



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química
Facultad de Ingeniería

Obtención y caracterización de películas delgadas de
 $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-OG}$ por sol-gel para aplicaciones
fotocatalíticas con luz solar

Tesis

Que como parte de los requisitos para
obtener el Grado de

Maestro en Ciencias de la energía

Presenta

IQM. Alan Octavio Torres Hernández

Dirigido por:

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Querétaro, Qro. a octubre del 2021



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ciencias de la Energía

Obtención y caracterización de películas delgadas de TiO_2 - Bi_2O_3 -OG por sol-gel para aplicaciones fotocatalíticas con luz solar

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias de la energía

Presenta

IQM. Alan Octavio Torres Hernández

Dirigido por:

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Presidente

Sandra Andrea Mayén Hernández S.A.

Firma

Dr. Francisco Javier De Moure Flores
Secretario

Firma

Dra. Lucero Gómez Herrera
Vocal

Firma

Dr. Rafael Manuel Ríos Vera
Suplente

Firma

Dr. José Santos Cruz
Suplente

Firma

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
Octubre 2021
México

AGRADECIMIENTOS

El más especial de todos es para mi familia, por siempre estar ahí brindándome todo su apoyo, amor y cariño. Siempre han creído en mí y estoy muy orgullosos de ella, gracias por darme la oportunidad de un futuro.

A la Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández por ayudarme a encaminar mi desarrollo profesional, por ser mi asesora, por sus consejos, por enseñarme el valor del orden y lo más importante, por compartir su conocimiento conmigo.

A mis compañeros y amigos que se han transformado en mi nueva familia y que han hecho de esta estadía académica, así como de estos tiempos difíciles un momento invaluable. Especial gratitud al Mtro. Carlos Loaiza, Mtro. Cruz Moreno, Mtro. Diego Mandujano y Mtra. Diana Quezada.

Al Consejo Nacional de Ciencia Y Tecnología CONACYT por el apoyo brindado los recursos y las herramientas indispensables para el estudio de este posgrado.

A mi alma máter la Universidad Autónoma de Querétaro por formarme profesionalmente, ser mi segunda casa, enriquecer mi cultura y hacer de mi un ciudadano de bien para mi país.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE TABLAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
ABSTRACT	
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. Generalidades de los semiconductores	3
2.2. Óxidos semiconductores	6
2.3. Dióxido de titanio (TiO ₂)	7
2.3.1. Propiedades	7
2.3.2. Generalidades y usos	8
2.3.3. Estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO ₂	9
2.4. Trióxido de bismuto (Bi ₂ O ₃)	11
2.4.1. Propiedades	11
2.4.2. Generalidades y usos	11
2.5. Óxido de grafeno	12
2.5.1. Generalidades y usos	12
2.5.2. Propiedades	12
2.6.1. Generalidades	14
2.6.2. Etapas del proceso sol-gel	14
2.7. Método de inmersión-remoción	15

3. OBJETIVOS	16
3.1. General	16
3.2. Específicos	16
4. METODOLOGÍA	17
4.1. Síntesis de óxido de grafeno	17
4.2. Preparación de sustratos	17
4.3. Obtención de soluciones precursoras para síntesis de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$	18
4.4. Adición de fase dispersa de óxido de grafeno (OG)	19
4.5. Depósito de películas delgadas por inmersión-remoción	19
4.6. Caracterización de las películas	19
4.6.1. Espectroscopia UV-Vis	20
4.6.2. Espectroscopia Raman	22
4.6.3. Difracción de rayos X	22
4.7. Evaluación de la actividad fotocatalítica con luz UV	23
4.8. Pruebas fotocatalíticas utilizando radiación solar	24
5. RESULTADOS	25
5.1. Óxido de grafeno (OG)	25
5.1.1. Espectroscopia UV-vis	26
5.1.2. Espectroscopia Raman	27
5.2. Soluciones precursoras de TiO_2 , Bi_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-OG}$	29
5.3. Películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-OG}$	30
5.3.1. Obtención de películas	30
5.3.2. Espectroscopia Raman	34
5.3.3. Espectroscopía UV-Vis	37
5.3.4. Difracción de rayos X	44

5.3.5. Actividad fotocatalítica	48
6. CONCLUSIONES	56
7. REFERENCIAS	58

Dirección General de Bibliotecas UAQ

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Nomenclatura del material basado en la proporción de TiO_2 y Bi_2O_3 en la solución precursora.	22
2	Soluciones precursoras empleadas en la obtención de películas.	29
3	Espesor para diferentes composiciones de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en película delgada con y sin OG a 550°C .	40
4	Efecto de la temperatura sobre el espesor para películas con mejor desempeño fotocatalítico.	41
5	Radiación solar medida y promedio en W/m^2 en días de experimentación del 17 al 23 de marzo del 2021.	53
6	Parámetros cinéticos para la degradación de tartrazina en solución acuosa por fotocatalisis con luz solar.	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Separación entre las bandas de valencia y de conducción en los materiales conductores, semiconductores y aislantes.	3
2	Movimiento de electrones y huecos en un material semiconductor	4
3	Cristal de germanio en donde uno de sus átomos ha sido reemplazado. Izquierda: por un átomo de Ga, derecha: por un átomo de As	5
4	Celdas unitarias para (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Las esferas grises y purpuras representan oxígeno y titanio respectivamente	7
5	Procesos de fotocátalisis del dióxido de titanio	9
6	Celdas unitarias de las principales fases del trióxido de bismuto	11
7	Principales modelos propuestos para la estructura del óxido de grafeno	13
8	a) espectros de absorción y b) curva de calibración, de los estándares de azul de metileno.	23
9	a) espectros de absorción y b) curva de calibración, de los estándares de tartrazina.	24
10	Suspensión de óxido de grafito resultante del método de Hummers.	25
11	Espectro de absorción de grafito y óxido de grafeno.	26
12	Espectro Raman para una muestra de grafito y de óxido de grafeno.	28
13	Apariencia física de las películas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para cada una de las diferentes síntesis y temperaturas de sinterizado.	31
14	Apariencia física de las películas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-OG}$ para cada una de las diferentes síntesis y temperaturas de sinterizado.	33
15	Espectros Raman para depósitos en película delgada de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes composiciones y temperaturas de sinterizado.	35

16	Espectros Raman para depósito en película delgada de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con composición 5050 a 550°C .	37
17	Espectro de transmisión para las diferentes proporciones de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (de 100% TiO_2 a 100% Bi_2O_3) a una temperatura de sinterizado de 550°C .	38
18	Espectro de transmisión para las diferentes síntesis de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ comparadas con sus pares incorporadas con OG, a) 1090 a 400°C , b) 5050 a 550°C , c) 7030 a 500°C y d) 100% Bi_2O_3 a 450°C .	39
19	Ejemplo de la determinación del ancho de banda prohibido por el método de ondas parabólicas de Tauc para una película a) 100% TiO_2 a 400°C , b) 100% Bi_2O_3 a 450°C , c) una síntesis 1090 a 400°C con OG y d) sin OG.	42
20	Modificación en el ancho de banda prohibida para las diferentes composiciones de películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a las diferentes temperaturas de sinterizado.	43
21	Difractograma para películas delgadas 100% TiO_2 a 450°C con y sin 2% OG.	45
22	Difractograma para películas delgadas 5050 a 550°C con y sin 2% OG.	46
23	Difractograma para películas delgadas 7030 a 500°C con y sin 2% OG.	47
24	Difractograma para películas delgadas 100% Bi_2O_3 a 450°C con y sin 2% OG.	48
25	Fotodegradación de azul de metileno con las diferentes síntesis de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas de tratamiento, por 3 horas con lámpara germicida.	49
26	Comparación del desempeño fotocatalítico en la degradación de azul de metileno en películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con y sin OG en lámpara germicida.	51

- 27 Comparación del desempeño fotocatalítico en la degradación de tartrazina en películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con y sin OG en lampara germicida. 51
- 28 Comparación del desempeño fotocatalítico en la degradación de tartrazina en películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con y sin OG utilizando luz solar. 52
- 29 Ejemplo de la determinación del modelo cinético de orden 0 por ajuste lineal para la degradación fotocatalítica con luz solar y películas 5050 sinterizadas a 550°C . 54

Dirección General de Bibliotecas UAQ

RESUMEN

El trabajo de investigación que se presenta a continuación es un estudio sobre las propiedades estructurales, ópticas y catalíticas de películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2) y trióxido de bismuto (Bi_2O_3) en estado puro, así como en proporciones atómicas de 10% a 90% de alguno de los componentes, además de modificadas con una fase dispersa de óxido de grafeno (OG) sinterizadas a 450, 500 y 550°C. La síntesis de los materiales se realizó por el método sol-gel y los depósitos de material mediante la técnica de inmersión-remoción o dip coating. Se encontró que, si bien la temperatura no tiene un efecto significativo sobre la eficiencia fotocatalítica, esta sí promueve la cristalización del material dando como resultado diferentes estructuras de acuerdo a la composición, logrando así la obtención de titanatos de bismuto para proporciones con 50% y 70% de Bi_2O_3 con estequiometría $\text{Bi}_2(\text{Ti}_2\text{O}_7)$ (FCC) y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ortorrómbico) a 550°C y 500°C respectivamente, además se determinó que estas estructuras son las que presentan las mejores propiedades fotocatalíticas en la degradación de tartrazina en solución acuosa utilizando radiación solar, logrando hasta un 30% en la fotodegradación del colorante. Mediante los resultados obtenidos por espectroscopia UV-vis y el modelo de bandas parabólicas de Tauc se determinó el ancho de banda prohibido, los valores van de 2.4 eV a 3.4 eV donde la disminución está promovida por el aumento de la proporción de Bi_2O_3 . El OG se sintetizó mediante el método de Hummers mejorada; con la caracterización se determinó su naturaleza química, así como su nivel de oxidación. Se incorporó un 2% p/p de OG a las soluciones precursoras ya que esta es la cantidad máxima que puede ser dispersada encontrándose que no modifica el ancho de banda prohibido, pero sí mejora la actividad fotocatalítica que presentan los materiales.

Palabras clave: TiO_2 , Bi_2O_3 , OG, Titanato, sol-gel, fotocatalisis.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:

Declaro que los datos obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

ABSTRACT

The research work presented below is a study about the physicochemical, structural and optical properties of titanium dioxide (TiO_2) and bismuth trioxide (Bi_2O_3) thin films, in their pure state, as well as in atomic proportions of 10% to 90% of any of the components, besides modified with a graphene oxide dispersed phase (GO) and sintered at 450, 500 and 550 ° C. The synthesis of the materials was carried out by the sol-gel method and deposited using the dip-coating technique. It was found that, although the temperature does not have a significant effect on the photocatalytic efficiency, it does promote the crystallization of the material resulting in different structures according to the composition, thus achieving the obtaining of bismuth titanates for proportions with 50% and 70% of Bi_2O_3 with stoichiometry $\text{Bi}_2(\text{Ti}_2\text{O}_7)$ (FCC) and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$ (orthorhombic) at 550 ° C and 500 ° C respectively, in addition it was determined that these structures present the best photocatalytic properties in the degradation of tartrazine in aqueous solution using solar radiation, achieving up to 30% in the photo-oxidation of the organic colorant. Through the results obtained by UV-vis spectroscopy and the Tauc parabolic wave model, the band gap for the materials was determined, the values range from 2.4 eV to 3.4 eV where the decrease is promoted by the increase in the proportion of Bi_2O_3 . The GO was synthesized by the improved Hummers method; with the characterization its chemical nature was determined, as well as its oxidation level. 2% w / w of GO was incorporated into the precursor solutions since this is the maximum amount that can be dispersed and finding through the characterization of the material that GO does not modify the band gap, but does improve the activity photocatalytic presented by the materials.

Keywords: TiO_2 , Bi_2O_3 , GO, Titanate, sol-gel, photocatalysis.

STUDENT LIABILITY STATEMENT:

I declare that the data obtained in this research were generated during the development of my thesis work in an ethical way and that I report the necessary details so that the results of this thesis are reproducible in possible future investigations.

Finally, this thesis manuscript is an original work in which any collaboration or textual quotation presented in the document was declared and acknowledged.

1. INTRODUCCIÓN

En el mundo existe una gama de materiales sólidos conocidos como semiconductores que son, en la actualidad, el tipo de materiales de los cuales las energías renovables fotovoltaicas se han valido para el desarrollo de tecnología que permita la creación de mejores dispositivos capaces de aprovechar de manera más eficiente la energía solar con dos propósitos principales. El primero, es transformar la radiación electromagnética proveniente del sol en energía eléctrica “limpia” y segura. El segundo es utilizar dicha radiación electromagnética con el fin de activar el material y poder aprovecharlo como fotocatalizador con un gran número de aplicaciones tanto de síntesis, así como de degradación (Nowotny, 2012; Svensson et al., 2013).

Existen materiales abundantes, económicos y de síntesis sencilla que han presentado un buen desempeño como material fotocatalítico. Uno de estos materiales es el dióxido de titanio (TiO_2) en fase anatasa, el cual también ha mostrado buenas propiedades mecánicas, así como una alta resistencia al deterioro ya que es un material bastante estable (Nowotny, 2012).

El principal inconveniente del TiO_2 , es que presenta un borde de absorción relativamente grande (3.35 eV aproximadamente) que lo a que solo pueda aprovechar la radiación UV del espectro electromagnético lo que a su vez impide poder aprovechar este material al máximo en aplicaciones solares. El segundo inconveniente que acarrea el uso del TiO_2 como fotocatalizador es la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco, lo que en consecuencia perjudica la velocidad con la que la superficie del material puede realizar reacciones de óxido-reducción con el medio en el que encuentra (Khataee y Mansoori, 2012).

Sin embargo, se ha demostrado que la impurificación del material, así como la modificación de la química superficial, tienen una importante contribución en el valor del ancho de banda y de esta manera se puede lograr que el TiO_2 aproveche

parte del espectro electromagnético en la región del visible (Varshney et al., 2015; Zangeneh y et al., 2014).

Por su parte, el trióxido de bismuto (Bi_2O_3) es bien conocido por ser un óxido bastante sencillo en cuanto a su obtención y de un costo relativamente bajo, así como poseer propiedades químicas, ópticas y eléctricas de gran interés para la industria de la electrónica y la energía. Tiene un ancho de banda prohibida aproximado de 2.27 eV y un color amarillo que indica que la absorción de radiación en este material ocurre en el intervalo visible del espectro (Lin et al., 2012; Rahman et al., 2015).

Por último, el óxido de grafeno (OG) se ha transformado en un material de amplio estudio debido a todas las interesantes propiedades que exhibe y bajo costo derivado de su obtención, del cual ya hay técnicas establecidas para producir un material de buena calidad. En un estado de alta oxidación el OG presenta la particular característica de actuar como un separador de cargas, promoviendo la formación de pares electrón-hueco (Dreyer et al., 2010).

Conocer los efectos que tendrían sobre el desempeño catalítico de películas delgadas de dióxido de titanio, la adición de trióxido de bismuto, así como óxido de grafeno, es importante para el desarrollo de fotocatalizadores asequibles, químicamente inertes y eficientes en aplicaciones que involucran radiación solar.

2. ANTECEDENTES

2.1. Generalidades de los semiconductores

Los semiconductores se encuentran situados entre los conductores y los aislantes (ver Figura 1) debido a su resistencia, ya que a temperaturas muy bajas difícilmente conducen la corriente eléctrica y más bien se comportan como aislantes. Pero, al elevar su temperatura, al ser sometidos a un campo eléctrico externo o al ser incididos con radiación electromagnética, su comportamiento cambia al de los conductores. En estos materiales las bandas de conducción y valencia se encuentran separadas por una barrera de energía conocida como banda prohibida o band gap (en inglés) (Krzywinski et al, 2007).

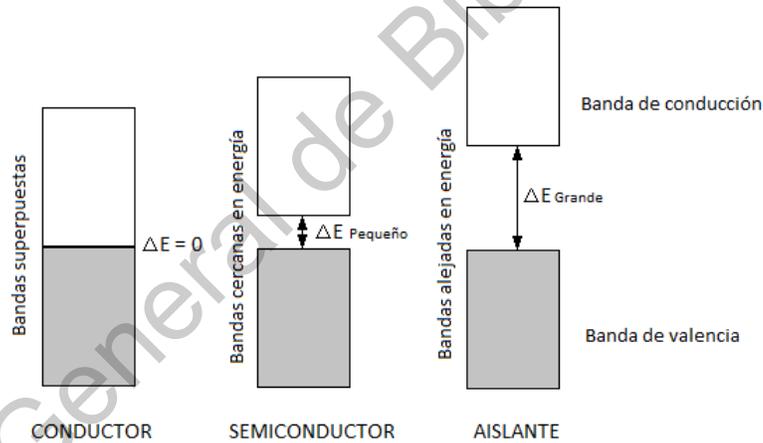


Figura 1. Separación entre las bandas de valencia y de conducción en los materiales conductores, semiconductores y aislantes (Krzywinski et al, 2007).

En este tipo de materiales, cuando se transfiere un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, se crea un "hueco" que actúa como un "transportador" de carga positiva, fenómeno que eventualmente puede crear una "corriente positiva" (Figura 2) (Nowotny, 2012).

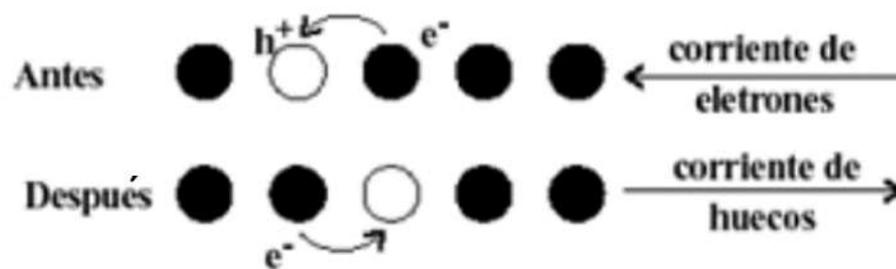


Figura 2. Movimiento de electrones y huecos en un material semiconductor (Nowotny, 2012).

Estos materiales se dividen en dos grandes grupos, aquellos que son de carácter orgánico y los de naturaleza inorgánica, siendo estos últimos un grupo muy abundante y con un amplio interés por el descubrimiento y manipulación de sus propiedades con el fin de obtener un sinfín de aplicaciones en la vida cotidiana (Svensson et al., 2013).

