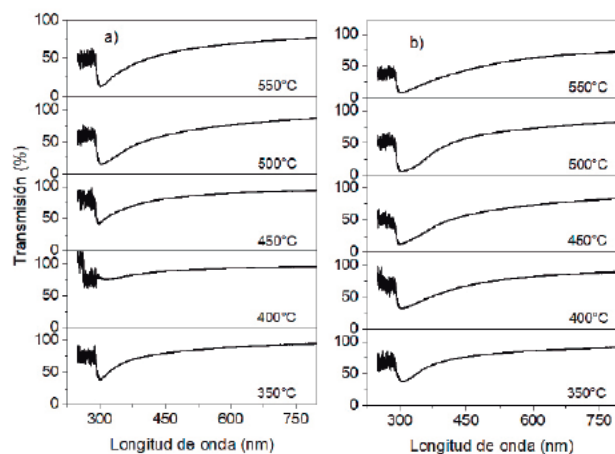


Figura 2. Transmisión óptica de películas de Bi_2O_3 en función de las temperaturas de sinterizado: a) Tritón y b) Tween.

En ambos casos se observa que el borde de absorción de las películas se da en la región ultravioleta. Mediante el modelo de bandas parabólicas de Tauc y de acuerdo con lo re-

portado en literatura, se determinó al ancho de banda prohibida directo. Los valores se muestran en la Tabla 1. Las películas obtenidas con Tween presentaron valores de ancho de banda prohibida más grandes y, como veremos en los resultados de fotocatalisis, exhibieron un desempeño catalítico muy pobre.

Tabla 1. Valores de ancho de banda de las películas a diferentes temperaturas de sinterizado.

Temperatura de sinterizado (°C)	Tritón	Tween
	E_g (eV)	
350	3.26	3.43
400	3.11	3.26
450	3.24	3.49
500	3.24	3.48
550	3.16	3.50

Análisis de resultados XRD de las películas delgadas

La Figura 3 muestra los difractogramas de las películas de Bi_2O_3 con tratamiento térmico postdepósito a 400, 450, 500 y 550 °C. Estos resultados corresponden solamente a películas que tienen Tritón como surfactante. En cuanto a ello, se puede observar que las películas sinterizadas por debajo de los 500 °C tienden a ser amorfas. A 500 °C el material presenta cierta cristalinidad y a 550 °C se define mejor. Para este difractograma se encontró una combinación de fases α : (022), (021), (112) y β : (221), (402). El tamaño de cristal obtenido por medio de Scherrer es de 25 nm.

La Figura 4 muestra también difractogramas de las películas de Bi_2O_3 a 400, 450, 500 y 550 °C, los cuales corresponden a películas con Tween como surfactante. A 450 y 500 °C el material presenta una estructura que tiende a ser amorfa, mientras que a temperaturas de 400 °C y 550 °C se presenta cierta cristalinidad, definiéndose mejor a 450 °C. Para este difractograma se encontró una combinación de fases α : (021) y β : (221) y (402), específicamente a temperatura de sinterizado

de 400 °C. El tamaño de cristal obtenido por medio de Scherrer es de 12 nm.

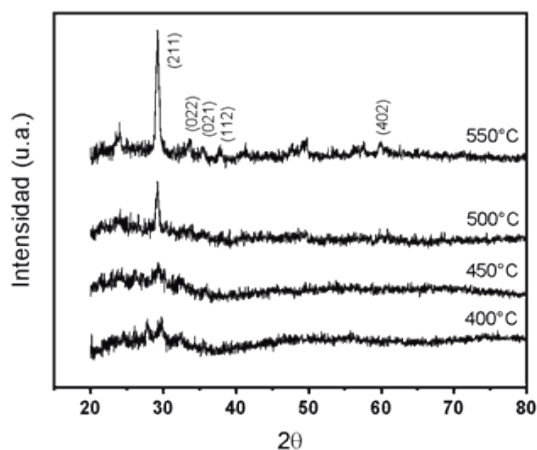


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de películas obtenidas con Tritón a diferentes temperaturas de sinterizado.

