

OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE ÁCIDO SALICÍLICO CONDUCTIDA POR LUZ VISIBLE SOBRE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ PREPARADAS POR SOL-GEL ACUOSO

J.L. Roper-Vega^{1*}, Roberto J. Candal², J.A. Pedraza-Avella³, M.E. Niño-Gómez¹, Sara A. Bilmes²

1: Centro de Investigaciones en Catálisis - CICAT, Centro de Materiales y Nanociencias – CMN, Universidad Industrial de Santander, Sede Guatiguará Km. 2 vía El Refugio, Piedecuesta (Santander), C.P. 681011, Colombia

2: Instituto de Química Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía - INQUIMAE, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria Pabellón 2 (1428), Buenos Aires, Argentina

3: Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente - GIMBA, Centro de Materiales y Nanociencias – CMN, Universidad Industrial de Santander, Sede Guatiguará Km. 2 vía El Refugio, Piedecuesta (Santander), C.P. 681011, Colombia

* Contacto: jlropero@ciencias.uis.edu.co

RESUMEN

Películas multicapa de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ fueron preparadas por el método sol-gel acuoso y sus propiedades fotoelectroquímicas y fotoelectrocatalíticas fueron evaluadas en la oxidación de ácido salicílico. Las propiedades estructurales de las películas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. La caracterización fotoelectroquímica se realizó por voltametría lineal con pulsos de luz y la evaluación fotoelectrocatalítica se llevó a cabo en la oxidación de ácido salicílico. Los resultados muestran que las películas están compuestas por una capa de TiO_2 con partículas de Bi_2O_3 dispersas por toda la superficie. El Bi_2O_3 formado corresponde a la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. La voltametría lineal muestra que las películas de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ presentan una mayor fotocorriente en la región anódica que las películas de $\text{TiO}_2\text{/ITO}$ (usada como referencia). La actividad fotoelectrocatalítica de las películas de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ hacia la oxidación de ácido salicílico bajo luz visible fue mayor que para el caso de las películas de $\text{TiO}_2\text{/ITO}$. Los resultados muestran que las películas de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ activas bajo luz visible pueden ser usadas en celdas fotoelectroquímicas.

Palabras Clave: Óxido de bismuto, Películas multicapa, Composites, Fotoelectroquímica, Voltametría

ABSTRACT

Multilayer films of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ were prepared by aqueous sol-gel and their photoelectrochemical and photoelectrocatalytic properties were evaluated on the oxidation of salicylic acid. The structural properties of the films were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The photoelectrochemical characterization was performed by linear sweep voltammetry with chopped light irradiation, and the photoelectrocatalytic evaluation was conducted on the oxidation of salicylic acid. Results show that the films are composed of a TiO_2 layer with Bi_2O_3 particles dispersed throughout the surface. The bismuth oxide prepared corresponds to $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase. The linear sweep voltammetry shows that the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/ITO}$ films have a higher photocurrent in the anodic region than $\text{TiO}_2\text{/ITO}$ films (used as reference). The

photoelectrocatalytic activity of the Bi₂O₃-TiO₂/ITO films on the oxidation of salicylic acid under visible light irradiation was higher than TiO₂/ITO films. The results show that the Bi₂O₃-TiO₂/ITO films are active under visible light and can be used in photoelectrochemical cells.

Keywords: *Bismuth oxide, Multilayer films, Composites, Photoelectrochemistry, Voltammetry*

