



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE FERRITA DE BISMUTO DOPADAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE ESFERAS HUECAS DE FERRITA DE BISMUTO Y SU USO EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO**

VALERIA MILENA SÁNCHEZ CUNALATA

valeria.sanchez@epn.edu.ec

DIRECTOR: MARÍA JOSÉ BENÍTEZ ROMERO

maria.benitezr@epn.edu.ec

DMQ, FEBRERO 2023

CERTIFICACIONES

Yo, VALERIA MILENA SÁNCHEZ CUNALATA, declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.



VALERIA MILENA SÁNCHEZ CUNALATA

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por VALERIA MILENA SÁNCHEZ CUNALATA, bajo mi supervisión.



María José Benítez Romero

DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el(los) producto(s) resultante(s) del mismo, es(son) público(s) y estará(n) a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

VALERIA MILENA SÁNCHEZ CUNALATA

María José Benítez Romero

DEDICATORIA

*A mi mamá Narcisa,
por ser mi soporte y mis alas,
todo lo que soy te lo debo a ti.*

*A mi papá Martín,
por ser la calma y mi ancla a tierra.*

*A los seres de cuatro patas que
me acompañaron en muchas noches
de desvelo: Fusa y Salem.*

*A todas las niñas curiosas
que sueñan con ser científicas.*

AGRADECIMIENTO

Primero gracias a Dios por caminar siempre a mi lado.

A mamá, por tu amor incondicional. Por enseñarme que nada es imposible. Por ser mi apoyo en los momentos donde todo se derrumbaba y por estar en primera fila en todos mis logros.

A papá, por la música y por ser la calma y serenidad que necesito. Porque no dudaste de mi ni un segundo.

A Mamá Isabel, mi segunda mamá. Por tus cuidados y bendiciones que me acompañan toda la vida. Por ser mi referente de fortaleza y bondad.

A Papá Oswaldo, por estar pendiente de mi y ser mi ejemplo de disciplina.

A Jorge, por ser mi compañero en este camino de altos y bajos. Por soñar conmigo y compartir tantas experiencias juntos.

A Adriana, Sarita e Hilda, por estar pendiente de mi siempre. Por ser mi ejemplo y mi referente de hermandad.

A la Dra. María José Benítez y el Dr. Thomas Cadenbach por la confianza que me tuvieron desde el día uno. Por ser la guía y el apoyo en el desarrollo de este trabajo y proyectos futuros. Y al Dr. Alexis Debut por su apoyo en las mediciones de SEM.

A todas las personas que hicieron bonita esta experiencia, muchos de los cuáles se convirtieron en amigos para toda la vida. Por sus consejos y su apoyo en los días tristes y por su compañía en los días felices.

A todos los que creyeron en mi, incluyéndome. Por atreverme a soñar y por no rendirme.

Índice general

1. Descripción del componente desarrollado	1
1.1. Objetivo general	2
1.2. Objetivos específicos	2
1.3. Alcance	2
1.4. Marco teórico	3
1.4.1. Métodos de Síntesis	3
1.4.2. Caracterización	9
1.4.3. Fotocatálisis	14
2. Metodología	19
2.1. Síntesis de esferas huecas de BFO dopadas y sin dopar.	19
2.2. Caracterización:	25
2.3. Experimentos de Fotocatálisis:	25
3. Resultados, conclusiones y recomendaciones	28
3.1. Resultados	28
3.1.1. Muestras sintetizadas por métodos de templado suave	28
3.1.2. Muestras sintetizadas por métodos hidrotermales	34
3.1.3. Estimación de la brecha energética	45
3.1.4. Experimentos de Fotocatálisis	45

3.2. Conclusiones y recomendaciones	48
A. Anexos	51
A.1. Imágenes EDS	51
B. Lista de Contribuciones a Conferencias	54
Bibliografía	55

Índice de figuras

1.1. Representación de una micela [21].	5
1.2. Esquema del proceso de templado suave por autoensamblaje inducido por evaporación. <i>Puntos naranjas</i> : Precursores. <i>Asteriscos</i> : Surfactantes.	6
1.3. Partes de un autoclave. Imágen modificada de [37].	7
1.4. Estructura romboédrica de la ferrita de bismuto [60].	9
1.5. Difractómetro de rayos X	10
1.6. Patrón de difracción de la ferrita de bismuto con los índices de Miller correspondiente a cada pico [64]	11
1.7. Esquema de las interacciones en un microscopio electrónico de barrido [66].	12
1.8. Esquema del proceso de fotocatalisis [75].	15
2.1. Proceso de síntesis de BFO empleando el método de templado suave.	20
2.2. Proceso de síntesis de BFO y BFO dopada empleando el método hidrotermal.	23
2.3. Arreglo experimental de fotocatalisis.	26

3.1. Patrones de difracción de las muestras TS1-TS9 y análisis semi-cuantitativo de las fases. (a) Muestras sin dopaje con diferente concentración de P123. (b) Muestras dopadas al 5% con Gd con diferente concentración de P123. (c) Muestra TS9: metoxietanol como solvente en la síntesis.	29
3.2. Doble pico característico de la BFO para muestras 4.6 mM: sin dopar (TS4), dopada (TS8) y con metoxietanol como solvente (TS9).	30
3.3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de muestras sin dopar (izquierda) y dopadas (derecha) tomadas con diferente magnificación. (a) TS1. (b) TS5. (c) TS2. (d) TS6. (e) TS4. (f) TS8.	32
3.4. Imágenes de SEM de la muestra TS3 tomada con diferente magnificación.	32
3.5. Imágenes de SEM de la muestra TS9.	33
3.6. Imágenes de espectroscopía de energía difusa (EDS) para la muestra (TS1). (a) Electrones secundarios y retrodispersados. (b) Espectro EDS. (c) Mapeo elemental de la muestra.	34
3.7. Patrones de difracción de las muestras H1-H6 y análisis semi-cuantitativo de las fases. (a) Muestras sintetizadas con ácido cítrico y ácido tartárico. (b) Muestras con distintas cantidades de solución y solvente en el autoclave. (c) Muestras con distintas cantidades de urea. (d) Muestra H1 con Gd al 5%.	36
3.8. Patrones de difracción de la muestra H1 lavada con ácido acético y ácido nítrico.	38
3.9. Patrones de difracción de las muestras H7-H11 y análisis semi-cuantitativo de las fases. (a) Muestras sintetizadas con distinto tamaño del autoclave. (b) Muestras dopadas con Gd en diferentes porcentajes.	40
3.10. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) tomadas con diferente magnificación. (a) H1. (b) H1t. (c) H2. (d) H3.	41

3.11 Imágenes SEM tomadas con diferente magnificación. (a) H1 lavada con ácido nítrico. (b) H1 lavada con ácido nítrico y ácido acético.	42
3.12 Imágenes de EDS para la muestra H3. (a) Electrones secundarios y retrodispersados. (b) Espectro EDS. (c) Mapeo elemental de la muestra.	43
3.13 Imágenes de EDS para la muestra H2. Análisis de impurezas. (a) Electrones retrodispersados. (b) Espectro EDS. (c) Mapeo elemental de la muestra.	44
3.14 Método de Tauc para la estimación del gap energético de muestra H1. (a) Transiciones directas. (b) Transiciones indirectas.	45
3.15 Análisis del efecto de la concentración de catalizador, muestra H1, en la degradación de rodamina B.	46
3.16 Resultados del experimento de fotocátalisis de la muestra H1.	47
3.17 Reutilización de BFO en procesos de fotocátalisis	48
A.1. Imágenes de EDS para la muestra TS3. (a) Electrones secundarios y retrodispersados. (b) Espectro EDS. (c) Mapeo elemental de la muestra	51
A.2. Imágenes de EDS para la muestra TS4. (a) Electrones retrodispersados. (b) Espectro EDS. (c) Mapeo elemental de la muestra	52
A.3. Imágenes de EDS para la muestra H4. (a) Electrones secundarios. (b) Espectro EDS. (c) Mapeo elemental de la muestra.	52
A.4. Curva de calibración de Rodamina B	53

RESUMEN

La ferrita de bismuto (BFO) es un semiconductor con una estrecha banda prohibida de energía (2.2-2.5 eV) y buena estabilidad química. Esto hace que la BFO sea un candidato prometedor en aplicaciones fotocatalíticas, como por ejemplo, en estudios de degradación de contaminantes orgánicos. La morfología es un factor crucial ya que al tener mayor área superficial se mejora la actividad fotocatalítica de un material. Por ello, este trabajo se centró en sintetizar esferas huecas de BFO por métodos de templado suave e hidrotermales. Para las muestras sintetizadas mediante métodos de templado suave se varió la concentración del surfactante, plurónico (P123), y del contenido del dopante, e.d., Gd. Por otro lado, en las muestras sintetizadas por métodos hidrotermales se variaron condiciones como la presión del autoclave, porcentaje de dopaje y cantidad de precursores. Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva. Se encontró que, las muestras sintetizadas por el método de templado suave presentaron impurezas en porcentajes menores al 6%. Sin embargo, su morfología no fue la deseada, ya que ninguna de las muestras presentó una distribución homogénea de material. Se observó una clara influencia de la concentración de P123 en la morfología. El número de esferas y su aglomeración incrementó al aumentar la concentración de P123. En el caso del método hidrotermal, se encontraron los parámetros óptimos para la obtención de esferas huecas de BFO con aproximadamente 3% de impurezas. Se observó que el lavado con ácidos de la muestra reduce considerablemente la cantidad de impurezas sin afectar a la morfología del compuesto. La brecha energética de la muestra con mejor morfología y menor cantidad de impurezas fue de 2.22 eV para transiciones directas. Esta muestra se sometió a experimentos de fotocatalisis, con Rodamina B como contaminante modelo, logrando una degradación completa en 180 minutos sin modificar el pH de la solución. **Palabras clave:** $BiFeO_3$, esferas huecas, templado suave, hidrotermal, fotocatalisis, rodamina B.

ABSTRACT

Bismuth ferrite (BFO) is a semiconductor with a narrow energy bandgap (2.2-2.5 eV) and good chemical stability. This makes BFO a promising candidate for photocatalytic applications, such as organic pollutant degradation studies. Morphology is a crucial factor since having a greater surface area improves the photocatalytic activity of a material. Therefore, this work focused on synthesizing hollow BFO spheres by soft templating and hydrothermal methods. In the samples synthesized by soft templating methods, we varied the concentration of the surfactant, pluronic (P123), and the content of the dopant, i.e. Gd. On the other hand, in the samples synthesized by hydrothermal methods, conditions such as autoclave pressure, doping percentage and amount of precursors were varied. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. It was found that the samples synthesized by the soft templating method presented impurities in percentages less than 6%. However, the resulting morphologies were not homogeneous since none of the samples presented a homogeneous distribution of material. A clear influence of the P123 concentration on the morphology was observed. The number of spheres and their agglomeration increased with higher P123 concentration. For the hydrothermal method, the optimal parameters were found to obtain hollow BFO spheres with approximately 3% of impurities. We also found that acid washing of the samples considerably reduce the amount of impurities without affecting the morphology of the compound. The energy bandgap of the sample with the best morphology and the least amount of impurities was 2.22 eV for direct transitions. This sample was subjected to photocatalysis experiments, with Rhodamine B as a model contaminant, achieving complete degradation in 180 minutes without modifying the pH of the solution.

Keywords: $BiFeO_3$, hollow spheres, soft templating, hydrothermal, photocatalysis, rhodamine B.