Los semiconductores inorgánicos cristalinos son materiales básicos en la electrónica del estado sólido. Un semiconductor inorgánico puede ser de carácter elemental, una aleación o un compuesto. Los semiconductores elementales que contienen un solo elemento químico son el Diamante (alótropo del Carbono), Silicio, Germanio y Estaño gris con la estructura de diamante, este tipo de semiconductores elementales se les conoce también como semiconductores intrínsecos. En los semiconductores intrínsecos, el número de electrones disponibles para la conducción y los correspondientes huecos formados, se encuentran en igual número y los materiales de este tipo son de poca utilidad para aplicaciones en el ramo de la electrónica. Sin embargo, cuando se agregan ciertos átomos en forma de impurezas a estos materiales, sus propiedades eléctricas cambian notablemente. Así, cuando se agrega una impureza donadora de electrones, la proporción de éstos será mayor que la de huecos, y el material se comportará como un “portador de carga negativa”, aunque los huecos estarán presentes en menor proporción. De la misma forma, cuando se agrega una impureza aceptora de electrones, el material semiconductor

se convertirá en un semiconductor “portador de carga positiva” producto del aumento en el número de huecos por los electrones presentes en menor proporción. Al proceso de controlar la calidad y la cantidad de las impurezas, de una cierta especie u otra, se le denomina “dopaje”. A los materiales semiconductores con impurezas de un tipo u otro, se les conoce como semiconductores extrínsecos, se llama aleaciones de semiconductores del tipo n para los que tienen un mayor número de electrones que huecos y del tipo p para los que tienen una mayor cantidad de huecos que de electrones (Figura 3). Las aleaciones de semiconductores son principalmente aleaciones de sustitución en las que los átomos están dispuestos sobre los sitios de la red. Los intersticiales y la ausencia de átomos sobre los sitios de reticulación también pueden ocurrir en aleaciones semiconductoras como defectos de la estructura cristalina (Elyukhin, 2016; Zhuiykov 2014; Valls et al., 2010).

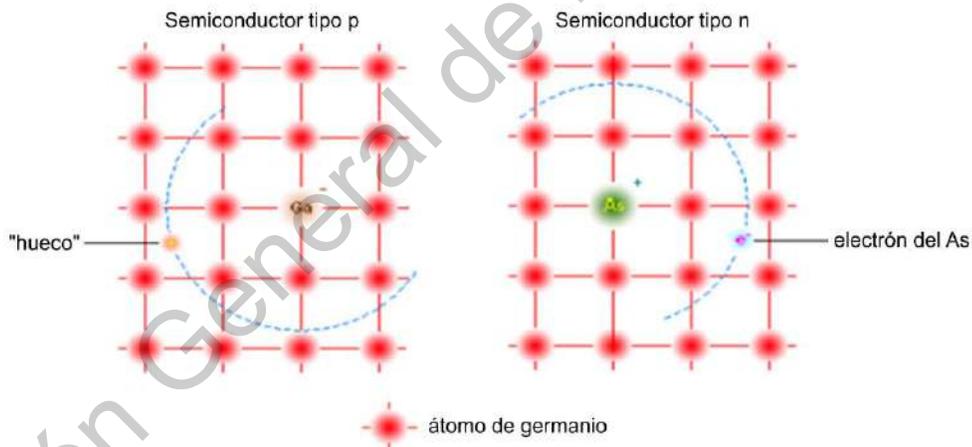


Figura 3. Cristal de germanio en donde uno de sus átomos ha sido reemplazado. Izquierda: por un átomo de Ga, derecha: por un átomo de As (Zhuiykov, 2014).

Los compuestos semiconductores consisten en dos o más elementos químicos. La composición del compuesto puede variar dentro de un intervalo de composición llamado desviación de la estequiometría o desviación de la relación ideal entre los números de los diferentes elementos químicos. Normalmente, tales

desviaciones en los compuestos semiconductores son pequeñas, y son los resultados de la presencia de átomos situados en sitios intersticiales o la ausencia de átomos sobre los sitios de la red (Elyukhin, 2016).

2.2. Óxidos semiconductores

Los semiconductores de óxidos son una familia de materiales con diversas aplicaciones en dispositivos electrónicos, que muestran propiedades físicas únicas. Su banda se desplaza desde el infrarrojo (IR), pasando por el visible y hacia las regiones ultravioleta (UV) del espectro. En la mayoría de los casos son fáciles de fabricar de tipo n, lo que los ha convertido en candidatos atractivos para óxidos conductores transparentes, fotodetectores y transistores transparentes de película delgada (Svensson et al., 2013).

Recordemos que la gran mayoría de estos óxidos son materiales de carácter cristalino. Los sólidos cristalinos forman estructuras periódicas de iones o átomos. Sin embargo, los cristales perfectos no existen. Los cristales reales contienen una amplia gama de imperfecciones estructurales o defectos que tienen un efecto sustancial sobre las propiedades de los sólidos cristalinos. Existen varios tipos de imperfecciones, incluyendo defectos lineales, defectos planares, defectos espaciales y defectos puntuales. Las propiedades dependientes del defecto incluyen propiedades eléctricas, cinética de transporte de masa (difusión), cinética de transporte de carga, reactividad, propiedades catalíticas y propiedades inducidas por la luz, tales como foto-reactividad. Muchos materiales de ese tipo se han encontrado y estudiado sus propiedades como semiconductor, por ejemplo: ZnO, Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂, and TiO₂. El foco está en el dióxido de titanio, TiO₂, debido a su creciente importancia en una serie de aplicaciones, que van desde aditivo en pinturas y pigmentos, hasta materiales nanoestructurados con propiedades no convencionales (Nowotny, 2012).

2.3. Dióxido de titanio (TiO₂)

2.3.1. Propiedades

El dióxido de titanio, también conocido como óxido de titanio (IV) tiene un peso molecular de 79.87 g/mol y se presenta comúnmente en forma de un polvo fino de color blanco, es sólido y presenta tres diferentes estructuras cristalinas. Los cristales de TiO₂ existen en tres formas cristalinas: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica), como se ilustra en la Figura 4 (Khataee y Mansoori, 2012).

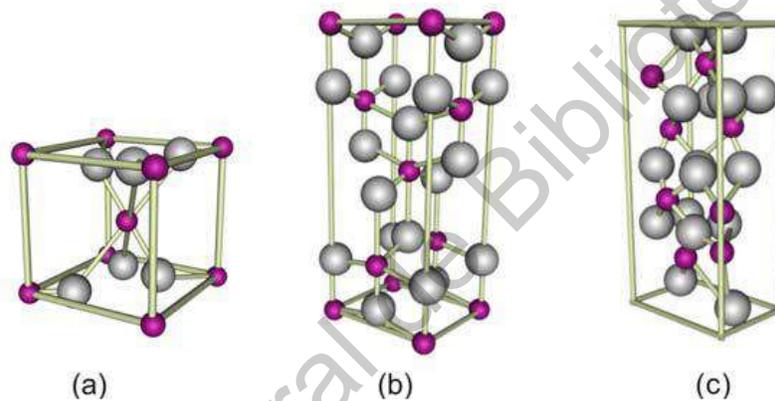


Figura 4. Celdas unitarias para (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Las esferas grises y púrpuras representan oxígeno y titanio respectivamente (Khataee y Mansoori, 2012).

Se ha demostrado que la fórmula de TiO₂ no es un reflejo de la composición de este compuesto. La fórmula química real del TiO₂ es compleja ya que se relaciona con su falta de estequiometría y el trastorno de defectos asociados puesto que se ha comprobado que las propiedades del TiO₂ están estrechamente relacionadas con la concentración de los defectos del punto iónico (vacantes de oxígeno, vacíos de titanio e intersticiales de titanio). Estos defectos pueden ionizar, dando lugar a la formación de defectos electrónicos. Además, las interacciones entre los defectos puntuales pueden conducir a la formación de agregados de defectos más grandes, tales como complejos defectuosos (Nowotny, 2012).

2.3.2. Generalidades y usos

El dióxido de titanio (TiO_2) tiene una amplia gama de aplicaciones. Desde su producción comercial a principios del siglo XX, se utiliza como pigmento en pinturas, revestimientos, protectores solares, ungüentos y pasta de dientes. El TiO_2 se considera un producto "que mejora la calidad de vida" con una demanda afectada por el producto interno bruto en varias regiones del mundo. Los pigmentos de dióxido de titanio son productos químicos inorgánicos utilizados para impartir blancura, brillo y opacidad a una amplia gama de aplicaciones y mercados. TiO_2 como un pigmento deriva el valor de sus propiedades de blanqueamiento y capacidad de opacificación (comúnmente conocido como poder de ocultación). Como resultado del alto índice de refracción de TiO_2 , puede proporcionar más poder de ocultación que cualquier otro pigmento blanco comercialmente disponible (Khataee y Mansoori, 2012).

El TiO_2 se obtiene de una variedad de minerales que contienen ilmenita, rutilo, anatasa y leucoseno, que se extraen de depósitos localizados en todo el mundo. La producción comercial de este pigmento comenzó a principios del siglo XX durante la investigación de formas de convertir la ilmenita en hierro o en aleaciones de titanio-hierro. La primera producción industrial de TiO_2 comenzó en 1918 en Noruega, Estados Unidos y Alemania. Solamente las formas anatasa y rutilo tienen buenas propiedades como pigmento. Sin embargo, el rutilo es más estable térmicamente que la anatasa. La mayoría de los pigmentos de TiO_2 , ya sea como el rutilo o la forma anatasa, se producen a partir de concentrados minerales de titanio a través de un proceso de cloruro o sulfato (Wang et al., 2010; Cipagauta et al., 2013).

En 1972, el trabajo pionero de Fujishima y Honda informó por primera vez que TiO_2 puede ser utilizado como un fotoelectrodo para la división de agua utilizando la energía solar como la fuerza motriz del proceso. Este descubrimiento abrió el camino para una aplicación totalmente nueva de TiO_2 en la conversión de energía solar. El descubrimiento de Fujishima y Honda resultó en un enorme interés en los estudios de este compuesto, a tal grado que pronto puede convertirse en un material estratégico relacionado con la energía en la producción de combustible de hidrógeno

solar y purificación fotocatalítica del agua (Bagheri et al., 2014; Khataee y Mansoori, 2012; Nowotny, 2012; Fujishima y Zhang, 2004).

En la Figura 5 se muestra el proceso fotocatalítico en una partícula de TiO_2 . Se puede observar que se llevan a cabo reacciones redox que pueden mineralizar por completo contaminantes orgánicos (transformarlos a CO_2 y H_2O) y reducir metales simultáneamente. El proceso inicia con la excitación de electrones de la banda de valencia por iluminación del semiconductor, dichos electrones saltan a la banda de conducción dejando tras de sí huecos. Esta generación de pares electrón-hueco, son los responsables de las reacciones redox durante el proceso. La rapidez de formación de dichos pares electrón-hueco, compite con la velocidad de recombinación de estos, por lo que se han ensayado diferentes estrategias para minimizar este efecto. Otra limitante en particular del TiO_2 , es la energía que se requiere para excitar los electrones de su banda de valencia, la cual se ubica hacia la región ultravioleta (Chen, 2017; Varshneya et al., 2016; Blesa et al., 2001).

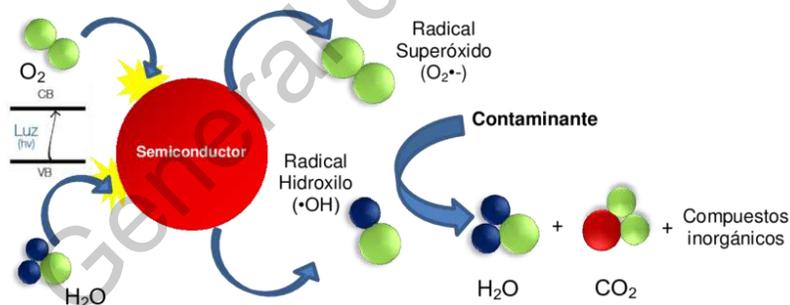


Figura 5. Procesos de fotocatalisis del dióxido de titanio (Fujishima y Zhang, 2004).

2.3.3. Estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2

El desarrollo del proceso fotocatalítico para la industria depende de su rendimiento, así como de su costo. Sin embargo, hay un gran interés por escalar tal técnica a nivel industrial en un futuro próximo debido a las ventajas que proporciona.

Una manera eficaz de conseguir este objetivo es proporcionar una alta fotoactividad bajo luz visible usando diversos métodos de modificación, así como el diseño de un reactor fotocatalítico. La eficiencia en la actividad catalítica del TiO_2 es resultado en gran medida de las condiciones del tratamiento del material, diversas estrategias se han desarrollado en estos últimos años con el fin de mejorar esta propiedad ya que es de gran interés para un gran campo de aplicaciones (Varshney et al., 2015; Zangeneh y et al., 2014).

La adición de dopantes al TiO_2 puro puede mejorar significativamente el rendimiento del catalizador. Diferentes dopantes no tienen el mismo efecto sobre la interacción con electrones y/o huecos, debido a la diferente posición de los dopantes en el retículo huésped. Un enfoque prometedor es combinar diferentes tipos de semiconductores para lograr simultáneamente un potencial redox suficiente de pares de electrones-huecos foto-excitados y una absorción eficiente de una gran proporción de luz solar, pero sigue siendo un método costoso debido a las instalaciones de implantación iónica necesarias para dopar cationes metálicos en TiO_2 (Pustovalova et al., 2017; Zangeneh et al., 2014).

Otra alternativa tiene que ver con la forma última del material y además la técnica con la que dicho material se crea, actualmente se han generado polvos, esponjas, películas delgadas y nanotubos de TiO_2 , todos con diferentes eficiencias en cuanto a la actividad catalítica se refiere. Aunado a esto la técnica de síntesis del material se ha transformado en foco de gran estudio ya que al variar las condiciones o método de síntesis también se puede variar el rendimiento del proceso fotocatalítico (Ohama y Van-Gemert, 2011; Kääriäinen et al., 2009).

Finalmente, otra de estas estrategias ha sido someter al material a diferentes temperaturas de sinterización o realizar un posterior tratamiento térmico. La temperatura de sinterizado o tratamiento térmico tiene un impacto directo sobre la estructura cristalina, la morfología y el rendimiento fotoelectroquímico de las películas de TiO_2 . Este tipo de tratamientos puede ayudar a controlar, incrementar o disminuir

alguno de los distintos alótropos del óxido de titanio (Acevedo et al., 2014; Cipagauta et al., 2013; Yamada et al., 2008).

2.4. Trióxido de bismuto (Bi_2O_3)

2.4.1. Propiedades

Dentro de los óxidos asociados con el Bi, se encuentra el trióxido de bismuto, Bi_2O_3 , el cual tiene un peso molecular de 465.96 g/mol, es sólido y se presenta normalmente como un polvo fino de color amarillo (Harwig y Gerards, 1979). El trióxido de bismuto presenta seis polimorfos, de los cuales los más comunes son el $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (ver Figura 6). Cada uno de estos tiene una estructura y propiedades características (Otálora et al., 2015; Giridharan et al., 2002).

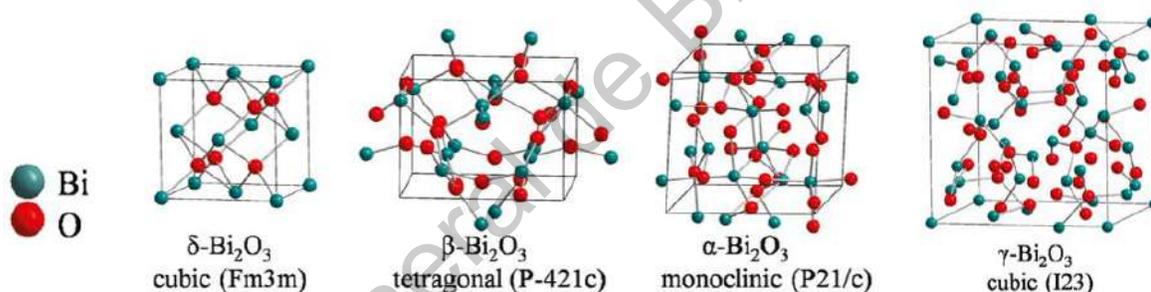


Figura 6. Celdas unitarias de las principales fases del trióxido de bismuto (Otálora et al., 2015).

2.4.2. Generalidades y usos

El óxido de bismuto es el compuesto de bismuto más importante en la industria química. Se halla naturalmente en el mineral bismutocre o bismita, pero normalmente se obtiene como subproducto de la fusión entre minerales de cobre y plomo (Lin et al., 2012).

El óxido de bismuto se utiliza como catalizador en la industria química, en medicina, en la industria del cristal y de la cerámica. Sin embargo, en los últimos años el trióxido de bismuto ha sido ampliamente investigado debido a una gran cantidad de aplicaciones interesantes que surgen como consecuencia del descubrimiento de su comportamiento como material semiconductor. El gran potencial en sus propiedades eléctricas y ópticas tales como un alto valor en su ancho de banda prohibida, permitividad dieléctrica, así como fotoconductividad y fotoluminiscencia, han hecho de este material un candidato notable para aplicaciones en pilas de combustible, sensores, conductores iónicos, materiales fotoeléctricos, así como fotocatalíticas, superconductores y cerámicos avanzados (Rahman et al., 2015; Solís et al., 2016; Xiaohong et al., 2007, Leontie et al., 2002).

2.5. Óxido de grafeno

2.5.1. Generalidades y usos

El óxido de grafeno (OG) es el resultado de diferentes técnicas que oxidan laminas o monocapas de grafito (grafeno). Dicha oxidación produce grupos funcionales orgánicos que se enlazan a átomos de carbono de la red bidimensional. Dependiendo de la cantidad de grupos funcionales que se adhieren será el grado de oxidación y por ende las propiedades que presenta dicho material. Se sabe que el grafeno es un conductor perfecto pero su óxido también es fuente de estudio ya que es a diferencia de su contraparte sin oxidar, este material actúa como un aislante perfecto y un separador de cargas lo cual es de interés debido, por ejemplo, a su potencial para estabilizar la formación de pares electrón-hueco (Dreyer et al., 2010; Wang et al., 2009; Zarbin y Oliveira, 2013).

2.5.2. Propiedades

El OG presenta en forma de un polvo muy fino y de color negro el cual tiene varias propiedades excelentes. Propiedades electrónicas, como la conductividad, la cual depende de su estructura química y atómica. En general, las películas de OG

tienen una resistencia en una hoja con valores del orden de $10^{12} \Omega \text{sq}^{-1}$ o mayor, esto quiere decir que este material conduce con muy poca facilidad, lo que es una propiedad pobre para conductores, sin embargo, para materiales dieléctricos es muy útil. El OG también presenta propiedades ópticas únicas como la fotoluminiscencia, esto es la emisión de luz por una previa absorción de radiación. Haciendo una “hoja de papel” de óxido de grafeno, su módulo de elasticidad promedio y la mayor resistencia a la fractura son de $\sim 32 \text{ GPa}$ y $\sim 120 \text{ MPa}$ respectivamente, a comparación del grafeno que su módulo de Young y su resistencia a la fractura son de 1.0 TPa y 130 GPa respectivamente (Zaabaa et al., 2017; Zhu et al., 2010).