1 INTRODUCCIÓN

La fotoelectrólisis es un proceso donde la energía radiante absorbida por un material semiconductor es usada para llevar a cabo reacciones de óxido-reducción [1, 2]. Por lo tanto, se vienen realizando grandes esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales que sean capaces de absorber radiación solar, la cual en su mayoría es visible [3]. Todo esto con el fin de tratar problemas de remediación ambiental y producción de combustibles limpios y renovables [4]. En este sentido, el dióxido de titanio (TiO₂) es el semiconductor más ampliamente estudiado para aplicaciones fotoelectrocatalíticas debido a su inercia química, naturaleza anfótera de la superficie, baja toxicidad y alta eficiencia fotocatalítica [1, 5]. Sin embargo, debido a su amplio band-gap ($E_g \sim 3.2$ eV), el TiO₂ puede ser excitado solamente con radiación UV [6]. Esto permite aprovechar solamente el 5% del espectro solar incidente sobre la tierra [7]. El óxido de bismuto(III) (Bi₂O₃) es un semiconductor que ha atraído considerable interés debido a sus excelentes propiedades físicas [8]. Este material ha sido investigado como fotocatalizador en la oxidación de compuestos orgánicos debido a su habilidad para absorber radiación visible ($E_g \sim 2.8$ eV), presentando buenas propiedades fotocatalíticas [9]. Sin embargo, el Bi₂O₃ exhibe baja eficiencia en procesos fotoquímicos debido a la alta recombinación del par electrón-hueco y problemas de fotocorrosión [10]. Recientemente se han desarrollado “composites” de Bi₂O₃-TiO₂ y sus propiedades fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas bajo luz visible han sido evaluadas en la oxidación de azo-compuestos [11]. Los resultados muestran que este sistema exhibe una mayor fotoactividad que los fotocatalizadores Bi₂O₃ o TiO₂ individuales. Esto puede ser explicado considerando que el Bi₂O₃ funciona como un sensibilizador absorbiendo radiación visible. Debido a que su potencial relativo de la banda de valencia es menor que el del TiO₂, la heterounión de Bi₂O₃-TiO₂ formada promueve la transferencia de huecos fotogenerados en el Bi₂O₃ hacia la banda de valencia del TiO₂. Como resultado, este sistema puede ser activado con luz visible con alto poder oxidante y buena estabilidad fotoquímica [11].

En el presente trabajo se reporta la preparación de películas delgadas de Bi₂O₃-TiO₂ por el método de sol-gel acuoso y depositadas sobre láminas de vidrio conductor ITO (indium tin oxide, por sus siglas en inglés) usando la técnica dip-coating. Las propiedades fotoelectroquímicas de las películas fueron estudiadas por voltametría lineal y su actividad fotoelectrocatalítica fue evaluada en la oxidación de ácido salicílico bajo irradiación de luz visible.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las películas de Bi₂O₃-TiO₂/ITO

El sol precursor de Bi₂O₃ fue preparado disolviendo 0.148 g de acetato de bismuto(III) en 1.35 mL de una mezcla HNO₃:etanol (relación de volumen de 1:9). Luego se agregaron 0.4 mL de Tween-80 como estabilizante y la solución fue agitada durante 30 min. Por otro lado, en un erlenmeyer de

100 mL se preparó una solución acuosa 0.1 M de hidróxido de amonio. La solución precursora de bismuto se agregó rápidamente y con agitación vigorosa sobre la solución de amonio. La suspensión resultante se mantuvo en agitación constante durante 30 h a 25 °C hasta que se obtuvo un sol estable. El sol precursor de TiO₂ fue preparado de acuerdo a un procedimiento descrito por C. Alcober et al. [12]. Las películas multicapa de Bi₂O₃-TiO₂ fueron preparadas por dip-coating sobre láminas de vidrio conductor ITO a una velocidad de inmersión-retiro de 5.0 cm/min. La primera capa consistió de una película de TiO₂ calcinada a 400 °C durante 1 h en atmósfera de aire. Luego se depositaron consecutivamente 10 capas de Bi₂O₃ con un calentamiento de 180 °C durante 5 min entre ellas. Finalmente, la película fue calcinada a 400 °C durante 1 h en atmósfera de aire.

2.2 Caracterización de las películas de Bi₂O₃-TiO₂/ITO

Las películas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido en un instrumento Supra 40 (ZEISS) operado a 5.0 kV y equipado con un detector EDS Oxford Instruments. Las imágenes fueron obtenidas en el modo de electrones secundarios. Los soles precursores de Bi₂O₃ fueron centrifugados y lavados 2 veces con el fin de obtener polvos de Bi₂O₃ los cuales fueron calcinados a 400 °C durante 1 h en atmósfera de aire. Éstos polvos fueron caracterizados por difracción de rayos X en un difractor PANalytical X'PertPRO operado a 40 kV y 40 mA, usando radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), con filtro de Ni y a un paso de 0.05° con un tiempo de recuento de 1.0 s por paso.