Capítulo 1

Descripción del componente desarrollado

La Ferrita de Bismuto (BFO) es un semiconductor con una estructura perovskita romboédrica distorsionada del grupo espacial $R3c$ [1] que presenta propiedades de gran interés como ferroelectricidad, piezoelectricidad y comportamiento óptico no lineal. A pesar de que su descubrimiento fue registrado en 1960 [2], su estudio ha sido de gran interés en los últimos años debido a sus aplicaciones en dispositivos electrónicos como medios de almacenamiento de datos, memorias de múltiples estados, electroimanes cuánticos, dispositivos microelectrónicos y desarrollo de imanes permanentes [3]; además de aplicaciones que involucren la conversión de energía solar gracias a la actividad fotocatalítica propia de este material, con múltiples usos como la degradación de contaminantes del agua [4-6].

Se ha demostrado que tanto el tamaño como la morfología de las partículas de BFO influyen en gran medida en las propiedades fotocatalíticas [7, 8]. Por lo que este trabajo se centra en sintetizar esferas huecas de ferrita de bismuto y evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de Rodamina B, un contaminante modelo. Se utilizan dos métodos de síntesis: método de templado suave y método hidrotermal. Las muestras son caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).

1.1. Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad fotocatalítica de esferas huecas de ferrita de bismuto sin dopar y dopadas.

1.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar esferas huecas de ferrita de bismuto dopadas y sin dopar utilizando el método de templado suave y el método hidrotermal, variando algunos parámetros de la síntesis.
2. Identificar la estructura cristalina del compuesto y fases mediante difracción de rayos X, realizando un análisis semi-cuantitativo de los patrones de difracción con el software DIFRACC.EVA.
3. Comparar la morfología de las muestras sintetizadas mediante microscopía electrónica de barrido SEM y realizar un mapeo elemental de la superficie de la muestra mediante EDS.
4. Establecer un conjunto de parámetros óptimos para sintetizar esferas huecas de BFO.
5. Calcular el gap energético mediante espectroscopía ultravioleta visible UV-Vis.
6. Evaluar la actividad fotocatalítica de la mejor muestra sintetizada utilizando rodamina B como contaminante orgánico.

1.3. Alcance

Existen varios métodos de síntesis de nanoestructuras. Como se mencionó anteriormente, utilizamos el método sol-gel e hidrotermal. Se varían algunos parámetros de síntesis en los dos métodos para entender su efecto en la morfología, estructura y pureza del compuesto. En el método sol-gel se varía la concentración de plurónico y solvente, mientras que en el método hidrotermal se varían parámetros de la síntesis como la presión dentro del autoclave y cantidad de precursores.

Después de la síntesis se caracterizan las muestras por medio de difracción de rayos X, la cual nos brinda información acerca de la estructura del compuesto y sus distintas fases. Con el software DIFRACC.EVA se identifican las fases y se realiza un análisis semi-cuantitativo para estimar el porcentaje de impurezas. La caracterización morfológica se la realiza por medio de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva que proporciona información acerca de la morfología, textura y composición química superficial de la muestra.

Con todos los resultados obtenidos se trata de establecer un conjunto de parámetros óptimos, es decir, las condiciones con las que se obtienen muestras de BFO puras y con la morfología deseada. A continuación, estas muestras se ponen a prueba frente a la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, en este caso, rodamina B. En una solución de agua con rodamina B, se coloca una cantidad de catalizador (BFO), la cual es expuesta a radiación visible, utilizando un foto-reactor. Después, se separa el catalizador de las muestras y se mide el espectro de absorción utilizando un espectrofotómetro UV-Visible para observar cambios en el valor de los picos de absorción durante su descomposición fotocatalítica.

Finalmente, por espectroscopía ultravioleta-visible, que mide reflectancia, se estima el valor de la brecha energética de la muestra mediante la aproximación de Kubelka-Munk.

1.4. Marco teórico

1.4.1. Métodos de Síntesis

Los materiales basados en BFO se preparan tradicionalmente mediante reacciones en estado sólido o activación mecánica [9]. Recientemente, los métodos químicos húmedos han recibido atención debido a su bajo costo, alta calidad de los productos, bajo requerimiento de energía con parámetros de solución baratos y fáciles de controlar. Este tipo de mé-

todos incluyen: método sol-gel (templado suave) [10], hidrotermal [11], coprecipitación [12], síntesis por combustión [13], entre otros. Uno de los principales problemas al sintetizar materiales basados en BFO es obtener una fase pura. Debido al estado fluctuante de los iones de hierro y la volatilización de los iones de bismuto, suelen presentarse fases secundarias de Bi_2Fe_4 , Bi_2O_3 y $Bi_{25}O_{39}$ [14, 15]. Por eso, un pilar fundamental en esta investigación es encontrar los parámetros de síntesis adecuados para obtener fase pura de BFO.

A continuación se detallan los fundamentos de los métodos que se utilizarán en este trabajo para la síntesis de BFO: método de templado suave y método hidrotermal.

1.4.1.1. Método de Templado Suave

El método de templado suave es un método químico húmedo para producir materiales inorgánicos, orgánicos e híbridos, como óxidos metálicos, polímeros o carburos [16, 17]. Entre las ventajas de este procedimiento se encuentran su simpleza, alta pureza, bajo costo y relativas bajas temperaturas necesarias durante el proceso [18].

Este método se basa en producir reacciones controladas a partir de precursores, que son los componentes básicos del material deseado, y materiales surfactantes que actúan como plantillas blandas, los que se autoensamblan y son eliminados al final del proceso [16].

Los surfactantes son moléculas capaces de organizarse en ensamblajes bien definidos [19]. En el método de templado suave los surfactantes son usados como una guía del crecimiento de nanoestructuras para la obtención de diferentes geometrías y morfologías [20]. Los más comunes son moléculas tensoactivas o polímeros compuestos por partes hidrofóbicas e hidrofílicas. Por ejemplo: bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), dodecilsulfato de sodio (SDS) o plurónico (P123) [20].

Es primordial para el método de templado suave trabajar en una so-

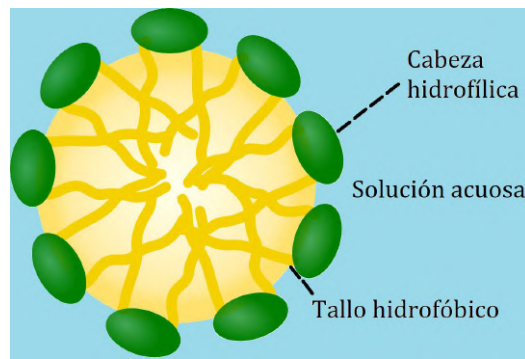


Figura 1.1: Representación de una micela [21].

lución acuosa con una concentración de surfactante que asegure la formación de micelas (concentración crítica de micelas). Las micelas son un agregado de partículas surfactantes con estructuras esféricas o cilíndricas que mantienen las partes hidrofílicas del surfactante en contacto con el agua mientras protegen las partes hidrofóbicas en el interior micelar [16, 19] (figura 1.1). Aumentos adicionales en la concentración de surfactante por evaporación dan como resultado la autoorganización de las micelas en mesofases periódicas que son utilizadas como plantillas de estructura para los precursores que también se encuentran en la solución [22]. Así, se forma el producto deseado con una morfología determinada.

Generalmente se adoptan diferentes rutas dentro del método de templado suave para obtener el producto final. El autoensamblaje inducido por evaporación (EISA) [23] es una de las técnicas más eficientes [22, 24, 25]. Este proceso consiste en:

- La preparación de una solución diluida (sol) conformada por los precursores inorgánicos u orgánicos, la plantilla blanda y un solvente volátil con una estequiometría adecuada.
- La dispersión de esta solución sobre un área extensa para alcanzar una concentración crítica por evaporación del solvente y el autoensamblaje de los precursores en aglomerados.
- La obtención de una mesofase estable con la estructura deseada por condensación del precursor alrededor de la fase cristalina líquida.

Este método se completa con procesos adicionales para la eliminación

de la plantilla blanda sin afectar las propiedades del producto. Estas se pueden eliminar mediante tratamientos químicos a bajas temperaturas, combustión o la despolimerización mediante tratamientos térmicos o calcinación [23]. La figura 1.2 muestra el proceso mencionado anteriormente.

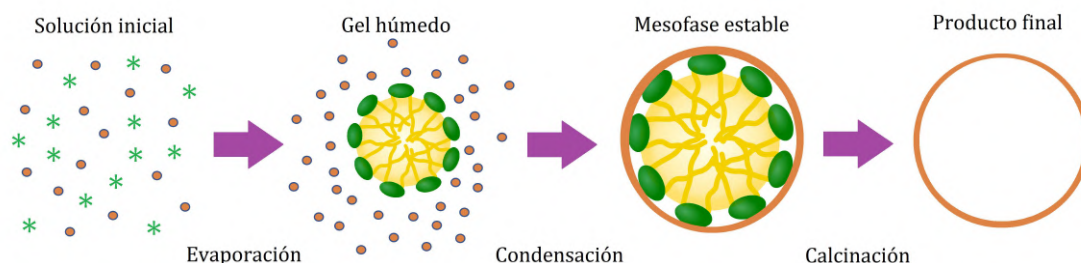


Figura 1.2: Esquema del proceso de templado suave por autoensamblaje inducido por evaporación. *Puntos naranjas*: Precursores. *Asteriscos*: Surfactantes.

Para obtener el producto final en fase pura, los cationes del gel inicial deben mezclarse homogéneamente a escala molecular. Sin embargo, la heterogeneidad en la solubilidad de los componentes no volátiles durante la evaporación produce, generalmente, una separación de una o varias fases secundarias en las muestras [26, 27]. Se utilizan agentes precipitantes o quelantes como ácido cítrico [28, 29], urea [29, 30] o ácido acético [31] para que la solución sea más homogénea y que exista una mejor dispersión de cationes durante el proceso de evaporación, pero también afecta el autoensamblaje de los tensioactivos y su interacción con los iones metálicos.

1.4.1.2. Método Hidrotermal

El método hidrotermal, igual que el método de templado suave, es un método químico húmedo ampliamente utilizado para la producción de materiales avanzados con tamaños de partículas controladas y morfologías definidas [32, 33]. Estas estructuras avanzadas, normalmente, se obtienen mediante reacciones heterogéneas por encima de 100 °C y 1 bar en medios acuosos [34].

Los procesos hidrotermales requieren de un ambiente de reacción a alta presión y temperatura. Para alcanzar estas condiciones se utiliza un autoclave, que consiste de un contenedor de acero inoxidable y una cámara de teflón donde se deposita la solución en el tratamiento hidrotermal (figura 1.3). Durante este proceso se calienta la solución dentro del autoclave, el cual evita la fuga de compuestos. Así, se crea un ambiente a alta presión, crucial para estos procesos. Varios parámetros como la temperatura, presión, solvente, naturaleza de los precursores y tiempo de reacción influyen en las propiedades del material sintetizado [35, 36].

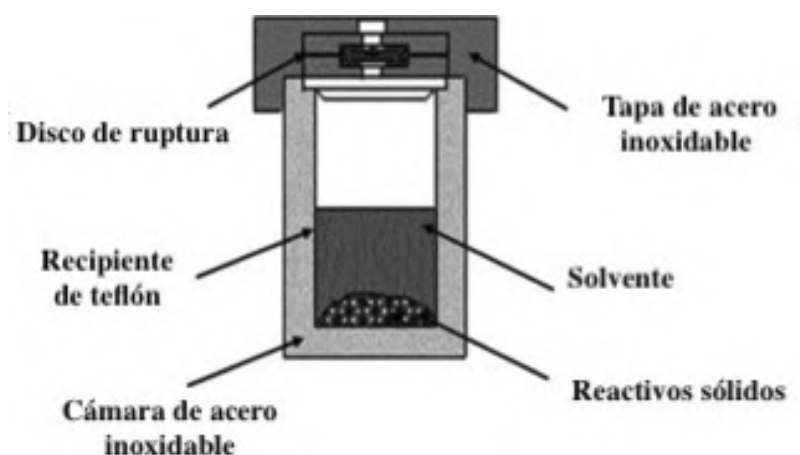


Figura 1.3: Partes de un autoclave. Imágen modificada de [37].