La estructura del OG ha sido objeto de numerosos debates en los últimos años. En realidad, no es de extrañar que no exista un consenso sobre la fórmula molecular, estructura y tipo y distribución de los grupos oxigenados en este material, ya que su estequiometría depende tanto del tipo de grafito del que provenga como de las condiciones del proceso de oxidación. Resulta, por tanto, más correcto hablar de óxidos de grafeno y no de óxido de grafeno, ya que éstos pueden ser sustancialmente diferentes entre sí (García, 2013). Algunos de los modelos más importante los podemos observar en la Figura 7.

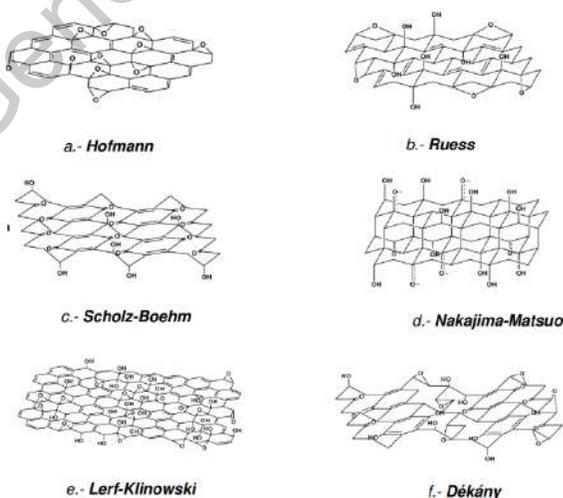


Figura 7. Principales modelos propuestos para la estructura del óxido de grafeno (García, 2013).

2.6. Método sol-gel

2.6.1. Generalidades

El proceso sol-gel es un método para la ejecución de una síntesis, partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido. Aunque el primer alcóxido fue sintetizado en 1846, tuvo que pasar casi un siglo hasta que en los años 30 se vio que los alcóxidos podían ser utilizados para la preparación de los óxidos. Fue durante la década de los 60 y 70 cuando la industria de la cerámica empezó a interesarse en los geles como precursores de dichos óxidos. Sin embargo, fue hasta finales de los 70 que se dio una explosión de la química sol-gel cuando se demostró que a partir de esta técnica se podían obtener monolitos de material por secado cuidadoso de los geles. Las especiales características que nos ofrecen los soles y los geles permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, polímeros tridimensionales y películas delgadas (Rojas, 2015).

2.6.2. Etapas del proceso sol-gel

El proceso comienza con la generación de reacciones de condensación en las cuales se libera una molécula pequeña, como agua o alcohol, y se forman puentes de oxígeno o puentes OH, dando lugar a polímeros lineales más o menos entrecruzados y a moléculas cada vez mayores, en función del tipo de alcóxido de partida. La adición de agua inicia el proceso de hidrólisis y polimerización conduciendo a la formación de un sol, que es una suspensión de partículas sólidas coloidales (10-10000 Å) en un líquido. Por posterior adición de agua se puede conseguir la desestabilización del sol, que se transformará en un gel, el cual es un sólido coloidal amorfo con un componente fluido disperso y atrapado en un esqueleto tridimensional. El proceso finaliza con la sinéresis que es el encogimiento del esqueleto del gel: la formación de enlaces o la atracción entre las partículas induce

a una contracción del esqueleto y a la expulsión del líquido de los poros. Una vez envejecido el gel, debe someterse al proceso de secado y posteriormente al tratamiento térmico adecuado para conseguir el óxido metálico que se busca y dar a este la estructura deseada (Rojas, 2015; Brinker y Scheler, 1990).

2.7. Método de inmersión-remoción

Entre los diversos procedimientos de deposición de película química fina en húmedo, el recubrimiento por inmersión-remoción representa el procedimiento de recubrimiento aplicado más antiguo comercialmente. La primera patente basada en este proceso se emitió a Jenaer Glaswerk Schott en 1939 para derivados de películas sol-gel de sílice. En la actualidad se están estudiando más recubrimientos derivados del proceso sol-gel o CSD (chemical solution deposition por sus siglas en inglés) para una variedad de aplicaciones tales como ferroeléctricos, dieléctricos, sensores y actuadores, membranas, capas superconductoras, recubrimientos protectores, capas de pasivación, etc. (Schneller et al., 2013; Leal et al., 2011). Básicamente, el proceso puede dividirse en tres etapas técnicas importantes:

1) Inmersión y tiempo de permanencia: El sustrato se sumerge en la solución precursora, se le da un cierto tiempo de permanencia con el fin de que interaccione lo suficiente con la solución para una completa humectación (Schneller et al., 2013).

2) Remoción y drenaje: Al arrastrar el sustrato hacia arriba a una velocidad constante, se adhiere una capa delgada de solución precursora, es decir, depósito de película. El exceso de líquido se escurrirá de la superficie (Schneller et al., 2013).

3) Evaporación: El disolvente se evapora del fluido, formando la película fina depositada, que puede ser promovida por secado caliente. Posteriormente, el recubrimiento puede someterse a otro tratamiento térmico para eliminar los compuestos orgánicos residuales e inducir la cristalización de los óxidos funcionales (Schneller et al., 2013).

3. OBJETIVOS

3.1. General

Estudio de las propiedades de películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-OG}$ mediante síntesis ácida por el método sol-gel para su aplicación como material fotocatalítico y comparar sus propiedades con depósitos que solo contienen TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

3.2. Específicos

- Formular soluciones precursoras estables de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ por medio de síntesis ácidas por el método sol-gel con una fase dispersa de OG en diferentes concentraciones.
- Sintetizar de manera adecuada películas delgadas sobre sustratos de vidrio por la técnica de inmersión-remoción de la diferentes síntesis.
- Determinar el efecto de la temperatura de sinterizado (400 °C, 450 °C, 500 °C Y 550 °C) sobre las diferentes síntesis.
- Evaluar las propiedades estructurales y ópticas de las diferentes películas, así como su desempeño fotocatalítico mediante la degradación de colorantes en solución acuosa utilizando un reactor con lámpara ultravioleta y otro con luz solar.
- Determinar el rendimiento fotocatalítico de las películas modificadas con OG con películas que solo contienen TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para establecer si hay una mejora en dicha propiedad.

4. METODOLOGÍA

4.1. Síntesis de óxido de grafeno

El óxido de grafeno se obtuvo usando el método mejorado de Hummers (Hummers y Offeman, 1958; Marcano et al., 2010) que consiste en colocar en un vaso de precipitados, 360 mL de H_2SO_4 , 40 mL de H_3PO_4 y 2 g de polvo de grafito mezclado bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 2 horas. Posteriormente se agregaron lentamente 18 g de $KMnO_4$ y 800 mL de agua desionizada, teniendo cuidado de mantener la temperatura a 60 °C utilizando un recirculador. Finalmente, se vierten 15 mL de H_2O_2 al 30% de concentración. Después de 24 horas, la solución resultante se centrifuga y se lava con agua desionizada y etanol hasta lograr un pH neutro. El sólido resultante se seca a 65 °C durante 24 horas. Posteriormente, el producto se dispersa en agua bajo ultrasonido durante 3 horas para obtener las láminas exfoliadas.

4.2. Preparación de sustratos

Se usaron vidrios portaobjetos como sustratos a los cuales se les dio el siguiente tratamiento de limpieza. Primero se lavaron con jabón neutro y agua potable. Se enjuagaron con agua destilada y se acomodan en cajas coplin. Se vertió sobre ellos mezcla crómica hasta cubrirlos por completo y se dejan en reposo por 24 horas. Posteriormente se enjuagaron muy bien con agua destilada y se acomodaron cuidadosamente en vasos de precipitados de 600 mL. Se adicionó una solución 3:1 de ácido nítrico y se colocaron sobre una plancha caliente a hervir de manera muy suave por espacio de tres horas. Transcurrido este tiempo se enjuagaron con agua destilada y se dejaron dentro de un recipiente con agua desionizada y tapa. Antes de usarlos se secan con gas nitrógeno.

4.3. Obtención de soluciones precursoras para síntesis de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Solución precursora de TiO_2

Por cada mol de isopropóxido de titanio se ocuparon 36 moles de etanol y 3 moles de ácido nítrico. En el etanol se mezcla el ácido y luego se gotea el isopropóxido con agitación vigorosa. Para esta solución se requiere caja de guantes con atmósfera inerte (N_2)

Solución precursora de Bi_2O_3

Se disolvieron 0.01 moles de la sal de bismuto en 0.8 moles de agua desionizada con 0.1 moles de ácido nítrico, esta solución se deja en agitación hasta que se torne cristalina. Posteriormente se adicionaron 0.01 moles de polietilenglicol y después 0.01 moles de ácido cítrico, manteniendo la agitación. Por último, se adicionaron 0.03 moles de glicerol.

Solución precursora de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Se preparó una solución uno con 36 moles de etanol y un mol de isopropóxido de titanio. Una solución dos con 21 moles de etanol, 7 de ácido nítrico u un mol de nitrato de bismuto. Cada una de estas soluciones se realiza por separado en vasos de precipitados. Sin embargo, se realizan los siguientes ajustes a las soluciones:

- Para las soluciones con igual o mayor proporción de TiO_2 que Bi_2O_3 , se prepara la solución de Bi_2O_3 con los volúmenes requeridos de etanol y ácido nítrico de acuerdo con las relaciones establecidas y al momento de preparar la solución de TiO_2 se resta el volumen de etanol utilizado en la solución del óxido de bismuto al volumen requerido para esta solución.
- Para las soluciones con igual proporción de Bi_2O_3 que TiO_2 , se prepara la solución de TiO_2 con el volumen requerido de etanol de acuerdo con la relación establecida y al momento de preparar la solución de Bi_2O_3 se resta el volumen

de etanol utilizado en la solución del óxido de titanio al volumen requerido para esta solución y utilizando la cantidad adecuada de ácido nítrico.

4.4. Adición de fase dispersa de óxido de grafeno (OG)

Se probarán cantidades entre 1 % y 10 % peso. El OG se adicionó en la solución precursora y se mezcló mediante agitación magnética por un par de minutos posteriormente se realizó una dispersión por baño ultrasónico por un periodo de 2 horas. Hecho esto, se procedió a obtener los recubrimientos.

4.5. Depósito de películas delgadas por inmersión-remoción

El depósito de las películas delgadas se realizó mediante la técnica de inmersión-remoción sobre sustratos de vidrio portaobjetos. Se sumerge el sustrato y se espera un tiempo a que la solución regrese al reposo, posteriormente se procede a extraer el sustrato a una velocidad constante de 6 cm/min. Una vez depositada la capa de material se pasa por un secado rápido en una mufla a 200 °C por 2 minutos. Se deja enfriar el sustrato con la capa depositada y se vuelve a introducir en la solución; se repite este ciclo de depósito-secado-enfriado hasta un total de 5 recubrimientos. Para finalizar se sometieron los sustratos a un secado de 100 °C por una hora y posteriormente a tratamiento térmico para la consolidación del material, a temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C por una hora y dejando enfriar lentamente el material. La nomenclatura utilizada para la identificación de las películas se presenta en la Tabla 1.

4.6. Caracterización de las películas

Se evaluaron las propiedades ópticas y estructurales mediante espectroscopias UV-Vis, Raman y difracción de rayos X. Todas las películas fueron probadas en la degradación de dos colorantes en solución acuosa, azul de metileno y tartrazina, utilizando una lámpara germicida y luz solar.

Tabla 1. Nomenclatura del material basado en la proporción de TiO₂ y Bi₂O₃ en la solución precursora.

Nombre	Fracción de TiO ₂ (% atómico)										
	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
	100Ti	1090	2080	3070	4060	5050	6040	7030	8020	9010	100Bi
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fracción de Bi ₂ O ₃ (% atómico)											

4.6.1. Espectroscopia UV-Vis

Se midieron las muestras en un espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific modelo Genesys 10S, en un intervalo de 190 a 1100 nm, usando como referencia vidrio sin recubrir. A partir de los espectros de transmisión se determinaron dos parámetros importantes.

a) Espesor: dicho parámetro fue determinado por el método de Swanepoel (Jin et al., 2017) a partir de las oscilaciones presentes en los espectros de transmitancia obtenidos para los depósitos. Este método presenta una corrección para poder ser aplicado a películas con recubrimiento por ambos lados del sustrato.

En la región del espectro conocida como transparente o de baja absorción se puede encontrar el índice de refracción n para el material de la película delgada mediante la siguiente expresión:

$$n = \left[\frac{1}{2} \left(N + (N^2 - 4s^2)^{\frac{1}{2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

donde:

$$N = 2s \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} \right) + s^2 + 1$$

En dichas expresiones s es el índice de refracción del sustrato, T_m y T_M son la transmitancia mínima y máxima para un máximo o un mínimo de una oscilación de interferencia en su correspondiente longitud de onda (Ozharar et al. 2016; Villegas et al. 2018).

Para poder determinar el espesor d se tendrán que seleccionar ya sea dos mínimos o dos máximos consecutivos de las oscilaciones de interferencia y calcular para cada uno su índice de refracción y sustituir los valores necesarios en la siguiente expresión:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$

donde λ_1 , λ_2 corresponden a las longitudes de onda correspondientes a los máximos y mínimo seleccionados en el espectro de transmitancia (Ozharar et al., 2016; Villegas et al. 2018).

b) Ancho de banda prohibida: Primero se calcula el coeficiente de absorción despejándolo de la siguiente ecuación y haciendo uso de la relación entre la transmisión y la absorción:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

el coeficiente de absorción α de la ecuación queda:

$$\alpha = \frac{2.3026 \text{ Abs}}{d}$$

donde: Abs es la absorbancia que esta descrita también como $-\log T$ y d es el espesor de la película delgada. Una vez obtenidos los valores de alfa, mediante el modelo de transiciones indirectas de Tauc (Tauc y Menth, 1972) se determinó gráficamente el valor del ancho de banda:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$$

donde: α es el coeficiente de absorción; h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón. A es una constante que surge de la regla de Fermi para transiciones electrónicas banda-banda. E_g es la energía del ancho de banda (Tauc y Menth, 1972).

4.6.2. Espectroscopia Raman

Se empleo un espectrofotómetro marca Thermo Scientific modelo DXR2, en un intervalo de 75 a 750 cm^{-1} , con láser azul (456 nm) y una concentración de 20x. Mediante estas mediciones se puede establecer la cristalinidad, fase cristalina presente e impurezas remanentes de reactivos en las muestras.

4.6.3. Difracción de rayos X

Se utilizó un difractómetro marca Bruker, modelo D8 advance, en un intervalo 2θ de 10 a 80 grados, con blanco de cobre ($K\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$). A partir de los difractogramas y la base de datos ICDD, se estableció la fase cristalina presente en las muestras. Adicionalmente, se determinó el tamaño de cristalito a partir de la ecuación de Willianson-Hall.

$$\beta \cos \theta = \varepsilon(4 \sin \theta) + \frac{k \lambda}{D}$$

donde: D es el tamaño de cristal; k es un factor de forma adimensional con un valor típico de 0.9; λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados; β es el ancho medio a la altura media en radianes de la intensidad de las señales y θ es el valor del ángulo de difracción en radianes.

La expresión anterior tiene la forma particular de la ecuación de una recta

$$y = mx + b$$

$$\beta \cos \theta = \varepsilon(4 \sin \theta) + \frac{k \lambda}{D}$$

por lo que a partir de los datos obtenidos para cada una de las reflexiones presentadas en el difractograma se puede armar un gráfico de $\beta \cos \theta$ vs $4 \sin \theta$ y a través un ajuste por regresión lineal se puede calcular el valor del tamaño de cristal por medio del valor de la ordenada al origen y el estrés de la red extraerse de la pendiente.

4.7. Evaluación de la actividad fotocatalítica con luz UV

La actividad fotocatalítica de cada película se evaluó por medio de la degradación de azul de metileno y tartrazina en solución acuosa. Las películas fueron seccionadas en fragmentos pequeños con dimensiones aproximadas de 0.8 cm \times 2 cm. Los fragmentos de cada película se colocaron con ayuda de tapas portapelículas en una celda de cuarzo con 3.5 mL de solución de azul de metileno con una concentración de 1.8×10^{-5} M. De manera análoga se usó solución de tartrazina con una concentración inicial de 6×10^{-5} M o 3.5 mL de solución. Las celdas se introducen en un fotoreactor con lámpara de luz ultravioleta de 254 nm de longitud de onda y se dejan reaccionar hasta 3 horas. Pasados los periodos de tiempo se midió la absorbancia residual del colorante por medio de un espectrofotómetro UV-Vis. Para determinar las concentraciones previamente se realizó la curva de calibración del instrumento mediante estándares externos (ver Figuras 8 y 9).

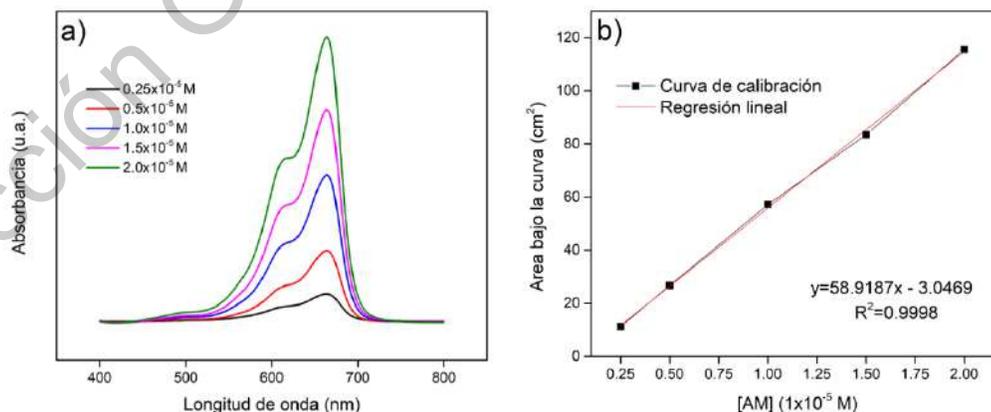


Figura 8. a) espectros de absorción y b) curva de calibración, de los estándares de azul de metileno.

