



# **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

---

## **FACULTAD DE QUÍMICA**

### **EFFECTO DEL CONTENIDO DE BISMUTO EN PELÍCULAS DELGADAS DE $TiO_2:Bi$ SOBRE SU DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO**

# **T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES**

PRESENTA:

**I.Q. VALERIA ALVARADO PÉREZ**

DIRIGIDA POR:

**DRA. DORA ALICIA SOLÍS CASADOS**

**DR. LUIS ESCOBAR ALARCÓN**

**DR. EMMANUEL HARO PONIATOWSKI**



Toluca de Lerdo, Estado de México

Abril 2016

# INDICE

DEDICATORIAS.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN.....	III
ABSTRACT.....	IV

## CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN página

1.1 ANTECEDENTES.....	2
1.2 PROBLEMÁTICA A RESOLVER.....	3
1.3 OBJETIVOS.....	4
1.3.1 Objetivo general.....	4
1.3.2 Objetivos específicos.....	4
1.4 HIPÓTESIS.....	4

## CAPITULO 2 FUNDAMENTOS TEORICOS página

2.1 FOTOCATÁLISIS.....	6
2.1.1 Tecnologías de Oxidación Avanzada.....	6
2.1.2 Fotocatálisis Heterogénea.....	7
2.1.3 Parámetros físicos que influyen sobre el Proceso Fotocatalítico.....	11
2.1.3.1 Masa del catalizador.....	11
2.1.3.2 Longitud de onda.....	11
2.1.3.3 pH de la solución.....	12
2.1.3.4 Efecto del oxígeno.....	12
2.1.3.5 Naturaleza y concentración del contaminante.....	13
2.1.4 Recombinación.....	13
2.2 PELÍCULAS DELGADAS.....	15
2.2.1 Método Sol-gel.....	16
2.3 MATERIALES.....	19
2.3.1 Óxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	19

2.3.2	Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).....	20
2.3.3	Titanato de Bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ).....	20

CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL página

3.1	SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{TiO}_2\text{:Bi}$ .....	22
3.2	CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.....	27
3.3	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	31

CAPÍTULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS página

4.1	CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS .....	35
4.2	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	47
4.3	CONCLUSIONES.....	52

## RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis de películas delgadas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) modificadas con diferentes contenidos de bismuto (Bi), se utilizó el método de sol-gel para obtener la solución precursora, que se dispersó sobre un sustrato de vidrio usando la técnica de depósito por giro. Las películas obtenidas se trataron térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  por 3 horas con el propósito de obtener el  $\text{TiO}_2$  y favorecer la formación de la estructura cristalina anatasa. La caracterización estructural, morfológica, óptica, determinación de la composición química elemental y el entorno químico de las películas se determinaron mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis), espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS). La caracterización composicional mostró que el contenido de Bi varía de 1.8 a 31.6 % at. Los resultados del análisis estructural indicaron que el método de obtención de las películas delgadas favorece la formación de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa y la adición de Bi promueve la formación de titanato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{O}_{12}\text{Ti}_3$ ). Las imágenes obtenidas por MEB muestran que la homogeneidad en la morfología de las películas se modificó con el incremento de la cantidad de bismuto. Los valores de energía de banda prohibida de las películas de  $\text{TiO}_2\text{:Bi}$  no se modificaron con la adición 1.8 at. % Bi, sin embargo, a partir de 7.1 % at. Bi se empezó a notar una disminución y el valor mínimo obtenido fue de 2.72 eV. La actividad fotocatalítica se evaluó en la reacción de degradación de soluciones del colorante verde de malaquita base carbinol ( $10\mu\text{mol/l}$ ), que fue utilizado como molécula modelo, la película que corresponde a 24.5 % at. Bi fue la que presentó mayor actividad fotocatalítica.

## ABSTRACT

In this work the synthesis of thin films of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) modified with different contents of bismuth (Bi) is reported, the sol-gel method was used to obtain the precursor solution, which was spread on a glass substrate using spin coating technique. The obtained films were thermally treated at  $450^\circ$  for 3 hours in order to obtain the titanium oxide and promote formation of the anatase crystalline structure. The thin films were characterized for structural, surface morphological, optical properties and determination of elemental chemical composition and chemical environment by means of X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), UV-vis spectroscopy, energy dispersive X-ray (EDS) spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Compositional characterization reveal that the bismuth content can be varied in an easy way from 1.8 to 31.6 at. % Bi. The results of structural analyzes show that the starting material corresponds to the anatase phase of crystalline  $\text{TiO}_2$ , and Bi addition promotes the formation of bismuth titanate ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ). Images obtained by SEM showed that the homogeneity in morphology of the films was modified with the increasing amount of bismuth. The values of energy band gap of thin films did not change with the addition of low concentrations of Bi (1.8 at. %); however, from 7.1 at. % began to notice a decrease in the value of energy band gap and the minimum value obtained was 2.72 eV. The photocatalytic activity of the thin films was evaluated in the degradation reaction of a malachite green carbinol base solution ( $10\mu\text{mol/l}$ ), which was used as model molecule, the thin film corresponding to the 24.5 at. % Bi was the one with greater photocatalytic activity.



# Capítulo 1

## Introducción

## 1.1 ANTECEDENTES

Para la eliminación de contaminantes orgánicos se han propuesto diferentes procesos físicos y químicos. Dentro de los procesos químicos sobresalen los conocidos como Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs). La fotocatalisis pertenece a este tipo de tecnologías que se basan en procesos fisicoquímicos eficaces que pueden producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes orgánicos. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y col. [1] quienes definieron a las TAOs como procesos que generan y usan especies transitorias poderosas como el radical ( $\bullet\text{OH}$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos y posee alta efectividad para la degradación oxidativa y llegar a la completa mineralización de los contaminantes orgánicos. Dentro de la fotocatalisis se tienen dos tipos de técnicas: procesos homogéneos o procesos mediados por compuestos férricos, en donde el sistema es usado en una sola fase y los procesos heterogéneos, los cuales son mediados por un semiconductor como catalizador. Dentro de los semiconductores el que se ha usado más frecuentemente como catalizador es el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en forma de polvo o película delgada, debido a que tiene alta fotoactividad con luz UV, estabilidad óptica y química, resistente a la corrosión química además de ser un material no tóxico y de bajo costo, también se ha usado en dispositivos eléctricos y electrónicos así como en celdas solares. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  tiene dos desventajas, la primera es que se activa con luz ultravioleta la cual representa solo un 5% del espectro solar, por lo que este semiconductor no es sensible a la luz visible y la segunda es la recombinación del par hueco electrón fotogenerado. Cuando la recombinación se lleva a cabo el electrón fotogenerado regresa a la banda de valencia sin reaccionar con especies adsorbidas, disipando la energía como luz o calor. Algunas de las estrategias que se han adoptado para mejorar la actividad fotocatalítica bajo luz solar son: dopado con metales, con no-metales, semiconductores acoplados, o mezclas de fases de  $\text{TiO}_2$  [2], es por ello que en este trabajo de investigación se busca mejorar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  mediante la estrategia de acoplar un semiconductor con una energía de banda prohibida menor a la del  $\text{TiO}_2$  y el óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) es un posible candidato, debido a que su energía de banda prohibida es de 2.8eV, por lo tanto es activo con luz visible. Otra ventaja del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es que tiene una actividad fotocatalítica excelente, y puede llegar a ser una opción prometedora para degradar una amplia variedad de moléculas como rodamina B [3],

índigo carmín [4], naranja de metilo [5] y azul de metileno [6]. Para la incorporación de los agentes dopantes varias técnicas se han empleado, algunas de las cuales se mencionan a continuación: depósito químico en fase vapor (CVD), métodos solvotérmicos, hidrotérmicos, sol-gel, ablación láser, sputtering [7]. Es importante destacar que dentro del proceso de descontaminación de aguas, los fotocatalizadores en forma de película delgada tienen la ventaja de no incorporar etapas de separación y recuperación del fotocatalizador, pero también se tienen desventajas como la disminución del área superficial expuesta al agua contaminada, problemas de adherencia y envenenamiento del fotocatalizador.

## **1.2 PROBLEMÁTICA A RESOLVER**

La contaminación de agua es uno de los problemas ambientales más importantes que afectan a nuestro mundo y surge cuando se produce un desequilibrio, como resultado de la adición de sustancias ajenas a su composición, tales como colorantes, metales pesados y contaminantes orgánicos, en cantidad tal que causen efectos adversos en el hombre, en los animales, vegetales o materiales expuestos a dosis que sobrepasen los niveles aceptables en la naturaleza. Las aguas residuales de la industria del papel, textil, plásticos así como la cosmética y farmacéutica contienen una gran cantidad de colorantes, tensoactivos e incluso trazas de metales, que al ser descargadas al ambiente pueden causar efectos carcinogénicos, mutagénicos a sistemas vivos, un ejemplo de estos colorantes es el verde de malaquita el cual tiene propiedades fungicidas, antiparasitarias y desinfectantes que además de ser usado en la industria textil y de alimentos se utiliza en la cría de peces para control de parásitos y enfermedades de los peces, sin embargo el verde de malaquita tiene efectos adversos sobre la reproducción y sistema inmunológico y muestra potencial carcinogénico y puede dañar órganos como hígado, riñones, corazón, ojos, piel, pulmón y hueso, además de ser resistente a la biodegradación [8,9,10,11]. Por todo lo anterior en este trabajo de investigación se propone sintetizar y utilizar películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con diferentes contenidos de Bismuto como catalizadores que se activen con luz visible, para la degradación del colorante verde de malaquita.



## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con diferentes contenidos de Bi usando el método de depósito por giro, para su empleo como fotocatalizadores activos bajo radiación solar simulada.

### 1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de sol-gel y el método de depósito por giro, adicionando diferentes cantidades de Bi
- Caracterizar las películas obtenidas por diferentes técnicas entre las cuales están Microscopia electrónica de barrido (MEB), Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia UV-Vis y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las películas delgadas en la reacción de degradación del colorante verde de malaquita, usando como fuente de irradiación un simulador solar.

## 1.4 HIPÓTESIS

La incorporación de Bi a las películas de  $\text{TiO}_2$  disminuirá la energía de banda prohibida, lo que permitirá generar el par hueco-electrón con una fuente de irradiación de menor energía como la luz visible, aprovechando de esta manera en mayor proporción el espectro solar.



# Capítulo 2

Fundamentos  
Teóricos

## 2.1 FOTOCATÁLISIS

En términos generales la fotocatalisis es una reacción catalítica usando un catalizador sólido el cual es activado irradiándolo con luz con el objetivo de acelerar una reacción química, y que pertenece a las Tecnologías Avanzadas de Oxidación.

### 2.1.1 Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) se pueden definir como procesos fisicoquímicos que pueden generar cambios radicales en la estructura química de los contaminantes. En estos procesos se producen y usan especies transitorias poderosas tal como el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) el cual puede ser generado por medios fotoquímicos y es un oxidante altamente efectivo frente a contaminantes orgánicos. La tabla 2.1 muestra que las TAOs se pueden clasificar en procesos no fotoquímicos y fotoquímicos. La ventaja de las TAOs sobre todos los procesos químicos y biológicos es que son totalmente respetuosos del medio ambiente, ya que no transfieren los contaminantes de una fase a otra (como en precipitación o adsorción) sino que los transforman químicamente y generalmente se consigue la mineralización completa de los contaminantes, normalmente no generan lodos peligrosos que necesiten de un segundo tratamiento o de su disposición. En los TAOs el radical hidroxilo generado inicia una serie de reacciones de oxidación que conducen a los productos finales de mineralización:  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Las TAOs pueden ser usadas como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para eliminar las sustancias resistentes a la biodegradación o bien se pueden usar en postratamiento para purificación de agua antes de la descarga a los cuerpos receptores. La efectividad de las TAOs radica en el incremento de la velocidad de reacción de oxidación por el uso del radical hidroxilo principalmente, el cual tiene un potencial de oxidación de 2.8 V y es la segunda especie más reactiva después del flúor (3.03 V) y puede reaccionar frente a compuestos orgánicos  $10^{16}$ - $10^{12}$  veces más rápido que el ozono ( $\text{O}_3$ ). En la tabla 2.2 se presentan los potenciales de oxidación de diferentes especies, están ordenadas en forma descendente y podemos corroborar que el radical OH es la segunda especie más oxidante. Sin embargo para que esta efectividad se pueda manifestar se deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario [1,12].

**Tabla 2.1** Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación (TOAs)

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino	<b>Fotólisis directa</b>
Ozonización con peróxido de hidrogeno	<b>Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</b>
Procesos Fenton	<b>UV/ peróxido de hidrogeno</b>
Oxidación electroquímica	<b>UV/O<sub>3</sub></b>
Tratamiento con haces de electrones	<b>Foto-Fenton</b>
Plasma no térmico	<b>Fotocatálisis heterogénea</b>
Descarga electrohidráulica- Ultrasonido	<b>Radiólisis</b>
Oxidación en agua sub-/y supercrítica	

**Tabla 2.2** Potenciales de oxidación de varias especies

Especie	E° (V, 25°C)
Flúor	<b>3.03</b>
Radical hidroxilo	<b>2.80</b>
Oxígeno Atómico	<b>2.42</b>
Ozono	<b>2.07</b>
Peróxido de hidrogeno	<b>1.78</b>
Permanganato	<b>1.68</b>
Dióxido de cloro	<b>1.57</b>
Cloro	<b>1.36</b>

### 2.1.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea se puede definir como la aceleración de una reacción química mediante un catalizador sólido (generalmente un semiconductor) el cual es activado irradiándolo con luz de suficiente energía (UV o visible) igual o mayor a su energía de banda prohibida, para producir especies reactivas oxidantes que puedan conducir a la degradación de un contaminante adsorbido en la superficie del catalizador, el semiconductor convierte la energía de fotones en energía química mediante reacciones de óxido-reducción las cuales causan la degradación de contaminantes orgánicos. La fotocatalisis tiene aplicaciones en tratamiento de aguas residuales, purificación de aire, recuperación de metales y más recientemente la producción de materiales tales como el vidrio de auto-limpieza. Algunos semiconductores que se han utilizado para fotocatalisis son TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, CdS, SnO<sub>2</sub>,

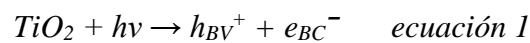
WO<sub>3</sub> y NiO entre otros. El TiO<sub>2</sub> es el más usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales, debido a que es biológica y químicamente inerte, tiene alta fotoactividad, resistente a la corrosión química y puede trabajar a temperatura y presión ambiente sin la adición de especies químicas y de bajo costo [2, 13].

Durante el proceso fotocatalítico se llevan a cabo 4 etapas:

1. Activación del catalizador
2. Separación de cargas (par hueco-electrón)
3. Reacciones de oxidación reducción sobre la superficie
4. Degradación de compuestos orgánicos

#### 1. Activación del catalizador (TiO<sub>2</sub>)

En esta etapa se lleva a cabo la absorción de un fotón y generación de los portadores de carga (par hueco-electrón), para el caso del TiO<sub>2</sub> en su forma cristalina anatasa su energía de banda prohibida es de 3.2 eV por lo tanto la energía de activación requerida cae dentro de la región ultravioleta ( $\lambda \leq 387$  nm) del espectro electromagnético.



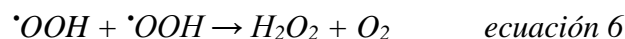
#### 2. Separación de cargas (par hueco - electrón)

El par hueco electrón tiene una vida de unos pocos nanosegundos y cuando su recombinación se lleva a cabo, solo se consigue disipar energía en forma de luz o calor. Esta recombinación se debe evitar para que la oxidación fotocatalítica sea eficaz y así poder llegar a la degradación de los contaminantes orgánicos.



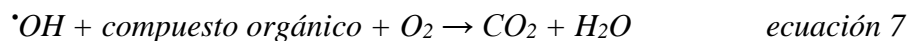
### 3. Reacciones de oxidación reducción sobre la superficie

Tanto los huecos formados en la banda de valencia como los electrones promovidos a la banda de conducción migran hacia la superficie del catalizador para reaccionar con sustancias adsorbidas las cuales pueden aceptar o donar electrones. En la banda de valencia el hueco generado puede reaccionar directamente con un donador de electrones (D) o con el anión hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) o al agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), para producir radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) que son fuertemente oxidantes. En la banda de conducción los electrones reaccionan directamente con un aceptor de electrones (A) o bien pueden reducir al oxígeno molecular adsorbido en la superficie del catalizador produciendo al anión radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot -}$ ), que a su vez puede reaccionar con  $\text{H}^+$  para producir radicales hidroperoxilo ( $\cdot\text{OOH}$ ) los cuales se pueden seguir reduciendo electroquímicamente para formar  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



### 4. Degradación de compuestos orgánicos

Los radicales producidos en esta serie de reacciones son oxidantes ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot -}$ ,  $\cdot\text{OOH}$ ) y pueden descomponer compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie del catalizador en muchos casos hasta la completa mineralización es decir cero compuestos orgánicos, teniendo como productos principales agua y dióxido de carbón y en algunos casos un ácido inorgánico. También se puede dar el caso de generar especies hidroxiladas antes de alcanzar la completa mineralización.