Durante el tratamiento hidrotermal ocurren dos procesos, nucleación y crecimiento del cristal. La nucleación es la formación de cuerpos sólidos muy pequeños dentro de una solución homogénea sobresaturada. Una vez formado un núcleo estable, se incorporan a este nuevas moléculas, dando lugar al crecimiento del cristal [38]. La estabilidad de los cristales que se forman en este proceso depende de su tamaño. Generalmente, los cristales con dimensiones más pequeñas tienden a ser inestables, por lo que es probable que estos se disuelvan en la solución y se re-cristalicen alrededor de núcleos más grandes que son relativamente más estables. Este mecanismo físico se conoce como Maduración de Ostwald [39]. El crecimiento de las partículas ocurre a través de iones disueltos que se propagan hacia regiones de menor concentración de soluto. Esta difusión controla el proceso de crecimiento de los cristales, que finaliza cuando el valor de solubilidad alcanza un equilibrio termodinámico [40, 41]. Por es-

ta razón es crucial que los precursores estén disueltos homogéneamente en la solución al iniciar los procesos hidrotermales.

Comúnmente se agregan al sistema ácidos o agentes mineralizantes para mejorar la solubilidad de los precursores, como la urea (CON_2H_4) [42], hidróxido de sodio (NaOH) o metenamina ($C_6H_12N_4$) [43]. Estos reactivos forman complejos móviles solubles que permiten la presencia de iones con la valencia necesaria para las reacciones, ayudando a estabilizar las estructuras más densas [44, 45]. Además, ajustar la temperatura y el tiempo en estos procesos permite mejorar la solubilidad de los reactivos y, por lo tanto, propicia un mayor control del tamaño y la cristalinidad del material obtenido [46-48].

El primer paso en una síntesis hidrotermal es determinar las concentraciones iniciales de los precursores y tener control de factores termodinámicos como la presión y temperatura. Mejores condiciones de presión y temperatura facilitan la difusión entre las partículas al reducir la viscosidad de la solución, lo que promueve la solubilidad y afecta el crecimiento del cristal [49, 50]. Tras obtener los resultados iniciales, se deben optimizar los parámetros químicos del proceso para la síntesis del material objetivo.

Después del tratamiento hidrotermal, se recolecta el precipitado mediante lavados, se evapora la solución y mediante calcinación se obtiene el material con estructura porosa. Así, el método hidrotermal permite la síntesis directa de diversos materiales porosos, lo cual representa una gran ventaja en términos de costo [41]. Este método es ampliamente utilizado para sintetizar esferas huecas [51, 52], materiales unidimensionales como tubos, alambres y varillas [53, 54], materiales bidimensionales [55, 56] y materiales heteroestructurados [57, 58].

1.4.2. Caracterización

1.4.2.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica ampliamente utilizada para evaluar la cristalinidad y la estructura de muestras sólidas. Esta técnica se basa en irradiar una muestra cristalina con radiación electromagnética de longitud de onda comparable con las separaciones interatómicas de un sólido cristalino. Esta interacción provoca la difracción de los rayos a ángulos que dependen de las distancias interatómicas.

Mediante la ley de Bragg se pueden determinar los ángulos en los que los rayos X son difractados:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1.1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos incidentes, d_{hkl} es la distancia entre los planos de la red cristalina y 2θ el ángulo de la dirección relativa al haz incidente. Los subíndices hkl son los índices de Miller que permiten identificar direcciones y planos en un cristal [59].

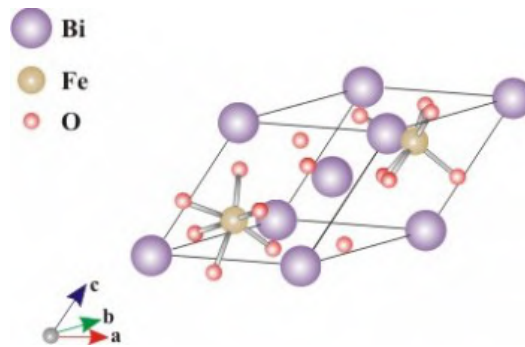


Figura 1.4: Estructura romboédrica de la ferrita de bismuto [60].

Para cualquier sistema cristalino, d_{hkl} se puede relacionar con los parámetros de red a , b , c , λ , β , γ [61].

La ferrita de bismuto posee una estructura romboédrica ($a = b = c$, $\lambda = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) de grupo espacial $R3c$. Para la BFO: $a = 5.63 \text{ \AA}$ y $\lambda = 89.45^\circ$

[62]. La figura 1.7 muestra la estructura de la BFO.

La relación antes mencionada entre la distancia interplanar y los parámetros de red para una estructura romboédrica es [61]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \lambda + 2(hk + kl + hl) \cos^2 \lambda - \cos \lambda}{a^2(1 - 3 \cos^2 \lambda + 2 \cos^3 \lambda)} \quad (1.2)$$

Como se observa, los posibles ángulos de intensidad difractada dependen únicamente del tamaño y la forma de la celda unitaria.

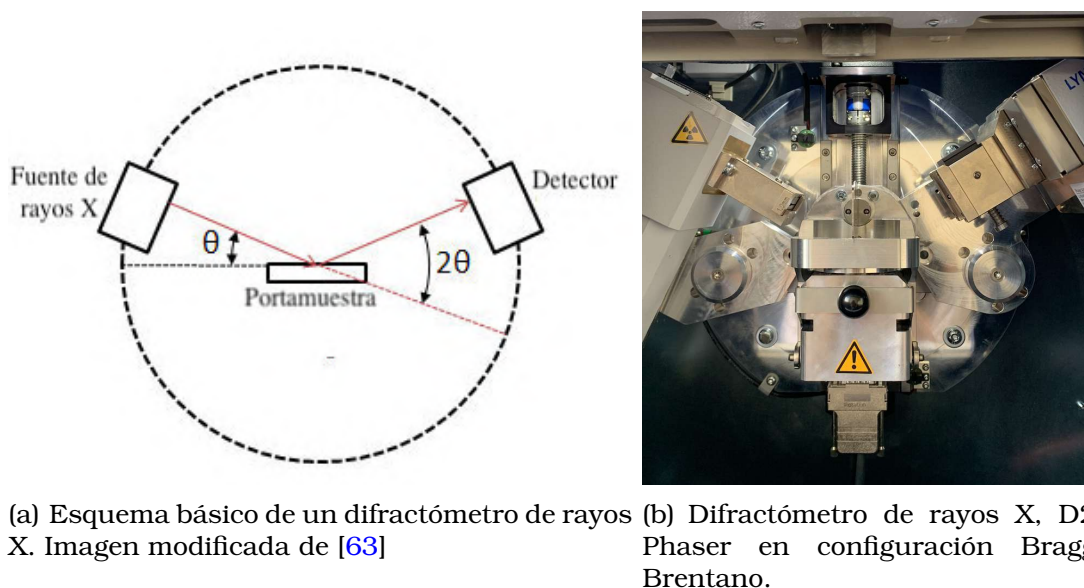


Figura 1.5: Difractómetro de rayos X

Un difractómetro de rayos X para muestras en polvo está compuesto principalmente de una fuente de rayos X, el portamuestra y un detector, como se muestra en la figura 1.5(a). Una de las configuraciones más utilizadas en un difractómetro es la Bragg-Brentano, donde la muestra y la fuente permanecen fijas y el detector se mueve, manteniendo el ángulo 2θ (figura 1.5(b)). La orientación aleatoria de los cristalitas en la muestra en polvo permite detectar varios picos de difracción según varía el ángulo 2θ [59]. Así, el patrón de difracción obtenido para cada compuesto es único, por lo que se puede caracterizar una muestra mediante este método. La figura 1.6 presenta el patrón de difracción de la BFO.

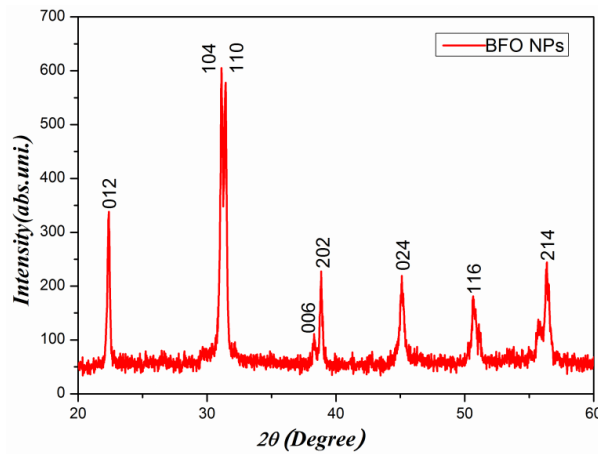


Figura 1.6: Patrón de difracción de la ferrita de bismuto con los índices de Miller correspondiente a cada pico [64]

1.4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Un microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones enfocados para crear una imagen ampliada de una muestra [65]. Un detector recolecta los electrones salientes de la muestra después de la interacción y forma una imagen.

Cuando un haz de electrones interactúa con la superficie de una muestra se producen dos tipos de electrones: electrones retrodispersados y electrones secundarios. Los electrones retrodispersados son aquellos producidos por choques elásticos con los átomos en la muestra, mientras que los electrones secundarios son los que salen de la muestra debido a que fueron desplazados por los electrones incidentes [65].

Los detectores usualmente capturan dos tipos de imágenes: una imagen de electrones secundarios y una imagen de electrones retrodispersados. En una imagen de electrones secundarios se revelan características de la superficie de la muestra. Así, los puntos más brillantes en este tipo de imágenes corresponden a bordes, picos o estructuras finas ya que los electrones secundarios pueden escapar fácilmente de estas características. En cambio, los tonos grises en una imagen de electrones retrodispersados provienen del peso atómico de los elementos constituyentes en la muestra. Las zonas más brillantes en estas imágenes se deben a los

choques con átomos de mayor Z . Cabe recalcar que debido a la penetración mínima del haz de electrones en la muestra, solo se puede analizar la superficie [65].

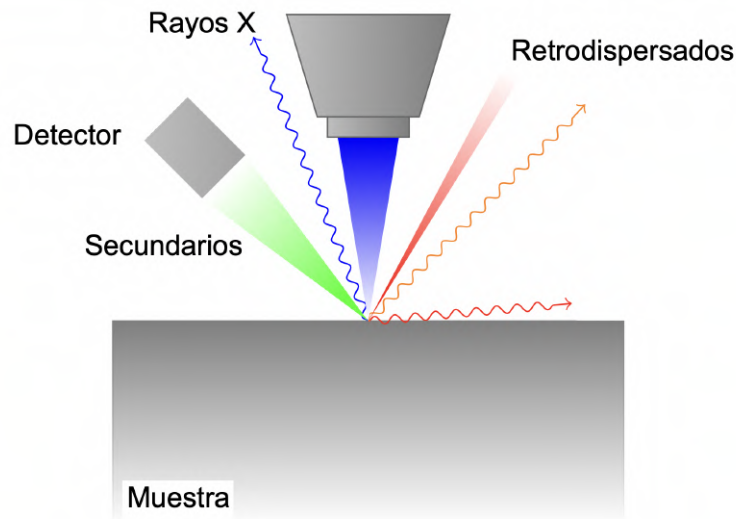


Figura 1.7: Esquema de las interacciones en un microscopio electrónico de barrido [66].

1.4.2.3. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) es una técnica microanalítica que puede proporcionar información sobre la composición química de una muestra para elementos con número atómico (Z) > 3 [67]. Cuando los electrones interactúan con la materia se producen dos tipos de radiación: de Bremsstrahlung y rayos X característicos.