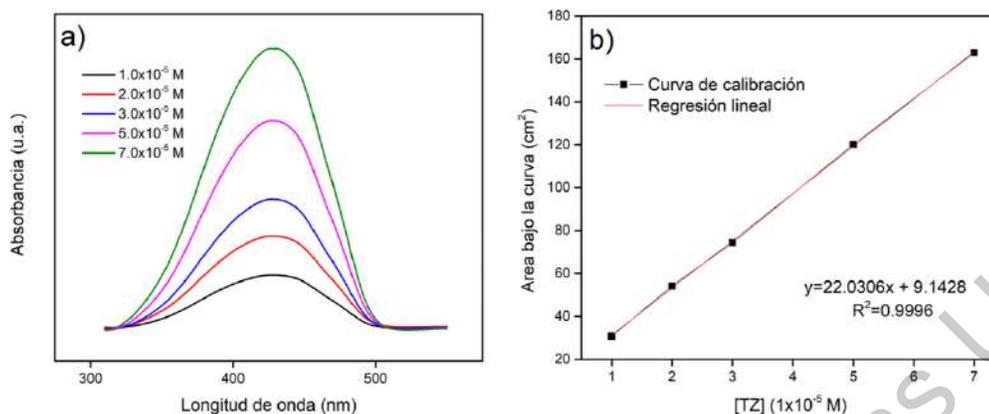


Figura 9. a) espectros de absorción y b) curva de calibración, de los estándares de tartrazina.

Se determinaron también, la constante cinética de fotodegradación y el orden de reacción del material. Finalmente, la constante de velocidad de fotodegradación se obtuvo ajustando las curvas de degradación a un modelo cinético de orden cero, primero o segundo.

4.8. Pruebas fotocatalíticas utilizando radiación solar

Se utilizaron tubos de cuarzo con 3 cm de diámetro y 12 cm de longitud. Se colocaron en su interior las películas delgadas completas, con un área geométrica de $2.5 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$. Posteriormente se adicionó solución de tartrazina con una concentración de 6×10^{-5} M. El tubo se cubre con film plástico y con ayuda de una pinza de tres dedos se coloca en un soporte. El dispositivo es colocado en un lugar seguro y adecuado donde esté expuesto a la radiación solar por espacio de 3 horas.

5. RESULTADOS

5.1. Óxido de grafeno (OG)

El OG es un material que presenta propiedades que se alteran conforme el grado de oxidación de este se incrementa, entendiéndose como grado de oxidación, a la cantidad y naturaleza de los grupos funcionales orgánicos que se acoplan a la red cristalina del carbono cambiando su hibridación del tipo sp^2 a sp^3 (Shahriary et al., 2014). La propiedad de interés para este proyecto es que el material actúe como un separador físico de cargas y para lograr esto se necesita un alto grado de oxidación del material (Xu et al., 2020).

Para la síntesis de OG se partió de grafito en polvo y mediante el método de Hummers se realizó la oxidación del material utilizando una proporción elevada de permanganato de potasio para así obtener como producto un óxido de grafito rico en grupos funcionales y que posterior a la exfoliación por baño ultrasónico se lleva a óxido de grafeno con alto grado de oxidación (Zong et al., 2014). Como primera evidencia de que se ha logrado llegar al óxido de grafito es que la suspensión final posterior a la síntesis contiene en su totalidad partículas muy finas de color dorado, esto lo podemos observar en la Figura 10.



Figura 10. Suspensión de óxido de grafito resultante del método de Hummers.

5.1.1. Espectroscopia UV-vis

Posterior a la síntesis del material a través del método de Hummers se tomó una alícuota del producto obtenido, así como del grafito original del cual se partió y se aplicó una dispersión de ambos materiales en agua desionizada en un baño ultrasónico por 3 horas a 45 kHz de frecuencia y una potencia del 100% con el fin de obtener láminas exfoliadas de óxido de grafeno y una dispersión de grafito respectivamente. A dichas soluciones se les realizó un análisis por espectroscopia ultravioleta-visible y de esta manera obtener sus espectros de absorción, como podemos observar en la Figura 11.

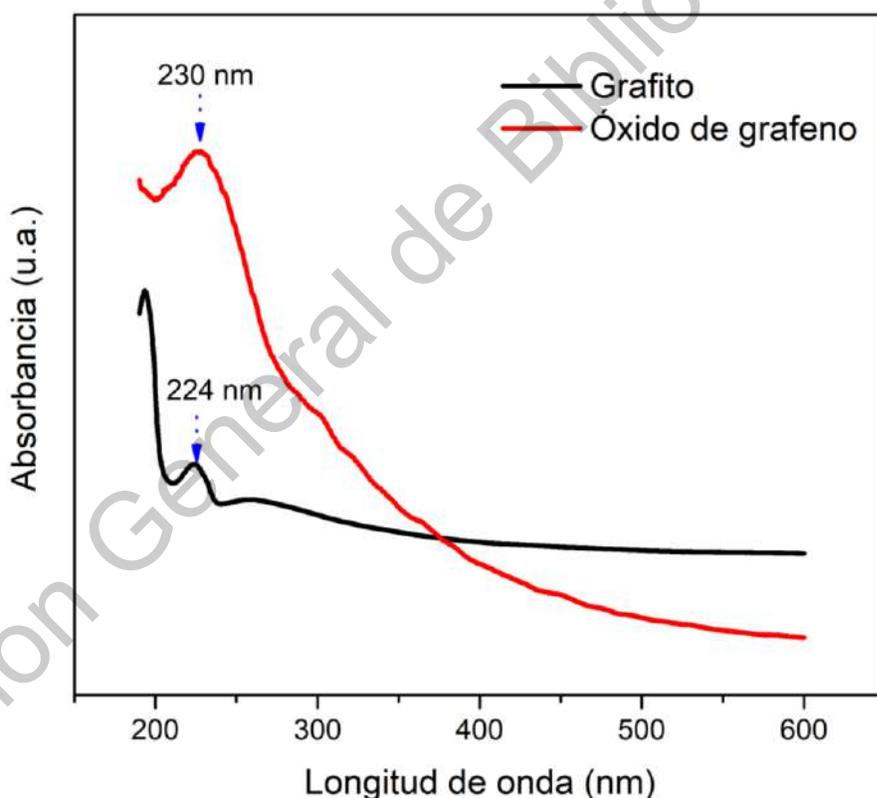


Figura 11. Espectro de absorción de grafito y óxido de grafeno.

El espectro de color negro corresponde al grafito y podemos observar la banda característica de este material que aproximadamente aparece en la región ultravioleta del espectro a 224 nm (Zaaba et al., 2017; Zong et al., 2014). El espectro

de color rojo corresponde a la dispersión de óxido de grafeno, se puede demostrar que el material obtenido es el esperado ya que presenta el espectro característico de esta sustancia con una banda de absorción que aparece a 230 nm esto debido a las transiciones electrónicas ocurridas entre los orbitales $\pi \rightarrow \pi^*$ (Eluyemi et al., 2016). Es por eso por lo que se compara el espectro del óxido de grafeno con el del grafito de partida ya que son bastante similares pero la banda principal del grafito sufre un corrimiento en dirección a la región visible del espectro esto como resultado del acoplamiento de los grupos funcionales orgánicos a la red cristalina del grafito, así como un ensanchamiento considerable de la banda una vez que este material pasa a formar óxido de grafeno.

5.1.2. Espectroscopia Raman

Una prueba confirmatoria para reconocer que el producto obtenido corresponde a óxido de grafeno es mediante espectroscopia Raman, de igual manera la identificación se realiza a través de la comparación con su material de partida (grafito en polvo). Los dos espectros presentan tres modos vibracionales característicos de los materiales gráfiticos (ver Figura 12), el primero a 1350 cm^{-1} (modo D) correspondiente los movimientos “respiratorios” (contracción y expansión) del anillo de seis carbonos el cual se activa debido a los defectos en la red cristalina. El segundo a 1580 cm^{-1} (modo G) el cual corresponde a la dispersión de primer orden generada por el modo E_{2g} de los átomos de carbono con hibridación sp^2 y finalmente el tercero a 2700 cm^{-1} (modo 2D) correspondiente a un sobretono del modo D (Muzyka et al., 2018; Yang et al., 2020). Sin embargo, para el caso del espectro de color rojo correspondiente al óxido de grafeno las intensidades de dichos modos cambian formando un patrón que corresponde perfectamente a dicho óxido. De acuerdo con lo citado por diferentes autores, el cambio en dichas intensidades corresponde a la distorsión de la red provocada por los sustituyentes que se incorporan al grafito durante la oxidación del material en el método de Hummers (Sharin et al., 2015).

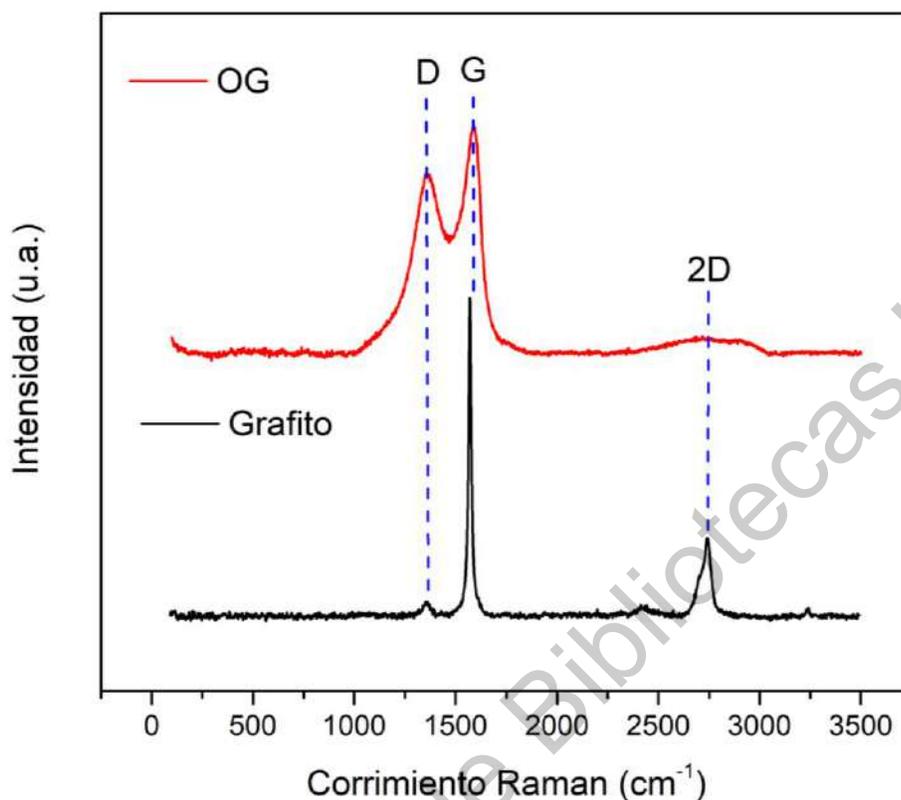


Figura 12. Espectro Raman para muestras de grafito y de óxido de grafeno.

Valiéndonos de la caracterización mediante espectroscopia Raman podemos obtener para el OG el grado de oxidación de este material, esto indirectamente a través de la relación de la intensidad del modo D y del modo G conocido como densidad de defectos (I_D/I_G). Esto nos indica el nivel de desorden que presenta la estructura cristalina del carbono, por lo que, entre mayor sea el grado de oxidación del OG habrá una mayor cantidad de sustituyentes presenta la red y por ende un mayor grado de desorden (Wahab et al., 2015; Wróblewska et al., 2017). Para el caso del material obtenido en este trabajo, dicha relación I_D/I_G es de 0.822 y de acuerdo con lo reportado en diferentes fuentes bibliográficas, un valor de I_D/I_G igual o superior a 0.8 se considera un OG con un grado alto de oxidación y en base a esto podemos confirmar la obtención del material con las propiedades fisicoquímicas requeridas para este proyecto (Alam et al., 2017; Wahab et al., 2015).

5.2. Soluciones precursoras de TiO_2 , Bi_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-OG}$

Se prepararon 11 soluciones precursoras con distintas fracciones de los componentes TiO_2 y Bi_2O_3 además de la adición de una fase dispersa de OG en porcentajes discretos con el fin de encontrar la cantidad máxima que podía mantenerse dispersa por un tiempo adecuado que permitiera poder realizar recubrimientos con esa solución. Los resultados se presentan en las siguientes tablas (Tabla 2).

Tabla 2. Soluciones precursoras empleadas en la obtención de películas.

Clave de la síntesis	Observaciones
100Ti	Solución cristalina, moderadamente viscosa y de color amarillo. Permanece estable sin precipitación por 48 horas o una semana en refrigeración.
1090	Solución cristalina, amarillenta y moderadamente viscosa. Permanece estable por tres días o una semana en refrigeración.
2080	Solución cristalina, levemente amarilla y ligeramente viscosa. Permanece estable por tres días sin formar precipitados o par más de una semana en refrigeración.
3070	Solución cristalina, levemente amarilla y ligeramente viscosa. Permanece estable por tres días sin formar precipitados o par más de una semana en refrigeración.
4060	Solución cristalina, grisácea y poco viscosa. Permanece estable por un par de días o casi una semana en refrigeración.
5050	Solución cristalina, grisácea y poco viscosa. Permanece estable por un par de días o casi una semana en refrigeración.
6040	Solución cristalina, transparente y muy fluida. Permanece estable mientras permanezca sellada en refrigeración ya que es susceptible a precipitarse al evaporarse un poco del solvente formando partículas muy finas y blanquecinas.
7030	Solución cristalina, casi transparente y muy fluida. Permanece estable mientras se conserve sellada en refrigeración ya que es susceptible a precipitarse al evaporarse un poco del solvente.
8020	Solución cristalina, casi transparente y muy fluida. Permanece estable por 3 o 4 días sin necesidad de refrigeración, posterior a este periodo forma un precipitado fino que enturbia la solución.
9010	Solución cristalina, casi transparente y muy fluida. Permanece estable por casi una semana sin refrigeración, posterior a esto forma pequeños cristales blancos precipitados.
100Bi	Solución cristalina, totalmente transparente, moderadamente viscosa, permanece estable por 1 semana sin refrigeración. Formación de cristales blancos y en forma de aguja en el seno de la solución pasando el periodo de estabilidad.

De este conjunto de soluciones se realizaron los depósitos en película delgada a los cuales se evaluó su desempeño fotocatalítico (resultados discutidos más adelante en este documento) y posteriormente fueron seleccionadas las síntesis que obtuvieron un rendimiento adecuado. A dichas síntesis se les adicionó óxido de grafeno en porcentajes discretos comenzando por 1% y de esta manera observar su estabilidad. Adicionando el componente OG a las soluciones precursoras obtenidas estas adquieren una coloración café muy oscura que incluso en algunos casos es negra, logrando estabilizar las partículas de OG por baño ultrasónico por un periodo de 2 horas. El criterio seleccionado para considerar una estabilidad adecuada de las soluciones con OG es que estas permitieran por lo menos la realización de un recubrimiento completo y bajo este criterio se determinó que el porcentaje máximo que una solución podía contener es 2% en peso con respecto a las masas de óxidos de Ti y Bi contenidos en un volumen determinado de solución. Sin embargo, algo que influye en la capacidad del OG para formar soluciones estables es el tamaño de partícula y el tiempo de sonicado que se dé a la solución (Alam et al., 2017) pero este estudio está fuera de los objetivos del proyecto.

5.3. Películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-OG}$

5.3.1. Obtención de películas

Se sabe que las condiciones que presenta un material dependen del proceso de síntesis utilizado para su obtención, en este caso el proceso sol-gel fue el método seleccionado para la producción de TiO_2 y Bi_2O_3 con la posterior adición de una fase dispersa de óxido de grafeno. Los mecanismos de reacción que gobiernan la síntesis de los óxidos de titanio y bismuto son complejos particularmente para el caso de la transformación de isopropóxido de titanio (IV) a TiO_2 . Sin embargo, se tiene el conocimiento de que es necesaria la aportación de protones para poder llevar a cabo la reacción química que dé paso a la formación de ambos materiales, por lo que se requiere la adición de un ácido a la formulación de las soluciones precursoras (Liu et al., 2013). Una síntesis ácida de este tipo también nos proporciona la ventaja de

poder obtener la fase alotrópica anatasa para el caso de TiO_2 y de las fases δ , β , α , y γ para el Bi_2O_3 que son ideales para el desarrollo de procesos fotocatalíticos con estos materiales (Wang et al., 2013).

A partir de las soluciones precursoras de TiO_2 y Bi_2O_3 de la Tabla 1, se obtuvieron diferentes lotes de películas por la técnica de inmersión-remoción. Además de la variación en la composición atómica de las películas y la incorporación de un 2% de óxido de grafeno, se modificó la temperatura de sinterización (400°C , 450°C , 500°C y 550°C). En la Figura 13 se muestra el aspecto de las películas para cada síntesis (sin OG) con el fin de apreciar las diferencias entre ellas.

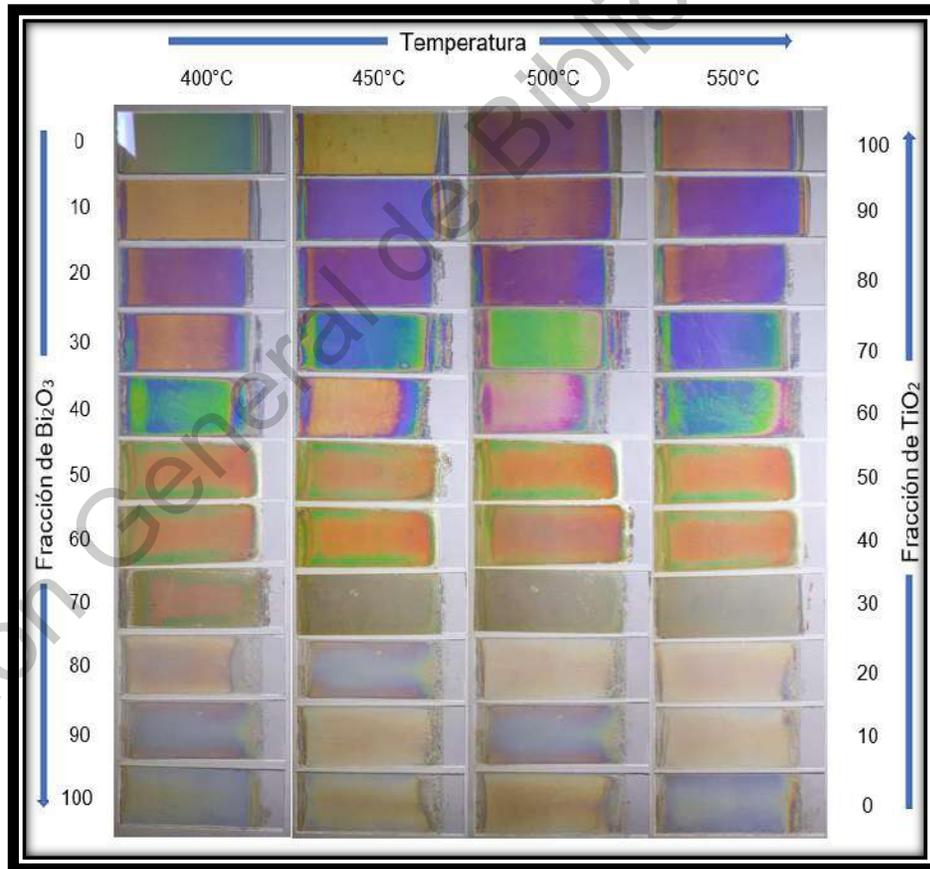


Figura 13. Apariencia física de las películas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para cada una de las diferentes síntesis y temperaturas de sinterizado.