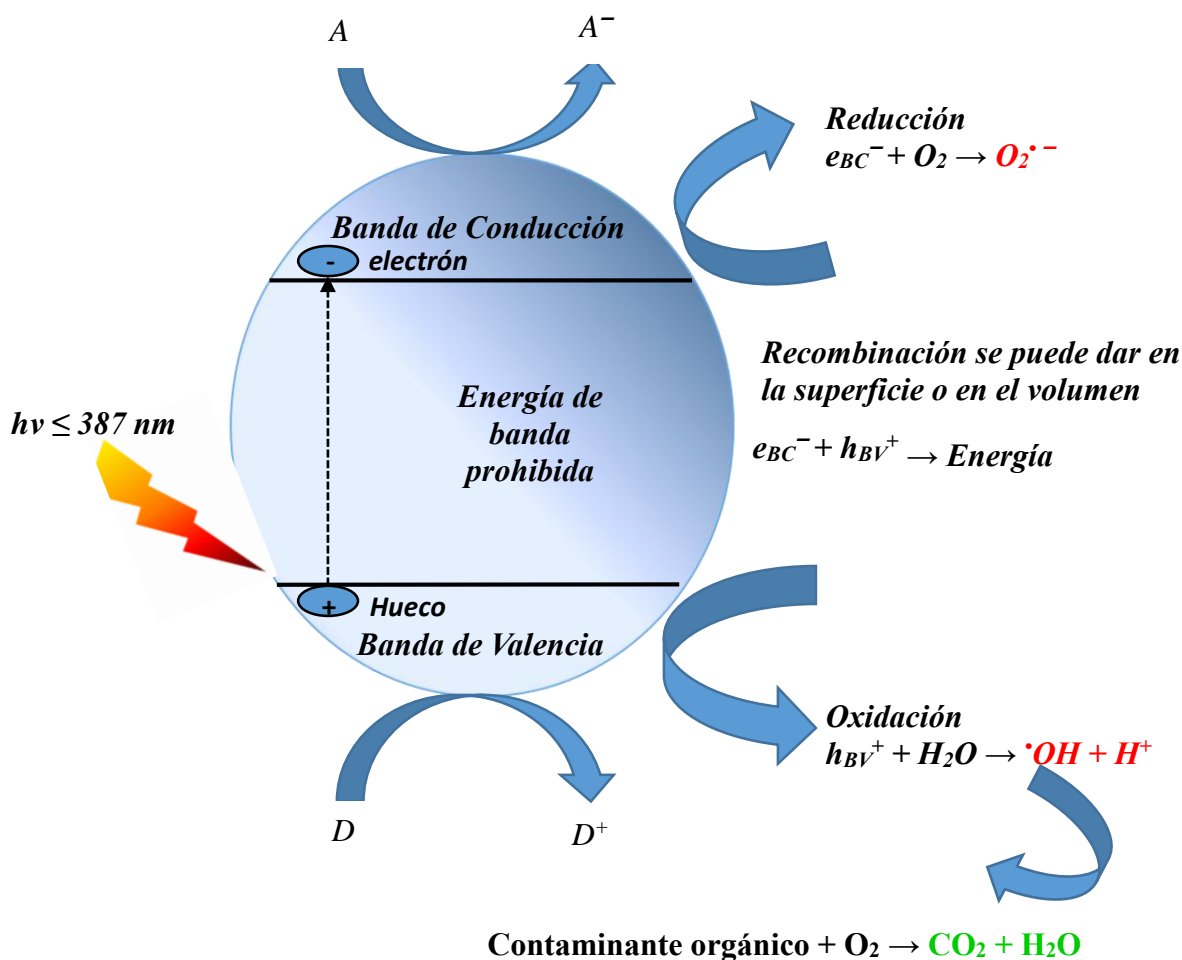


Algunas especies adsorbidas en la superficie del catalizador pueden ser directamente oxidadas por transferencia de electrones [34]:



Un contaminante en fase líquida sigue una serie de procesos de adsorción y desorción para finalmente llegar a la degradación.

La figura 2.1 muestra las etapas que ocurren en la superficie del TiO<sub>2</sub> durante el proceso fotocatalítico.



**Figura 2.1** Esquema del proceso fotocatalítico

### 2.1.3 Parámetros físicos que influyen sobre el proceso fotocatalítico

Existen diferentes parámetros físicos que influyen sobre la cinética de la fotocatalisis o velocidad de reacción, a continuación se describen de manera general algunos de los más importantes.

#### 2.1.3.1 Masa del catalizador

La cantidad de catalizador utilizado en una reacción de fotocatalisis es uno de los parámetros a considerar, ya que es la fuente de generación del par hueco-electrón y suele encontrarse que la velocidad inicial de reacción depende directamente de la masa (m) del catalizador; sin embargo, a partir de una cantidad límite esta dependencia se pierde y la reacción de fotocatalisis llega a ser independiente de la masa de catalizador. El concepto límite se refiere a la cantidad máxima del catalizador en la que la superficie expuesta está totalmente iluminada ya que si colocamos un exceso de catalizador la radiación incidente solo se dispersa y apantalla impidiendo la iluminación completa del catalizador, por lo que es conveniente elegir una cantidad óptima del catalizador para evitar desperdicio del catalizador y asegurar la absorción de los fotones eficientes [14].

#### 2.1.3.2 Longitud de onda

Para poder generar los pares hueco-electrón en los semiconductores se tienen que activar irradiados con una energía igual o superior a la separación energética entre su banda de valencia y banda de conducción, conocida como energía de banda prohibida, el  $\text{TiO}_2$  en su forma cristalina anatasa tiene una energía de banda prohibida igual a 3.2 eV equivalente a una longitud de onda de 387nm, se encuentra en la región ultravioleta del espectro electromagnético por lo que este semiconductor solo se podrá activar con energías superiores a 3.2 eV o bien con longitudes de onda inferiores a 387 nm. Además es necesario verificar que los reactivos no absorban parte de la radiación utilizada para activar al semiconductor, de lo contrario se vería disminuida la cantidad de fotones incidentes [14].



### 2.1.3.3 pH de la solución

En las reacciones fotocatalíticas el pH de la solución acuosa juega un rol importante debido a que afecta tanto la carga superficial del fotocatalizador y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO<sub>2</sub> debido a su carácter anfótero como a las especies presentes en los compuestos a oxidar (forma molecular o disociada), se ha demostrado que la degradación a pH ácidos es más eficiente. El pH en el que la carga superficial del óxido es cero se denomina punto de carga Cero (de sus siglas en inglés pHPZC), por lo que resulta conveniente trabajar a un pH diferente al punto de carga cero. El punto de carga cero del catalizador Degussa P-25 (80% anatasa, 20% rutilo) es 6.9, bajo condiciones ácidas o alcalinas la superficie del TiO<sub>2</sub> puede ser protonada o desprotonada, respectivamente, de acuerdo con las siguientes reacciones:



A pH ácidos (pH < 6.9) la superficie del catalizador se carga positivamente por otro lado a pH básico o alcalino (pH > 6.9) la superficie del catalizador se carga negativamente, el dióxido de titanio tiene poder oxidante mayor a pH bajos, sin embargo a pH muy bajos se presenta un exceso de H<sup>+</sup>, por lo que la formación de radicales <sup>•</sup>OH se retarda y así mismo la eficiencia de la reacción fotocatalítica disminuye. [15, 16, 17]

### 2.1.3.4 Efecto del oxígeno

El oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones para producir el anión radical superóxido, el cual es promotor de radicales hidropéroxilos que también contribuyen a la degradación de contaminantes orgánicos, además que con esto se evita la recombinación de los pares hueco-electrón fotogenerado por lo que el oxígeno es esencial para la degradación completa de contaminantes orgánicos y no debe estar en competencia con otras especies en el proceso de adsorción en la superficie del catalizador [15, 16, 17]

#### 2.1.3.5 Naturaleza y concentración de contaminante

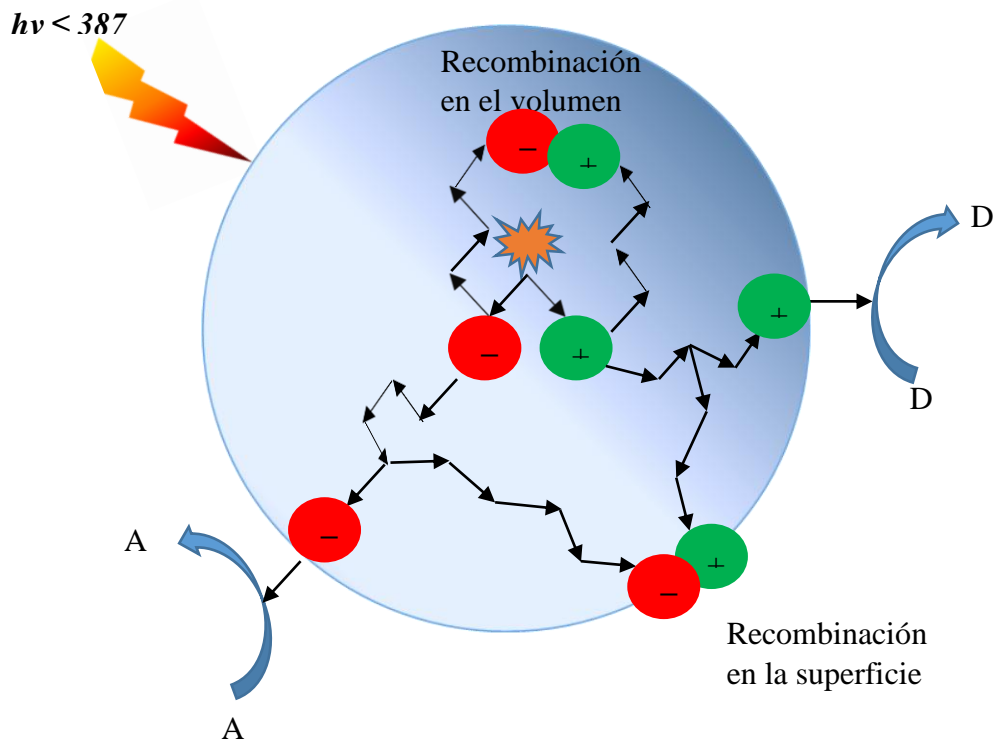
La velocidad de las reacciones fotocatalíticas son dependientes de la naturaleza y concentración del contaminante. Por su parte la naturaleza del contaminante determinará su estabilidad química y la complejidad o simplicidad del mecanismo de reacción de degradación. Debido a que las reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo principalmente en la superficie del fotocatalizador existe una dependencia de la velocidad de degradación fotocatalítica con la concentración del contaminante, se cree que el aumento de la concentración del contaminante afecta a la luz de penetración dentro la disolución donde se encuentran el contaminante. Por lo tanto, a mayor concentración inicial, la penetración de la luz se reduce y un número menor de fotones inciden en la superficie del fotocatalizador [35]. En la degradación de naranja de metilo se ha demostrado que el aumento de la concentración inicial de 5 a 75 mg/l, disminuye la degradación fotocatalítica de 100 a menos de 70% [36].

#### 2.1.4 Recombinación

Una de las dos limitaciones que puede tener un semiconductor es la recombinación de los portadores de carga fotogenerados (par hueco-electrón), por lo que se debe evitar esta recombinación para que la fotocatalisis sea eficaz. El par hueco-electrón generado se considera una pseudo-partícula con un tiempo de vida media relativamente corta (nanosegundos) la cual permite que ocurran las siguientes etapas:

1. El electrón fotogenerado se recombina en la superficie
2. El electrón fotogenerado se recombina en el interior del material
3. El electrón alcanza la superficie y reduce a la especie aceptora de electrones
4. El hueco alcanza la superficie y oxida a la especie donadora de electrones

En la figura 2.2 se representa de manera gráfica las cuatro etapas mencionadas anteriormente para una partícula de  $\text{TiO}_2$ . Con la letra A se representa a la especie aceptora y la letra D representa a la especie donadora, estas dos especies se encuentran en la interfase semiconductor solución.

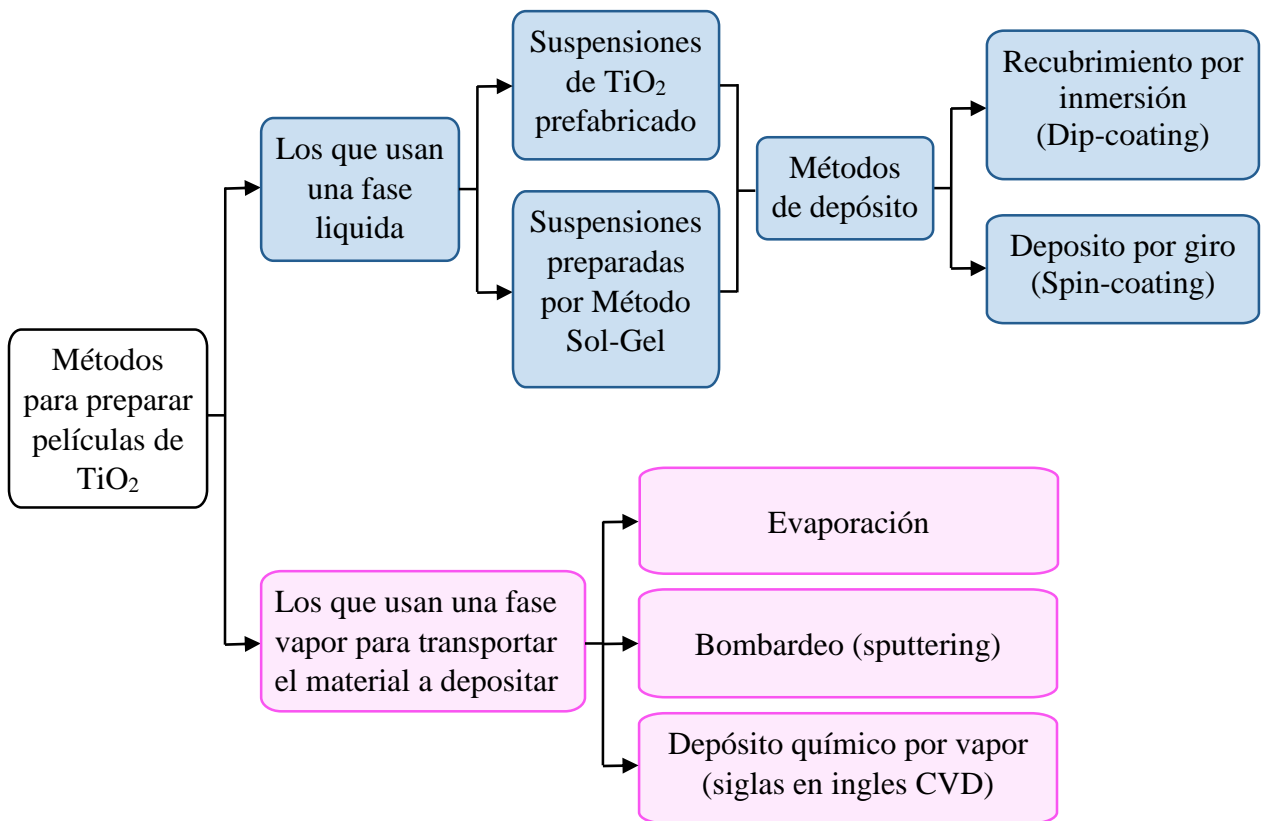


**Figura 2.2** Esquema de las posibilidades de recombinación del par hueco-electrón dentro de una partícula esférica de  $\text{TiO}_2$  en presencia de molécula aceptor (A) y donadora (D)

Las cargas fotogeneradas (par hueco-electrón) que no se recombinan y logran llegar a la superficie del catalizador pueden reducir y oxidar a especies adsorbidas. Varias estrategias se han reportado para promover la separación del par hueco electrón y en consecuencia evitar que la recombinación se lleve a cabo. Dopaje con iones, acoplamiento de semiconductores, modificación del tamaño y morfología del semiconductor. [18, 19, 20]

## 2.2 PELÍCULAS DELGADAS

Las aplicaciones de los materiales son determinadas por su tamaño y morfología, y se pueden producir fibras, cables, láminas polvos o películas delgadas. En aplicaciones fotocatalíticas donde los fotocatalizadores en forma de polvo se colocan dentro del medio a descontaminar, llegan a sufrir procesos de agregación y con ello dejar de ser eficientes debido a que pierden área superficial, el otro inconveniente de estos fotocatalizadores en forma de polvo es que requieren de una etapa adicional de separación y recuperación. Los fotocatalizadores en forma de película delgada son una opción viable para evitar etapas adicionales, sin embargo el área superficial expuesta en comparación con los polvos es menor. Otro problema que se presentan es la adherencia al sustrato, y la selección adecuada de este juega un rol importante debido a que debe ser inerte al medio de reacción y provocar una disminución mínima de la actividad del catalizador, como sustratos se han utilizado metales, vidrio, cerámicos, plásticos, etc. [21].