Los rayos X característicos son generados por la expulsión de electrones de las capas internas de los átomos de la muestra. Las vacantes se llenan rápidamente por los electrones que caen desde los niveles superiores, emitiendo rayos X con frecuencias bien definidas asociadas a la diferencia entre los niveles de energía de los átomos de la muestra. Las energías de los rayos X característicos permiten identificar los elementos que componen la muestra, donde las intensidades de los picos cuantifican las concentraciones de los elementos. Por tanto, esta técnica se puede utilizar para hacer un mapeo elemental de la superficie de una

muestra y un análisis cuantitativo de las concentraciones de elementos en diferentes fases de la muestra [67].

1.4.2.4. Espectroscopía UV-Vis y Método de Tauc

La espectroscopía UV-Vis es una técnica cuantitativa utilizada para medir la cantidad de luz que absorbe una sustancia química. Esto se hace midiendo la intensidad de la luz que pasa a través de una muestra con respecto a la intensidad de la luz a través de un blanco de referencia. Esta técnica se puede utilizar varios tipos de muestras como líquidos, sólidos, películas delgadas o vidrio [68].

Para muestras opacas se utiliza una esfera integradora cuya función es integrar espacialmente el flujo radiante en las mediciones de reflectancia difusa. Así, mediciones de espectroscopía UV-Vis arroja datos de reflectancia en función de la longitud de onda [69].

Para estimar el gap de energía a partir del espectro de reflectancia UV-Vis se utiliza el método de Tauc [70, 71] el que se basa en el hecho de que el coeficiente de absorción (α), dependiente de la energía, puede linealizarse de la siguiente manera:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (1.3)$$

donde h es la constante de Plank, ν la frecuencia del fotón, E_g el gap de energía y B una constante. El factor γ depende del tipo de transición que se considere y toma el valor 1/2 para transiciones directas y 2 para transiciones indirectas [71]. Se plantea una función para pasar del espectro de reflexión al de absorción de la forma:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (1.4)$$

donde R_∞ es la reflectancia de una muestra de grosor infinito. Así, se

tiene que:

$$\left(\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} h\nu \right)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (1.5)$$

Por lo que el punto de intersección al eje x del ajuste lineal de la gráfica da una estimación del gap energético.

1.4.3. Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso que involucra un cambio de la velocidad de una reacción química al exponerse a la luz. Al material que causa el cambio de la velocidad de estas reacciones se lo conoce como fotocatalizador, usualmente los fotocatalizadores son semiconductores [72]. Los semiconductores tienen un banda prohibida entre 1.5 eV y 3 eV, que permite la absorción de luz creando pares electrón-hueco que van a participar en procesos de óxido-reducción [73]. Uno de las principales aplicaciones de la fotocatálisis es la degradación de contaminantes orgánicos [74].

En un procedimiento típico de fotocatálisis: un electrón en la banda de valencia del fotocatalizador se excita a la banda de conducción al absorber luz con una longitud de onda adecuada, lo que conduce a la generación de pares electrón-hueco en la banda de valencia y conducción, respectivamente [6, 72]. En esta etapa hay dos posibilidades:

1. Los portadores de carga producidos se recombinan y liberan energía en forma de calor.
2. El portador de carga puede reaccionar aún más con un donante de electrones o un aceptor de electrones en la superficie del fotocatalizador.

En el primer caso, no tiene lugar ninguna reacción. La figura 1.8 muestra un esquema de las reacciones que ocurren en un proceso de fotocatálisis. Los electrones fotogenerados reaccionan con el oxígeno adsorbido en la superficie para formar los radicales superóxido. Estos radicales participan en el proceso de degradación del contaminante, desprendiendo

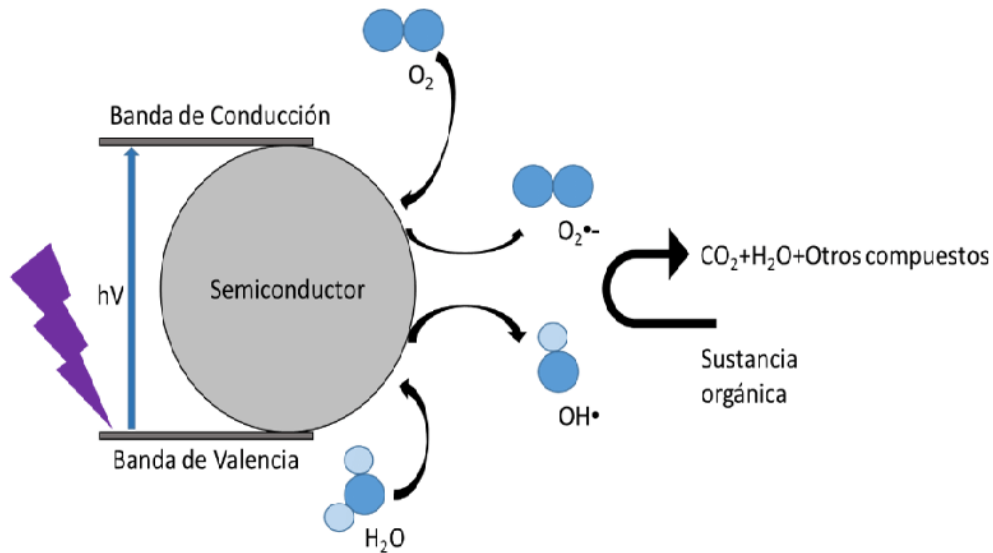


Figura 1.8: Esquema del proceso de fotocatalisis [75].

CO_2 , H_2O . Este proceso se conoce como mineralización [6]. Por otro lado, los huecos reaccionan con las moléculas de agua para formar radicales hidroxilos que son muy efectivos para degradar contaminantes orgánicos. Además, ocurren procesos de oxidación directa del contaminante.

Se han utilizado varios materiales semiconductores en experimentos de fotocatalisis como TiO_2 [76], $LaFeO_3$ [77], $FeTiO_3$ [78] y $GdFeO_3$ [79]. El mayor inconveniente de estos materiales es su ancha banda prohibida, que absorbe la energía en el espectro UV, el cual representa solo el 4% de la energía solar [80]. La ferrita de bismuto muestra una gran ventaja en este aspecto ya que su brecha energética (2.3 eV - 2.5 eV) permite la absorción de luz visible [81-83]. Las propiedades multiferróicas de la BFO a temperatura ambiente promueven la separación de cationes y aniones mejorando su actividad fotocatalítica, además de ser un material con alta estabilidad química a largo plazo y no toxicidad [84]. Así, la ferrita de bismuto es un gran material para estudios de fotocatalisis.

Dopar al material en porcentajes pequeños, entre el 5% y 10%, con metales de transición de tierras raras como La, Gd o Nd es una técnica muy utilizada para mejorar las propiedades fotocatalíticas. Zhang et al. en su estudio del efecto de dopar a BFO con gadolinio, sintetizó $(Bi_{1-x}Gd_x)FeO_3$,

$x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05$) mediante el método sol-gel observando un decremento en el volumen de la celda unitaria y una disminución de la banda prohibida con el aumento del dopaje [85]. Mohan et al. y Guo et al. reportaron nano-partículas de BFO dopadas con gadolinio hasta el 15% sintetizadas por métodos sol-gel y combustión, respectivamente, logrando un porcentaje de degradación de azul de metileno y rodamina B del 94% [10, 86]. Así se demuestra que una pequeña cantidad de dopante puede restringir la tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados e introduce niveles energéticos intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción que permiten la creación de pares electrón-hueco en un mayor rango de energía, lo que ayuda a mejorar la actividad fotocatalítica del fotocatalizador[5].

Varios factores como el tamaño de partícula, morfología, área superficial, método de síntesis, pH, concentración inicial de contaminantes, fuente de luz, entre otros, han demostrado que afectan a la actividad fotocatalítica. Generalmente se usa la rodamina B (RhB), el 4-nitrofenol, el naranja de metilo (MO), el azul de metileno (MB) y el 4-clorofenol como contaminantes modelo en pruebas de fotocatalizadores.

Fei et al. mediante el método hidrotermal sintetizaron microesferas de BFO como fotocatalizador, observando un mayor rendimiento fotocatalítico al degradar azul de metileno [7]. El tamaño del cristal afecta significativamente la actividad fotocatalítica debido a la fácil transferencia de cargas en la superficie del fotocatalizador. Huang et al. [8] sintetizaron partículas de BFO con distintas morfologías mostrando que la mayor eficiencia de degradación fotocatalítica se obtiene para la morfología tipo panel debido a su mayor área superficial. Por lo tanto, el área superficial podría ser uno de los factores clave para mejorar la actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz.

Wang et al. y Wu et al. sintetizaron $LaFeO_3$ [87] y $LaMnO_3$ [28] mediante métodos hidrotermales y sol-gel respectivamente. Huo et al. encontraron [88] microesferas de BFO son ocho veces más eficientes en la degradación de azul de metileno, en comparación con el TiO_2 .

La tabla 1.1 muestra los resultados de investigaciones recientes donde se sintetizaron estructuras basadas en BFO para la degradación de Rodamina B. Como se puede observar, se emplean varios métodos de síntesis con distintas morfologías para estudiar la respuesta fotocatalítica del material. En este caso, todos los estudios han variado el pH para mejorar la actividad fotocatalítica, presentando en el mejor caso un 99% de degradación de Rodamina B en 45 minutos.

Muestra	Método	Morfología	pH	Tiempo	% Deg.	Ref.
$BiFeO_3$	sol-gel	cúbica	2.04	120	79	[10]
$Bi_{0.95}Gd_{0.05}FeO_3$					83	
$Bi_{0.9}Gd_{0.1}FeO_3$					94	
$BiFeO_3$	ultrasónico	esférica	2.5	45	99	[89]
			3.5		77	
$BiFeO_3$	nanocasting	esférica	2	45	95	[90]
$BiFeO_3$	sol-gel	esférica	4.5	60	78	[91]
			2.5		88	
$Bi_{0.9}Ag_{0.1}FeO_3$	hidrotermal	cúbica	6	180	79	[92]
$BiFeO_3$	nueva	grano	0.5	60	86	[93]
			1		99	
			2		72	

Tabla 1.1: Revisión bibliográfica de muestras de ferrita de bismuto dopadas y sin dopar.

En la actualidad la investigación sobre BFO se centra en diseñar un método de síntesis para obtener nanoestructuras con una morfología y banda prohibida adecuada que mejore la respuesta fotocatalítica, establecer la correlación entre la estructura de BFO y la actividad fotocatalítica para comprender el mecanismo de separación del electrón y el hueco fotogenerados, con el fin potencializar las diversas aplicaciones. Basados en lo presentado, se espera que esferas huecas de BFO, con paredes en la escala nanométrica tengan mejores propiedades fotocatalíticas debido a su mayor área superficial.

En un experimento de fotocátalisis se utiliza espectrometría UV-Vis. Un espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra en función de la longitud de onda de la

radiación electromagnética [94]. La ley de Lambert-Beer relaciona la absorbancia con la concentración del compuesto según la ecuación:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (1.6)$$

donde A es la absorbancia, I_0 la intensidad, I la intensidad de la luz transmitida ϵ es el coeficiente de absorción molar, l la longitud de camino óptico y c la concentración de la muestra. Por tanto, mediante el análisis de los picos del espectro de absorción se puede cuantificar la degradación del contaminante.

Capítulo 2

Metodología

En esta sección se detallan las diferentes condiciones de síntesis empleadas para obtener esferas huecas de BFO. Se usaron dos métodos de síntesis, templado suave e hidrotermal. Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía difusa y espectroscopía ultravioleta-visible. Por último, se eligió una muestra para someterla a experimentos de fotocatalisis, utilizando Rodamina B (RhB) como contaminante orgánico modelo.

2.1. Síntesis de esferas huecas de BFO dopadas y sin dopar.

Con el fin de obtener esferas huecas de BFO, se emplearon dos métodos de síntesis en este trabajo: método de templado suave y método hidrotermal.