Al observar la Figura 13 se puede apreciar que se logró llevar a cabo el depósito de las diferentes composiciones planteadas en la metodología experimental con el fin de obtener películas delgadas con diferentes proporciones atómicas de TiO_2 y Bi_2O_3 y de esta manera observar si hay algún cambio en las propiedades, así como en la actividad fotocatalítica.

Con respecto a las características que podemos apreciar a simple vista de los depósitos obtenidos es que son homogéneos y un cambio en la coloración pasando por tonos violetas, azules, naranjas, amarillos y grises, esto conforme la fracción de Bi_2O_3 aumenta en la composición del depósito, dicho fenómeno puede ser explicado en principio por la naturaleza del material, ya que al aumentar la fracción de Bi_2O_3 , el recubrimiento va a adquirir las propiedades fisicoquímicas de este compuesto así como su característico color amarillento. Otro fenómeno que contribuye al cambio en la coloración es la diferencia en el espesor que presentan las películas ya que a escalas nanométricas la forma en la que interactúa la materia con la luz es diferente (Ye et al., 2013). El cambio en el espesor se debe a que la viscosidad de cada solución cambia con la composición y recordando la teoría que rige la técnica de inmersión-remoción, la viscosidad es uno de los factores más influyentes en el espesor final de los depósitos (Lazarevic et al., 2008).

En la Figura 13 es fácil de observar que al cambiar la temperatura de sinterizado las películas con un mayor contenido de TiO_2 presentan una variación en la coloración conforme la temperatura se incrementa a diferencia de los depósitos con contenidos altos de Bi_2O_3 los cuales mantienen más uniforme su apariencia al aumentar la temperatura del tratamiento. El cambio de coloración también se debe a diferencias ligeras en el espesor de los depósitos, pero en el caso del TiO_2 estos cambios son más evidentes debido que al realizar la sinterización una buena fracción de material volátil (proveniente de la naturaleza orgánica de los precursores utilizados en la síntesis) abandona la película, lo que promueve que las capas de material se compacten y disminuyendo de esta manera el espesor final (Lazarevic et al., 2008; Wang et al., 2009). A diferencia del TiO_2 , el Bi_2O_3 solamente elimina el

solvente durante el tratamiento por lo que será más uniforme el espesor al incrementar la temperatura (Lazarevic et al., 2008).

Para el caso de las películas a las cuales se les adicionó la fase dispersa de OG (de acuerdo a su desempeño fotocatalítico) no presentaron un cambio de coloración demasiado drástico con respecto a sus pares intrínsecos. El cambio más relevante es que se volvieron un poco más opacas esto evidentemente a la naturaleza de las partículas del OG ya que son de una coloración negra y no son translucidas como en el caso de los óxidos de titanio y bismuto, este fenómeno puede ser observado en la Figura 14.



Figura 14. Apariencia física de las películas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-OG}$ para cada una de las diferentes síntesis y temperaturas de sinterizado.

5.3.2. Espectroscopia Raman

Posterior a la fabricación de los diferentes depósitos en película delgada se realizaron pruebas de espectroscopía Raman ya que es una técnica que en un tiempo corto nos permite obtener información suficiente para conocer si el material es el que esperamos. Se seleccionaron muestras de las películas que tuvieron el mejor desempeño fotocatalítico (100Ti, 1090, 7030, 100Bi) así como la composición con el rendimiento más bajo (5050) bajo luz UV, para observar cómo se alteran los espectros al modificar la composición del material. Los respectivos espectros se muestran en la Figura 15.

El espectro e) corresponde a una película con una composición 100% TiO_2 obteniendo como resultado la presencia de 5 modos vibracionales, al comparar dicho espectro contra un patrón Raman para este material en fase anatasa, este corresponde perfectamente con el material obtenido en estas películas. Se puede apreciar que todas las señales que presenta el espectro coinciden con las de referencia, estas señales son: E_g (144 cm^{-1}), E_g (200 cm^{-1}), B_{1g} (397 cm^{-1}), A_{2g}/B_{1g} (520 cm^{-1}) y E_g (640 cm^{-1}) (Tian et al., 2012; Wang et al., 2013). Es con estas mediciones se confirma la presencia de dióxido de titanio en fase anatasa como constituyente de las películas delgadas de esta composición.

El espectro a) es el obtenido para un depósito en película con una composición 100% Bi_2O_3 , en dicho espectro se puede apreciar claramente la presencia de 5 modos vibracionales ubicados a 125 cm^{-1} , 175 cm^{-1} , 480 cm^{-1} , 550 cm^{-1} y 600 cm^{-1} . Al comparar dicho espectro contra la referencia se determinó que dichas señales corresponden no solamente a una fase cristalina del material, sino que hay a una mezcla de por lo menos 2 fases correspondientes a la fase β y δ del Bi_2O_3 (Fruth et al., 2005; Mallahi et al., 2014; Otálora et al., 2015). Con base en esto podemos confirmar la presencia del material y por lo menos dos de sus alótropos que tienen un buen desempeño fotocatalítico.

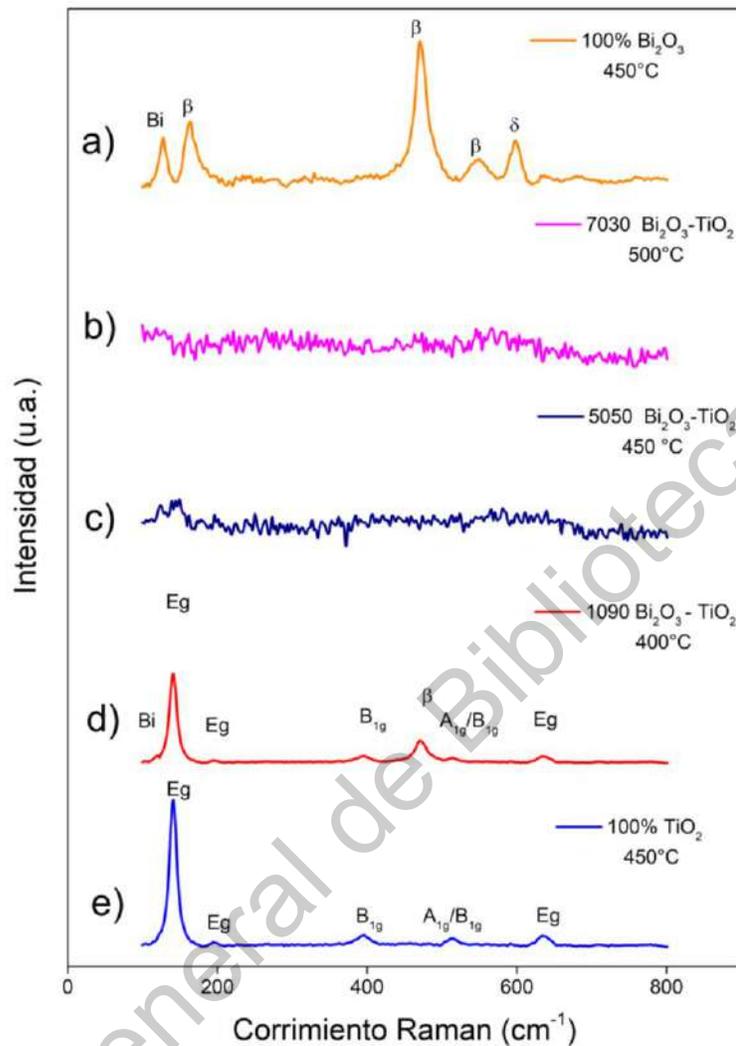


Figura 15. Espectros Raman para depósitos en película delgada de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes composiciones y temperaturas de sinterizado.

Un fenómeno interesante que se observó es que para composiciones con un bajo contenido de TiO_2 o de Bi_2O_3 los espectros Raman presentan los modos vibraciones combinados de los materiales como en el caso del gráfico d), dándonos a entender que para este tipo de proporciones los materiales se encuentran dispuesto de manera individual. Sin embargo, conforme la composición de los depósitos se aproxima a un valor de fracción equivalente para cada componente los

espectros pierden bastante definición impidiéndonos identificar con claridad la naturaleza de los materiales que se están generando, esto se puede apreciar en los gráficos b) y c) de la Figura 15. Dos son las causas que pueden provocar que un espectro Raman no sea definido o que no presente modos vibracionales. La primera de ellas es que probablemente el material sea relativamente amorfo, ya que (sin ser una regla) entre más cristalino sea un material presentará espectros más definidos e intensos; la segunda razón es que (y como se pudo confirmar a través de DRX) los materiales con esta composición hayan formado un titanato de bismuto en los cuales la posibilidad de encontrar los modos Raman para este material es extremadamente dependiente del tamaño de cristal, ya que si este es inferior a los 30 nm no se podrá apreciar intensidad alguna en el espectro Raman (Du et al., 2003; Tian et al., 2012).

Posterior al análisis del grupo de depósitos seleccionados se procedió al análisis de algunas muestras a diferentes temperaturas, para el caso de los depósitos 100Ti y 100Bi, así como para los que contienen bajas proporciones de uno u otro componente como las síntesis 1090 y 9010. Prácticamente no se aprecia un cambio significativo en los espectros que el micro-Raman arroja como resultado en cuanto a su disposición, pero si en su intensidad lo que puede significar que la temperatura influye en la cristalización del material, mejorando esta conforme aumenta dicha temperatura.

Para el caso de los depósitos con una composición equivalente 5050 a 550°C como temperatura de sinterización, se logró obtener un espectro si bien no muy intenso, se pueden apreciar en la Figura 16, tres modos vibracionales ubicados a 260 cm^{-1} , 560 cm^{-1} y 600 cm^{-1} . Apoyándonos en lo reportado en bibliografía es probable que se trata de la presencia de un titanato de bismuto en formación promovido por un aumento en la temperatura de sinterización (Du et al., 2003; Lin et al.; 2012; Rahman et al, 2015).

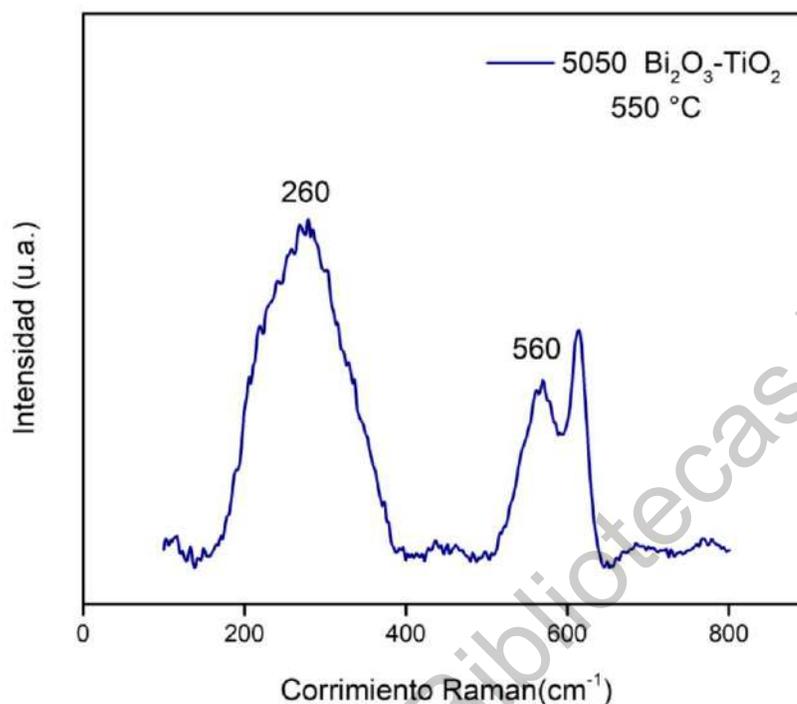


Figura 16. Espectros Raman para depósito en película delgada de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con composición 5050 a 550°C .

5.3.3. Espectroscopía UV-Vis

Se realizó espectroscopía UV-vis a las películas para observar cómo se comportan los diferentes materiales y de esta manera comenzar a caracterizar sus propiedades ópticas. En la Figura 17 se muestran los espectros de transmisión obtenidos, podemos ver que se presentan ondulaciones que van en aumento al incorporar una proporción igual o inferior al 50% de Bi_2O_3 ya que por encima de esta cantidad las ondulaciones van decayendo conforme la concentración de Bi_2O_3 aumenta en los depósitos. Esto es muy probable que se deba a la disminución en el espesor de las películas, fenómeno explicado a continuación, ya que este tipo de oscilaciones características de los depósitos delgados multicapa surgen como resultado del espesor y la reflexión interna total entre las capas de material (Gu et al., 1996; Kojima et al., 1996). Otro punto importante para notar es que el borde de

absorción de los depósitos también se modifica con el cambio en las fracciones de los componentes adquiriendo valores de aproximadamente 330 nm para el caso de los depósitos ricos en TiO_2 y de 380 nm para los que tienen fracciones elevadas de Bi_2O_3 (Idink et al., 1994; Lazarevic, et al., 2008).

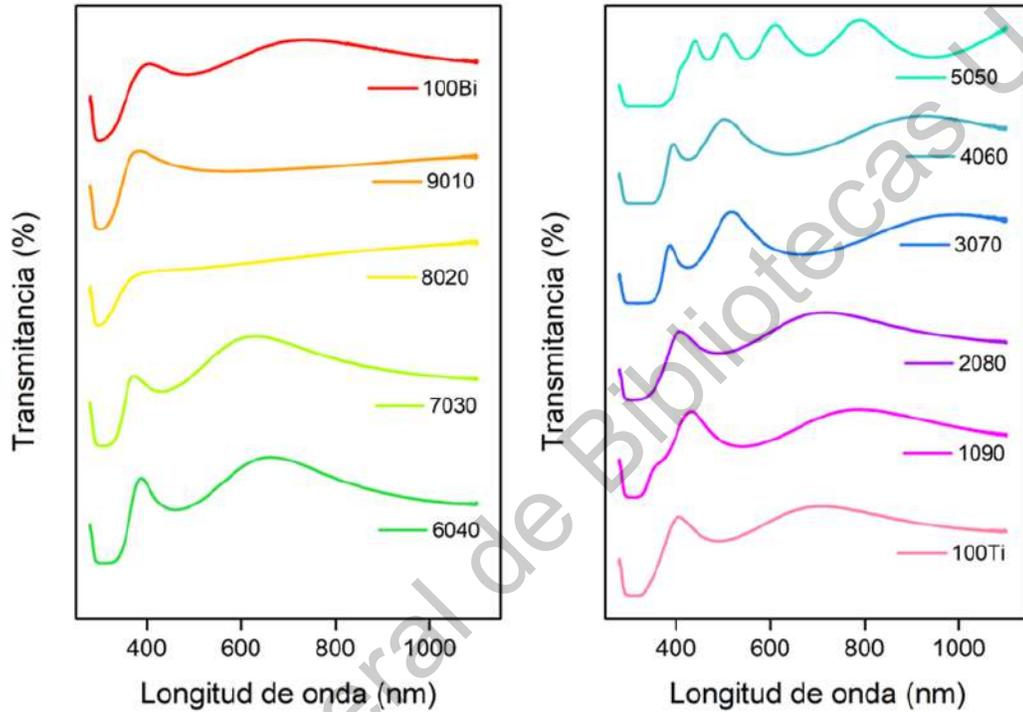


Figura 17. Espectro de transmisión para las diferentes proporciones de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (de 100% TiO_2 a 100% Bi_2O_3) a una temperatura de sinterizado de 550°C .

Para el caso de las películas incorporadas con OG, se compararon sus espectros de transmisión contra sus equivalentes, pero sin OG, lo que se puede observar es que los espectros son semejantes, no hay una modificación del borde de absorción. Sin embargo, disminuye un poco la transmitancia, esto debido a que la adición de la del OG hace más opacos los depósitos este fenómeno se puede apreciar mejor en la Figura 18.

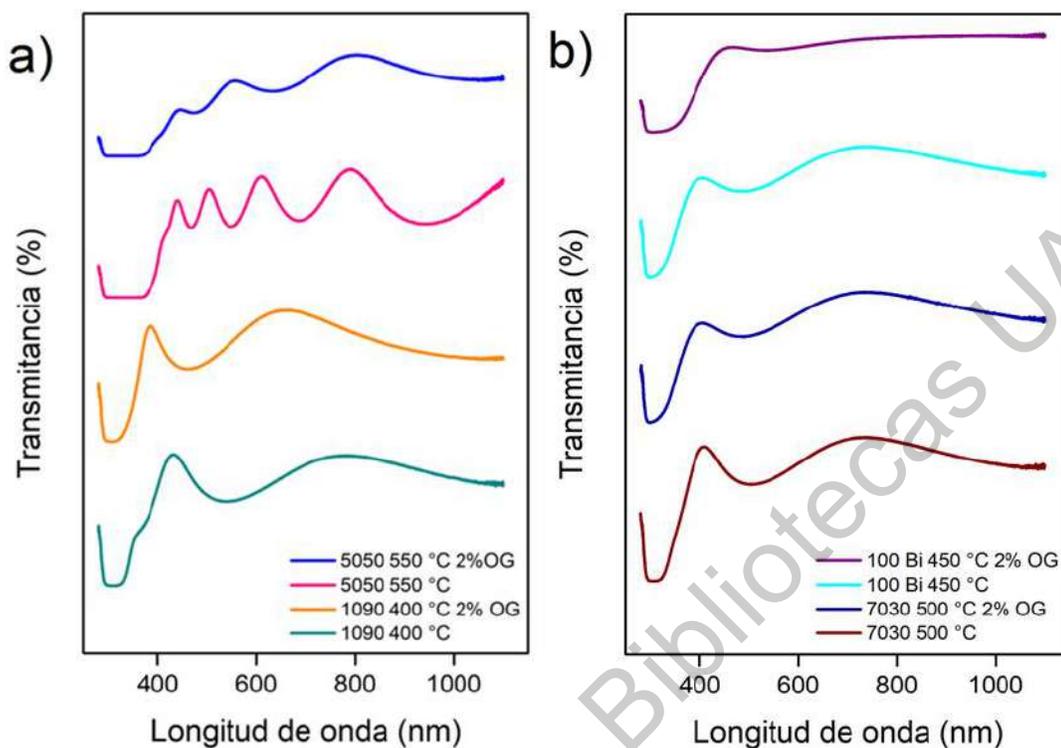


Figura 18. Espectro de transmisión para las diferentes síntesis de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ comparadas con sus pares incorporadas con OG, a) 5050 a 550°C, 1090 a 400°C, b) 100% Bi_2O_3 a 450°C, 7030 a 500°C.