2.3 Medidas fotoelectroquímicas de las películas de Bi₂O₃-TiO₂/ITO

Los experimentos electroquímicos fueron realizados en un analizador electroquímico digital DEA332 equipado con una interfaz electroquímica IMT102 (Radiometer, Copenhagen) usando una celda convencional de 3 electrodos de 27 mL. El electrodo de referencia fue de Ag/AgCl (3M KCL) y el contraelectrodo fue una malla de platino. La fuente de luz UV-Vis fue una lámpara de arco de Xe de 150W (Osram XBO) con un filtro IR de solución de CuSO₄. En el caso de los experimentos con luz Vis, se utilizó un filtro UV de vidrio (Schott) el cual fue colocado entre la lámpara y la celda electroquímica la cual estaba equipada con una ventana de cuarzo. El área geométrica del electrodo de trabajo fue de 0.4 cm². La solución electrolítica estuvo compuesta de NaClO₄ 0.1 M a pH 8.5 y en el caso de los experimentos con ácido salicílico, la concentración de este fue de 0.1 mM. La concentración de ácido salicílico fue determinada en un espectrofotómetro UV-Vis de arreglo de diodos Hewlett Packard (HP 8453) midiendo la absorbancia a 296 nm.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de rayos X

El perfil de difracción de rayos X de los polvos de Bi₂O₃ es mostrado en la Fig. 1. El análisis de la fase presente fue realizado por comparación del perfil observado con los perfiles reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Los resultados muestran que la fase cristalina presente corresponde a la fase tetragonal β -Bi₂O₃ con grupo espacial P-421c. Esta fase cristalina ha presentado excelentes propiedades fotocatalíticas hacia la oxidación de colorantes [13].

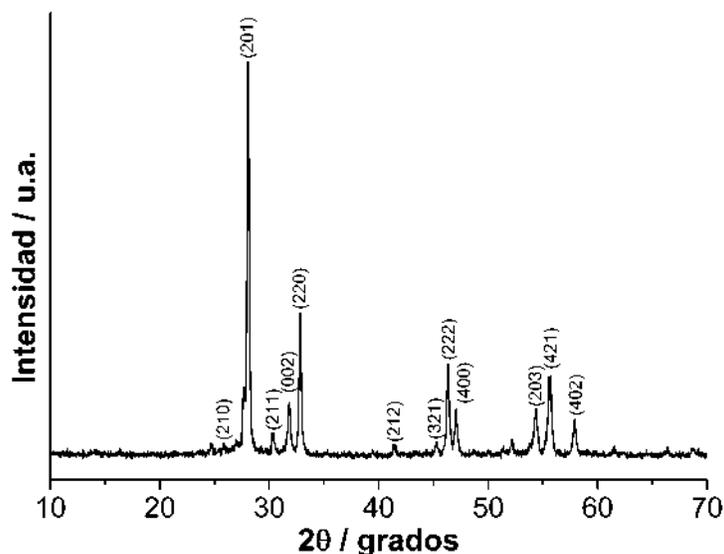


Figura 1. Perfil de difracción de rayos X de los polvos de Bi_2O_3 calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 Microscopía electrónica de barrido

La superficie de la película estuvo compuesta de una película de TiO_2 con partículas de Bi_2O_3 dispersas por toda el área analizada, como se muestra en la Figs. 2a, b. Después de realizadas las pruebas fotoelectroquímicas se observa un ligero desgaste en la película pero no se afecta la actividad del material (Figs. 2c, d)