Síntesis por templado suave:

Como se mencionó anteriormente, el método de templado suave es un proceso de autoensamblaje inducido por materiales tensioactivos, en este caso se utilizó plurónico (P123), el cual actúa como agente director de estructura.

Para estudiar el efecto de la concentración de plurónico 123 en la pureza y morfología del compuesto, se sintetizaron muestras con 4 concentraciones de P123 diferentes.

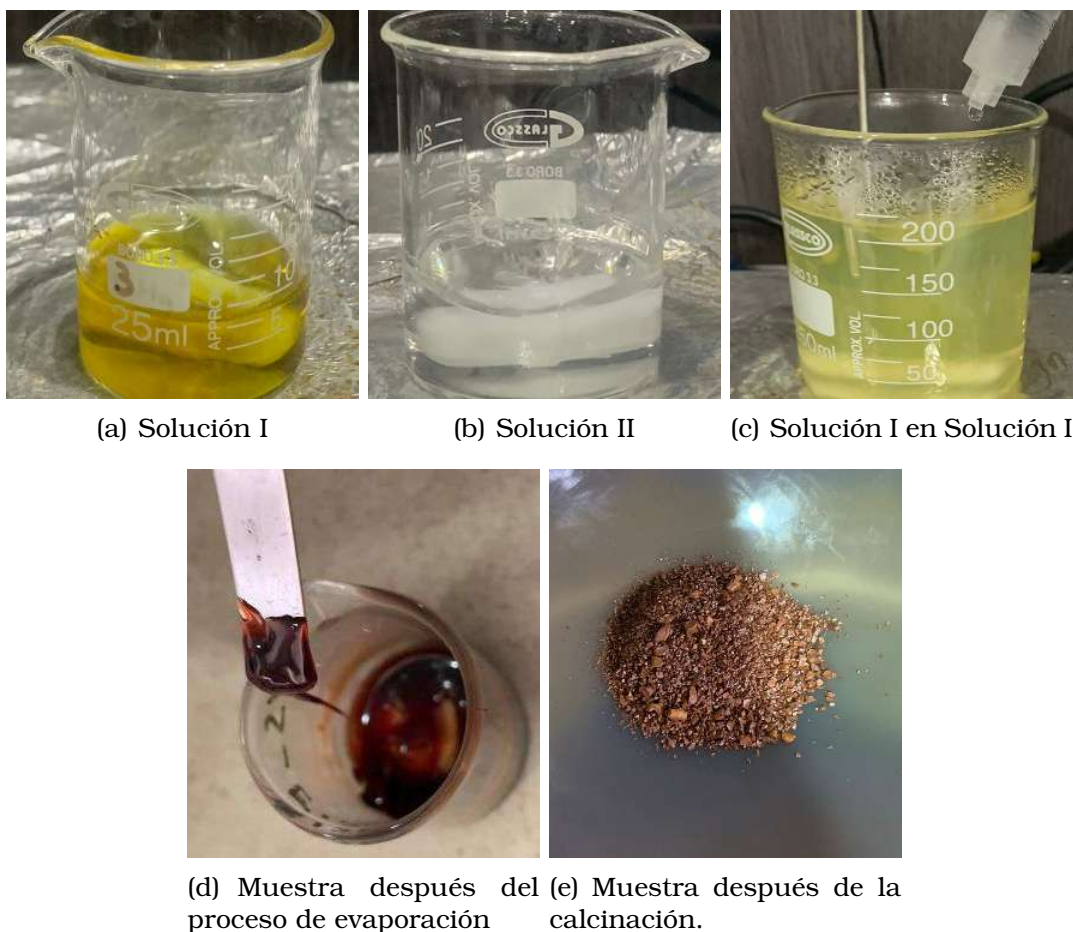


Figura 2.1: Proceso de síntesis de BFO empleando el método de templado suave.

En un proceso de síntesis típico, como se muestra en la figura 2.1: 3.71 g de nitrato de bismuto pentahidratado $[Bi(NO_3)_3(H_2O)_5]$ de pureza $\geq 98\%$ (Sigma-Aldrich), 3 g de nitrato de hierro nonahidratado $[Fe(NO_3)_3(H_2O)_9]$ de pureza $\geq 99.95\%$ (Sigma-Aldrich) y 2.9 g de ácido cítrico de pureza $\geq 99.5\%$ (Sigma-Aldrich) fueron disueltos en 18 mL de agua destilada. Se agitó la solución a 250 rpm por 90 minutos para formar la Solución I (figura 2.1(a)). Por otro lado, se disolvieron 0.945 g de plurónico P123 (Sigma-Aldrich) en 12 mL de una solución de agua destilada y

etanol [CH_3CH_2OH] de pureza $\geq 99.8\%$ (Sigma-Aldrich) (19:1) y se agitó a 250 rpm por 60 minutos para formar la Solución II (figura 2.1(b)). Después, se añadió la Solución II a la Solución I por goteo (figura 2.1(c)) y se agitó la nueva solución por 60 minutos a 250 rpm. Se dividió la solución en cuatro muestras de igual volumen. La concentración de P123 se ajustó a 3.0 mM, 3.3 mM, 3.6 mM y 4.6 mM añadiendo 6.07 mL, 4.84 mL, 3.81 mL y 1.35 mL de agua destilada, respectivamente. Posteriormente, se agitaron las muestras a 80 rpm por 10 horas. Se evaporaron las muestras a $50^\circ C$ por 3 horas y se secaron en un horno por 270 minutos a $150^\circ C$, hasta obtener un gel (figura 2.1(d)). Finalmente, se molieron las muestras y se las calcinó en una mufla por 6 horas a $550^\circ C$ (figura 2.1(e)).

Además, se sintetizaron muestras de BFO dopadas con gadolinio al 5% con todas las concentraciones mencionadas anteriormente, siguiendo el mismo proceso de síntesis. En este caso, se utilizaron 3.42 g de nitrato de bismuto pentahidratado [$Bi(NO_3)_3(H_2O)_5$], 3 g de nitrato de hierro nonahidratado [$Fe(NO_3)_3(H_2O)_9$], 0.168 g de nitrato de gadolinio hexahidratado [$Gd(NO_3)_3(H_2O)_6$] de pureza $\geq 99.98\%$ (Sigma-Aldrich) y 2.90 g de ácido cítrico.

Finalmente, se sintetizó BFO utilizando metoxietanol como solvente. 1.24 g de nitrato de bismuto pentahidratado, 1 g de nitrato de hierro nonahidratado y 0.97 g de ácido cítrico se disolvieron en 5.91 mL de metoxietanol [$C_3H_8O_2$] de pureza $\geq 99.8\%$ (Sigma-Aldrich) y se agitó a 250 rpm por 90 minutos (Solución I). La Solución II se preparó con 0.32 g de P123 disuelto en metoxietanol agitado por 60 minutos a 250 rpm. Después, se añadió la Solución II a la Solución I por goteo, logrando una concentración de P123 de 4.6 mM. Se agitó la nueva solución por 10 horas a 80 rpm. A continuación, se evaporó la muestra a $50^\circ C$ hasta obtener un gel y se secó a $150^\circ C$ por 4 horas. Por último, se calcinó la muestra siguiendo el siguiente patrón: 2 horas a $200^\circ C$ ($2^\circ C/min$) y 1 hora a $500^\circ C$ ($1^\circ C/min$).

La tabla 2.1 muestra un resumen de las muestras sintetizadas con su respectiva identificación.

ID	Dopada	Conc. P123 (mM)	Solvente
TS1	-	3.0	Agua
TS2		3.3	
TS3		3.6	
TS4		4.6	
TS5	5 %	3.0	
TS6		3.3	
TS7		3.6	
TS8		4.6	
TS9	-	4.6	Metoxietanol

Tabla 2.1: Identificación de las muestras de BFO y BFO dopada sintetizadas por el método de templado suave.

Síntesis por método hidrotermal:

Como se explicó, este método se basa en crear un ambiente de reacción de alta temperatura y presión constante. Este sistema se crea a partir de una solución acuosa dentro de un autoclave, dispositivo que no permite el escape de ningún componente. En el proceso se disuelve y re-cristaliza una sustancia que, después de procesos de centrifugación y calcinación, forma el producto o muestra deseada.

Este trabajo se enfoca en encontrar los parámetros óptimos de síntesis para formar esferas huecas de BFO. Para lograr esto, se variaron ciertos parámetros en cada síntesis como: porcentaje de dopaje de gadolinio (Dop.), cantidad de nitrato de bismuto (Bi.), nitrato de hierro (Fe.), ácido cítrico (CA), urea, solvente (Sol.), tamaño del autoclave (Autoc.) y rampa de calcinación (Ramp.). A continuación se detallan los procesos generales de la síntesis, los parámetros utilizados para cada muestra se especifican en la tabla 2.2. La figura 2.2 muestra el esquema general de la síntesis.

Para las muestras H1-H6: nitrato de bismuto pentahidratado [$Bi(NO_3)_3(H_2O)_5$] de pureza $\geq 98\%$ (Sigma-Aldrich), nitrato de hierro nonahidratado [$Fe(NO_3)_3(H_2O)_9$] de pureza $\geq 99.95\%$ (Sigma-Aldrich) y ácido cítrico de pureza $\geq 99.5\%$ (Sigma-Aldrich) fueron disueltos en una solución 1:19



(a) Mezcla de los precursores en la solución de glicol etileno y agua. (b) Autoclave con la muestra después del tratamiento hidrotérmico.



(c) Muestra en el proceso de centrifugado. (d) Muestra después de la calcinación.

Figura 2.2: Proceso de síntesis de BFO y BFO dopada empleando el método hidrotérmico.

de glicol etileno [$C_2H_6O_2$] de pureza 99,8% (Sigma-Aldrich) y agua destilada. Luego de agitar la solución a 250 rpm por 1 hora, se añadió urea [$CO(NH_2)_2$] y se continuó agitando por 1 hora más (figura 2.2(a)). Después, la muestra se sometió al proceso hidrotérmico en un horno a $140^\circ C$ (figura 2.2(b)). Cuando el autoclave se enfrió naturalmente hasta alcanzar la temperatura ambiente, se centrifugó la muestra con una solución de agua destilada y etanol (19:1) a 1500 rpm por 8 minutos. Este proceso se repitió 6 veces (figura 2.2(c)). Las muestras fueron evaporadas a $80^\circ C$. Finalmente, se recogió el precipitado y se lo calcinó en una mufla siguiendo un patrón de calcinación determinado (figura 2.2(d)).

Para las muestras H7-H11 se varió ligeramente el procedimiento. Se disolvieron los precursores: ácido cítrico, nitrato de bismuto y nitrato de hierro en glicol etileno, y se mezcló por 20 minutos. Posteriormente se añadió urea y la cantidad de agua destilada necesaria para completar la solución (1:19) de glicol etileno y agua. Se continuó mezclando la solución por 20 minutos más y se sometió al proceso hidrotermal a 140°C . El proceso restante fue el mismo que se describió anteriormente. Esta variación permitió una mejor dilución de los precursores y una mayor homogeneidad en la solución llevada al proceso hidrotermal, así como una reducción en el tiempo de síntesis.

Además, se sintetizaron muestras de BFO dopadas con diferentes porcentajes de gadolinio. En este caso, se utilizó nitrato de gadolinio hexahidratado $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ de pureza $\geq 99.98\%$ (Sigma-Aldrich), calculado dependiendo del porcentaje de dopaje.

Para analizar el efecto del ácido utilizado en la muestra se repitió la muestra H1 con ácido tartárico $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6]$ de pureza $\geq 99.5\%$ (Sigma-Aldrich) (ID de la muestra: H1t).