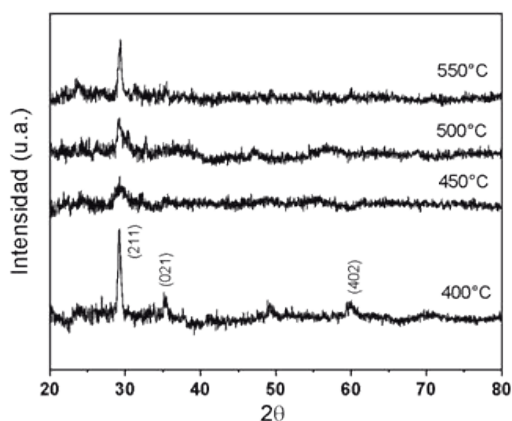
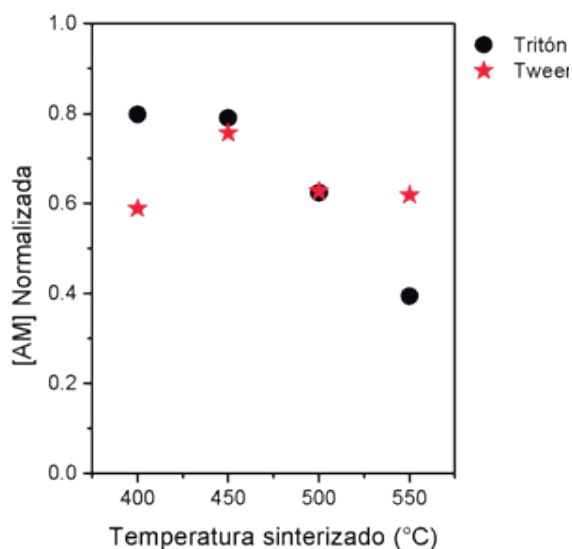


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de películas obtenidas con Tween a diferentes temperaturas de sinterizado.

Fotodegradación del azul de metileno

La degradación del AM con las películas de Bi_2O_3 como fotocatalizador, en función de la temperatura de sinterizado, es mostrada en la Figura 5. De manera general se observa que conforme aumenta la temperatura se incrementa la actividad fotocatalítica, lo que se atribuye a que las películas sinterizadas a 500 y 550 °C presentaron una mayor cristalinidad.

En particular, la película obtenida con Tritón y sinterizada a 550 °C es la que más degrada el colorante. Para 4 horas disminuye un 60% la concentración inicial.



CONCLUSIONES

El borde de absorción de las películas está en la región ultravioleta, obteniéndose un ancho de banda promedio de 3.3eV. Las películas obtenidas con Tritón como surfactante, con cinco recubrimientos y a 550°C de temperatura tratamiento postdepósito, presentaron una combinación de fases α y β , siendo esta última fase la más activa fotocatalíticamente, de acuerdo con lo consultado en literatura [7], [21]. Esta película mostró el mejor desempeño fotocatalítico; obteniéndose una degradación de 60% de la concentración inicial del azul de metileno.

El trabajo futuro de este proyecto encamina a realizar mejoras en la síntesis de la solución precursora de Bi_2O_3 . Al mejorar esta síntesis, se espera que, con los tratamientos térmicos a 550°C, se obtengan materiales más cristalinos y con un mayor porcentaje de fase β , o bien, solamente esta fase. Esto también conlleva un aumento de la absorción del material en el intervalo visible del espectro electromagnético (400-700 nm) y, por ende, una disminución en su ancho de banda (E_g),



obteniéndose mayores porcentajes de fotodegradación, no sólo en presencia de luz ultravioleta, sino también, en presencia de luz solar. Por otra parte, las caracterizaciones estructurales en espectroscopía Raman y morfológicas en Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) serán realizadas para confirmar la presencia de la fase β y obtener el tipo de crecimiento del material.

REFERENCIAS

[1] C. Liao, Z. Ma, X. Chen, X. He and J. Qiu, "Controlled synthesis of bismuth oxyiodide toward optimization of photocatalytic performance," *Applied Surface Science*, vol. 387, pp. 1247-1256, 2016.

[2] X. Meng and Z. Zhang, "Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 423, pp. 533-549, 2016.

[3] D. S. Shtarev, A. V. Shtareva, A. V. Syuy and M. V. Pereginiak, "Synthesis and photocatalytic properties of alkaline earth metals bismuthates-bismuth oxide compositions," *Optik (Stuttgart)*, vol. 127, no. 3, pp. 1414-1420, 2016.