Un parámetro importante determinar para un depósito en película delgada es el espesor, ya que de este dependen algunas propiedades ópticas. Para las películas obtenidas, dicho espesor se determinó mediante el método de Swanepoel aprovechando las oscilaciones de interferencia de reflexión presentes en los espectros de transmisión. Realizando los cálculos con las expresiones presentadas en la parte a) de la sección 4.6.1 de la metodología, se determinaron los espesores promedio para cada composición de las diferentes películas, en la Tabla 3 se resumen estos resultados.

Tabla 3. Espesor para diferentes composiciones de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en película delgada con y sin OG a 550°C .

Espesor de película (nm)				
Composición	Sin OG	Desviación	Con OG	Desviación
100Ti	310	± 12	308	± 11
1090	199	± 8	206	± 10
2080	211	± 6	215	± 7
3070	315	± 5	312	± 7
4060	379	± 5	384	± 6
5050	616	± 5	620	± 6
6040	340	± 7	331	± 9
7030	204	± 9	199	± 11
8020	190	± 10	185	± 14
9010	160	± 12	145	± 15
100Bi	151	± 15	143	± 17

Basados en la información de la Tabla anterior podemos ver que el espesor si sufre modificaciones debido al cambio en la composición de los depósitos Este comienza a aumentar conforme aumenta la incorporación de Bi_2O_3 hasta llegar a un máximo en la composición 5050 y posterior a esto sufre una caída que continua constante hasta la composición 100% Bi_2O_3 . Un hecho también evidente es que el método resulta más efectivo y con mucha menor variación en la determinación de espesores de 200 nm o superiores.

Para el caso de las películas con incorporación de óxido de grafeno, el espesor presenta un comportamiento igual que para los depósitos que no lo contienen por lo que se puede inferir que la adición de este compuesto no altera dicha característica por lo menos para el caso concreto de este porcentaje de adición (Tabla 4).

Tabla 4. Efecto de la temperatura sobre el espesor para películas con mejor desempeño fotocatalítico.

Espesor de película (nm)				
Composición	400°C	450°C	500°C	550°C
100Ti	334	327	312	310
1090	217	211	208	199
5050	645	631	620	616
7030	223	226	207	204
100Bi	156	153	148	151

El efecto que tiene la temperatura sobre el espesor es bastante claro, conforme la temperatura aumenta el espesor tiende a disminuir, sobre todo para las temperaturas más bajas 400°C y 450°C comparadas contra las más altas 500°C y 550°C. Los espesores donde la temperatura presenta mayor influencia son en las composiciones con mayor o igual cantidad de TiO₂ ya que para el caso de las que contienen proporciones más altas del 50% de Bi₂O₃ no presentan cambios tan bruscos en su espesor con la modificación de temperatura o nulos como el caso de la composición 100% Bi₂O₃. Esto se debe en gran medida a la volatilidad de los componentes precursores como se explica a 5.3.1. y a la cristalización de los materiales lo que compacta el depósito por la formación de la red cristalina.

Una de las propiedades de mayor interés en un material semiconductor es conocer su ancho de banda prohibida y si éste puede estar influenciado por el tipo de síntesis y las diferentes condiciones de obtención.

A partir de los espectros de transmisión y el modelo de bandas parabólicas de Tauc, se determinó el ancho de banda prohibida de las diferentes películas obtenidas. En la Figura 19 se muestra un ejemplo de la gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus E; la región lineal de la curva se extrapola hacia el eje x en donde leemos el valor de

energía que para el caso del TiO_2 y el Bi_2O_3 corresponde a un valor de ancho de banda prohibido indirecto.

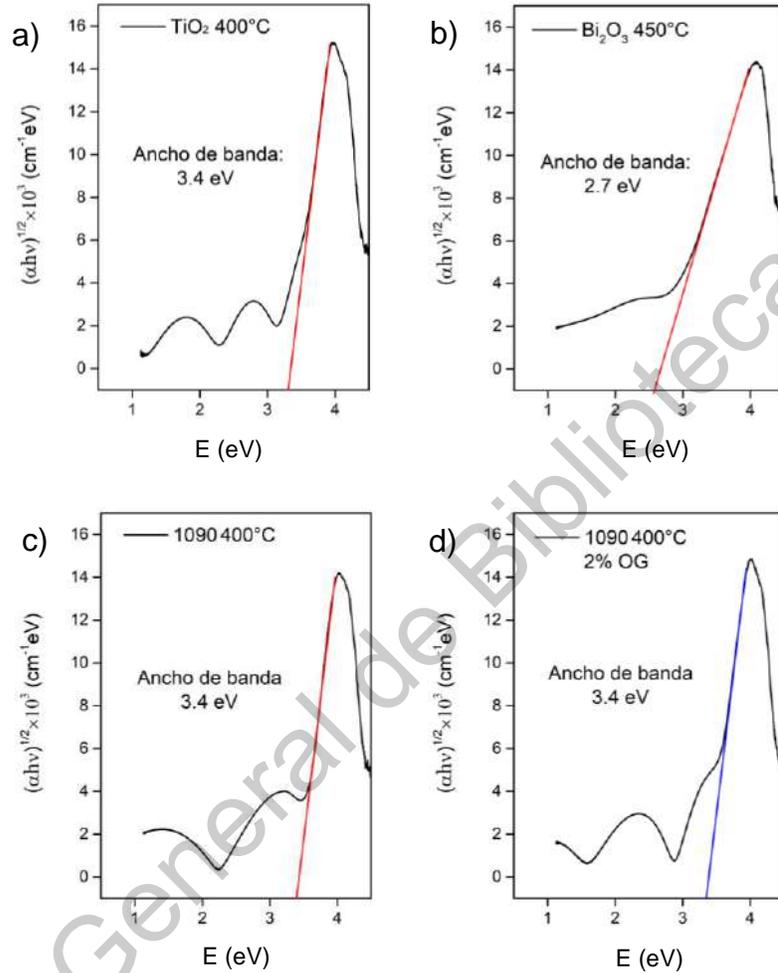


Figura 19. Ejemplo de la determinación del ancho de banda prohibido por el método de bandas parabólicas de Tauc para una película a) 100% TiO_2 a 400°C , b) 100% Bi_2O_3 a 450°C , c) una síntesis 1090 a 400°C con OG y d) sin OG.

Los valores del ancho de banda se van modificando a la par de que la composición de los depósitos se modifica, pasando de valores característicos para el TiO_2 de 3.4 eV aproximadamente cuando los depósitos son ricos en este material

hasta valores de 2.7 eV cuando las películas contienen una fracción más abundante de Bi_2O_3 esto lo podemos apreciar mejor en la Figura 20 (Tauc y Menth, 1972).

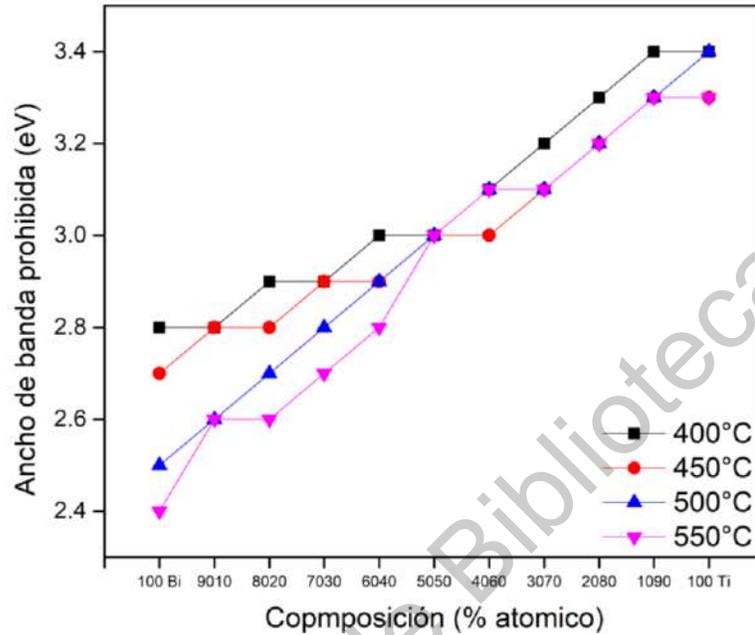


Figura 20. Modificación en el ancho de banda prohibida para las diferentes composiciones de películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a las diferentes temperaturas de sinterizado.

A demás de la tendencia del ancho de banda a disminuir como resultado de la composición de los materiales, se aprecia una aportación a esta disminución por parte de la temperatura de sinterizado de los materiales. Siendo los de mayor temperatura los que logran una disminución más significativa, sobre todo para el caso de los materiales más ricos en Bi_2O_3 , esto debido a que es más fácil lograr transiciones de fase en este material sobre todo a la fase β que presenta valores de ancho de banda más bajos (Patwardhan, 2004).

Otro punto importante a resaltar sobre el ancho de banda prohibida de los materiales es que en general no se presenta una modificación de esta brecha energética al momento de incorporar la fase dispersa de OG como podemos ver en

las imágenes c) y d) de la Figura 17, donde el ancho de banda es prácticamente el mismo para la misma composición de material, ocurriendo lo mismo para el resto de composiciones a la misma temperatura lo que demuestra que toda aportación a la eficiencia de la actividad fotocatalítica del material no va ligada a un cambio de dicha propiedad.

5.3.4 Difracción de rayos X

Para conocer más sobre la naturaleza de los materiales obtenidos en las diferentes síntesis se realizó difracción de rayos X a las películas para develar la estructura cristalina y a partir de un análisis de estos difractogramas poder conocer con seguridad cuales son los materiales que componen las películas.

Para el caso de las películas 100% dióxido de titanio se obtuvieron los difractogramas presentados en la Figura 21, donde podemos observar la presencia de una reflexión a los 25° que es característico de este material en su fase anatasa y es correspondiente a un plano (101); por lo que se puede confirmar la presencia de esta estructura cristalina en las películas que es lo que se espera ya que dicha estructura presenta buenas propiedades fotocatalíticas (Eluyeni et al., 2016). Sin embargo, también podemos observar la presencia de amorfismo en el material, pero a pesar de esto no se compromete su actividad fotocatalítica. Esto se debe a que una de las principales características que da sus propiedades fotoactivas al TiO_2 son los defectos cristalinos de la red y es por esto que a pesar del amorfismo el material mantiene un buen desempeño fotocatalítico, como se verá más adelante en la sección 5.3.5. Este tipo de estructura se conoce como anatasa amorfa debido a la alta cantidad de defectos en la red de la anatasa (Zang et al., 2014).

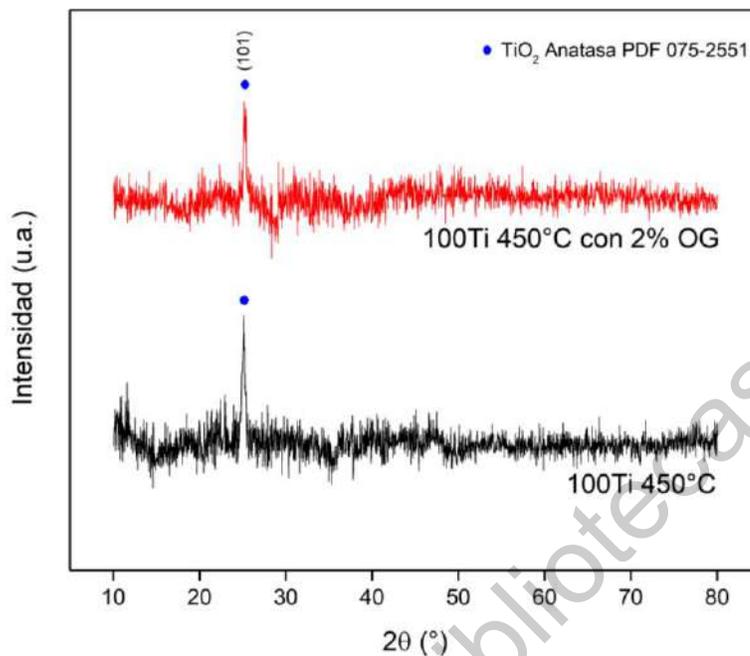


Figura 21. Difractogramas de las películas delgadas de 100% TiO₂ a 450°C con y sin 2% OG.

Para las composiciones con 10% de óxido de bismuto el amorfismo del material es más acentuado sin embargo todavía se logra presentar la estructura anatasa y su actividad fotocatalítica ya en este punto se ve reducida, pero sigue siendo buena. Para las composiciones con 20%, 30% y 40% de óxido de bismuto la estructura del material es totalmente amorfa y en este punto se compromete la actividad fotocatalítica viéndose severamente disminuida.

La composición con porcentajes iguales de óxido de bismuto y dióxido de titanio presenta un comportamiento interesante, como podemos observar en la Figura 22, el material presenta una alta cristalinidad cuyas reflexiones corresponden a un titanato de bismuto de fórmula Bi₂(Ti₂O₇), dicha estructura cristalina corresponde a una cúbica centrada en las caras y sin orientación preferencial, pero a pesar de su buena cristalinidad su actividad fotocatalítica es la más baja de todas las composiciones bajo luz UV, pero esta mejora en gran medida al ser expuesta a luz

solar (Madeswaran et al., 2003; Zhou et al., 2007). Con un análisis por el método de Williamson-Hall se determinó un tamaño de cristalito de 14 nm y un valor de ϵ de 1.5×10^{-3} .

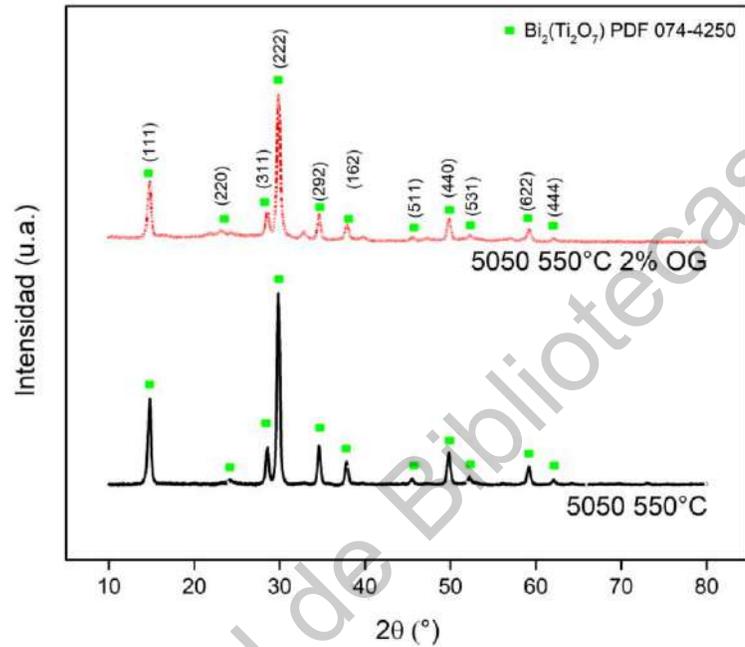


Figura 22. Difractogramas de películas delgadas 5050 a 550°C con y sin 2% OG.

Con excepción de la composición 7030 y 100% Bi₂O₃ el resto de las composiciones con más del 50% del óxido de bismuto no tuvieron un buen rendimiento fotocatalítico por lo que el análisis de difracción de rayos X se concentró sobre las dos composiciones anteriormente mencionadas. Para el caso de la composición 7030 se encontró que las reflexiones coinciden con un titanato de bismuto de fórmula Bi₄Ti₃O₇ (como se muestra en la Figura 23) lo que muestra otra transformación de nuestro material promovida por las proporciones de los óxidos y también por la temperatura, ya que las composiciones 7030 a una temperatura inferior a 500°C no presentan el titanato de bismuto si no que una estructura amorfa. El titanato presente en las películas con esta composición tiene una estructura

ortorrómbica, no presenta una orientación preferencial y el tamaño de cristal para este material es de 15 nm y un valor para ϵ de 1.9×10^{-3} , además de que esa estructura cristalina no se ve comprometida o modificada por la adición de OG (Patwardhan et al., 2004; Chen et al., 2009).

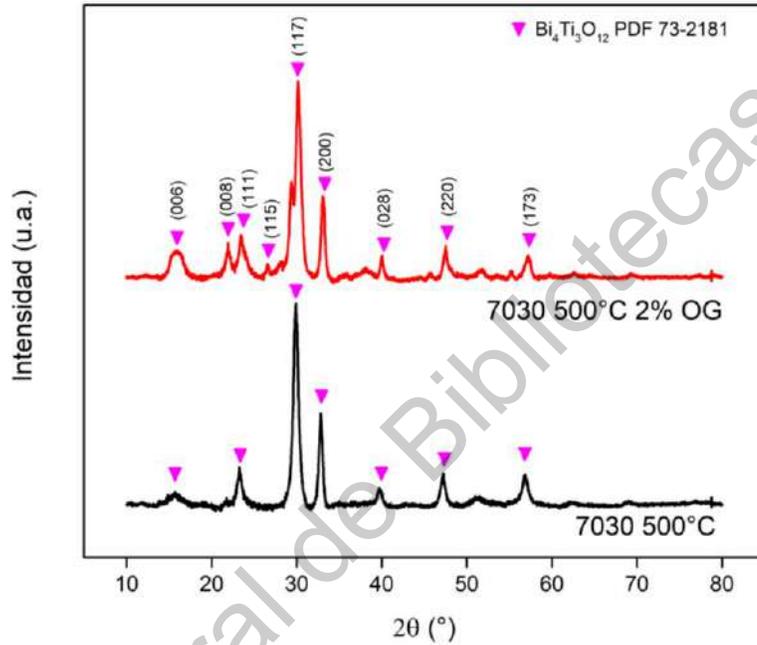


Figura 23. Difractogramas de las películas 7030 a 500°C con y sin 2% OG.