ID	Dop.	Bi. [g]	Fe. [g]	AC [g]	Urea [g]	Sol. [mL]	Autoc. [mL]	Ramp.
H1	-	6.143	5.117	0.912	0.18	40	300	a
H2		3.072	2.559	0.456	0.09	20		
H3		0.984	0.808	0.384	0.12	40	50	b
H4					2.40			
H5					0.04			
H6	5%	1.166	1.023	0.183	0.04		100	
H7	-	0.999	0.803	0.192	0.18			
H8	-	2.998	2.424	0.576	0.54	120	300	
H9	3%	2.823						
H10	5%	2.765						
H11	10%	2.619						

Tabla 2.2: Identificación de las muestras de BFO y BFO dopada sintetizadas por el método hidrotermal.

Las rampas de calcinación utilizadas fueron:

a) 2 horas a 200°C y 1 hora a 500°C con una velocidad de calentamiento

de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$

b) 1 hora a 200°C y 1 hora a 550°C con una velocidad de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Finalmente, se realizaron lavados con ácido acético y ácido nítrico a la muestra H1 para estudiar su efecto en la morfología y pureza del compuesto.

2.2. Caracterización:

Las fases cristalinas de las muestras se identificaron usando difracción de rayos X (D2 Phaser, Bruker) con un tubo de cobre de 1.54184 \AA para ángulos $2\theta \in [15^{\circ} : 60^{\circ}]$. Utilizando el software DIFRACC.EVA se realizó un análisis semi-cuantitativo del patrón de difracción para identificar fases secundarias y porcentajes de cristalinidad.

El análisis morfológico de la muestra se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva. Se utilizó un microscopio electrónico (MIRA 3, TESCAN) de emisión de campo equipado con un detector Bruker X-Flash 6–30 con una resolución de 123 eV en $\text{Mn K}\alpha$.

Después, se seleccionó la muestra con mejor morfología y menor cantidad de impurezas. Se midió el espectro de reflectancia mediante espectroscopía UV-Vis (Perkin Elmer) para longitudes de onda $\lambda \in [200 : 1000] \text{ nm}$ con esfera integradora. Se estimó el valor de la brecha energética según el método de Tauc.

2.3. Experimentos de Fotocatálisis:

Como se ha mencionado anteriormente, para los experimentos de fotocatálisis se trabajó con rodamina B como contaminante modelo disuelto en agua con una concentración de 5mg/L .



Figura 2.3: Arreglo experimental de fotocatalisis.

Antes de medir la actividad fotocatalítica de la BFO, se realizó un estudio para determinar la concentración óptima de catalizador en 2 mL de la solución de rodamina B. Para esto se prepararon varias muestras de rodamina B con diferentes concentraciones de BFO. Las muestras fueron irradiadas con 4 lámparas de 427 nm dispuestas como se muestra en la figura 2.3. Las muestras se mantuvieron en constante irradiación y agitación por 2 horas. Después se midió el espectro de absorbancia usando un espectrofotómetro (Genesys 30, Thermo Scientific).

Los experimentos de fotocatalisis se pueden hacer de dos formas. Irradiando una muestra grande y sacando alícuotas para analizar el espectro, o preparando varias muestras en menor cantidad e irradiarlas juntas. Se trabajó con la segunda opción para evitar la disminución de catalizador al extraer las alícuotas. Se prepararon 8 muestras de 2 mL de rodamina B (5mg/L) y BFO. Las muestras se cubrieron con papel aluminio y se agitaron por una hora, según la disposición que muestra la figura 2.3. Después, sin dejar de agitar, se encendieron las lámparas y se retiró una muestra cada 30 minutos. Estas muestras fueron analizadas mediante espectrofotometría visible para obtener el porcentaje de degradación de rodamina B en función del tiempo.

Finalmente, se realizó un estudio de la eficiencia de reutilización del catalizador. Después del primer experimento de fotocátalisis se centrifugó la muestra a 1000 rpm por 3 minutos para recolectar el catalizador precipitado. Este catalizador se volvió a utilizar en 3 experimentos de fotocátalisis siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente.

Capítulo 3

Resultados, conclusiones y recomendaciones

3.1. Resultados

3.1.1. Muestras sintetizadas por métodos de templado suave

La identificación de las fases de las muestras sintetizadas por el método de templado suave se realizó mediante DRX. En la figura 3.1 se observan los patrones de difracción de las muestras TS1 - TS8 que corresponden a las concentraciones mencionadas en la metodología con dopaje y sin dopaje. Usando el software DIFRACC.EVA se realizó un análisis semicuantitativo que permitió estimar el porcentaje de impurezas en la muestra. Los asteriscos morados en la figura 3.1 representan los picos correspondientes a $BiFeO_3$, mientras que los asteriscos naranjas representan los picos de Bi_2O_3 (la única impureza encontrada).

Como se observa en la figura 3.1 (a), las muestras sin dopaje presentan porcentajes cercanos de impurezas, sin encontrarse una tendencia fija. En el caso de las muestras dopadas (figura 3.1 (b)) se observa una aparente disminución de las impurezas para concentraciones 3.3 mM y 3.6 mM. Sin embargo, dado que se realizó un análisis semi-cuantitativo, se evita realizar una afirmación sobre la mejora en la fase del material.

Un análisis cuantitativo, utilizando por ejemplo, el método de Rietveld, permitirá determinar si realmente disminuyen las impurezas al dopar el material. Lo último se encuentra fuera del alcance de este proyecto.

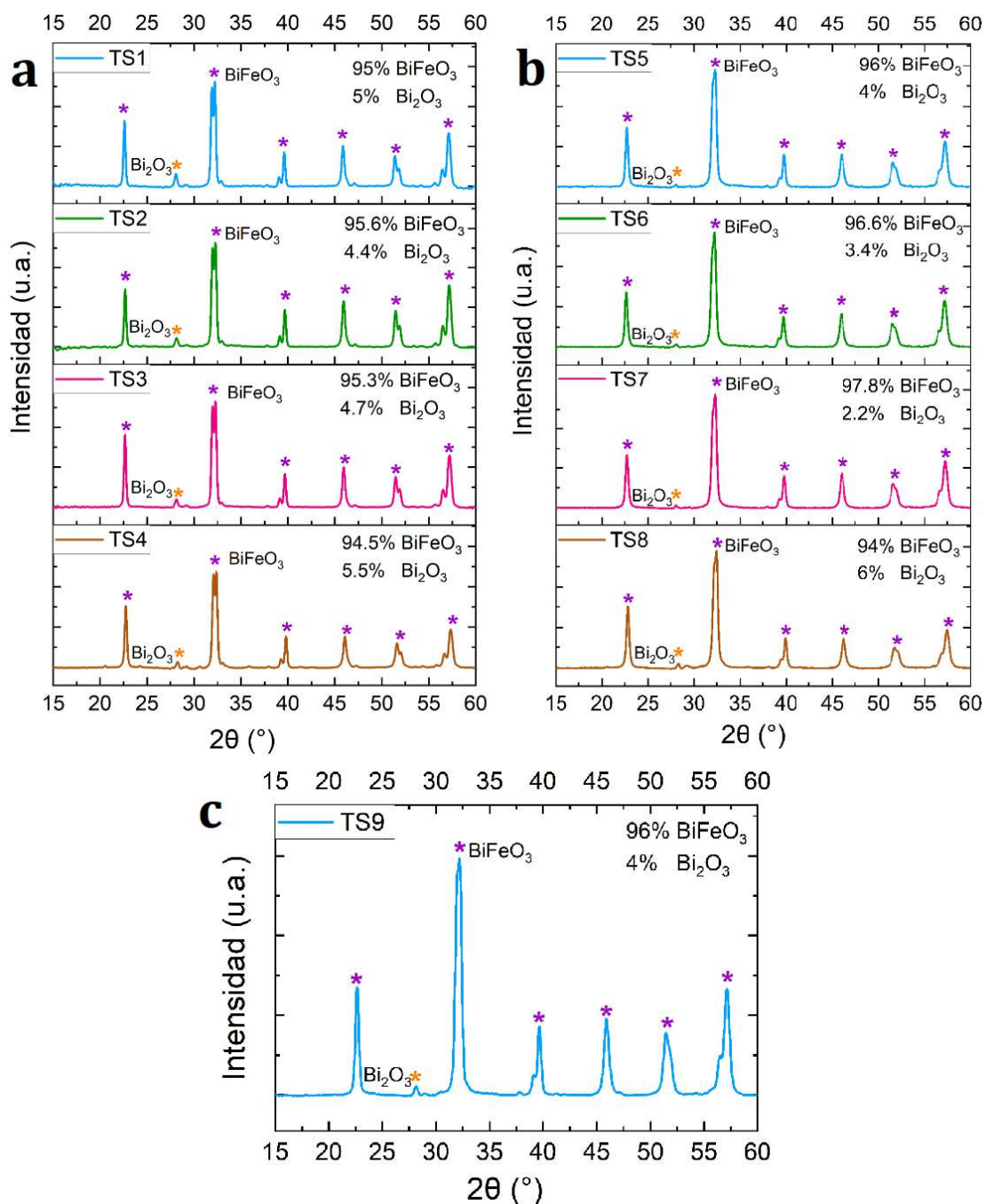


Figura 3.1: Patrones de difracción de las muestras TS1-TS9 y análisis semi-cuantitativo de las fases. **(a)** Muestras sin dopaje con diferente concentración de P123. **(b)** Muestras dopadas al 5% con Gd con diferente concentración de P123. **(c)** Muestra TS9: metoxietanol como solvente en la síntesis.

Al comparar las muestras dopadas y sin dopar para una misma concentración se evidencia una reducción en el porcentaje de impurezas como se reporta en la literatura [95-98]. A excepción de la muestra más concentrada, que presentan porcentajes similares de impurezas.

Los resultados obtenidos mediante DRX muestran que el utilizar metoxietanol, como solvente en la síntesis, reduce el porcentaje de impurezas (figura 3.1 (c)), si lo comparamos con las muestras anteriores para una misma concentración (TS4 y TS8). Cabe recalcar que en la síntesis de las muestras se observaron varias diferencias cualitativas como una disminución en el tiempo de disolución de los precursores y mayor homogeneidad después de las 10 horas de mezcla, lo que presenta una ventaja metodológica.

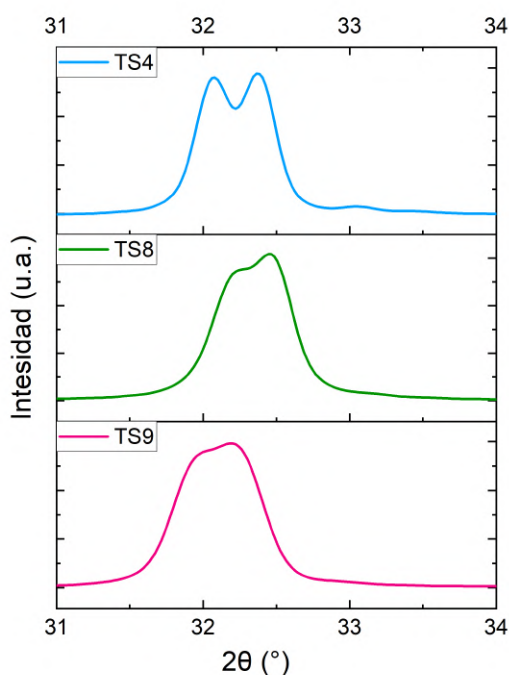


Figura 3.2: Doble pico característico de la BFO para muestras 4.6 mM: sin dopar (TS4), dopada (TS8) y con metoxietanol como solvente (TS9).

La figura 3.2 muestra un acercamiento en el doble pico característico de BFO. Para una misma concentración se observa que el doble pico en la muestra sin dopaje desaparece al dopar con Gd al 5%. Esto se debe a que al dopar se están sustituyendo átomos de Bi^{+3} por Gd^{+3} lo que genera

un cambio en la estructura, reflejándose en una aparente combinación de los picos.