**Figura 2.3** Esquema general de la preparación de películas

De forma general se puede definir una película delgada como aquella estructura material que tiene una de sus dimensiones muy pequeña en comparación con las otras dos, y puede tener espesores que van desde algunos nanómetros hasta varias micras. [22]. Las películas de  $\text{TiO}_2$  se pueden preparar mediante dos métodos, en el primero se utilizan suspensiones en fase líquida (acuosa o alcohólica) y en el segundo se usa una fase vapor para el transporte del material a depositar [21]. En la figura 2.3 se muestra un esquema general de los métodos de obtención de películas de  $\text{TiO}_2$ . En este trabajo de investigación para obtener películas delgadas de  $\text{TiO}_2\text{:Bi}$  se utilizó el método de sol gel para obtener la solución precursora y el método de depósito por giro.

### **2.2.1 Método Sol-Gel**

En términos generales el método sol-gel se puede definir como un método para obtener una gran variedad de materiales óxidos a temperaturas considerablemente bajas, y consta de tres etapas: preparación de un sol, gelación del sol, secado del gel y tratamiento térmico, donde ocurren reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización. Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (menor a 100 nm) que las fuerzas gravitacionales no se manifiestan y las interacciones son originadas por fuerzas de corto alcance (fuerzas de Van der Waals) y cargas superficiales. Por lo tanto, podemos definir un sol como una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas y una emulsión es una suspensión de un líquido en otro. Estos tres tipos de coloides se pueden usar para generar polímeros o partículas con las cuales se obtiene materiales óxidos.

El sol puede ser obtenido mediante sistemas acuosos u orgánicos, en el primero se utilizan precursores como por ejemplo hidruros y sales orgánicas (acetatos) e inorgánicas (nitratos), estos precursores son suspendidos o disueltos en agua. Por otro lado los sistemas orgánicos se obtienen mediante compuestos metal orgánicos (principalmente alcóxidos) disueltos en un disolvente orgánico (principalmente un alcohol), esta etapa de la formación del sol puede ser catalizada mediante un ácido o una base y se presentan reacciones de hidrólisis y condensación.

Los alcóxidos metálicos son los precursores más comunes debido a que reaccionan rápidamente con agua o alcohol, estas reacciones son llamadas de hidrólisis o alcoholisis, aquí el grupo hidróxido se une al átomo metálico:



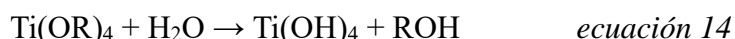
Donde:

Ti = Átomo metálico

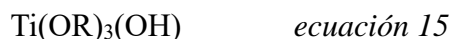
OR = Grupo alcóxido

ROH = Alcohol

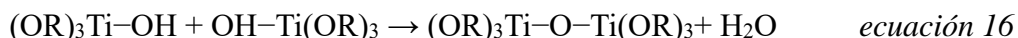
Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador, la hidrólisis puede ser completa es decir todos los grupos OR son remplazados por OH



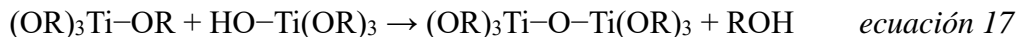
O bien puede darse la hidrólisis parcial, el metal esta solamente parcialmente hidrolizado



La reacción de condensación se lleva a cabo cuando dos moléculas parcialmente hidrolizadas se pueden unir:



O



En la reacción de condensación se libera una molécula de agua o alcohol, la reacción puede continuar formando grandes cadenas de moléculas por el proceso de polimerización, estas cadenas pueden ser lineales o en forma de anillos (formación del gel).

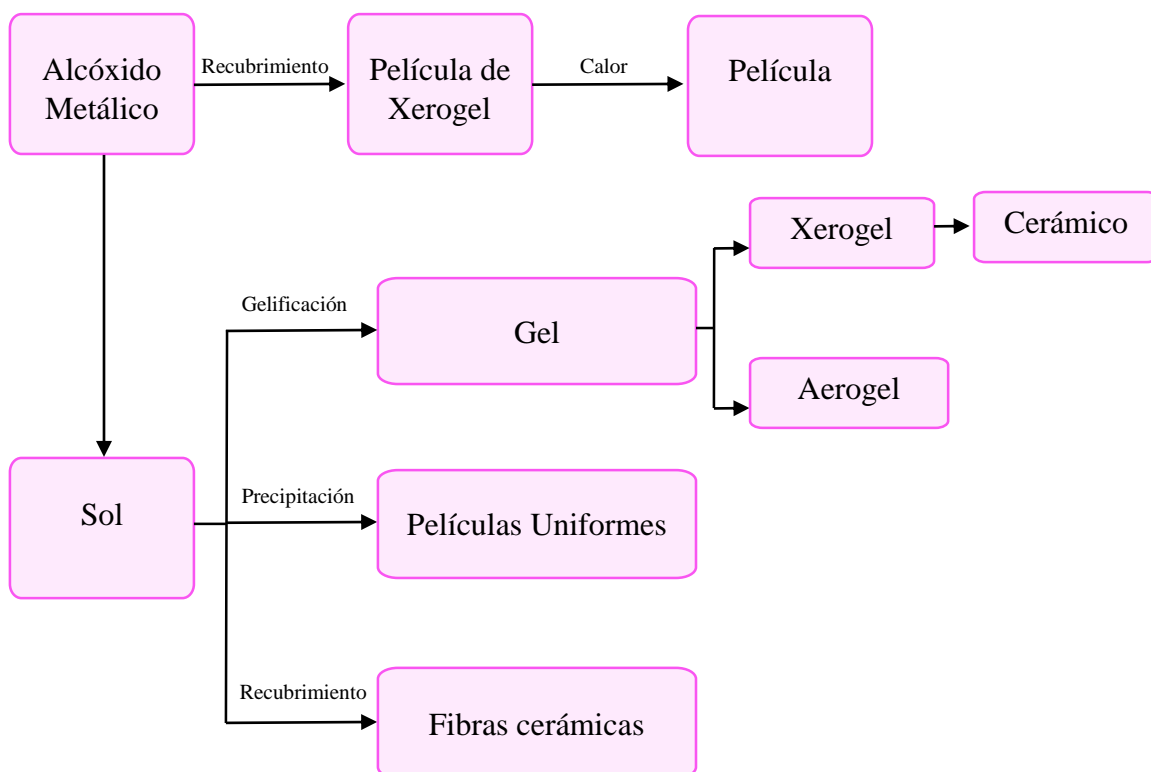
La última etapa es el secado del gel y tratamiento térmico, el cual consiste en la eliminación de disolventes, compuestos orgánicos, agua, alcohol y otros compuestos volátiles. El secado por evaporación bajo condiciones normales incrementa la presión capilar, causando el encogimiento de la red obteniendo como resultado un gel seco llamado xerogel, que comparado con el gel húmedo original se reduce su volumen en un factor de 5 a 10. Ahora bien si el secado se realiza en un autoclave en condiciones supercríticas, no existe presión

capilar y muy poco encogimiento el producto final se denomina aerogel. La etapa de gelación se puede producir por rápida evaporación del solvente, para preparar películas.

Tanto los xerogeles como los aerogeles son muy útiles en la preparación de cerámicas densas debido a su alta porosidad y su gran área superficial y pueden ser utilizados como catalizadores, filtros, etc.

Durante el tratamiento térmico se pueden llevar a cabo cambios físicos y químicos los cuales pueden ser monitoreados mediante análisis termogravimétrico.

Con el método de sol-gel se pueden producir cerámicas de distintos tipos y no se limita a la obtención de sólidos porosos, además se pueden producir películas delgadas y fibras cerámicas [23, 24]. La figura 2.4 muestra un esquema general de los productos obtenidos por el método sol-gel.

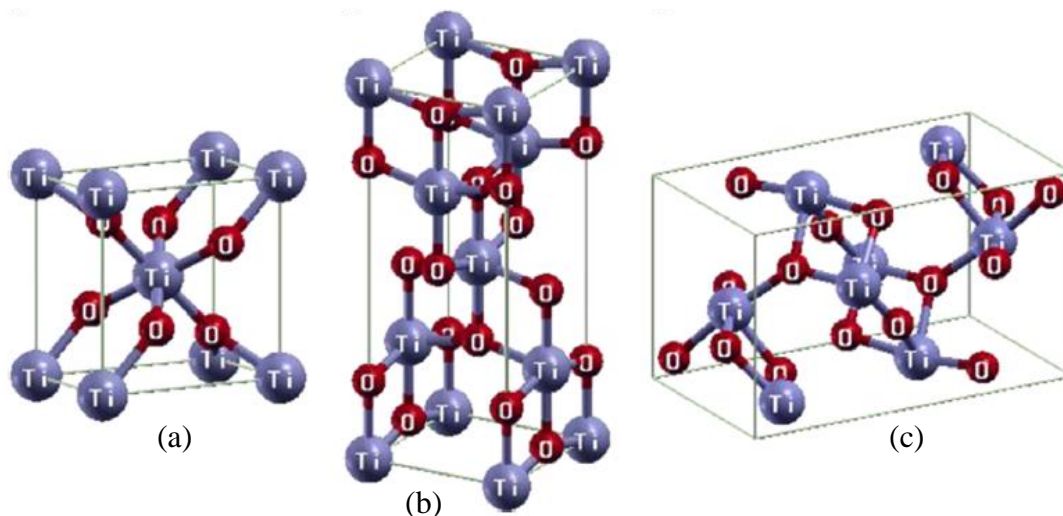


**Figura 2.4** Productos obtenidos con el método sol-gel

## 2.3 MATERIALES

### 2.3.1 Óxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

El TiO<sub>2</sub> se presenta en tres formas polimórficas, anatasa, rutilo y brookita, siendo el rutilo la forma más estable en términos termodinámicos, la anatasa y el rutilo son comúnmente utilizadas como fotocatalizadores. Las tres formas están constituidas por iones Ti<sup>+4</sup> y O<sup>-2</sup>, el Ti<sup>+4</sup> está coordinado a seis átomos de O<sup>-2</sup> y forman octaedros TiO<sub>6</sub>. En el rutilo el octaedro comparte bordes para dar estructura tetragonal. En la anatasa el octaedro comparte vértices para dar la estructura tetragonal centrada en el cuerpo. En la brookita se comparten bordes y vértices para dar una estructura ortorrómbica. Existen algunas diferencias significativas en la estructura del rutilo y la anatasa que definen sus propiedades ópticas, electrónicas y fotocatalíticas, aunque las dos estructuras se constituyen de octaedros ligeramente distorsionados, la simetría de la anatasa es menor que la del rutilo, la celda unitaria de la anatasa está constituida por 12 átomos mientras que la celda unitaria del rutilo por 6 átomos. El número de coordinación de la anatasa es 8 y del rutilo es 10. La distancia entre titanios es más grande en la anatasa (3.7 y 3.04) que en el rutilo (3.5 y 2.96). La energía de banda prohibida del rutilo es de 3.0-3.1 eV y de la anatasa es 3.2-3.4eV [2, 25, 26].



**Figura 2.5** Estructuras cristalinas de dióxido de titanio (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita.

El óxido de titanio se considera un semiconductor tipo n debido a deficiencia de oxígeno [2]. La banda de valencia está formada por los orbitales 2p del oxígeno y la banda de conducción



está formada por los orbitales 3d del titanio. Entre las bandas de valencia y conducción, existen intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos, a este intervalo se le denomina energía de banda prohibida o band gap [27]

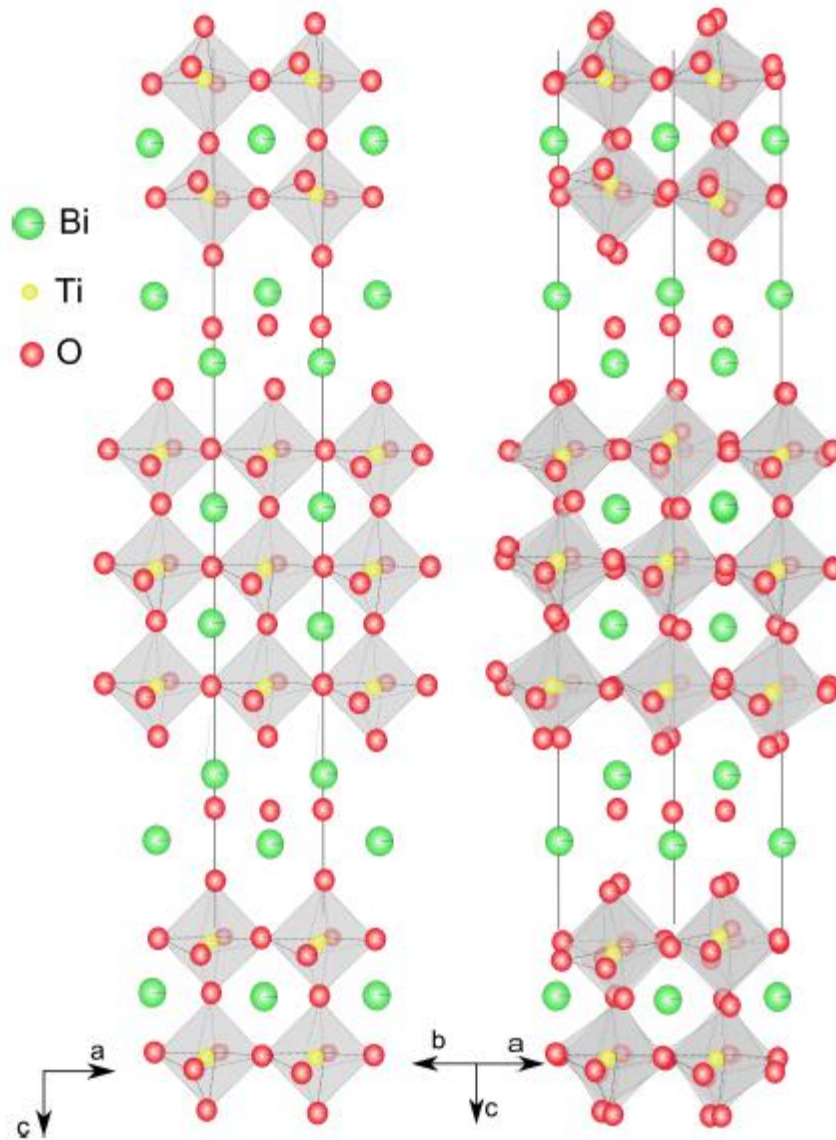
### 2.3.2 Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es un semiconductor tipo-p, tiene alto índice de refracción, alta conductividad, permitividad dieléctrica y estabilidad térmica su energía de banda prohibida es 2.8 eV menor que el  $\text{TiO}_2$ , y es activado con luz visible [28, 29, 30, 31]. Los materiales basados en óxido de bismuto muestran alta conductividad iónica y han sido propuestos como buenos electrolitos para aplicaciones tales como pilas de combustible de óxido sólido (de sus siglas en inglés SOFC) y sensores de oxígeno [32]. El óxido de bismuto presenta cinco formas polimórficas (monoclínica fase  $\alpha$ , tetragonal fase  $\beta$ , cúbica centrada en el cuerpo fase  $\gamma$  (bcc), cubica centrada en la cara fase  $\delta$  (fcc) y triclínica. De las cinco formas polimórficas solo la monoclínica fase  $\alpha$  y la cubica centrada en el cuerpo fase  $\gamma$  (bcc) son semiconductores mientras que la fase  $\beta$  y  $\delta$  son conductores iónicos. La fase  $\delta$  solo es estable entre los 730-825°C [32, 33]. Debido a que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tiene una energía de banda prohibida de 2.8 eV es un candidato prometedor el cual se puede activar con luz visible. Varios trabajos de investigación han reportado buen desempeño fotocatalítico de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  empleado como fotocatalizador, el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanocrystalino degradó 86% de naranja de metilo en 100 min bajo luz visible, además de presentar mejor desempeño fotocatalítico que el  $\text{TiO}_2$  (P25) y el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (de tamaño micrométrico) [37]

### 2.3.3 Titanato de Bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ )

El titanato de bismuto es un óxido ferroeléctrico, pertenece a la familia Aurivillius en la que su estructura esta descrita por el empaquetamiento regular de capas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  y bloques de perovskitas  $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ . El entero  $n$  corresponde a hojas de octaedros  $\text{BO}_6$  que forman los bloques de perovskitas, el sitio A es ocupado por cationes grandes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  o  $\text{In}^{3+}$  con número de coordinación 12 y el sitio B por cationes de número de coordinación 6 como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  o  $\text{W}^{6+}$ . Más de 50 materiales con  $n$  de 1 a 5 o una

combinación de estos son considerados como ferroeléctricos. Para el  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$   $n$  es igual a 3, obteniéndose una estructura formada por capas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  y  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12})^{2-}$ , este titanato de bismuto se ha utilizado en un amplio intervalo de temperaturas para dispositivos electrónicos estándares (capacitores, transductores, piezoeléctricos, sensores, o nuevos dispositivos como memorias de acceso aleatorio de alta densidad).



**Figura 2.6** Estructuras cristalinas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  por encima y por debajo de su temperatura de Curie ( $675^\circ\text{C}$ ) [38]



# Capítulo 3

Desarrollo  
Experimental

### 3.1 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO<sub>2</sub>:Bi

Se sintetizaron películas delgadas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) modificadas con diferentes contenidos de bismuto (Bi). Se utilizó el método de sol-gel para preparar los precursores que formaran la película delgada, la cual se obtuvo mediante el método de depósito por giro (spin coating). Los depósitos fueron sometidos a un tratamiento térmico a 300°C por 1 h para eliminar el material orgánico y a 450° por 3 h con el propósito de obtener el óxido de titanio y favorecer la formación de la estructura cristalina anatasa.