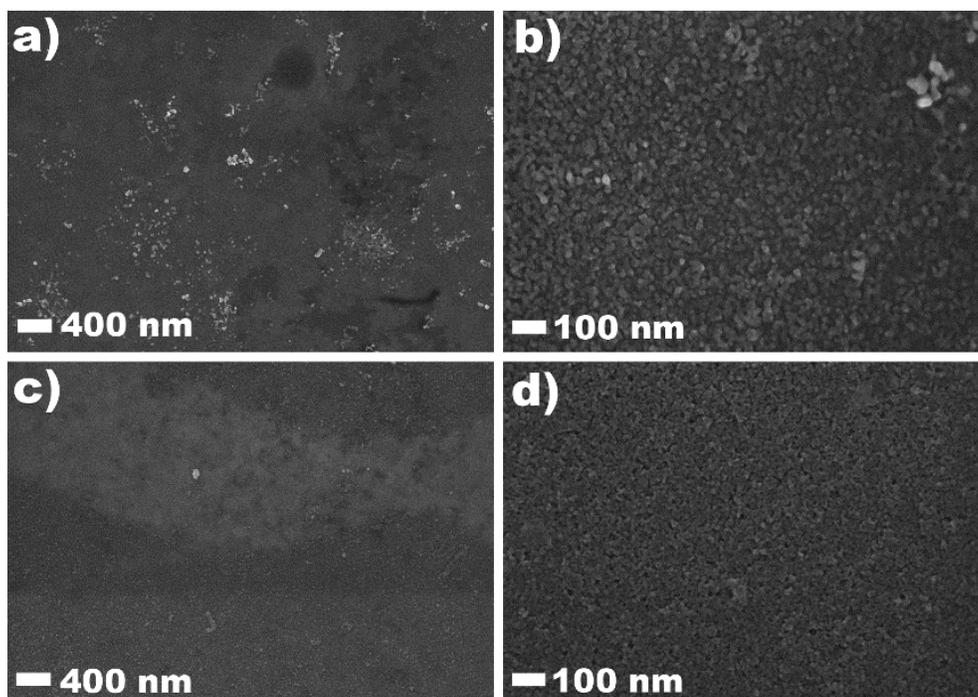


Figura 2. Micrografías de la película de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ antes (a y b) y después (c y d) de las pruebas fotoelectroquímicas.

3.3 Estudios de voltametría lineal

La Fig. 3a muestra la forma general de un voltamperograma de barrido lineal de una película de TiO_2/ITO en una solución de NaClO_4 0.1 M a pH 8.5 con pulsos de irradiación de luz UV-Vis. El inicio de la fotorrespuesta del material corresponde a un valor cercano a los -600 mV vs. Ag/AgCl. No se observa un efecto en la fotocorriente de la región anódica en presencia y ausencia de ácido salicílico.

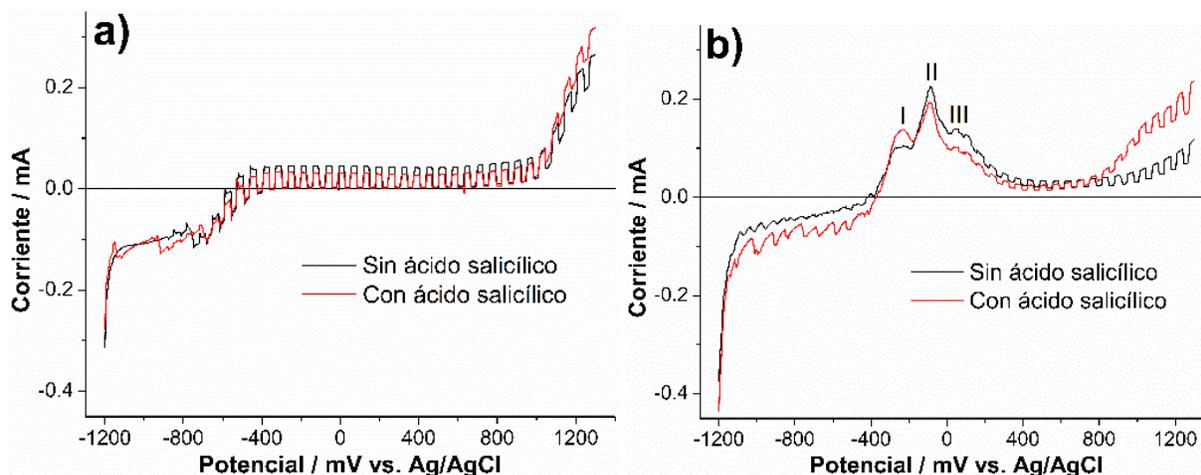


Figura 3. Voltamperogramas de barrido lineal con pulsos de luz UV-Vis para las películas de (a) TiO_2/ITO y (b) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ en ausencia (línea negra) y presencia (líneas rojas) de ácido salicílico 0.1 mM (electrolito soporte: NaClO_4 0.1 M a pH 8.5, 50 mV/s).

La Fig. 3b muestra el voltamperograma de barrido lineal de una película de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ en una solución de NaClO_4 0.1 M a pH 8.5 con pulsos de irradiación de luz UV-Vis. Se observan 3 picos (marcados como I, II y III) los cuales están relacionados a la oxidación del bismuto. El pico I corresponde a la fracción de bismuto metálico localizado cerca a la interfaz metal/solución. Los picos II y III están relacionados a la oxidación de bismuto metálico a Bi(III) . Se puede observar que en la región anódica hay un incremento en la fotocorriente en presencia de ácido salicílico indicando que esta molécula puede ser oxidada sobre la superficie del semiconductor.

3.4 Actividad fotoelectrocatalítica

La actividad fotoelectrocatalítica de las películas fue evaluada en la oxidación de ácido salicílico 0.1 mM bajo luz UV-Vis y Vis. Los porcentajes de degradación alcanzados transcurrida 1 h de reacción son mostrados en la Fig. 4.