Lo mismo se observa al cambiar el solvente de la síntesis por metoxietanol. Notemos que la muestra TS9 no está dopada, por lo que la desaparición de los picos se lo puede atribuir a la acción del solvente durante la síntesis. Sin embargo, para futuros estudios se recomienda repetir esta síntesis con el fin de corroborar este resultado. En este trabajo nos centramos en el método hidrotermal, como se mostrará adelante, por lo que no se repitió esta síntesis.

Es importante señalar que no se puede concluir nada sobre el aparente desplazamiento de los picos porque se usó un portamuestras de bajo fondo. Al utilizar este portamuestra no se puede asegurar una altura fija en la preparación de la muestra, por lo que todos los picos se desplazarán [99]. Como identificamos las fases del compuesto y no la posición de los picos, no fue necesario sintetizar mayor cantidad de muestra.

En la figura 3.3 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido en donde se analizó el efecto de la concentración de P123 y el dopaje en la morfología. En las figuras 3.3 (a), 3.3 (c) y 3.3 (e) observamos que conforme la concentración de P123 aumenta, en las muestras sin dopar, se forman más esferas. En todos los casos las esferas están aglomeradas alrededor de una especie de esponja, en el caso de menor concentración, figura 3.3 (a), la esponja es menos porosa. Mientras la concentración aumenta, se van formando cúmulos en la esponja base que llevan a la formación de esferas, como se ve en las figuras 3.3 (c) y 3.4. En el caso de mayor concentración, figura 3.3 (e), se tiene la formación de más esferas, pero estas no se desprenden de la esponja, más bien están conectadas mediante una especie de canales.

Al observar las figuras 3.3 (b), 3.3 (d) y 3.3 (f) notamos una clara mejora en la morfología de las muestras dopadas respecto a las sin dopar. De igual manera que para las muestras sin dopar, a medida que aumenta la concentración también lo hace el número de esferas y se reduce

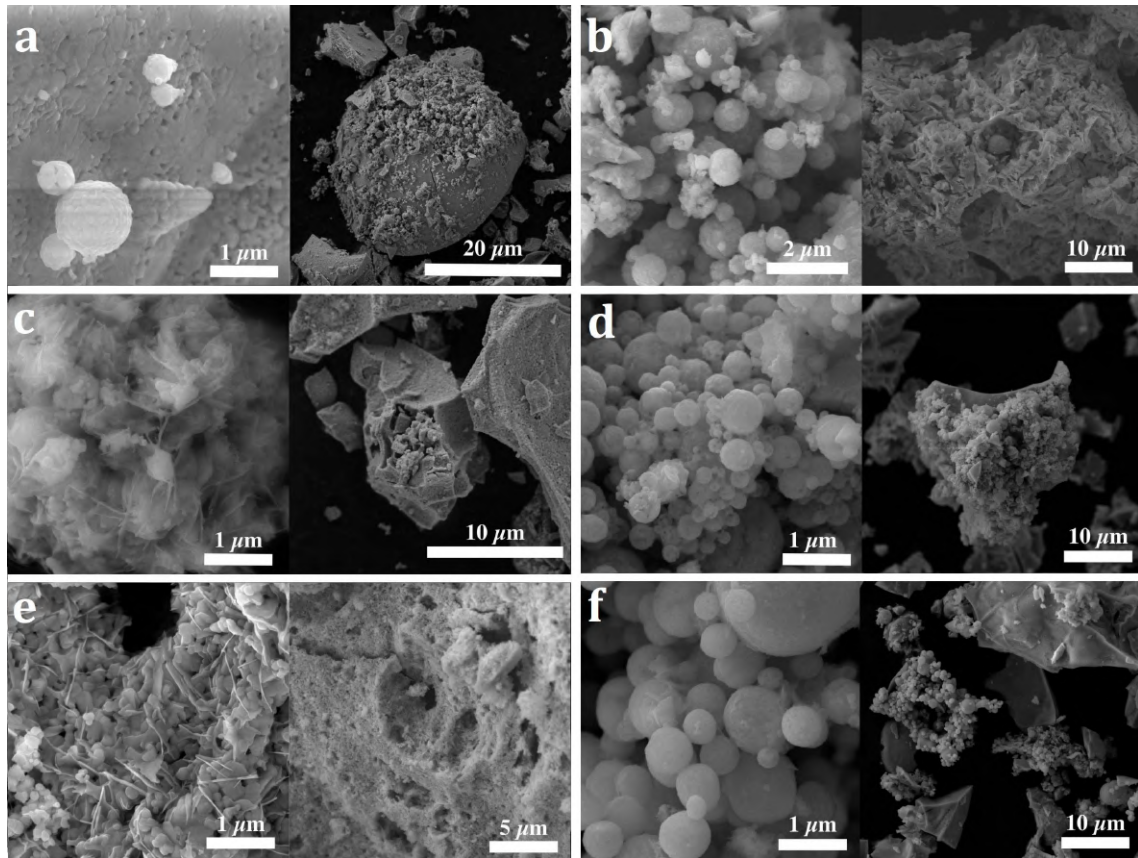


Figura 3.3: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de muestras sin dopar (izquierda) y dopadas (derecha) tomadas con diferente magnificación. **(a)** TS1. **(b)** TS5. **(c)** TS2. **(d)** TS6. **(e)** TS4. **(f)** TS8.

la cantidad de cúmulos alrededor de ellas. También se puede notar que el tamaño de las esferas aumenta conforme lo hace la concentración de P123, esto no es favorable en aplicaciones de fotocatalisis, ya que la relación de área superficial por volumen es menor en este caso.

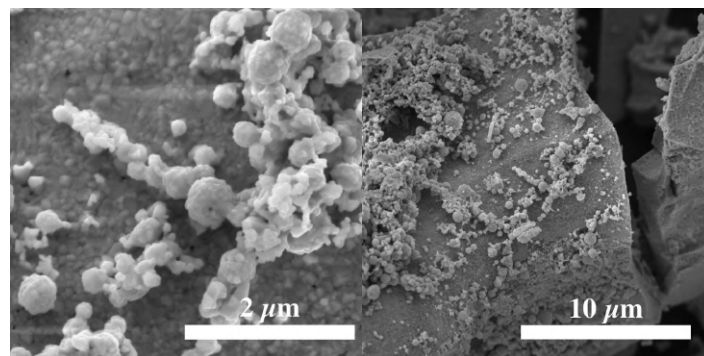


Figura 3.4: Imágenes de SEM de la muestra TS3 tomada con diferente magnificación.

En la figura 3.5 se observan las imágenes de SEM para el caso de la síntesis con metoxietanol. Se observa la formación de esferas de menor tamaño y no bien definidas como en el caso de las muestras dopadas. Se forman cúmulos de material poroso que no llega a unirse para dar lugar a esferas.

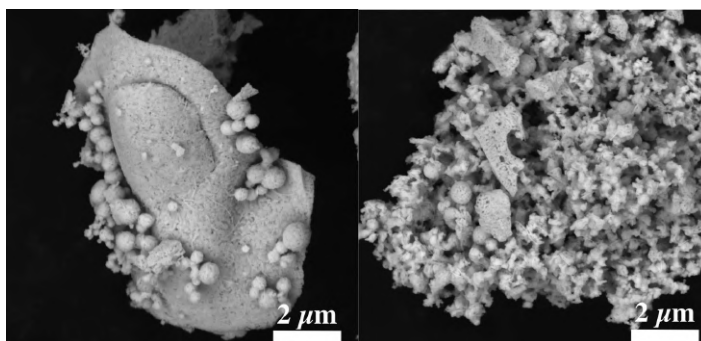


Figura 3.5: Imágenes de SEM de la muestra TS9.

En ninguno de los casos se tiene una distribución homogénea de material ni de tamaño en las esferas. De igual manera, no se logró obtener únicamente esferas ya que en todas las imágenes se observa material de fondo en donde las esferas tienden a aglomerarse. Por tanto, la formación de las esferas depende de la concentración de P123 que actúan como guías de estructura. Además, ninguna imagen obtenida asegura que las esferas sintetizadas sean huecas. Es necesario un estudio más detallado de los parámetros de síntesis para lograr obtener esferas huecas distribuidas uniformemente en el material.

Finalmente, se realizó un mapeo elemental con el fin de saber la composición superficial de la muestra. En la figura 3.6 se muestran los resultados para la muestra TS1. Las imágenes correspondientes a las otras muestras tienen el mismo comportamiento. En la figura 3.6 (b) se observa el espectro EDS, que muestra los elementos encontrados en la superficie: bismuto, hierro y oxígeno. El porcentaje atómico encontrado en la superficie estudiada fue: 19.72 % Bi, 18.08 % Fe, 62.20 % O. Esto es aproximadamente igual a la relación esperada: 20 % Bi, 20 % Fe, 60 % O ($BiFeO_3$). La figura 3.6 (c) indica imágenes donde se marcan con distintos colores los átomos encontrados en la muestra. La figura 3.6 (a) corresponde a la

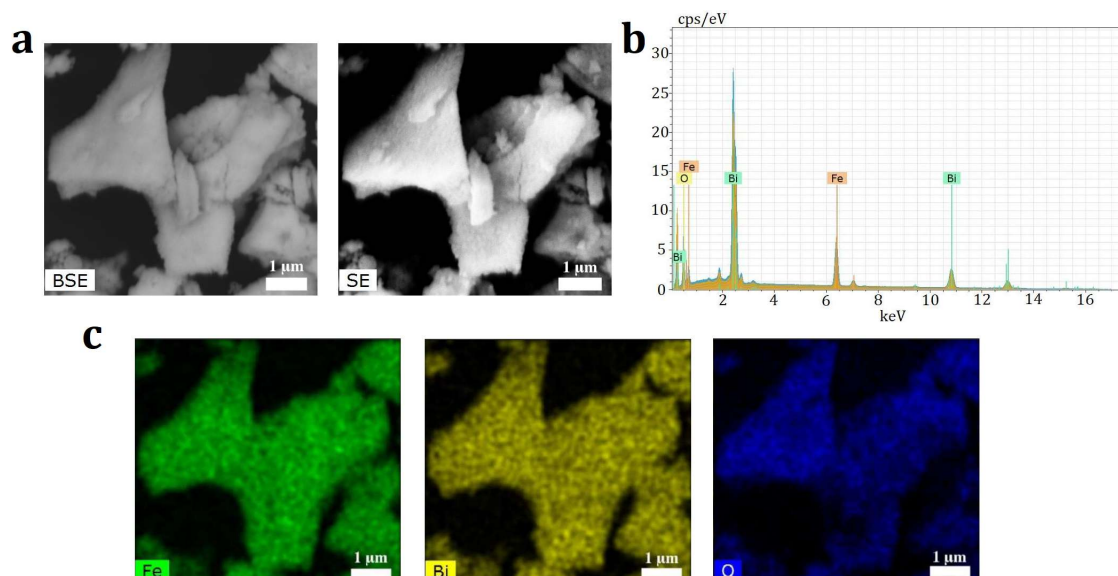


Figura 3.6: Imágenes de espectroscopia de energía difusa (EDS) para la muestra (TS1). (a) Electrones secundarios y retrodispersados. (b) Espectro EDS. (c) Mapeo elemental de la muestra.

imagen de electrones secundarios (SE) que muestra detalles de la superficie de la muestra e imagen de electrones retrodispersados (BSE). Estos resultados en conjunto con los resultados de difracción de rayos X nos permite asegurar que el material está compuesto de ferrita de bismuto.

En resumen, mediante este método de síntesis se logró obtener BFO con impurezas de Bi_2O_3 que no superan el 6%. Sin embargo, la morfología del compuesto no es la deseada. Por lo que nos enfocaremos en el método hidrotérmal, con el que se obtuvieron mejores resultados.