En la obtención de las películas TiO<sub>2</sub>:Bi se utilizaron los siguientes precursores: Isopropóxido de Titanio IV (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, Aldrich al 97%), Alcohol Isopropílico ACS (CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>, Fermont 99.8% de pureza) y Ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>, Fermont al 70%). Para la síntesis de las películas de TiO<sub>2</sub> modificadas con bismuto se utilizó el precursor Nitrato de Bismuto 5 hidratado (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O J.T. Baker). Los sustratos utilizados fueron portaobjetos de vidrio corning de 25 mm X 25 mm. La figura 3.2 muestra un esquema de las diferentes etapas de la metodología experimental utilizada.

#### **Etapa 1** Solución precursora de TiO<sub>2</sub>

Es conveniente mencionar que todo el material utilizado se limpió y secó perfectamente para evitar la precipitación del Isopropóxido de Titanio. En un vaso de precipitados se mezclaron 10 ml de alcohol Isopropílico, seguido de 1 ml de Isopropóxido de titanio, con agitación constante por 1 h a temperatura ambiente, se obtuvo una solución transparente. Posteriormente se agregó 1 ml de Ácido nítrico gota a gota con agitación constante por 1 h. La solución obtenida se dejó madurar por 12 h a temperatura y presión ambiente.

## Etapa 2 Solución precursora de TiO<sub>2</sub>:Bi

Para la preparación de las soluciones precursoras de TiO<sub>2</sub> modificadas con Bi, se realizaron los cálculos necesarios para obtener las relaciones molares que se indican en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Relaciones Molares de películas TiO<sub>2</sub>:Bi

Relación Molar $x = \frac{\text{mol Bi}_2\text{O}_3}{\text{mol Bi}_2\text{O}_3 + \text{mol TiO}_2}$	% peso Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O (gramos)
0	0	<b>0</b>
0.009	5	<b>0.03</b>
0.068	30	<b>0.24</b>
0.145	50	<b>0.56</b>
0.284	70	<b>1.31</b>
0.404	80	<b>2.24</b>

En un vaso de precipitados se mezclaron 10 ml de alcohol Isopropílico, seguido de 1 ml de Isopropóxido de titanio, con agitación constante por 1 h a temperatura ambiente, se obtiene una solución transparente. Se agrega 1 ml de Ácido nítrico gota a gota con agitación constante por 1 h. Posteriormente se agrega Nitrato de Bismuto pentahidratado (cantidades correspondientes para obtener las relaciones molares propuestas), con agitación constante por 1 h. Finalmente se sonicó la solución por 5 min. La solución obtenida se dejó madurar por 12 h a temperatura y presión ambiente.

## Etapa 3 Síntesis de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>:Bi

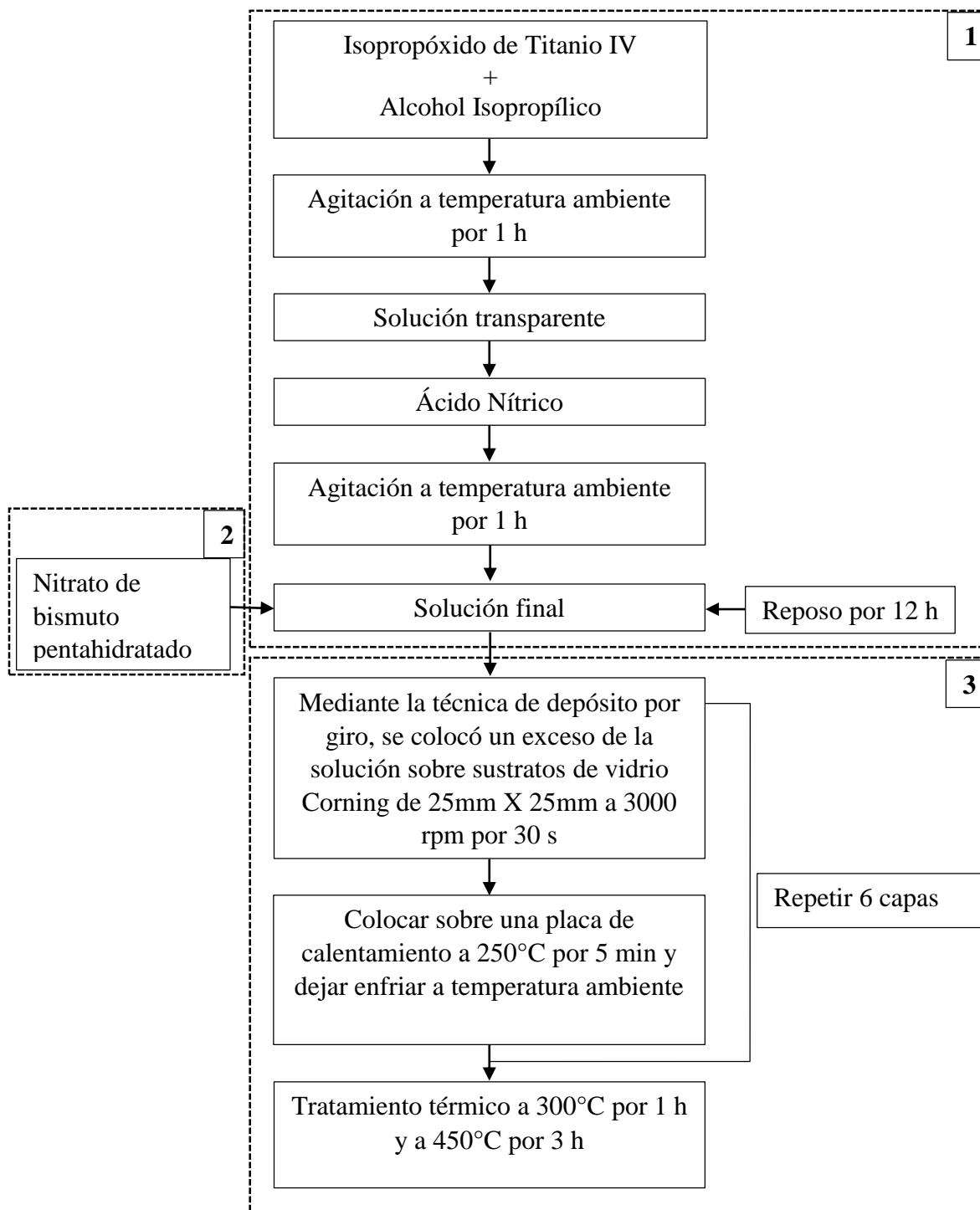
Los sustratos se lavaron con jabón y agua desionizada, se sumergieron en una solución de ácido Fluorhídrico al 10% durante 5 min, posteriormente se enjuagaron con abundante agua desionizada y se secaron a 50 °C. Las películas delgadas se obtuvieron, mediante la técnica de depósito por giro (spin coating), la cual consiste en colocar un exceso de solución precursora sobre el sustrato y hacerlo girar a 3000 rpm por 30 segundos en un equipo Spin

Coater KW-4A (figura 3.1). Después del depósito los sustratos recubiertos se colocaron sobre una placa de calentamiento a 250 °C por 5 min y se enfriaron a temperatura ambiente. Este procedimiento se repitió 6 veces. Las películas obtenidas se sometieron a una temperatura de 300°C por 1 h para evaporar los disolventes y remover los residuos orgánicos. Finalmente se les dio un tratamiento térmico a 450°C por 3 h.

Sustrato de vidrio Corning  
de 25 mm X 25 mm



**Figura 3.1** Equipo Spin-Coater KW-A4, ubicado en CCIQS UAEM-UNAM

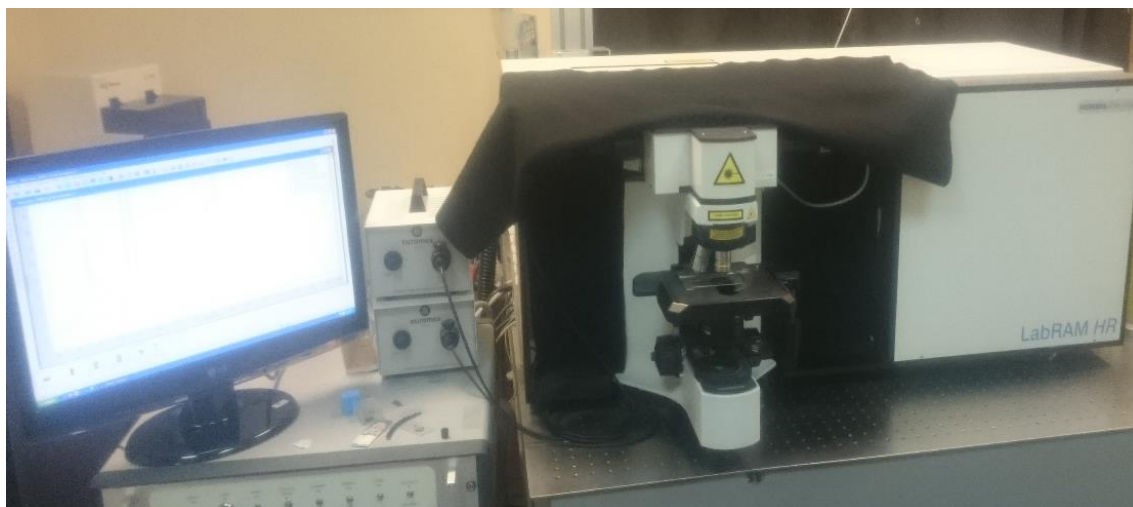


**Figura 3.2** Esquema general del procedimiento para la obtención de películas de  $\text{TiO}_2:\text{Bi}$

## 3.2 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS TiO<sub>2</sub>:Bi

### 3.2.1 Espectroscopía Raman

La estructura cristalina de las películas TiO<sub>2</sub>:Bi, se examinó por medio de la espectroscopía Raman, para ello se utilizó un sistema micro-Raman Horiba Jobin Yvon, modelo LabRam 800, equipado con un microscopio confocal Olympus BX40, se utilizó un láser de Nd:YAG con emisión en 532 nm y un objetivo de 50X. Se utilizó la línea del silicio ubicada en 521 cm<sup>-1</sup> con el fin de calibrar los espectros adquiridos. Las películas no necesitaron de una preparación previa al análisis.



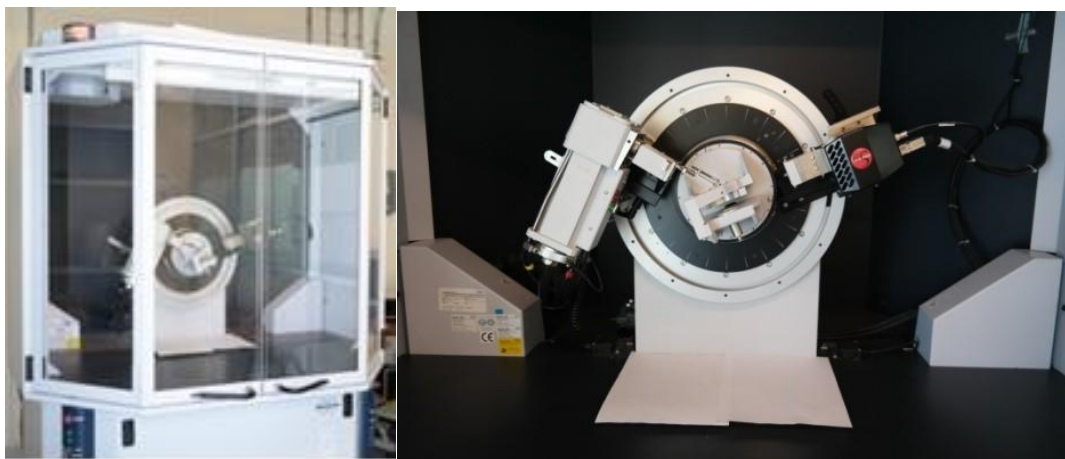
**Figura 3.3** Sistema micro-Raman Horiba Jobin Yvon modelo LabRam 800, ubicado en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)

### 3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de fases cristalinas en las películas de TiO<sub>2</sub>:Bi se llevó a cabo a partir de los difractogramas adquiridos en un equipo Bruker D8 Advance equipado con un detector LYNXEYE, utilizando radiación Cu-K $\alpha$  (1.5406 Å) con un filtro de Ni. Las condiciones de generación de rayos X en el tubo se llevó a cabo aplicando un voltaje de 30 kV, corriente de 25 mA. El difractograma se obtuvo en un intervalo de  $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ; con un tamaño de paso



de  $0,01^\circ$  y tiempo de paso de 26.50 s. Como se trata de películas delgadas, el experimento se llevó a cabo usando un ángulo de inclinación de la muestra. Las películas no necesitaron de una preparación previa al análisis.



**Figura 3.4** Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance, ubicado en CCIQS UAEM-UNAM

### 3.2.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X se utilizó para conocer la composición química elemental y el estado de oxidación de los elementos incorporados en las películas, se empleó un equipo JEOL JPS 9200 con una fuente de excitación estándar de Mg  $K\alpha$  de 1253.6 eV. Se consideró la señal de carbono en 284.6 eV para la corrección de carga de los espectros. El área analizada fue de 1 mm. Los espectros de alta resolución se analizaron para las regiones de titanio, bismuto, oxígeno y carbono. Las películas no necesitaron de una preparación previa al análisis.



**Figura 3.5** Equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X, JEOL JPS-9200, ubicado en CCIQS UAEM-UNAM

#### **3.2.4 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)**

La composición química elemental también se determinó por medio de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, utilizando un Microscopio Electrónico de barrido (MEB), JEOL JSM 6510 LV, el cual tiene acoplada una sonda para realizar mediciones de EDS. Las muestras se adhirieron a un portamuestras usando cinta de carbón de doble cara, el área de análisis fue de alrededor de  $150\mu\text{m}^2$  (500X) se usó un voltaje de aceleración de electrones de 15 KV. No se usó ningún recubrimiento debido a que las muestras presentan conductividad adecuada para su análisis.



**Figura 3.5** Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 6510 LV, ubicado en CCIQS UAEM-UNAM

### 3.2.5 Espectroscopía UV-Vis

Se utilizó un Espectrofotómetro UV-Vis PerkinElmer Lambda 35 con esfera de integración y espectralon como referencia, para obtener los espectros de reflectancia difusa de las películas, en un intervalo de 190-1100 nm. Por medio del modelo de Kubelka Munk se determinó la energía de banda prohibida, calculando la función de Kubelka Munk  $[F(R)]$  ecuación 3.1 y construyendo un gráfico  $[F(R) E]^{1/2}$  vs  $E$  asumiéndose que el  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor con energía de banda prohibida indirecta, con la parte más recta de la curva se realiza una regresión lineal y considerando  $[F(R) E]^{1/2} = 0$ , se obtiene la intersección con el eje de las abscisas que corresponde a la energía de banda prohibida de las películas.

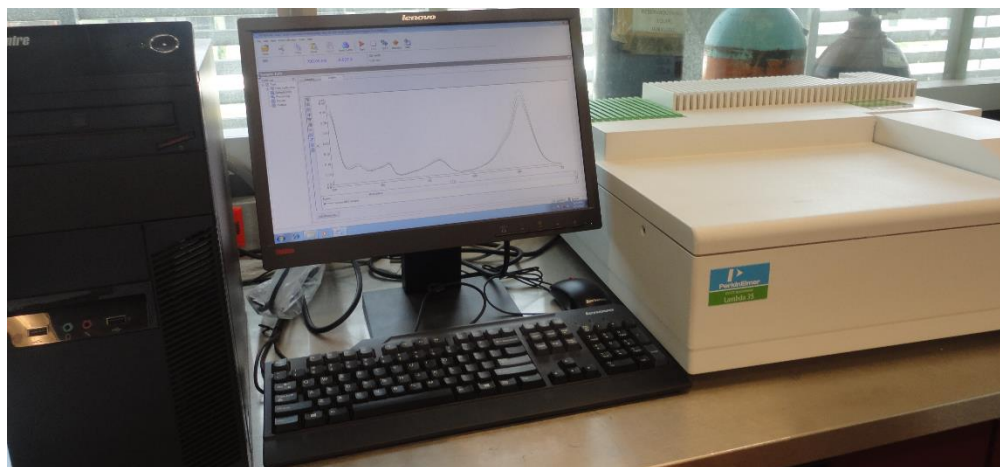
$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad \text{ecuación 3.1}$$

Donde:

$R$  = Reflectancia difusa de la película

$k$  = Coeficiente de absorción molar

$s$  = Coeficiente de dispersión



**Figura 3.6** Espectrofotómetro UV-Vis PerkinElmer Lambda 35, ubicado en CCIQS  
UAEM-UNAM

### **3.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

La evaluación del desempeño fotocatalítico de las películas  $\text{TiO}_2\text{:Bi}$  se realizó mediante la fotodegradación de la molécula modelo verde de malaquita (VM) base carbinol ( $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ , Aldrich), se empleó una solución acuosa de  $10 \mu\text{mol/l}$ , la figura 3.7 muestra el sistema de reacción utilizado. Se realizó una curva de calibración con la solución de verde de malaquita con el fin de conocer sus absorbancias y respectivas concentraciones, con esta curva se puede conocer el porcentaje de degradación siguiendo la disminución de concentración como una función del tiempo, la banda de absorción que se evaluó fue a  $619 \text{ nm}$  característica de este colorante. Como fuente de irradiación se empleó un simulador solar SF150B SCIENCE TECH ( $30\text{mW}/\text{cm}^2$ ), cada película se sumergió en  $25 \text{ ml}$  de la solución de VM y se irradió por un tiempo total de  $180 \text{ min}$ , con agitación constante, tomando alícuotas ( $4 \text{ ml}$ ) al inicio y cada  $15 \text{ min}$  los primeros  $60 \text{ min}$ , para medir las absorbancia correspondientes en  $619 \text{ nm}$ , una vez tomada la lectura de absorbancia las alícuotas son regresadas al sistema de reacción. El cambio en la concentración (C) respecto al tiempo de reacción se empleó para la determinación de la constante de velocidad, graficando  $\text{Ln } C$  vs tiempo, se asumió un primer orden de reacción, posteriormente se tomaron alícuotas ( $4 \text{ ml}$ ) cada  $30 \text{ minutos}$  los  $120 \text{ min}$  restantes, tomando lecturas de absorbancia en  $619 \text{ nm}$  en un Espectrofotómetro

UV/Vis PerkinElmer Lambda 35, cada alícuota es regresada al sistema de reacción después de la adquisición del espectro. La reacción de fotólisis de la solución de VM también se llevó a cabo con el objetivo de comparar el porcentaje de fotodegradación del sistema fotocatalítico. La figura 3.7 muestra el sistema de reacción utilizado.