Finalmente, en la Figura 24 se observa el difractograma para la composición 100% Bi₂O₃ a 450°C, en este las reflexiones coinciden con la fase β del Bi₂O₃, se sabe que para el caso de este óxido es muy complicado controlar la fase cristalina teniendo como resultado una mezcla de fases sin embargo bajo estas condiciones se logró obtener la solamente la fase β como se puede observar en el difractograma, lo cual es beneficioso ya que esta fase es una de las que presenta las mejores propiedades fotocatalíticas, es por esto que en las pruebas de fotocatalisis este material obtiene un buen desempeño. Dicha fase cristalina es de estructura tetragonal, no presenta orientación preferencial, pero si pierde un poco de cristalinidad con la adición de la fase dispersa de OG, esto derivado de la caída en

los conteos observados para esta estructura en el difractograma. Debido a las características del difractograma obtenido no fue posible encontrar el tamaño de cristalito de manera adecuada (Reverberi et al., 2018; Xiaohang et al., 2007).

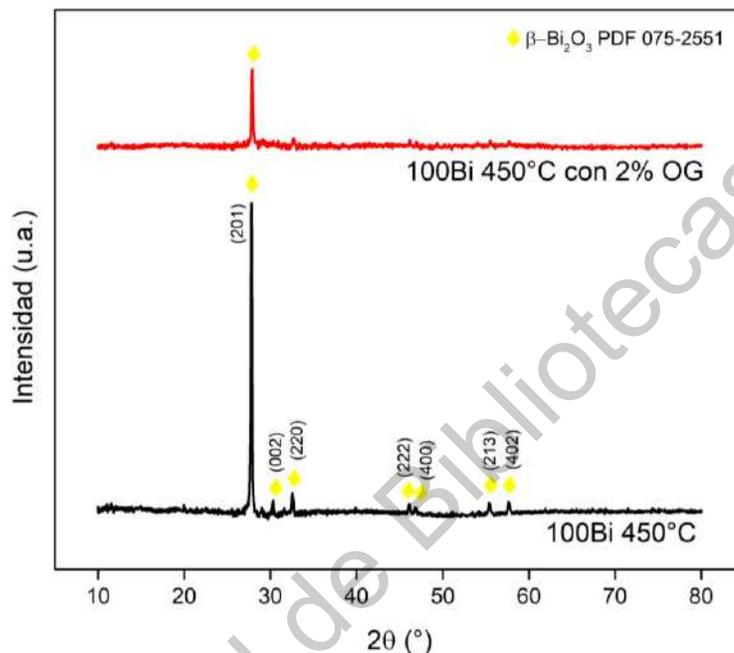


Figura 24. Difractogramas de las películas 100% Bi₂O₃ a 450°C con y sin 2% OG.

5.3.5. Actividad fotocatalítica

Una vez realizadas las películas delgadas de TiO₂-Bi₂O₃, se procedió a la evaluación de su eficiencia fotocatalítica mediante la degradación de azul de metileno en solución acuosa con una concentración inicial de 1.8×10^{-5} mol/L y haciendo uso de espectroscopía UV-Vis para la determinación de la concentración inicial y residual. Ya ejecutadas las fotocatalisis se procedió al tratamiento y análisis de los datos de absorbancia obtenidos para encontrar la concentración residual del colorante después de cierto tiempo de exposición de la solución al material y radiación ultravioleta. Como el número de muestras era elevado se decidió comenzar con este

colorante y así encontrar aquellos materiales que presenten una adecuada actividad fotocatalítica y así poder proceder a las pruebas con tartrazina. En la Figura 25 se muestran los resultados de las pruebas fijadas a 3 horas con lámpara germicida.

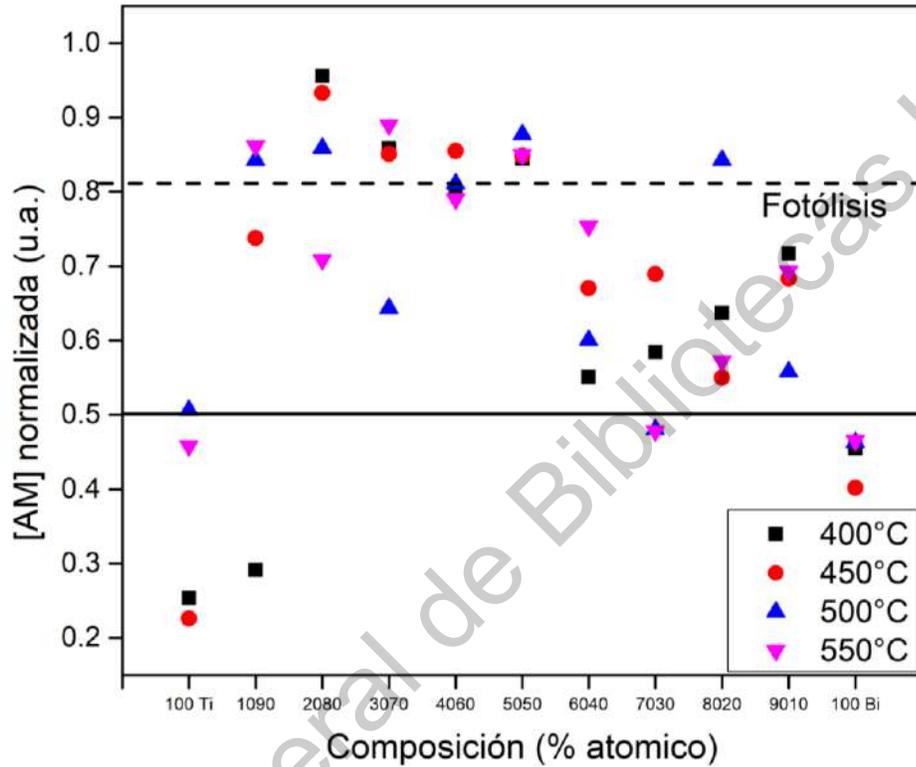


Figura 25. Fotodegradación de azul de metileno con las diferentes películas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas de tratamiento, por 3 horas con lámpara germicida.

En base a las pruebas preliminares para todos los depósitos se encontró que las eficiencias para cada depósito son muy diversas esto en parte a las múltiples variables que se ponen en juego al momento de realizar los depósitos. Se consideraron algunos criterios para seleccionar las películas que posteriormente se utilizaron en las pruebas con tartrazina; el primero de ellos es que llegaran a tener más de un 50% de fotodegradación en las tres horas de exposición; el segundo criterio es que se seleccionaría a la síntesis con el mayor rendimiento en caso de que

para una misma composición (con diferente temperatura de tratamiento) se tuvieran valores mayores al 50% de fotodegradación. Bajo estas premisas las síntesis seleccionadas fueron la 100Ti a 450°C, 1090 a 400°C, 7030 a 500°C, 100Bi a 450°C y adicionalmente la composición 5050 por tener en general el rendimiento más bajo, esto con el fin de estudiar más a profundidad a que se debe este comportamiento.

A las composiciones seleccionadas además de realizarles pruebas con tartrazina, se fabricaron nuevos lotes, pero adicionando un 2% de OG de grafeno en fase dispersa para evaluar el efecto en su desempeño fotocatalítico y sus propiedades.

En la Figura 26 podemos observar que en el caso de la degradación del azul de metileno utilizando una lámpara germicida las composiciones con menor proporción de óxido de bismuto (100% TiO_2 y 1090) son las que presentan el mayor rendimiento fotocatalítico. Para el caso de la composición 5050 la degradación es mínima y en general es la que presenta menor rendimiento; dicho rendimiento mejora para las composiciones con mayor porcentaje de óxido de bismuto (7030 y 100% Bi_2O_3). Este comportamiento es semejante para el caso de la degradación con tartrazina en cuanto a que materiales degradan en mayor o menor medida el colorante. En general la cantidad de colorante fotodegradado es muy pequeña en comparación con el azul de metileno, esto es de esperarse debido a que se requiere mayor energía para poder realizar este proceso, ya que es más complicado romper los enlaces de la tartrazina, esto lo podemos observar de manera clara en las Figuras 26 y 27, además de que se puede ver que la incorporación de la fase dispersa de óxido de grafeno en general si permite lograr una disminución si bien no de manera significativa, pero sí de manera constante en las concentraciones residuales de colorante, lo que se traduce en un mayor rendimiento del material. Anteriormente se había discutido que la incorporación de OG no modifica el ancho de banda prohibida de los materiales. Sin embargo, se está presentando un mejor rendimiento fotocatalítico de los materiales, confirmando de esta manera que la contribución del OG en el material se debe a la

modulación de la velocidad de recombinación de los materiales (Nguyen-Phan et al. 2001).

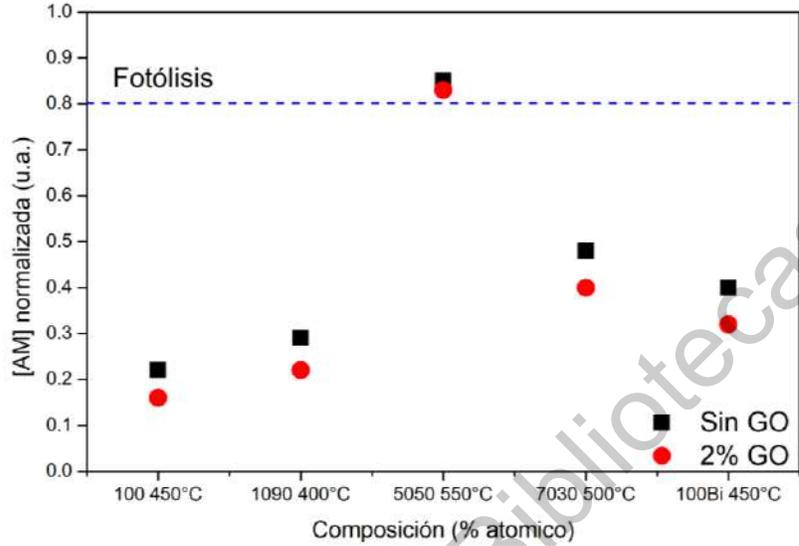


Figura 26. Comparación de la fotodegradación de azul de metileno con películas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con y sin OG con lámpara germicida.

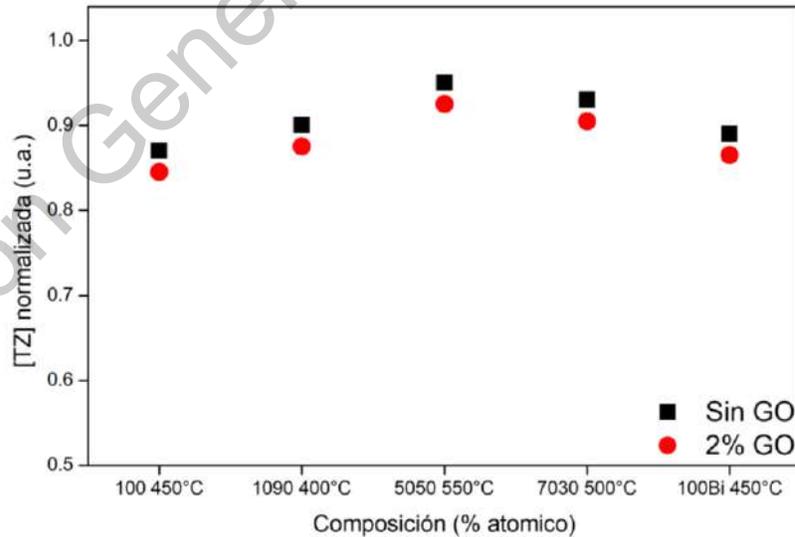


Figura 27. Comparación de la fotodegradación de tartrazina con películas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con y sin OG con lámpara germicida.

Un fenómeno interesante ocurre al momento de exponer los materiales a luz solar, ya que de manera inesperada el comportamiento de los materiales es completamente opuesto a lo que se obtuvo con la lámpara UV. Como podemos observar en la Figura 28, las películas con menor proporción de Bi_2O_3 ahora son las que tienen un rendimiento casi nulo ya que no lograron degradar la tartrazina en el periodo de prueba con luz solar; pero las películas con mayor porcentaje de Bi_2O_3 tuvieron un mejor desempeño especialmente la composición 5050 que había sido hasta antes la que había tenido el rendimiento fotocatalítico más bajo. Esto nos indica que este material aprovecha mejor las diferentes longitudes de onda que componen el espectro de la radiación electromagnética del sol (Eisenberg et al., 2014).

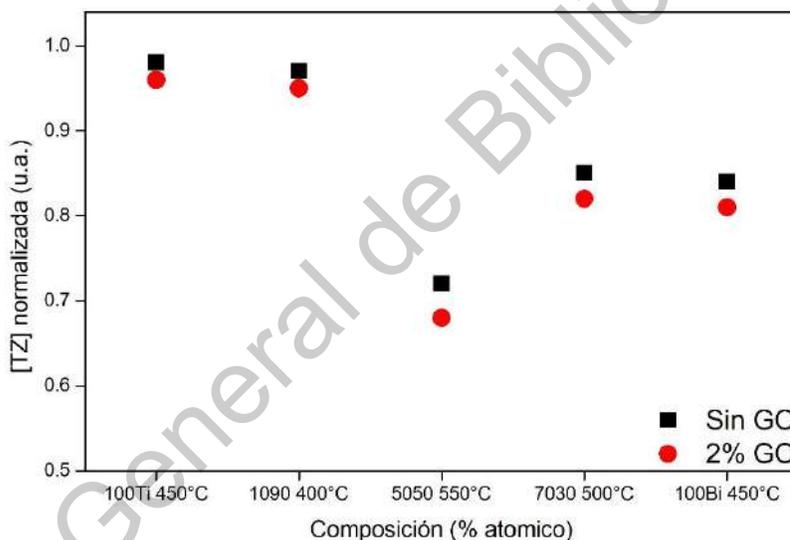


Figura 28. Comparación del desempeño fotocatalítico en la degradación de tartrazina en películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con y sin OG utilizando luz solar.

Parte de este rendimiento es aportado por un menor ancho de banda del material lo que se traduce en que se requiere menor energía para activar el proceso fotocatalítico y considerando que una gran parte del espectro solar está conformado por radiación de la región visible e infrarroja, he aquí la clave de un mejor rendimiento ante condiciones solares. Otra contribución se debe a que, a diferencia de la lámpara

germicida, la radiación solar suministra de manera más moderada la energía al material lo que modula la velocidad de recombinación de los pares electrón – hueco ayudando a aprovecharlos de mejor manera estos en las reacciones de óxido reducción del colorante orgánico (Bacha et al, 2019; Eisenberg et al., 2014).

Como parte de las pruebas en condiciones ambientales se realizó la medición de la radiación recibida durante el tiempo en la que transcurrieron los experimentos con el fin de poder minimizar el efecto que tiene esta variación sobre los resultados de este experimento. Sin embargo, las condiciones climáticas permitieron tener una condición uniforme en esta variable durante el periodo en el que se realizaron los experimentos, los valores se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Radiación solar medida y promedio en W/m^2 en días de experimentación del 17 al 23 de marzo del 2021.

Radiación solar (W/m^2)					
Hora	17 de marzo	18 de marzo	19 de marzo	22 de marzo	23 de marzo
10:00 am	965	950	970	980	870
10:30 am	955	940	970	965	885
11:00 am	950	940	960	950	900
11:30 am	945	960	960	940	930
12:00 am	940	950	950	945	950
12:30 am	940	950	940	950	940
01:00 pm	955	970	940	940	940
Promedio	950	951	955	952	916

Parte final de este estudio implica el análisis cinético de las reacciones que gobiernan estos procesos fotocatalíticos y conocer como el material se comporta a través del tiempo o si se logra acelerar una reacción conforme se modifican sus

propiedades. Las cinéticas de reacción que se analizaron corresponden a los experimentos con energía solar.

Las curvas de degradación de tartrazina por fotodegradación con energía solar se correlacionaron a los diferentes modelos cinéticos, para determinar al cuál se ajustaban y poder encontrar el orden de reacción y la constante cinética (Roncaroli et al., 2010), así como se muestra en la Figura 29.

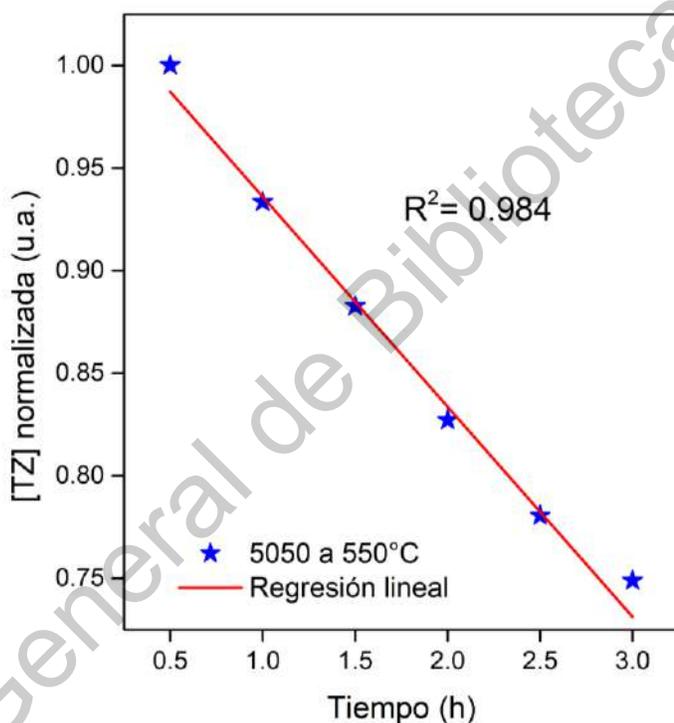


Figura 29. Ejemplo de la determinación del modelo cinético de orden 0 por ajuste lineal para la degradación fotocatalítica con luz solar y películas 5050 sinterizadas a 550°C.

El concentrado de los diferentes parámetros cinéticos en los materiales seleccionados para pruebas con energía solar se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros cinéticos para la degradación de tartrazina en solución acuosa por fotocatalisis con luz solar.

Síntesis	Orden de reacción		Constante de velocidad (Ms^{-1})	
	Sin OG	Con OG	Sin OG	Con OG
100Ti 450°C	0	0	0.01	0.02
1090 400°C	0	0	0.03	0.03
5050 550°C	0	0	0.11	0.13
7030 500°C	0	0	0.08	0.09
100Bi 450°C	0	0	0.10	0.10

Como se puede observar en la tabla anterior las películas seleccionadas para fotocatalisis con luz solar presentan en general un orden de reacción 0 lo que nos indica que con estos materiales la rapidez con la que se lleva a cabo las reacciones es independiente de la concentración de la tartrazina o lo que se traduce como falta de espacios activos en la superficie del material para la ejecución de las reacciones de oxidación reducción por lo que la baja en el desempeño de algunas películas con respecto al que se obtuvo con lámpara ultravioleta puede deberse a que la luz solar no aporta la suficiente energía para que se lleven a cabo las reacciones. La adición de la fase dispersa de óxido de grafeno no modifica el orden de reacción de los materiales sin embargo si proporciona un incremento en la constante cinética de reacción, esto entendible ya que en lo general el OG proporcionó una eficiencia un tanto mejor que los materiales que no lo contienen (Friedmann et al., 2010; Liu et al., 2014).