Los resultados muestran que las películas de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{ITO}$ fueron más activas que las películas de TiO_2/ITO bajo irradiación Vis. Lo anterior corrobora los resultados obtenidos en las medidas de voltametría lineal.

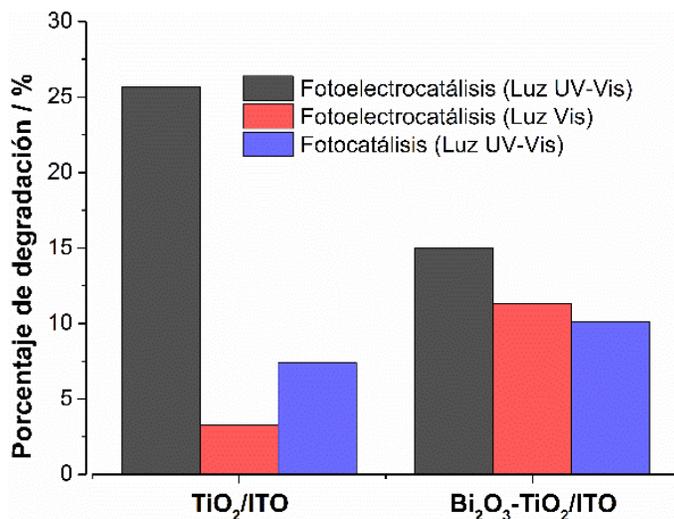


Figura 4. Porcentaje de degradación de ácido salicílico (0.1 mM) sobre películas de TiO₂/ITO y Bi₂O₃-TiO₂/ITO (Potencial aplicado: +600 mV vs. Ag/AgCl; electrolito soporte: NaClO₄ 0.1 M a pH 8.5).

4 CONCLUSIONES

El método desarrollado permite obtener β -Bi₂O₃ el cual presenta propiedades de absorción de luz visible. La respuesta a la luz del material Bi₂O₃-TiO₂ es mayor que para una película de TiO₂. La actividad fotoelectrocatalítica en la oxidación de ácido salicílico bajo luz visible es mayor para la película de Bi₂O₃-TiO₂ que para la película de TiO₂.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Industrial de Santander por el soporte económico del proyecto 5185 y al Centro de Materiales y Nanociencias. J.L. Roper-Vega agradece a Colciencias por la beca doctoral otorgada en el marco del programa “Convocatoria nacional para estudios a nivel de doctorado en Colombia – Año 2009”.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fujishima A., Honda K., “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature*, 238, 37-38, 1972.
2. Arriaga L., Fernández A., Solorza O., “Preparation and characterization of (Zn,Cd)S photoelectrodes for hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 995-998, 1998.
3. Anpo M., Takeuchi M., “The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation”, *Journal of Catalysis*, 216, 505-516, 2003.
4. Zhang H., Chen G., Bahnemann D., “Photoelectrocatalytic materials for environmental applications”, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 5089-5121, 2009.

5. Fujishima A., Rao T., Tryk D., "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21, 2000.
6. Fujishima A., Zhang X., "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches", *Comptes Rendus Chimie*, 9, 750-760, 2006.
7. Di Paola A., García-López E., Marci G., Palmisano L., "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation", *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 3-29, 2012.
8. Weidong H., Wei Q., Xiaohong W., Xianbo D., Long C., Zhaohua J., "The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol-gel method", *Thin Solid Films*, 515, 5362-5365, 2007.
9. Zhang L., Wang W., Yang J., Chen Z., Zhang W., Zhou L., Liu S., "Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi_2O_3 as a visible-light-driven photocatalyst", *Applied Catalysis A: General*, 308, 105-110, 2006.
10. Hameed A., Montini T., Gombac V., Fornasiero P. "Surface Phases and Photocatalytic Activity Correlation of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_{4-x}$ Nanocomposite", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 9658-9659, 2008.
11. Zhao X., Liu H., Qu J., "Photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants at $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanotube array electrode", *Applied Surface Science*, 257, 4621-4624, 2011.
12. Alcober C., Alvarez F., Bilmes S., Candal R., "Photochromic W- TiO_2 membranes", *Journal of Materials Science Letters*, 21, 501-504, 2002.
13. Brezesinski K., Ostermann R., Hartmann P., Perlich J., Brezesinski T., "Exceptional Photocatalytic Activity of Ordered Mesoporous $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Thin Films and Electrospun Nanofiber Mats", *Chemistry of Materials*, 22, 3079-3085, 2010.