**Figura 3.7** Sistema de reacción utilizado para evaluación del desempeño fotocatalítico.

**Tabla 3.2** Características generales del Verde de Malaquita

<b>Nombre:</b>	Verde de malaquita base carbinol
Nombre IUPAC:	bis[4-(dimetilamino)fenil]-fenilmetanol
Peso molecular:	346.48 g/mol
Formula empírica:	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O
Formula Desarrollada	

Para conocer el grado de mineralización se realizaron mediciones de carbono orgánico total (COT) de la solución acuosa de verde de malaquita al inicio y al final de cada reacción en un equipo de carbono orgánico Total OI Analytical Modelo 1020A con automuestreador modelo 1051, utilizando el método de combustión, estos análisis se realizaron en las instalaciones del Laboratorio de Calidad del Agua del Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA).

A decorative graphic consisting of several overlapping, wavy, ribbon-like shapes in shades of pink, magenta, and light orange. The shapes are arranged in a way that they appear to flow and curve across the page, creating a dynamic and artistic background.

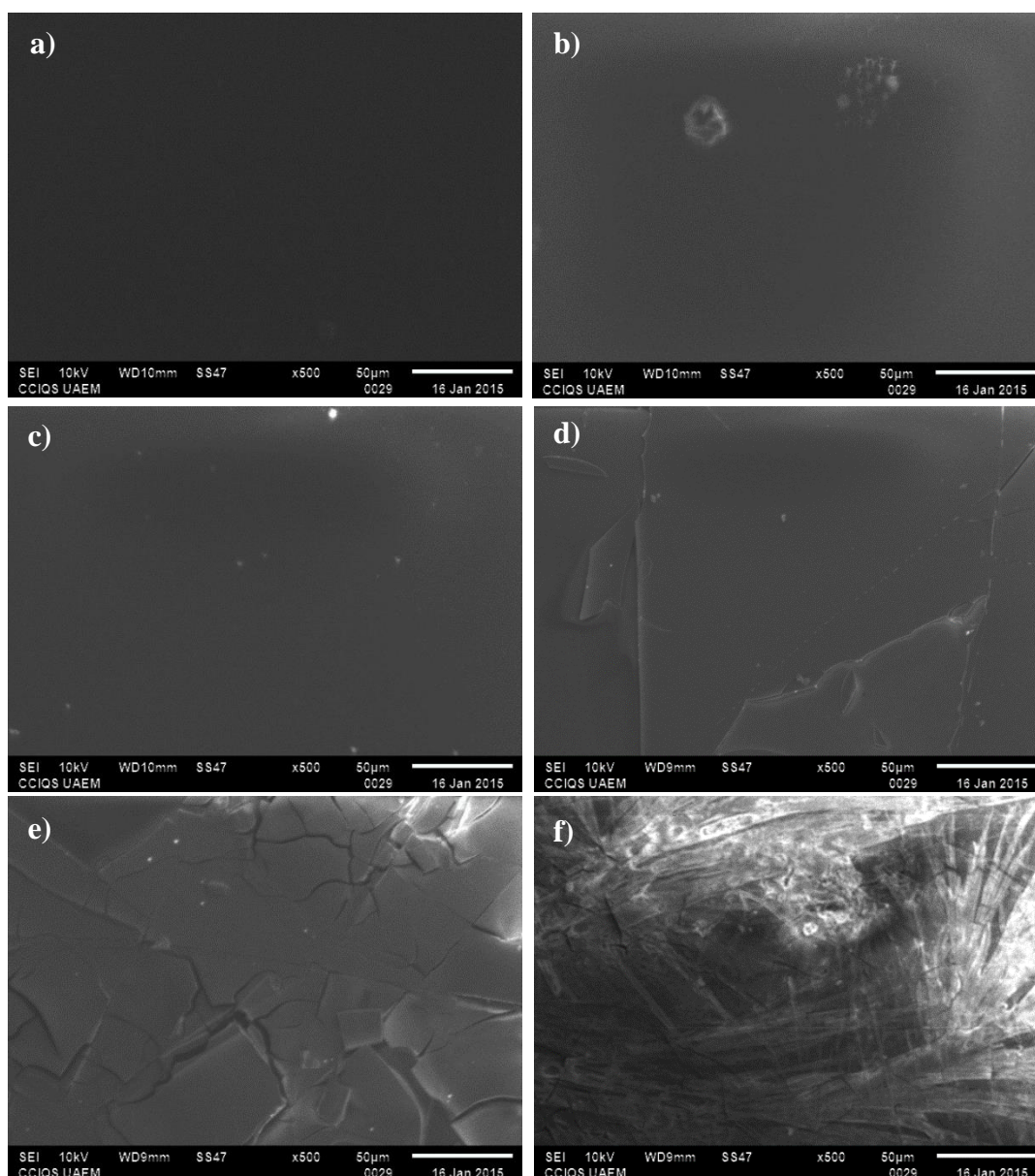
# Capítulo 4

Análisis y  
discusión de  
Resultados

## 4.1 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS TiO<sub>2</sub>:Bi

### 4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología superficial de las películas preparadas se observó comparando las imágenes obtenidas de la Microscopía Electrónica de Barrido, las micrografías se presentan en la figura 1 a-f.



**Figura 4.1** Imágenes de Microscopía Electrónica de barrido de las películas TiO<sub>2</sub>:Bi, para relaciones molares x= a) 0, b) 0.009, c) 0.068, d) 0.145, e) 0.284, f) 0.404.



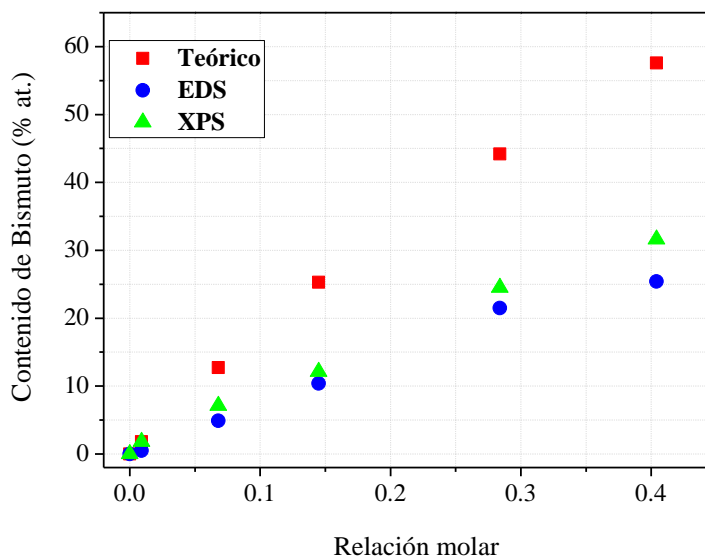
Se puede observar la superficie uniforme en la película de  $\text{TiO}_2$  y esta homogeneidad en la morfología se ve alterada con el incremento en la cantidad de Bismuto, observándose también el incremento de fracturas. Este comportamiento puede estar asociado a la naturaleza de las soluciones precursoras obtenidas, las cuales fueron depositadas en los sustratos de vidrio, las soluciones precursoras de relaciones molares de 0, 0.009 y 0.068 fueron transparente; sin embargo, las soluciones con relaciones molares de 0.145, 0.284 y 0.404 tenían un aspecto lechoso, debido a que parte de la cantidad de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  agregada a la solución solo se consiguió suspenderla con ayuda del tiempo de sonicación, como consecuencia el recubrimiento para estas muestras no es continuo y uniforme pero se logró cubrir toda la superficie del sustrato. Es importante destacar que estas fracturas podrían tener un aspecto positivo tanto en la absorción de la luz como en el acceso a los sitios activos de fotocatalizador.

#### **4.1.2 Contenido de Bismuto en las películas $\text{TiO}_2\text{:Bi}$**

Para determinar el contenido de Bismuto en las películas en función de las relaciones molares teóricas propuestas se emplearon las técnicas EDS y XPS, la figura 4.2 y la tabla 4.1 muestran los resultados obtenidos. Se puede observar que los resultados obtenidos tienen una tendencia ascendente respecto al contenido de Bismuto, es decir los % atómicos obtenidos por XPS y por EDS aumentan conforme aumenta el % atómico teórico, es conveniente aclarar que la finalidad de esta comparación entre valores del % atómico Bi solo es para conocer la tendencia que presentan en las películas y que la desviación respecto al % atómico Bi teórico puede atribuirse al método de preparación de las soluciones precursoras. Para referirnos a las películas de aquí en adelante se toman los valores de % atómicos obtenidos por la técnica XPS.

**Tabla 4.1** Contenido de Bismuto (% Atómico)

Relación Molar	Composición de las películas (% Atómico)		
	Teórico	EDS	XPS
0.000	0	0	0
0.009	1.8	0.5	1.8
0.068	12.7	4.9	7.1
0.145	25.3	10.4	12.1
0.284	44.2	21.5	24.5
0.404	57.6	25.4	31.6



**Figura 4.2** Contenido de Bismuto (% atómico)

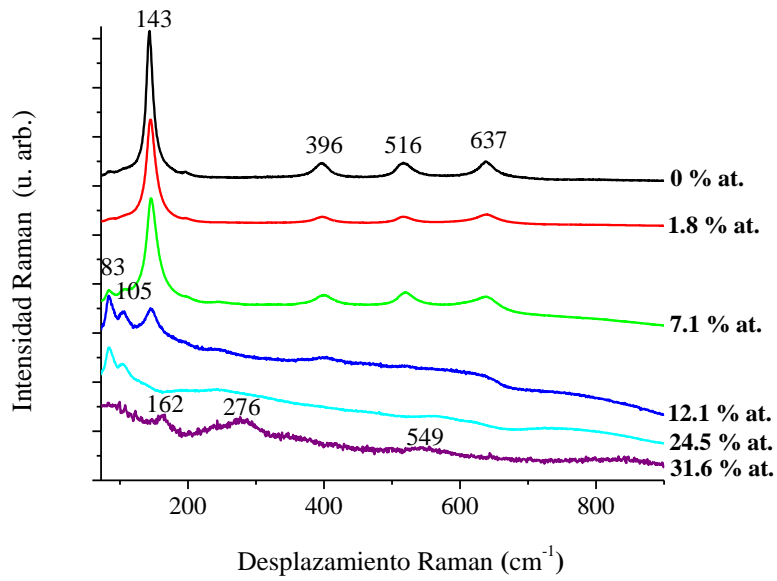
### 4.1.3 Espectroscopía Raman

La figura 4.3 muestra el espectro Raman de las películas de  $\text{TiO}_2$  con diferente contenido de Bismuto de 0.0 a 31.6 % atómico Bi. El primer espectro de la figura 4.3 corresponde a  $\text{TiO}_2$ , en éste hay cuatro bandas bien definidas localizadas en 143, 396, 516 y 637  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas corresponden a los modos vibracionales (Eg), (B1g), (A1g+B1g), (Eg) característicos de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa [39]. Se observa que los espectros Raman son diferentes para bajas (menores o iguales a 12.1 % atómico Bi) y altas (mayores o iguales a 24.5% atómico Bi) concentraciones de bismuto. Para los espectros con concentración de Bismuto  $\leq 12.1$  % atómico, al incrementar el contenido de bismuto la banda más aguda e intensa situada en

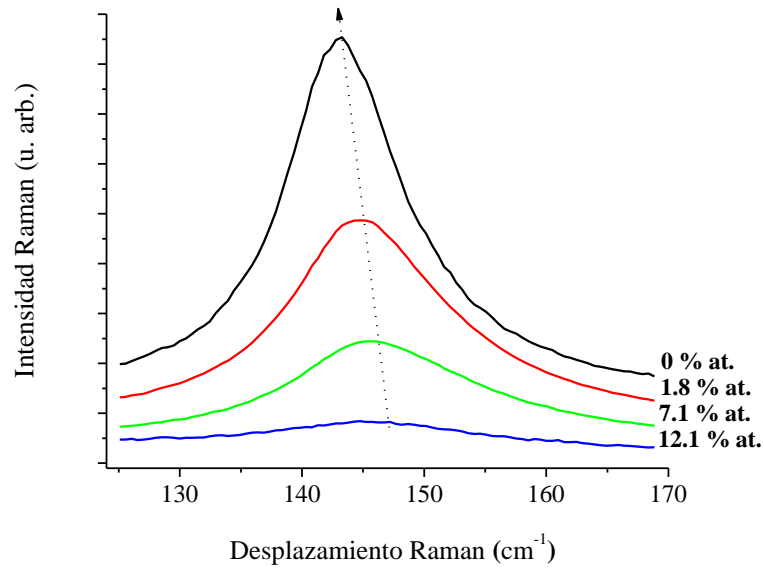
143cm<sup>-1</sup> se desplaza hacia mayores números de onda, su intensidad baja y la banda se hace más ancha, estos cambios se pueden observar en la figura 4.4, los espectros se ajustaron a líneas gaussianas para determinar los cambios en la señal Raman de 143 cm<sup>-1</sup>, en la tabla 4.3 se muestran los valores obtenidos. Este ensanchamiento se puede atribuir al desorden estructural inducido por la incorporación del bismuto que conduce a la destrucción de la estructura cristalina de la fase anatasa. Para las películas con 12.1 y 24.5 % at. Bi se observa la aparición de bandas localizadas en 85, 102, 245, 401, 560 y 615 cm<sup>-1</sup>, las dos primeras señales podrían atribuirse a la formación de óxido de bismuto, específicamente  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [40] mientras que las otras podrían asignarse a titanato de bismuto Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. Finalmente en el espectro Raman de la muestra de 31.6 % atómico Bi, ya no se observan bandas correspondientes de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y solo se pudieron identificar bandas en 162, 276, 549 cm<sup>-1</sup>, que sugieren la presencia únicamente de Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [41, 42]; sin embargo este último espectro se asemeja a un material amorfo lo que nos indica un alto grado de desorden estructural. Los resultados del análisis Raman sugieren que el  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparece como una fase intermedia entre TiO<sub>2</sub> y Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

**Tabla 4.2** Cambios en la señal Raman de 143 cm<sup>-1</sup>

Contenido de Bismuto (% at.)	Posición del pico (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )
0	143	12
1.8	145	15
7.1	147	16
12.1	147	21



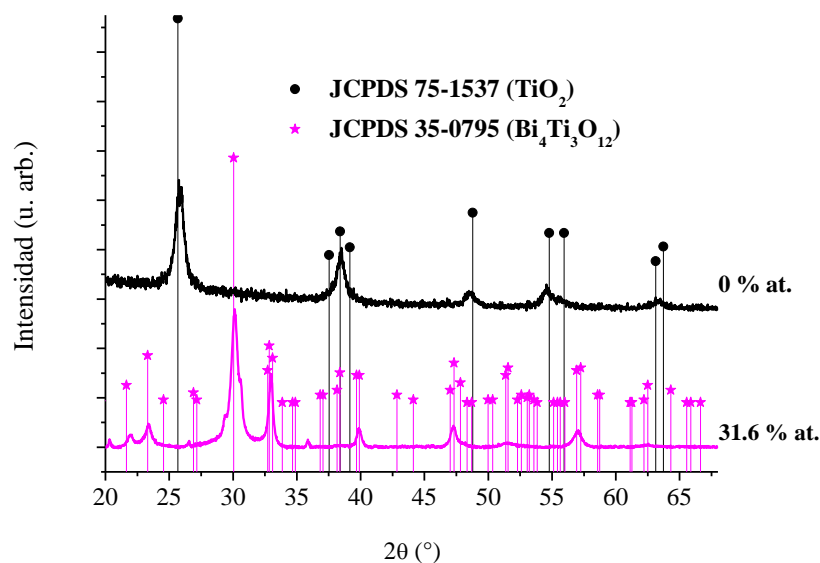
**Figura 4.3** Espectros Raman de las películas  $\text{TiO}_2:\text{Bi}$  con diferentes contenidos de Bi.