6. CONCLUSIONES

- El método de producción de OG establecido permite obtener un producto con un alto grado de oxidación.
- Las soluciones precursoras son en general muy estables en condiciones ambientales pudiéndose trabajar con ellas por varios días sin comprometer la homogeneidad de los depósitos en película delgada y en refrigeración su estabilidad se prolonga incluso por semanas lo cual permite ahorros de material y reducción de residuo. Sin embargo, para el caso de la solución 100% Bi_2O_3 se requiere la adición de surfactantes para mejorar la viscosidad y permitir buenos recubrimientos con dicha solución.
- Bajo la metodología establecida para la producción de OG se logra realizar dispersiones de hasta 2% en peso (con respecto a las masas de óxidos de Ti y Bi presentes en la solución) en las soluciones precursoras manteniéndose estables por el tiempo suficiente para realizar depósitos sin precipitación del OG durante el proceso.
- La técnica de inmersión-remoción permite realizar depósitos en película delgada con buena homogeneidad y de manera sencilla logrando obtener has 5 películas con 5 capas de marial en un tiempo aproximado de 1 hora.
- Las propiedades particulares de las soluciones precursoras tienen un efecto sobre el acabado y textura superficial final de las películas delgadas, siendo la viscosidad de las soluciones $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ la propiedad que más influye sobre todo en el espesor final de los depósitos.
- La temperatura es una variable que tiene diversas implicaciones directas sobre algunas propiedades de los depósitos delgados, la primera de ellas es que, al aumento de la temperatura de sinterización, el espesor final de los depósitos va disminuyendo (comparando recubrimientos que pertenecen a una misma síntesis y las mismas proporciones de óxidos de Ti y Bi). La segunda implicación es que el aumento de la temperatura produce cambios en la estructura o fase cristalina y promueve la cristalización de los materiales dando como consecuencia la tercera implicación que es alcanzar conforme al aumento de la temperatura

menores anchos de banda prohibida. Sin embargo, no se puede encontrar una correlación directa entre la temperatura de sinterizado y el desempeño fotocatalítico de los materiales.

- Las películas con 100% TiO_2 presentan la fase anatasa amorfa lo cual explica su buen rendimiento fotocatalítico a pesar de tener una baja cristalinidad, dicho rendimiento es promovido por los defectos cristalinos presentes en la red.
- Los depósitos con una proporción de 50% y 70% de Bi_2O_3 logran promover su estructura cristalina hacia la formación de titanatos de bismuto con significativamente mejores propiedades fotocatalíticas bajo condiciones de luz solar en comparación con depósitos que solo contienen TiO_2 o Bi_2O_3 .
- La adición de una fase dispersa de OG no modifica el ancho de banda prohibida ni la estructura cristalina de los materiales, pero si presenta una mejora en el desempeño de los mismos si bien no de forma significativa, si de manera generalizada por lo que el material si actúa como un separador de cargas que regula la velocidad de recombinación de los pares electrón hueco.
- Si bien las contribuciones a la eficiencia que aportan la disminución del ancho de banda prohibida, la modulación de la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco, la estructura cristalina o indirectamente la temperatura, son importantes en mayor o menor medida, individualmente no son determinantes, es la combinación de estas características lo que permite obtener materiales con el mejor desempeño.

7. REFERENCIAS

- Acevedo-Peña, P., Carrera-Crespo, J. E., González, F., & González, I. (2014). Effect of heat treatment on the crystal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO₂ nanotubes arrays. *Electrochimica Acta*, 140, 564–571. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.056>
- Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*. *Graphene*, 06(01), 1–18. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>
- Bacha, A. U. R., Nabi, I., Fu, Z., Li, K., Cheng, H., & Zhang, L. (2019). A comparative study of bismuth-based photocatalysts with titanium dioxide for perfluorooctanoic acid degradation. *Chinese Chemical Letters*, 30(12), 2225–2230. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.07.058>
- Bagheri, S., Mohd Hir, Z. A., Yousefi, A. T., & Abdul Hamid, S. B. (2015). Progress on mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 206–222. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.028>
- Blesa, M. A. (2001). Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea (1.a ed.). publicaciones CYTED.
- Brinker, J. C., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1.^a ed.). Academic Press.

- Chen, X., Liu, L., Yu, P. Y., & Mao, S. S. (2011). Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science*, 331(6018), 746–750. <https://doi.org/10.1126/science.1200448>
- Chen, Z., Yu, Y., Guo, H., & Hu, J. (2009). Shape-controlled synthesis and electrocatalytic and direct electron transfer properties of bismuth titanate nanostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(12), 125307. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/12/125307>
- Cipagauta Díaz, S., Gómez Romero, J. R., Tzompantzi Morales, F. J., Hernández Gordillo, A., & Rojas Sarmiento, H. A. (2013). Síntesis Sol-Gel De Dióxido De Titanio Para El Proceso De Fotodegradación. *Ciencia En Desarrollo*, 4(1). <https://doi.org/10.19053/01217488.485>
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/b917103g>
- Du, Y., Zhang, M., Chen, Q., & Yin, Z. (2003). Investigation of size-driven phase transition in bismuth titanate nanocrystals by Raman spectroscopy. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 76(7), 1099–1103. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1950-2>
- Eisenberg, D., Ahn, H. S., & Bard, A. J. (2014). Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation on Bismuth Vanadate by Electrodeposition of Amorphous Titanium Dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 136(40), 14011–14014. <https://doi.org/10.1021/ja5082475>

- Eluyemi, M. S., Eleruja, M. A., Adedeji, A. V., Olofinjana, B., Fasakin, O., Akinwunmi, O. O., Illori, O. O., Famojuro, A. T., Ayinde, S. A., & Ajayi, E. O. B. (2016). Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Method. *Graphene*, 05(03), 143–154. <https://doi.org/10.4236/graphene.2016.53012>
- Elyukhin, V. A. (2016). Statistical Thermodynamics of Semiconductor Alloys (1.a ed.). Elsevier Gezondheidszorg.
- Friedmann, D., Mendive, C., & Bahnemann, D. (2010). TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3–4), 398–406. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.014>
- Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ramer, R., Gartner, M., Ciulei, A., & Zaharescu, M. (2005). Deposition and characterisation of bismuth oxide thin films. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12), 2171–2174. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.025>
- Fujishima, A., & Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5–6), 750–760. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>
- García, V. (2013, julio). *Estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo* (TFG). Universidad de Oviedo. <http://hdl.handle.net/10651/19083>
- Giridharan, N., Madeswaran, S., & Jayavel, R. (2002). Structural, morphology and electrical studies on ferroelectric bismuth titanate thin films prepared by sol–

- gel technique. *Journal of Crystal Growth*, 237-239, 468–472.
[https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(01\)01983-2](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(01)01983-2)
- Gu, H., Bao, D., Wang, S., Gao, D., Kuang, A., & Li, X. (1996). Synthesis and optical properties of highly c-axis oriented Bi₄Ti₃O₁₂ thin films by sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 283(1–2), 81–83. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08764-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08764-0)
- Harwig, H., & Gerards, A. (1979). The polymorphism of bismuth sesquioxide. *Thermochimica Acta*, 28(1), 121–131. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)87011-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(79)87011-2)
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339.
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Idink, H., Srikanth, V., White, W. B., & Subbarao, E. C. (1994). Raman study of low temperature phase transitions in bismuth titanate, Bi₄Ti₃O₁₂. *Journal of Applied Physics*, 76(3), 1819–1823. <https://doi.org/10.1063/1.357700>
- Jin, Y., Song, B., Jia, Z., Zhang, Y., Lin, C., Wang, X., & Dai, S. (2017). Improvement of Swanepoel method for deriving the thickness and the optical properties of chalcogenide thin films. *Optics Express*, 25(1), 440.
<https://doi.org/10.1364/oe.25.000440>
- Kääriäinen, M. L., Kääriäinen, T., & Cameron, D. (2009). Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties. *Thin Solid Films*, 517(24), 6666–6670.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.001>

Khataee, A., & Mansoori, A. G. (2011). *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*. World Scientific Publishing Company.

Kojima, S., & Shimada, S. (1996). Soft mode spectroscopy of bismuth titanate single crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 219-220, 617–619. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(95\)00830-6](https://doi.org/10.1016/0921-4526(95)00830-6)

Krzywinski, J., Sobierajski, R., Jurek, M., Nietubyc, R., Pelka, J. B., Juha, L., Bittner, M., Létal, V., Vorlíček, V., Andrejczuk, A., Feldhaus, J., Keitel, B., Saldin, E. L., Schneidmiller, E. A., Treusch, R., & Yurkov, M. V. (2007). Conductors, semiconductors, and insulators irradiated with short-wavelength free-electron laser. *Journal of Applied Physics*, 101(4), 043107. <https://doi.org/10.1063/1.2434989>

Lazarević, Z., Romčević, N., Romčević, M., & Stojanović, B. (2007). Raman Spectra of Bismuth Titanate Ceramics. *Materials Science Forum*, 555, 243–247. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.555.243>

Lazarević, Z., Stojanović, B., Romčević, M., Mitrić, M., Jovalekić, Č., & Romčević, N. (2008). Spectroscopy study of Bi₄Ti₃O₁₂ obtained from mechanically activated Bi₂O₃–TiO₂ mixtures. *Journal of Alloys and Compounds*, 453(1–2), 499–502. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.198>

Leal, D., García, L., Moronta, F., & Mantilla, J. (2011). Diseño y construcción de un sistema automatizado para la elaboración de películas delgadas, por el método de inmersión. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 26(1), 143–148.

- Leontie, L., Caraman, M., Alexe, M., & Harnagea, C. (2002). Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. *Surface Science*, 507-510, 480–485. [https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(02\)01289-x](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(02)01289-x)
- Lin, X., Lv, P., Guan, Q., Li, H., Zhai, H., & Liu, C. (2012). Bismuth titanate microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 258(18), 7146–7153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.019>
- Liu, B., Zhao, X., Terashima, C., Fujishima, A., & Nakata, K. (2014). Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(19), 8751. <https://doi.org/10.1039/c3cp55317e>
- Liu, M., Li, H., Zeng, Y., & Huang, T. (2013). Anatase TiO₂ single crystals with dominant {001} facets: Facile fabrication from Ti powders and enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 274, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.125>
- Madeswaran, S., Giridharan, N., & Jayavel, R. (2003). Sol–gel synthesis and property studies of layered perovskite bismuth titanate thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 80(1), 23–28. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(02\)00489-3](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(02)00489-3)
- Mallahi, M., Shokuhfar, A., Vaezi, M. R., Esmaeilirad, A., & Mazinani, V. (2014). Synthesis and characterization of Bismuth oxide nanoparticles via sol-gel method. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 3(4), 162–165.

- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Muzyka, R., Drewniak, S., Pustelny, T., Chrubasik, M., & Gryglewicz, G. (2018). Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy. *Materials*, 11(7), 1050–1065. <https://doi.org/10.3390/ma11071050>
- Nguyen-Phan, T. D., Pham, V. H., Shin, E. W., Pham, H. D., Kim, S., Chung, J. S., Kim, E. J., & Hur, S. H. (2011). The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.060>
- Nowotny, J. (2016). *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide (Green Chemistry and Chemical Engineering) (English Edition)* (1.^a ed.). CRC Press.
- Ohama, Y., van Gemert, D., & van Gemert, D. (2011). *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. Springer Publishing.
- Otálora, D., Orozco, G., & Olaya - Florez, J. J. (2015). Microestructura y propiedades ópticas de películas de bismuto y óxido de bismuto depositadas con magnetron desbalanceado. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 39(150), 18–25. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.119>

- Ozharar, S., Akcan, D., & Arda, L. (2016). Determination of the refractive index and the thickness of double side coated thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 18(1–2), 65–69.
- Patwardhan, J. S., & Rahaman, M. N. (2004). Compositional effects on densification and microstructural evolution of bismuth titanate. *Journal of Materials Science*, 39(1), 133–139. <https://doi.org/10.1023/b:jmsc.0000007737.19267.60>
- Pustovalova, A. A., Pichugin, V. F., Ivanova, N. M., & Bruns, M. (2017). Structural features of N-containing titanium dioxide thin films deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 627, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.02.056>
- Rahman, A., Ching, Y. C., Ching, K. Y., Awanis, N., Chakraborty, A. K., Chuah, C. H., & Liou, N. S. (2015). Surface Modification of Natural Fiber using Bi₂O₃/TiO₂ Composite for Photocatalytic Self-cleaning. *BioResources*, 10(4), 7405–7418. <https://doi.org/10.15376/biores.10.4.7405-7418>
- Reverberi, A. P., Varbanov, P. S., Vocciantè, M., & Fabiano, B. (2018). Bismuth oxide-related photocatalysts in green nanotechnology: A critical analysis. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 12(4), 878–892. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1744-5>
- Rojas, M. L. (2012). *Diseño y síntesis de materiales «a medida» mediante el método SOL-GEL*. UNED.
- Roncaroli, F., & Blesa, M. A. (2010). Kinetics of adsorption of carboxylic acids onto titanium dioxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(33), 9938. <https://doi.org/10.1039/c003086d>

- Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., & Payne, D. (2014). *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films (English Edition)* (2013.^a ed.). Springer.
- Shahriary, L., & Athawale, A. A. (2014). Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 2(1), 58–63.
- Sharin, S., Rahman, I. A., Ahmad, A. F., Mohd, H. M., Mohamed, F., Radiman, S., Yasir, M. S., Sarmani, S., Ayob, M., & Ayob, I. S. (2015). Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Using Gamma Irradiation. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19(6), 1223–1228.
- Solís, D., Escobar, L., Arrieta, A., & Haro, E. (2016). Bismuth–titanium oxide nanopowders prepared by sol–gel method for photocatalytic applications. *Materials Chemistry and Physics*, 172, 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.002>
- Song, J., Wang, X., & Chang, C. T. (2014). Preparation and Characterization of Graphene Oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2014/276143>
- Svensson, B. G., Pearton, S., & Jagadish, C. (2013). *Oxide Semiconductors*. Academic Press.
- Tauc, J., & Menth, A. (1972). States in the gap. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8-10, 569–585. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9)
- Tian, F., Zhang, Y., Zhang, J., & Pan, C. (2012). Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets.

- The Journal of Physical Chemistry C*, 116(13), 7515–7519.
<https://doi.org/10.1021/jp301256h>
- Valls, G. C., López, J. E., & Marí, J. M. (2011). *Fundamentos de electrónica analógica*. Publicacions de la Universitat de València.
- Varshney, G., Kanel, S. R., Kempisty, D. M., Varshney, V., Agrawal, A., Sahle-Demessie, E., Varma, R. S., & Nadagouda, M. N. (2016). Nanoscale TiO₂ films and their application in remediation of organic pollutants. *Coordination Chemistry Reviews*, 306, 43–64. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.011>
- Villegas, E., Ramajo, L. A., & Parra, R. (2018). Métodos de medición de espesores de películas delgadas basadas en óxidos semiconductores. *Revista Mexicana de Física*, 64(4 Jul-Aug), 364–367. <https://doi.org/10.31349/revmexfis.64.364>
- Wahab, H. S., Ali, S. H., & Abdul, A. M. (2015). Synthesis and Characterization of Graphene by Raman Spectroscopy. *Journal of Materials Sciences and Applications*, 1(3), 130–135.
- Wang, H., Hao, Q., Yang, X., Lu, L., & Wang, X. (2009). Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 11(6), 1158–1161. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.03.036>
- Wang, J., Zhang, P., Li, X., Zhu, J., & Li, H. (2013). Synchronical pollutant degradation and H₂ production on a Ti³⁺-doped TiO₂ visible photocatalyst with dominant (001) facets. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135, 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.006>
- Wang, Y., Wen, Y., Ding, H., & Shan, Y. (2009). Improved structural stability of titanium-doped β -Bi₂O₃ during visible-light-activated photocatalytic

processes. *Journal of Materials Science*, 45(5), 1385–1392.

<https://doi.org/10.1007/s10853-009-4096-1>

Wróblewska, A., Dużyńska, A., Judek, J., Stobiński, L., Żerańska, K., Gertych, A. P., & Zdrojek, M. (2017). Statistical analysis of the reduction process of graphene oxide probed by Raman spectroscopy mapping. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(47), 475201. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa92fe>

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. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.016>

Xu, W. L., Ding, C., Niu, M. S., Yang, X. Y., Zheng, F., Xiao, J., Zheng, M., & Hao, X. T. (2020). Reduced graphene oxide assisted charge separation and serving as transport pathways in planar perovskite photodetector. *Organic Electronics*, 81, 105663. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105663>

Yamada, K., Yamane, H., Matsushima, S., Nakamura, H., Ohira, K., Kouya, M., & Kumada, K. (2008). Effect of thermal treatment on photocatalytic activity of N-doped TiO₂ particles under visible light. *Thin Solid Films*, 516(21), 7482–7487. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.03.041>

Yang, S., Chen, Q., Shi, M., Zhang, Q., Lan, S., Maimaiti, T., Li, Q., Ouyang, P., Tang, K., & Yang, S. T. (2020). Fast Identification and Quantification of Graphene Oxide in Aqueous Environment by Raman Spectroscopy. *Nanomaterials*, 10(4), 770. <https://doi.org/10.3390/nano10040770>

- Ye, H., & Lu, S. (2013). Effect of substrate on evaluation of the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets. *Applied Surface Science*, 270, 741–745. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.143>
- Zaaba, N., Foo, K., Hashim, U., Tan, S., Liu, W. W., & Voon, C. (2017). Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*, 184, 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A., Habibi, M., Akia, M., & Hasnain Isa, M. (2015). Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.043>
- Zarbin, A. J. G., & Oliveira, M. M. (2013). Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? *Química Nova*, 36(10), 1533–1539. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422013001000009>
- Zhou, J., Zou, Z., Ray, A. K., & Zhao, X. S. (2007). Preparation and Characterization of Polycrystalline Bismuth Titanate Bi₂TiO₅ and Its Photocatalytic Properties under Visible Light Irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(3), 745–749. <https://doi.org/10.1021/ie0613220>
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>

Zhuykov, S. (2014). *Nanostructured Semiconductor Oxides for the Next Generation of Electronics and Functional Devices: Properties and Applications* (Woodhead Publishing Series. Optical Materials Book 53) (English Edition) (1.^a ed.). Woodhead Publishing.

Dirección General de Bibliotecas UAQ