[4] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37-38, 1972.

[5] W. Raza, M. M. Haque, M. Muneer, T. Harada and M. Matsumura, "Synthesis, characterization and photocatalytic performance of visible light induced bismuth oxide nanoparticle," *Journal of Alloys Compounds*, vol. 648, pp. 641-650, 2015.

[6] L. J. R. Forero, "Fuentes de energía, renovables y no renovables. Aplicaciones.," *Revista Escuela de Administración de Negocios*, no. 77, pp. 216-218, 2014.

[7] D. M. Otálora B., J. J. Olaya Flórez and A. Dussan, "Microestructura y propiedades eléctricas de bismuto y óxido de bismuto depositados por magnetron sputtering UBM," *Revista Mexicana de Física*, vol. 61, no. 2, pp. 105-111.

[8] C. M. Bedoya Hincapie, M. J. Pinzón Cárdenas, J. E. Alfonso Orjuela and E. Restrepo Parra, "Physical-chemical properties of bismuth and bismuth oxides: synthesis, characterization and applications," *DYNA*, vol. 79, no. 176 (2012), pp. 139-148.

[9] Q. Qiao, Y. W. Li, J. Z. Zhang, Z. G. Hu and J. H. Chu, "Experimental investigations of the bismuth oxide film grown by atomic layer deposition using triphenyl bismuth," *Thin Solid Films*, vol. 622, pp. 65-70, 2017.

[10] H. Weidong, Q. Wei, W. Xiaohong, D. Xianbo, C. Long and J. Zhaohua, "The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 13, pp. 5362-5365, 2007.

[11] A. Iljinas, S. Burinskas and J. Dudonis, "Synthesis of bismuth oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering," *Acta Physica Polonica A*, vol. 120, no. 1, pp. 60-62, 2011.

[12] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 5, no. 1, pp. 69-81, 2012.

[13] S. Iyyapushpam, S. T. Nishanthi and D. Pathinettam Padiyan, "Synthesis of room temperature bismuth oxide and its photocatalytic activity," *Materials Letters*, vol. 86, pp. 25-27, 2012.

[14] E. P. Durán, C. Moure and J. F. Fernández, "Películas delgadas fabricación y aplicaciones," *Boletín la Sociedad Española Cerámica y Vidrio*, vol. 33, no. 5, pp. 245-258, 1994.

[15] M. P. Gutiérrez and M. A. Castellanos, "Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO_2 ," *Mundo Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 67-73, 2011.

[16] L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe and C. Harnagea, "Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films," *Surface Science*, vol. 507-510, pp. 480-485, 2002.

[17] P. Shuk, "Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 ," *Solid State Ionics*, vol. 89, no. 3-4, pp. 179-196, 1996.

[18] V. G. Orlov, a. a. Bush, S. a. Ivanov and V. V. Zhurov, "Anomalies in the physical properties of the α form of bismuth oxide," *Physics of Solid State*, vol. 39, no. 5, pp. 770-774, 1997.

[19] C. L. Gomez *et al.*, "Opto-electronic properties of bismuth oxide films presenting different crystallographic phases," *Thin Solid Films*, vol. 578, pp. 103-112, 2015.

[20] D. Sánchez-Martínez, I. Juárez-Ramírez, L. M. Torres-Martínez and I. De León-Abarte, "Photocatalytic properties of Bi_2O_3 powders obtained by an ultrasound-assisted precipitation method," *Ceramics International*, vol. 42, no. 1, pp. 2013-2020, 2016.

[21] W. Xiaohong, Q. Wei and H. Weidong, "Thin bismuth oxide films prepared through the sol-gel method as photocatalyst," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 261, no. 2, pp. 167-171, 2007.

[22] W. Raza, D. Bahnemann and M. Muneer, "A green approach for degradation of organic pollutants using rare earth metal doped bismuth oxide," *Catalysis Today*, vol. 300, no. April 2017, pp. 89-98, 2018.

[23] J. Hou, C. Yang, Z. Wang, W. Zhou, S. Jiao and H. Zhu, "In situ synthesis of α - β phase heterojunction on Bi_2O_3 nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 142-143, pp. 504-511, 2013.