**Figura 4.4** Desplazamiento en la señal Raman de  $143 \text{ cm}^{-1}$

#### 4.1.4 Difracción de Rayos X

Las figuras 4.5 muestran los difractogramas obtenidos para las muestras de los extremos de las relaciones molares propuestas que son equivalentes a 0 y 31.6 % atómico Bi. En el difractograma de la película de  $\text{TiO}_2$  sin bismuto, se localizan picos en  $2\theta = 25.3, 38.02, 48.14, 54.26, 63.0, 69.14, 75.20$  y  $83.40$ , lo que mostró que esta película consiste de óxido de titanio fase anatasa (JCPDS 75-1537). El difractograma de la película con 31.6 % at. Bi, muestra picos en  $2\theta = 23.40, 26.61, 30.23, 33.09, 39.96, 47.38, 51.72, 57.16, 62.65$ , característicos de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ortorrómbico (JCPDS 35-0795).

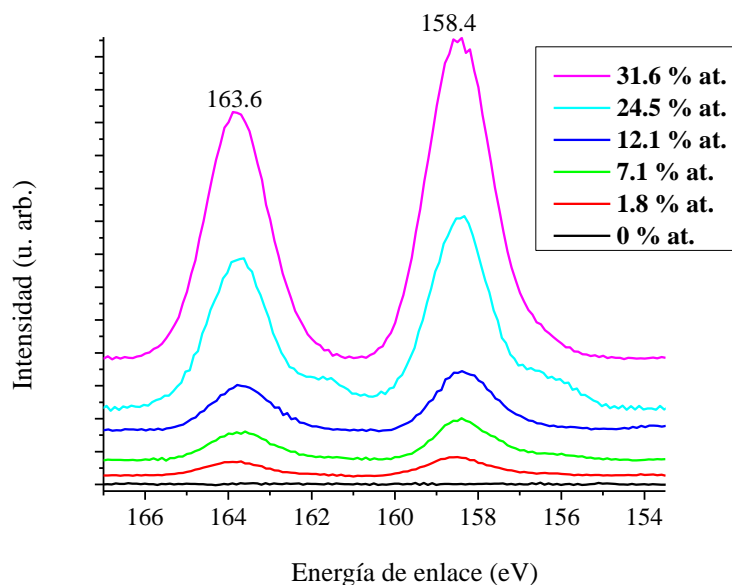


**Figura 4.5** Difractograma de las películas  $\text{TiO}_2\text{:Bi}$  con 0 y 31.6 % at. Bi

#### 4.1.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los espectros de alta resolución de las películas  $\text{TiO}_2\text{:Bi}$  de la región Bi 4f se muestran en la figura 4.6 los picos centrados en 163.6 y 158.4 eV son asignados a la región Bi 4f<sub>5/2</sub> y Bi 4f<sub>7/2</sub> respectivamente, estas energías de enlace sugieren un estado de oxidación de +3 para el Bismuto, es decir que en las películas el Bi se oxida para formar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; sin embargo, cuando los espectros se deconvolucionan presentan una menor contribución en 156.3 eV y debido a

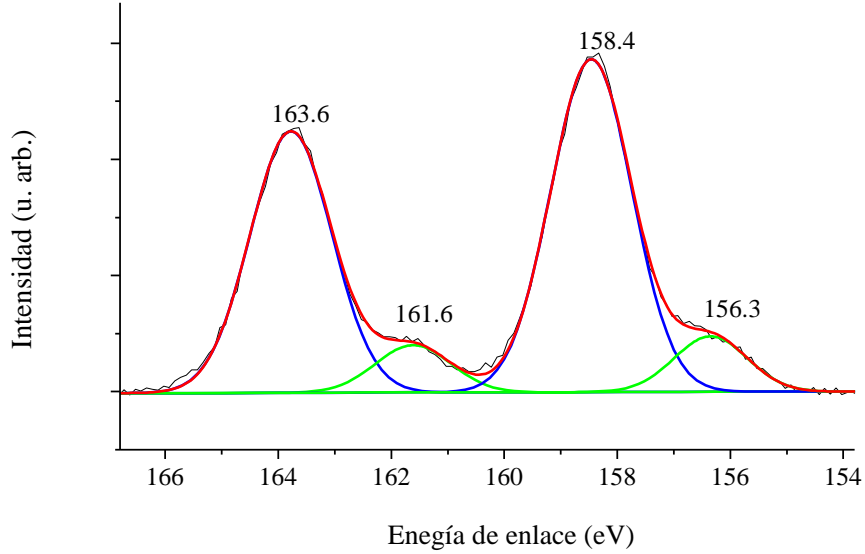
que la estructura de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  esta descrita por el empaquetamiento regular de capas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  y bloques de perovskita  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ , esta contribución a menor energía se puede atribuir a deficiencia de oxígenos en la cercanía de los cationes de Bi ( $\text{Bi}^{3-x}$ ), ya sea en la estructura de perovskita o en la capa de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  [43]. La figura 4.7 muestra la deconvolución correspondiente a la película de 24.5 % atómico Bi. Se calculó el área de los dos dobletes y en la tabla 4.2 se muestra el porcentaje de contribución de cada uno, siendo la película con 24.5% atómico Bi la que presenta un mayor porcentaje del doblete situado a menor energía.



**Figura 4.6** Espectros de XPS de alta resolución para la región de Bismuto de las películas  $\text{TiO}_2:\text{Bi}$

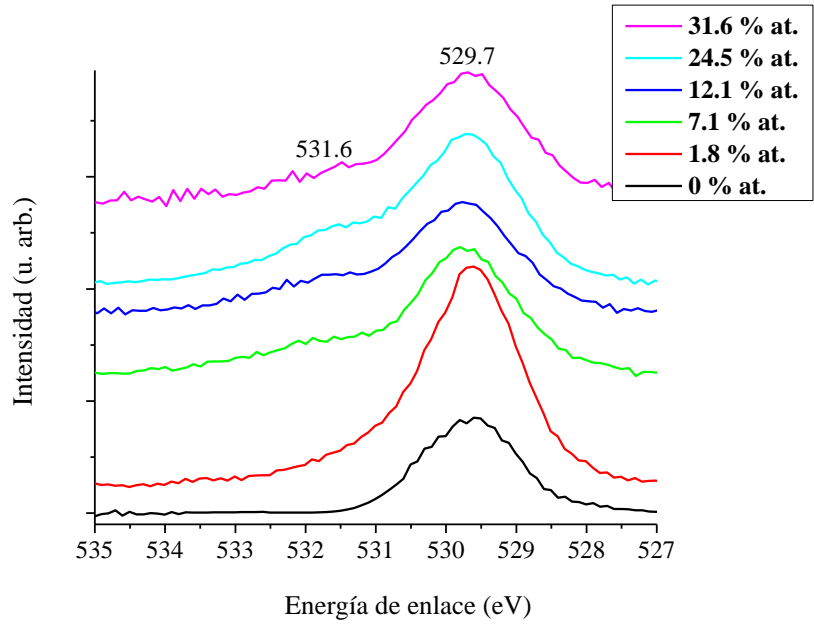
**Tabla 4.3** Porcentaje de área de los dobletes en la región de Bismuto

Contenido de Bismuto (% at.)	$\text{Bi}^{+3}$ (%)	$\text{Bi}^{+3-x}$ (%)
0	0	0
1.8	91.8	8.2
7.1	90.9	9.1
12.1	93.1	6.9
24.5	86.4	13.6
31.6	95.6	4.4

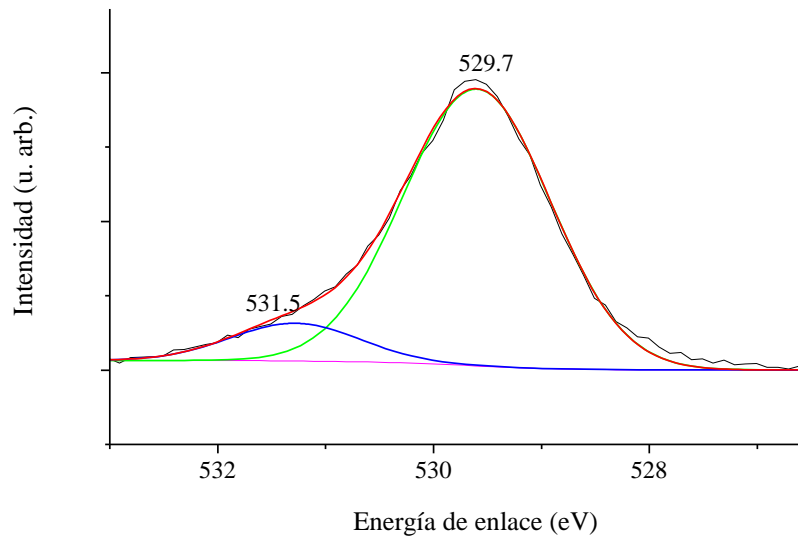


**Figura 4.7** Espectro de XPS de alta resolución de la película 24.5 % at. para la región de Bismuto con sus respectivas deconvoluciones.

La figura 4.8 muestra los espectros de alta resolución de la región O 1s de todas las películas  $\text{TiO}_2\text{:Bi}$ , a cada uno de estos espectros se le realizó la deconvolución correspondiente y partir de 1.8 % at. Bi se identificaron dos picos, el primero se ubica a la menor energía de enlace en 529.7 y se puede atribuir al enlace Ti-O en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  y el segundo ubicado en 531.6 el cual se puede atribuir a enlaces O-Bi [44]. La figura 4.9 presenta la deconvolución del espectro de alta resolución de la región O 1s de la película 1.8% at. Bi.



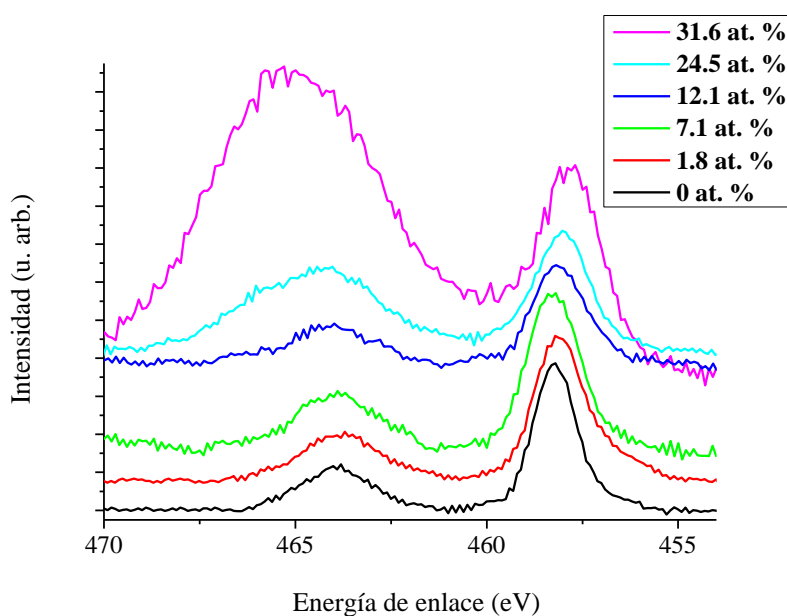
**Figura 4.8** Espectros de XPS de alta resolución para la región de Oxígeno de las películas  $\text{TiO}_2\text{:Bi}$



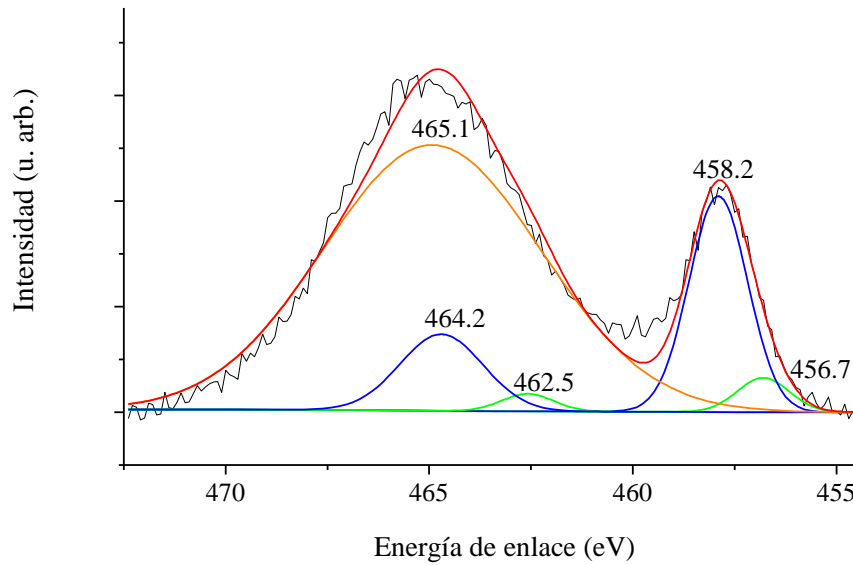
**Figura 4.9** Espectro de XPS de alta resolución de la película 1.8 % at. Bi para la región de Oxígeno con sus respectivas deconvoluciones.



La figura 4.10 muestra los espectros de alta resolución de la región del Titanio 2p, en los espectros de todas las películas analizadas existe dos dobletes el primero ubicado en 456.7 y 462.5 eV, el cual podría atribuirse a enlace Ti-O en  $Ti_2O_3$  [45], el segundo doblete ubicado en 458.2 y 464.2 el cual pudiera atribuirse a enlaces Ti-O en la fase anatasa donde el titanio tiene un estado de oxidación de +4. Sin embargo, para los espectros de las películas a partir de 12.1% at. Bi, la deconvolución sugiere la aparición de un quinto pico ubicado en 465.1 eV, esto se puede atribuir a que el orbital Ti  $2p_{1/2}$  se encuentra solapado con un pico de Bi  $4d_{3/2}$  [43, 46, 47].



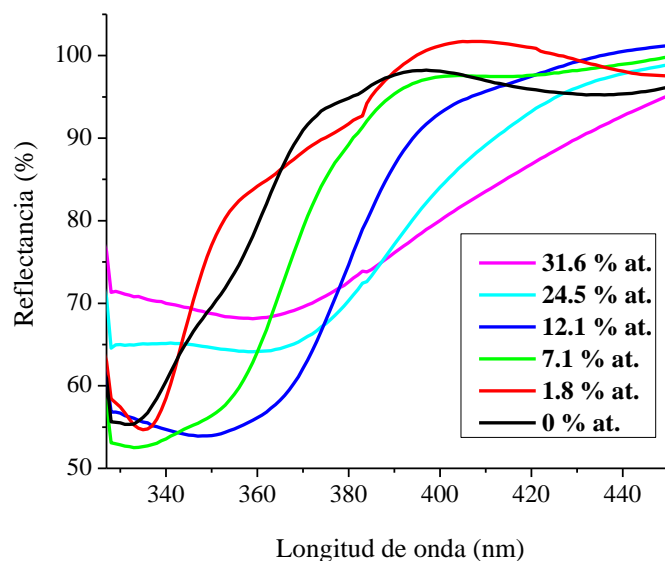
**Figura 4.10** Espectros de XPS de alta resolución para la región de Titanio de las películas  $TiO_2:Bi$



**Figura 4.11** Espectro de XPS de alta resolución de la película 31.6 % at. Bi para la región de Titanio con sus respectivas deconvoluciones.

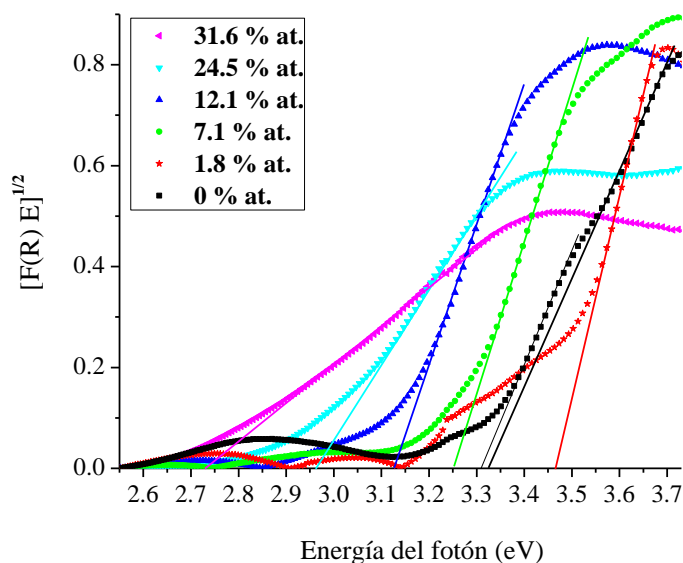
#### 4.1.6 Espectroscopía UV-Vis

La figura 4.12 muestra los espectros UV-Vis obtenidos en el modo de reflectancia difusa, de las películas TiO<sub>2</sub>:Bi con diferentes contenidos de Bismuto, donde se puede observar que al incrementar la cantidad de Bismuto, el borde de absorción se desplaza a longitudes de onda mayores, lo que nos indica que la energía de banda prohibida se modifica respecto a la película de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 4.12** Espectros de Reflectancia difusa de las películas TiO<sub>2</sub>:Bi

La energía de banda prohibida se determinó usando el método Kubelka-Munk en el cual se utilizan mediciones de reflectancia difusa, se calcula la función de Kubelka-Munk,  $F(R)$ , y se construye un gráfico  $[F(R) E]^{1/2}$  vs  $E$ , asumiéndose que el TiO<sub>2</sub> es un semiconductor con energía de banda prohibida indirecta, con la parte más recta de la curva se realiza una regresión lineal y considerando  $[F(R) E]^{1/2} = 0$ , se obtiene la intersección en el eje de las abscisas que corresponde a la energía de banda prohibida de las películas [48]. La figura 4.13 muestra el ajuste lineal. Los valores de energía de banda prohibida obtenidos se presentan en la tabla 4.4 donde se puede notar que la energía de banda prohibida no disminuye con un 1.8 % atómico Bi, esta disminución se ve reflejada a partir de 7.1 % atómico Bi y se obtiene 2.72 eV ( $\lambda = 455$  nm) como valor mínimo que corresponde a la película con 31.6 % atómico Bi, destacando que este valor mínimo de energía de banda prohibida corresponde a la región visible del espectro electromagnético.



**Figura 4.13** Ajuste lineal para la determinación de la Energía de banda prohibida utilizando el modelo de Kubelka Munk

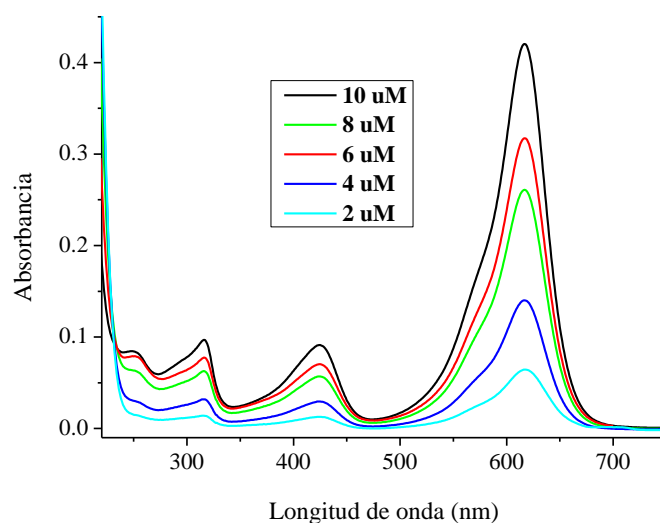
**Tabla 4.4** Valores de Energía de banda prohibida de las películas TiO<sub>2</sub>:Bi

Contenido de Bismuto (% at.)	Energía de banda prohibida (eV)
0	3.33
1.8	3.46
7.1	3.25
12.1	3.12
24.5	2.96
31.6	2.72

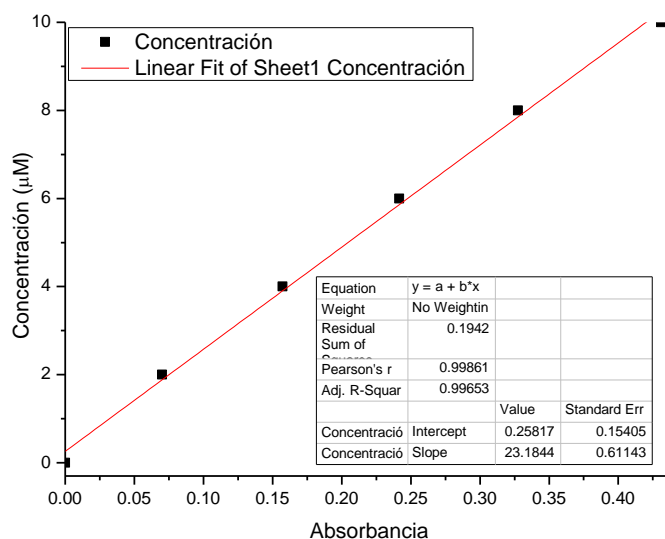
## 4.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

El desempeño fotocatalítico de las películas se evaluó con pruebas de degradación de una solución de la molécula modelo verde de malaquita (VM) 10 μmol/l, se empleó como fuente de irradiación un simulador solar SF150B SCIENCETECH (30 mW/cm<sup>2</sup>). La degradación se siguió con la banda de absorción en 619 nm [49], característica de este colorante, donde la intensidad está relacionada con la concentración del colorante en la solución. Se realizó una curva de calibración con la solución de VM con el fin de conocer sus absorbancias y

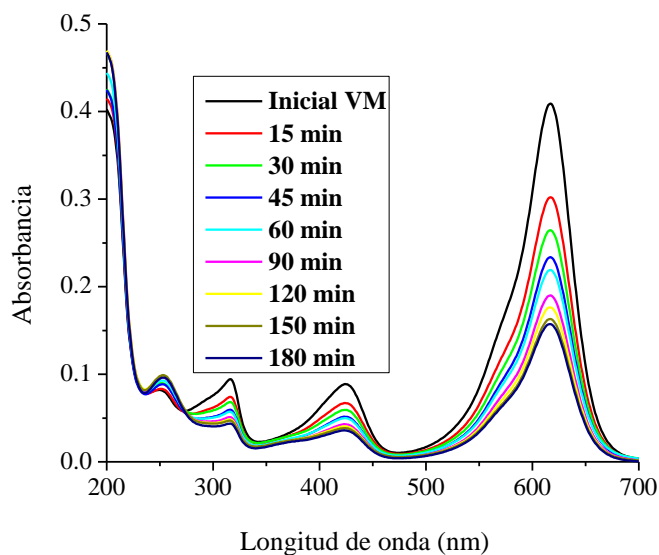
respectivas concentraciones, con esta curva se pudo conocer el porcentaje de degradación siguiendo la disminución de concentración como una función del tiempo. La figura 4.14 muestra los espectros de absorción de las soluciones de VM a diferentes concentraciones y con los datos de absorbancia en 619 nm se realizó la curva de calibración (figura 4.15). En la figura 4.16 se muestran los espectros de absorción obtenidos durante la reacción de degradación de VM a diferentes tiempos utilizando la película 24.5% at. Bi, se puede observar que el espectro va disminuyendo en intensidad conforme pasa el tiempo, manteniéndose constantes los picos de absorción de la molécula de verde de malaquita, lo que nos indica que no se generan especies que pudieran generar nuevas señales dentro del espectro de absorción; sin embargo, para poder verificar que se está consiguiendo la mineralización total se realizaron análisis de COT al inicio y final de cada reacción, los resultados de COT se muestran más adelante. En la figura 4.17 se observan los porcentajes de degradación para cada película y para la fotólisis la cual se llevó a cabo con el fin de comparación. El menor porcentaje de degradación fue con la película de  $\text{TiO}_2$  (0 % at. Bi), y la película que presento el mayor porcentaje de degradación fue la película del 24.5% at. Bi, alcanzando un 64.5 % de degradación de VM después de 180 min.



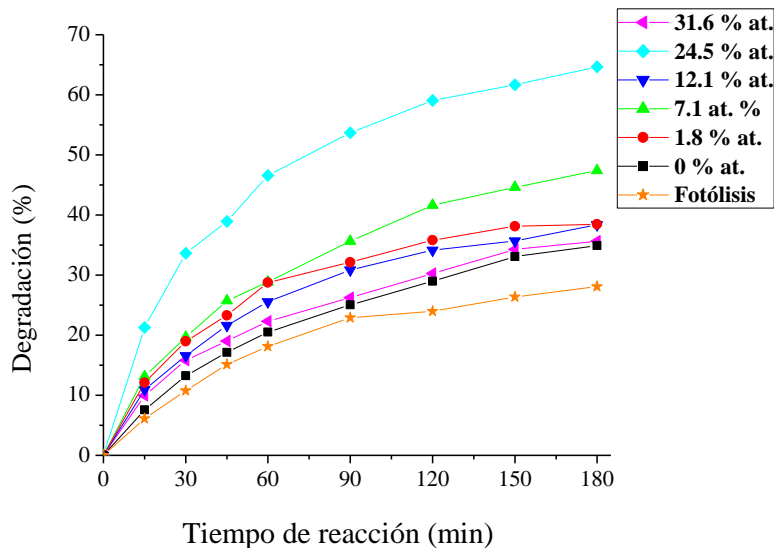
**Figura 4.14** Espectros de absorción de las soluciones de verde de malaquita a concentraciones diferentes.



**Figura 4.15** Perfil de concentración de la solución de verde de malaquita



**Figura 4.16** Espectro de absorción de la degradación de verde de malaquita con la película 24.5% at. Bi, utilizando simulador solar SF150B SCIENCETECH ( $30\text{mW}/\text{cm}^2$ ), como fuente de irradiación.



**Figura 4.17** Degradación fotocatalítica de verde de malaquita (solución de  $10\mu\text{mol/l}$ ) empleando como fuente de irradiación un simulador solar SF150B SCIENCETECH ( $30\text{Mw/cm}^2$ )

La cinética de la fotodegradación del verde de malaquita base carbinol se determinó empleando el modelo cinético expresado con la ecuación 18 [50, 51]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad \text{ecuación 18}$$

$k_{app}$  es la constante aparente de velocidad de pseudo primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ),  $C$  es la concentración de verde de malaquita en solución acuosa en un tiempo  $t$  ( $\mu\text{mol/l}$ ) y  $C_0$  es la concentración inicial de verde de malaquita en solución acuosa ( $\mu\text{mol/l}$ ), los valores de  $k_{app}$  y el porcentaje de degradación por UV-Vis para las distintas reacciones de fotodegradación se muestran en la tabla 4.5. Estos dos valores muestran la misma tendencia ascendente, alcanzando un valor máximo para la película de 24.5% at. Bi, lo que nos indica que es la película con la mayor actividad fotocatalítica para la degradación del VM.

**Tabla 4.5** Valores de  $k_{app}$  de las reacciones de fotodegradación de verde de malaquita

Contenido de Bismuto (% at.)	$k_{app} \times 10^{-4}$ (min <sup>-1</sup> )	% de degradación (UV-Vis)
Fotólisis	37	28.1
0	48	34.9
1.8	71	38.5
7.1	75	47.4
12.1	61	38.4
24.5	140	64.6
31.6	58	35.6

Para conocer el grado de mineralización se realizaron mediciones de carbono orgánico total (COT) de la solución acuosa del verde de malaquita al inicio y al final de cada reacción, en la tabla 4.6, se muestran los resultados obtenidos. Podemos observar que el porcentaje de degradación a partir de COT sigue la misma tendencia que la determinada a partir de las mediciones de UV-Vis. Se observa también que los datos de COT en algunas soluciones son inferiores a los datos de UV-Vis lo que puede sugerir que la mineralización está incompleta; sin embargo, los porcentajes de degradación obtenidos por COT y UV-Vis son muy cercanos lo que sugiere que la mineralización es la ruta de reacción que se lleva a cabo cuando se emplean las películas TiO<sub>2</sub>:Bi.

**Tabla 4.6** Valores de COT de las reacciones de verde de malaquita

Contenido de Bismuto (% at.)	COT (ppm)	% de Mineralización (COT)	% de degradación (UV-Vis)
Solución inicial	9.206	0	0
Fotólisis	8.368	9.1	28.1
0	5.908	35.8	34.9
1.8	6.293	31.7	38.5
7.1	5.049	45.2	47.4
12.1	5.689	38.2	38.4
24.5	4.067	55.8	64.6
31.6	5.756	37.5	35.6



### 4.3 CONCLUSIONES

El empleo del método sol-gel y la técnica de depósito por giro, permitieron la obtención de películas delgadas  $\text{TiO}_2\text{:Bi}$ , con contenidos de 1.8 a 31.6 % at. Bi.

La incorporación de Bi a la fase cristalina anatasa promueve la formación de titanato de bismuto con el mayor contenido de Bismuto (31.6 % at.) y se obtiene  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  como una fase intermedia entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

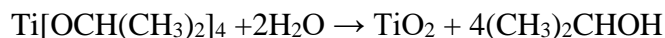
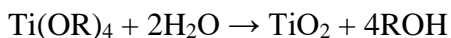
El contenido de bismuto tiene un fuerte efecto en la energía de banda prohibida, la cual disminuye desde 3.33 eV hasta un valor mínimo de 2.72 eV ( $\lambda = 455$  nm), consiguiendo materiales potencialmente fotoactivos con luz visible.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de las película  $\text{TiO}_2\text{:Bi}$  nos permitió observar que la película que presento el mayor porcentaje de degradación fue la película con 24.5% at. Bi, esto se puede atribuir a la presencia de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  presentes en esta película y que pueden funcionar como semiconductores acoplados los cuales inducen un efecto sinérgico para favorecer la separación de cargas fotogeneradas y disminuir la recombinación del par hueco electrón.

Los análisis de carbono orgánico total (COT) nos permiten proponer que la mineralización es la ruta de reacción que se lleva a cabo cuando son empleadas las películas  $\text{TiO}_2\text{:Bi}$

## APENDICE 1

- Para sintetizar 1 mol de  $TiO_2$  se necesita partir de 1 mol de  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ , tanto en la molécula de Isopropóxido de titanio como en la molécula de óxido de titanio tenemos un solo átomo de titanio.



- Para la reacción del Nitrato de bismuto a óxido de bismuto se considera que **1 mol de  $Bi_2O_3$  puede ser sintetizado de 2 mol de  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$** , debido a que en la molécula de Óxido de bismuto hay dos átomos de bismuto y en la molécula de nitrato de bismuto pentahidratado hay un solo átomo de bismuto, es decir la reacción debe estar balanceada:



Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Estado de agregación	Densidad
$Bi_2O_3$	465.96	Sólido	
$Ti[OCH(CH_3)_2]_4 = Ti(iPro)$	284.26	Líquido	0.97
$TiO_2$	79.866	Sólido	
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	485.11	Sólido	

Las relaciones molares propuestas son las siguientes:

$$x = \frac{mol Bi_2O_3}{mol Bi_2O_3 + mol TiO_2} = 0.0, 0.009, 0.068, 0.145, 0.284 \text{ y } 0.404$$

Se consideró como base para los cálculos: 1 ml de  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4 = Ti(iPro)$

$$\delta = \frac{m}{V}$$

$$m = \delta V = (0.97)(1 \text{ ml}) = 0.97 \text{ g}$$

$$0.97 \text{ g Ti(iPro)} \left( \frac{1 \text{ mol Ti(iPro)}}{284.26 \text{ g Ti(iPro)}} \right) = 3.41 \times 10^{-3} \text{ mol Ti(iPro)}$$

$$3.41 \times 10^{-3} \text{ mol Ti(iPro)} \left( \frac{1 \text{ mol TiO}_2}{1 \text{ mol Ti(iPro)}} \right) = 3.41 \times 10^{-3} \text{ mol TiO}_2$$

Relación Molar $x = \frac{\text{mol Bi}_2\text{O}_3}{\text{mol Bi}_2\text{O}_3 + \text{mol TiO}_2}$	TiO <sub>2</sub> (mol)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	Total (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> ) (mol)
0	3.41X10 <sup>-3</sup>	0	3.41X10 <sup>-3</sup>
0.009	3.41X10 <sup>-3</sup>	3.099X10 <sup>-5</sup>	3.44X10 <sup>-3</sup>
0.068	3.41X10 <sup>-3</sup>	2.490X10 <sup>-4</sup>	3.66X10 <sup>-3</sup>
0.145	3.41X10 <sup>-3</sup>	5.787X10 <sup>-4</sup>	3.99X10 <sup>-3</sup>
0.284	3.41X10 <sup>-3</sup>	1.354X10 <sup>-3</sup>	4.76X10 <sup>-3</sup>
0.404	3.41X10 <sup>-3</sup>	2.313X10 <sup>-3</sup>	5.72X10 <sup>-3</sup>

**Relación molar de 0.009:**

$$3.099 \times 10^{-5} \text{ mol Bi}_2\text{O}_3 \left( \frac{2 \text{ mol Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3} \right) \left( \frac{485.11 \text{ g Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \right)$$

$$= \mathbf{0.03 \text{ g Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

**Relación molar de 0.068:**

$$2.490 \times 10^{-4} \text{ mol Bi}_2\text{O}_3 \left( \frac{2 \text{ mol Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3} \right) \left( \frac{485.11 \text{ g Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \right)$$

$$= \mathbf{0.24 \text{ g Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

**Relación molar de 0.145:**

$$5.787 \times 10^{-4} \text{ mol Bi}_2\text{O}_3 \left( \frac{2 \text{ mol Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3} \right) \left( \frac{485.11 \text{ g Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \right)$$

$$= \mathbf{0.56 \text{ g Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

**Relación molar de 0.284:**

$$1.354 \times 10^{-3} \text{ mol Bi}_2\text{O}_3 \left( \frac{2 \text{ mol Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3} \right) \left( \frac{485.11 \text{ g Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \right)$$

$$= \mathbf{1.31 \text{ g Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

**Relación molar de 0.404:**

$$2.313 \times 10^{-3} \text{ mol Bi}_2\text{O}_3 \left( \frac{2 \text{ mol Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3} \right) \left( \frac{485.11 \text{ g Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \right)$$

$$= \mathbf{2.24 \text{ g Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

Las cantidades para las concentraciones deseadas son las siguientes:

Relación Molar	TiO <sub>2</sub> (mol)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	Total (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> ) (mol)	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O (gramos)
0	3.41X10 <sup>-3</sup>	0	3.41X10 <sup>-3</sup>	<b>0</b>
0.009	3.41X10 <sup>-3</sup>	3.099X10 <sup>-5</sup>	3.44X10 <sup>-3</sup>	<b>0.03</b>
0.068	3.41X10 <sup>-3</sup>	2.490X10 <sup>-4</sup>	3.66X10 <sup>-3</sup>	<b>0.24</b>
0.145	3.41X10 <sup>-3</sup>	5.787X10 <sup>-4</sup>	3.99X10 <sup>-3</sup>	<b>0.56</b>
0.284	3.41X10 <sup>-3</sup>	1.354X10 <sup>-3</sup>	4.76X10 <sup>-3</sup>	<b>1.31</b>
0.404	3.41X10 <sup>-3</sup>	2.313X10 <sup>-3</sup>	5.72X10 <sup>-3</sup>	<b>2.24</b>

### Calculo del % atómico teórico de Bismuto

A partir de los moles de  $TiO_2$  y  $Bi_2O_3$  se calcularon el número de moléculas de cada uno con ayuda del número de Avogadro que equivale a  $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , se suman estos átomos y se saca el % atómico del Bismuto, el procedimiento seguido se presenta a continuación:

$$3.41 \times 10^{-3} \text{ mol } TiO_2 \left( \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{\text{mol}} \right) = 2.055 \times 10^{21} \text{ moléculas de } TiO_2$$

#### Para la relación molar 0.009

$$3.099 \times 10^{-5} \text{ mol } Bi_2O_3 \left( \frac{2 \text{ at } Bi}{1 \text{ mol } Bi_2O_3} \right) \left( \frac{6.023 \times 10^{23}}{1 \text{ at } Bi} \right) = 3.733 \times 10^{19} \text{ at de } Bi$$

$$\text{Átomos totales} = 2.054 \times 10^{21} + 3.733 \times 10^{19} = 2.091 \times 10^{21}$$

$$\% \text{ atómico de } Bi = \left( \frac{3.733 \times 10^{19}}{2.091 \times 10^{21}} \right) * 100 = 1.8 \% \text{ at. } Bi$$

#### Para la relación molar de 0.068

$$2.490 \times 10^{-4} \text{ mol } Bi_2O_3 \left( \frac{2 \text{ at } Bi}{1 \text{ mol } Bi_2O_3} \right) \left( \frac{6.023 \times 10^{23}}{1 \text{ at } Bi} \right) = 2.999 \times 10^{20} \text{ at de } Bi$$

$$\text{Átomos totales} = 2.054 \times 10^{21} + 2.999 \times 10^{20} = 2.355 \times 10^{21}$$

$$\% \text{ atómico de } Bi = \left( \frac{2.999 \times 10^{20}}{2.355 \times 10^{21}} \right) * 100 = 12.7 \% \text{ at. } Bi$$

#### Para la relación molar de 0.145

$$5.787 \times 10^{-4} \text{ mol } Bi_2O_3 \left( \frac{2 \text{ at } Bi}{1 \text{ mol } Bi_2O_3} \right) \left( \frac{6.023 \times 10^{23}}{1 \text{ at } Bi} \right) = 6.971 \times 10^{20} \text{ at de } Bi$$

$$\text{Átomos totales} = 2.054 \times 10^{21} + 6.971 \times 10^{20} = 2.751 \times 10^{21}$$

$$\% \text{ atómico de } Bi = \left( \frac{6.970 \times 10^{20}}{2.751 \times 10^{21}} \right) * 100 = 25.3 \% \text{ at. } Bi$$

#### Para la relación molar de 0.284

$$1.354 \times 10^{-3} \text{ mol Bi}_2\text{O}_3 \left( \frac{2 \text{ at Bi}}{1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3} \right) \left( \frac{6.023 \times 10^{23}}{1 \text{ at Bi}} \right) = 1.631 \times 10^{21} \text{ at de Bi}$$

$$\text{Atomos totales} = 2.054 \times 10^{21} + 1.631 \times 10^{21} = 3.685 \times 10^{21}$$

$$\% \text{ atómico de Bi} = \left( \frac{1.631 \times 10^{21}}{3.685 \times 10^{21}} \right) * 100 = 44.2 \% \text{ at. Bi}$$

#### Para la relación molar de 0.404

$$2.313 \times 10^{-3} \text{ mol Bi}_2\text{O}_3 \left( \frac{2 \text{ at Bi}}{1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3} \right) \left( \frac{6.023 \times 10^{23}}{1 \text{ at Bi}} \right) = 2.786 \times 10^{21} \text{ at de Bi}$$

$$\text{Atomos totales} = 2.054 \times 10^{21} + 2.786 \times 10^{21} = 4.840 \times 10^{21}$$

$$\% \text{ atómico de Bi} = \left( \frac{2.786 \times 10^{21}}{4.840 \times 10^{21}} \right) * 100 = 57.6 \% \text{ at. Bi}$$

Relación Molar	% peso Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% at. Bi teórico	% at. Bi EDS	% at. Bi XPS
0	0	0	0	0
0.009	5	1.8	0.5	1.8
0.068	30	12.7	4.9	7.1
0.145	50	25.3	10.4	12.1
0.284	70	44.2	21.5	24.5
0.404	80	57.6	25.4	31.6

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Proceedings of the Simposium Solar Safe Warer Iguazú 2005
- [2] Miguel Pelaez, Nicholas T. Nolan, Suresh C. Pillai, Michael K. Seery, Polycarpus Falaras, Athanassios G. Kontos, Patrick S.M. Dunlop, Jeremy W.J. Hamilton, J.Anthony Byrne, Kevin O'Shea, Mohammad H. Entezari, Dionysios D. Dionysiou; A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, **Applied Catalysis B: Environmental**; 125 (2012), 331–349.
- [3] R. Chen, Z. R. Shen, H. Wang, H. J. Zhou, Y. P. Liu, D. T. Ding y T. H. Chen; Fabrication of mesh-like bismuth oxide single crystalline nanoflakes and their visible light photocatalytic activity, **Journal of Alloys and Compounds**; 509 (2011) 2588-2596.
- [4] G. Lin, D. Tan, F. Luo, D. Chen, Q. Zhao, J. Qiu y Z. Xu; Fabrication and photocatalytic property of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by femtosecond laser ablation in liquid, **Journal of Alloys and Compounds**; 507 (2010) 143-146.
- [5] A. Martínez de la Cruz y S. Obregón Alfaro; Synthesis and characterization of  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> prepared by co-precipitation: Photoassisted degradation of organic dyes under vis-irradiation, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**; 320 (2010) 85-91.
- [6] R. Solarska, A. Heel, J. Ropka, A. Braun, L. Holzer, J. Ye y T. Graule; Nanoscale calcium bismuth mixed oxide with enhanced photocatalytic performance under visible light, **Applied Catalysis A: General**; 382 (2010) 190-196.
- [7] D. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, M. Fernández, F. Valencia; Malachite green degradation in simulated wastewater using Ni<sub>x</sub>:TiO<sub>2</sub> thin films, **Fuel**; 110 (2013) 17–22.
- [8] Hasan Saygılı, Fuat Güzel; Performance of new mesoporous carbon sorbent prepared from grape industrial processing wastes for malachite green and congo red removal, **Chemical Engineering Research and Design**; 100 (2015) 27–38.
- [9] Lakshi Saikia, Diganta Bhuyan, Mrinal Saikia, Banajit Malakar, Dipak Kumar Dutta, Pinaki Sengupta; Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of malachite green dye under solar light, **Applied Catalysis A: General** 490 (2015) 42–49.
- [10] Muhammad Khairud Dahri, Muhammad Raziq Rahimi Kooh, Linda B.L. Lim; Application of Casuarina equisetifolia needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution, **Alexandria Engineering Journal**; (2015).
- [11] F. Sayilkan, M. Asilturk, P. Tatar, N. Kiraz, E. Arpac, H. Sayilkan; Photocatalytic performance of Sn-doped TiO<sub>2</sub> nanostructured mono and double layer thin films for Malachite Green dye degradation under UV and vis-lights, **Journal of Hazardous Materials**; 144 (2007) 140–146

- [12] Min Cheng, Guangming Zeng, Danlian Huang, Cui Lai, Piao Xu, Chen Zhang, Yang Liu; Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review, **Chemical Engineering Journal**; 284 (2016) 582–598
- [13] Mokhbi Yasmina, Korichi Mourad, Sidrouhou Hadj Moammed, Chaouche Khaoula; Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>, **Energy Procedia**; 50 (2014) 559 – 566
- [14] Jean-Marie Herrmann; Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, **Catalysis Today**, 53 (1999) 115–129
- [15] H. Zangeneh, A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa; Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**; 26 (2015) 1–36
- [16] Umar Ibrahim Gaya, Abdul Halim Abdullah; Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12
- [17] Saber Ahmed, M.G. Rasul, Wayde N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib; Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination* 261 (2010) 3–18
- [18] Lu Lin, Huiyao Wang, Hongmei Luo, Pei Xu; Enhanced photocatalysis using side-glowing optical fibers coated with Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**; 307–308 (2015) 88–98
- [19] Roland Marschall, Lianzhou Wang; Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis, **Catalysis Today**; 225 (2014) 111–135
- [20] A. Linsebigier, G. Lu and J.T. Yates; Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, **Chemical reviews**; 95, 735-758 (1995)
- [21] Roberto J. Candal, Juan Rodríguez, Gerardo Colón, Silvia Gelover, Elena Vigil Santos, Antonio Jimenez González y Miguel A. Blesa, Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis, 2ª Ed editores B. Sánchez Cabrero y M.A Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid, ISBN 84-7834-489-6, Capítulo 7, 189-210 (2004)
- [22] Escobar A. L., Camps C. E., Camacho L. M. A., Ablación laser para la formación de películas delgadas, Capítulo 1 del libro *Tópicos en Materiales*, Dirección de Difusión y Promoción de la Investigación y Estudios Avanzados UAEM 1ª Ed. México 2009
- [23] C. J. Binker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press (1990)



[24] D. A. Solís, Síntesis de materiales sólidos porosos y su caracterización textural, Capítulo 7 del Libro Temas en Materiales, Dirección de Difusión y Promoción de la Investigación y Estudios Avanzados UAEM 1ª Ed. México 2009

[25] V.M. Zainullina, V.P. Zhukov, M.A. Korotin; Influence of oxygen nonstoichiometry and doping with 2p-, 3p-, 6p- and 3d-elements on electronic structure, optical properties and photocatalytic activity of rutile and anatase: Ab initio approaches, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** 22 (2015) 58–83.

[26] Mazmira Mohamad, Bakhtiar Ul Haq, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali, R. Hussain; A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs, **Materials Science in Semiconductor Processing** 31 (2015) 405–414

[27] Ulrike Diebold; The surface science of titanium dioxide, **Surface Science Reports**; 48 (2003), 53-229.

[28] Gourav Singla, K. Singh; Effect of TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic properties of bismuth oxide, **Environmental Technology**, 35 (2014) 1520-1524.

[29] Xu Zhao, Huijuan Liu, Jiahui Qu; Photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants at Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode, **Applied Surface Science**; 257 (2011) 4621–4624.

[30] Xin Yang, Xiaojuan Lian, Shangjun Liu, Chunping Jiang, Jing Tian, Gang Wang, Jinwei Chen, Ruilin Wang; Visible light photoelectrochemical properties of β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoporous films: A study of the dependence on thermal treatment and film thickness, **Applied Surface Science**; 282 (2013) 538–543.

[31] Rui Chen, Zhu-Rui Shen, Hu Wang, Hui-Jing Zhou, Yu-Ping Liu, Da-Tong Ding, Tie-Hong Chen; Fabrication of mesh-like bismuth oxide single crystalline nanoflakes and their visible light photocatalytic activity, **Journal of Alloys and Compounds** 509 (2011) 2588–2596.

[32] Serhat Koçyiğita , Özge Gökmenb , Sinan Temelb , Arda Aytimura , İbrahim Uslua , Sevgi Haman Bayaric,n; Structural investigation of boron undoped and doped indium stabilized bismuth oxide nanoceramic powders, **Ceramics International** 39 (2013) 7767–7772.

[33] Timonah N. Soitah, Chunhui Yang; Effect of Fe<sup>3+</sup> doping on structural, optical and electrical properties δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, **Current Applied Physics**; 10 (2010) 724–728.

[34] Aaron Ortiz-Gomez, Benito Serrano-Rosales, Jesus Moreira-del-Rio, Hugo de-Lasa; Mineralization of Phenol in an Improved Photocatalytic Process Assisted with Ferric Ions: Reaction Network and Kinetic Modeling, **Advances in Chemical Engineering**; 36 (2009) 69-110

- [35] W. Nam, J. Kim, G. Han; Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor, **Chemosphere**; 47 (2002) 1019.
- [36] N. Guettai, H.A. Amar; Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study, **Desalination**; 185 (2005) 427-437
- [37] L. Zhang, W. Wang, J. Yang, Z. Chen, W. Zhang, L. Zhou, S. Liu, Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a visible-light-driven photocatalyst, **Applied Catalysis A: General**; 308 (2006) 105–110.
- [38] V. A. Khomchenko, G. N. Kakazei, Y. G. Pogorelov, J. Araujo, M. V. Bushinsky, D. A. Kiselev, A. L. Kholkin, and J. Paixão, “Effect of Gd substitution on ferroelectric and magnetic properties of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>,” *Mater. Lett.*, vol. 64, pp. 1066–1068, 2010.
- [39] S.R. Meher, L. Balakrishnan; Sol-gel derived nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films: A promising candidate for self cleaning smart window applications, **Material Science in Semiconductor Processing**; 26 (2014) 251-258
- [40] A. J. Salazar-Pérez, M. A. Camacho-López, R. A. Morales-Luckie, V. Sánchez-Mendieta, F. Ureña-Núñez, J. Arenas-Alatorre; Structural evolution of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles, **Superficies y Vacío**; 18(3) (2005) 4-8
- [41] R. Anlin Golda, A. Marikani, D. Pathinettam Padiyan; Mechanical synthesis and characterization of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> nanopowders, **Ceramics International**; 37 (2011) 3731–3735
- [42] R.C. Oliveira, L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, E.C. Aguiar; Synthesis and photoluminescence behavior of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> powders obtained by the complex polymerization method, **Journal of Alloys and Compounds**; 478 (2009) 661–670
- [43] Z.H. Zhang, X.L. Zhong, H. Liao, F. Wang, J.B. Wang, Y.C. Zhou; Composition depth profiles of Bi<sub>3.15</sub>Nd<sub>0.85</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films studied by X-ray photoelectron spectroscopy, **Applied Surface Science**; 257 (2011) 7461–7465.
- [44] Sajjad Shamaila, Ahmed Khan Leghari Sajjad, Feng Chen, Jinlong Zhang; Study on highly visible light active Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loaded ordered mesoporous titania, **Applied Catalysis B: Environmental** 94 (2010) 272–280
- [45] R.R. Bhosale, S.R. Pujari, M.K. Lande, B.R. Arbad, S.B. Pawar, A.B. Gambhire; Photocatalytic activity and characterization of sol-gel-derived Ni-doped TiO<sub>2</sub>-coated active carbon composites, **Applied Surface Science** 261 (2012) 835– 841
- [46] C. Jovalekic, M. Zdujic, Lj. Atanasoska; Surface analysis of bismuth titanate by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, **Journal of Alloys and compounds**; 469 (2009) 441-444.

- [47] Lingli Wang, Wanhong Ma; Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> synthesized by high temperature solid phase method and it's visible catalytic activity, **Procedia Environmental Sciences**; 18 (2013) 547-558.
- [48] A.B.Murphy; Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of Semiconductor films, and application to photo-electrochemical water-splitting; **Solar Energy Materials & Solar Cells**; 91, (2007)1326–1337
- [49] Y. Ju, J. Qiao, X. Peng, Z. Xu, J. Fang, S. Yang y C. Sun; Photodegradation of malachite green using UV-vis light from two microwave-powered electrodeless discharge lamps (MPEDL-2): Further investigation on products, dominant routes and mechanism, **Chemical Engineering Journal**; 221, (2013) 353-362
- [50] Jing Cao, Benyan Xu, Bangde Luo, Haili Lin, Shifu Chen; Preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of AgI/AgCl/TiO<sub>2</sub>, **Applied Surface Science**; 257 (2011) 7083–7089.
- [51] Dawei Li, Hanying Zheng, Qinghong Wang, Xin Wang, Weizhong Jiang, Zhenya Zhang, Yingnan Yang; A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO<sub>2</sub>-coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and Methyl Orange in aqueous solution, **Separation and Purification Technology**; 123 (2014) 130–138
- [52] María Natividad Gómez-Cerezo, Mario J. Muñoz-Batista, David Tudela, Marcos Fernández-García, Anna Kubacka; Composite Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts for toluene photo-degradation: Ultraviolet and visible light performances, **Applied Catalysis B: Environmental**; 156-157 (2014) 307-313.
- [53] XU Jing-jing, CHEN Min-dong, FU De-gang; Preparation of bismuth oxide /titania composite particles and their photocatalytic activity to degradation of 4-chlorophenol, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**; 21 (2011) 340-345.