3.1.2. Muestras sintetizadas por métodos hidrotérmal

Primero se realizó la identificación de las fases de las muestras sintetizadas, por métodos hidrotérmal, por medio de DRX. Las figuras 3.7 y 3.9 muestran los patrones de difracción de las muestras H1-H11 mencionadas en la metodología. Se usó el software DIFRACC.EVA para estimar el porcentaje de cada fase encontrada en las muestras. Los asteriscos morados en los patrones de difracción representan los picos correspondientes a $BiFeO_3$, los asteriscos naranjas a los picos de Bi_2O_3 y los asteriscos celestes o cafés representan otras impurezas encontradas en las muestras.

El objetivo de este trabajo es encontrar los parámetros óptimos para la síntesis de esferas huecas de BFO en fase pura. Primero nos centramos en buscar condiciones de síntesis con menor cantidad de impurezas. Para esto variamos ciertos parámetros como se indicó en la metodología. Se sintetizaron dos muestras de BFO bajo las mismas condiciones excepto el ácido utilizado en la síntesis. Se utilizó ácido cítrico y ácido tartárico. La figura 3.7 (a) muestra el efecto del ácido en la pureza del compuesto. La muestra que involucró ácido cítrico en la síntesis es la que presentó menor cantidad de impurezas. En esta se encontraron dos impurezas: Bi_2O_3 y $Bi_2Fe_4O_9$ que representaron aproximadamente un 30 %. Aunque la muestra con ácido tartárico presentó solo una impureza: Bi_2O_3 , esta se encontró en alrededor un 62 %. Por esta razón, en las siguientes muestras utilizamos ácido cítrico.

Uno de los parámetros críticos para la síntesis de esferas huecas es la presión dentro del autoclave durante el proceso hidrotermal. Este es un parámetro que no lo podemos controlar directamente. La presión depende de variables como la cantidad de solución, el tamaño del autoclave y la temperatura durante el proceso hidrotermal. En todas las muestras se mantuvo fija la temperatura en el proceso hidrotermal, $140^\circ C$, y se variaron los otros dos parámetros.

La figura 3.7 (b) muestra los resultados de dos muestras sintetizadas bajo las mismas condiciones salvo la cantidad de solvente, con esto estamos variando la presión dentro del autoclave. La menor cantidad de impurezas se observa para la muestra con 40 mL de solvente en un autoclave de 300 mL. Mientras que en el caso de 20 mL de solvente en el mismo autoclave se observa alrededor 30.3 % de impurezas. Las impurezas encontradas en estas dos muestras fueron Bi_2O_3 y Bi . La presencia de bismuto cristalizado es inusual. Esto pudo ocasionarse porque no se disolvieron totalmente los precursores en la solución, es decir, la solución no era homogénea al momento del tratamiento hidrotermal. Este resultado será corroborado con EDS más adelante.

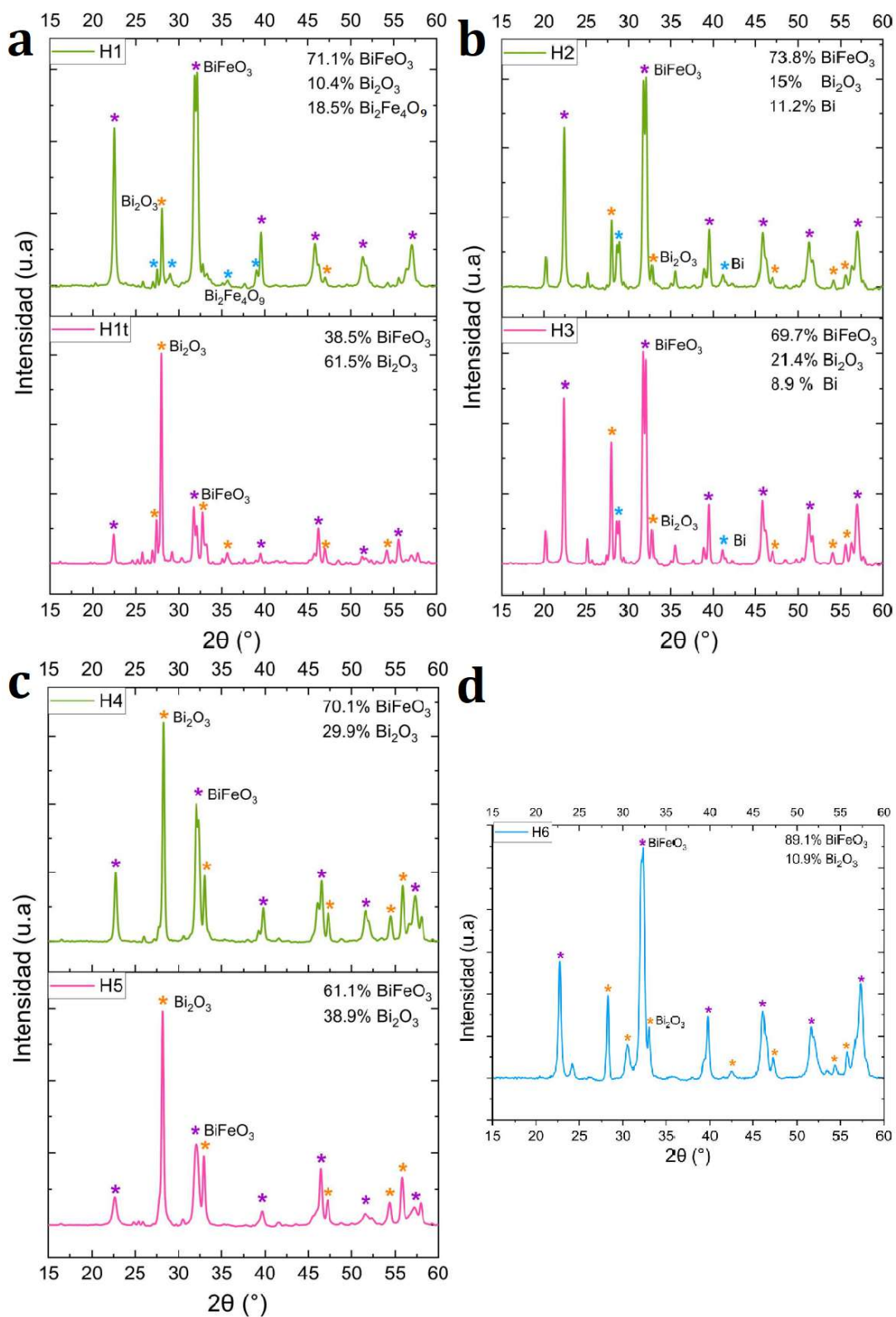


Figura 3.7: Patrones de difracción de las muestras H1-H6 y análisis semi-cuantitativo de las fases. **(a)** Muestras sintetizadas con ácido cítrico y ácido tartárico. **(b)** Muestras con distintas cantidades de solución y solvente en el autoclave. **(c)** Muestras con distintas cantidades de urea. **(d)** Muestra H1 con Gd al 5%.

Recordemos que el solvente fue una solución de agua destilada y glicol etileno (19:1), por lo que la variación de glicol etileno también pudo afectar a la pureza del compuesto. Con estos resultados, no se puede establecer una relación directa entre la cantidad de solución y la pureza del compuesto.

La figura 3.7 (c) muestra los patrones de difracción para dos muestras sintetizadas con diferentes cantidades de urea. Se utilizó un autoclave de 50 mL y 40 mL de solvente. Al tener una mayor cantidad de solución dentro del autoclave, se aumentó la presión durante el proceso hidrotermal. Ambas muestras presentaron porcentajes altos de impurezas, la muestra con mayor cantidad de urea presentó alrededor de 39 % de impurezas, mientras que la muestra con menor cantidad de urea presentó alrededor de 30 % de impurezas. Las impurezas pueden estar relacionadas a la presión dentro del autoclave, la cantidad de urea o la relación entre la urea, el solvente y el tamaño del autoclave.

Con el fin de observar el efecto del dopaje en la pureza de la muestra se repitió la síntesis H1 y se re-escalaron las cantidades de precursores de acuerdo al tamaño del autoclave. La figura 3.7 (d) muestra el patrón de difracción y el análisis semi-cuantitativo de esta muestra. Se observa la combinación del doble pico característico de la $BiFeO_3$ que se debe a un cambio en la estructura del compuesto, resultado del dopaje. Además, se observa una reducción de impurezas con respecto a la muestra H1. La impureza de $Bi_2Fe_4O_9$ desaparece y la cantidad de Bi_2O_3 no varía mucho. Notemos que la cantidad de urea fue ajustada según el tamaño del autoclave. Este resultado, junto al resultado de la figura 3.7 (c), nos permite concluir que la cantidad de urea debe estar relacionada al tamaño del autoclave.

Se realizaron lavados con ácido acético y ácido nítrico a la muestra H1 para tratar de reducir la cantidad de impurezas. La figura 3.8 muestra los patrones de difracción de las muestras lavadas. El lavado de la muestra con ácido acético redujo el porcentaje de $Bi_2Fe_4O_9$ pero aumentó el porcentaje de Bi_2O_3 . El porcentaje de fase pura varió en aproximadamen-

te 1%. Por otro lado, el lavado únicamente con ácido nítrico eliminó la impureza Bi_2O_3 pero conservó el porcentaje de $Bi_2Fe_4O_9$. Se volvió a lavar la muestra $H1_{Ac.Ac.}$ con ácido nítrico, en esta ocasión se agitó la solución por 12 minutos. Con este lavado se logró reducir el porcentaje de impurezas a alrededor de 3%, eliminando completamente la fase de $Bi_2Fe_4O_9$. La pérdida de material en cada lavado fue en promedio del 29.36%. Más adelante se mostrarán los efectos de los lavados en la morfología del compuesto.

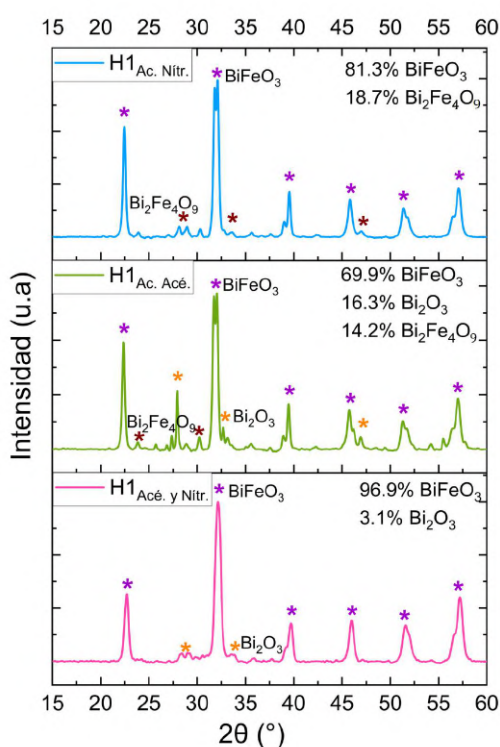


Figura 3.8: Patrones de difracción de la muestra H1 lavada con ácido acético y ácido nítrico.

El principal inconveniente durante la síntesis fue lograr una solución homogénea al comenzar el proceso hidrotérmal. Se necesitó de aproximadamente dos horas de mezcla y una rápida transferencia de la solución al autoclave para evitar la formación de precipitados. Esto sugiere que la solución no era homogénea durante el proceso hidrotérmal y puede ser una de las causas de las grandes cantidades de impurezas observadas en el análisis de los resultados de difracción de rayos X.

De las muestras presentadas hasta este punto, la H1 mostró una menor cantidad de impurezas. Por esta razón se harán modificaciones en base al procedimiento empleado en esta muestra. Ya que los nitratos de bismuto y hierro son lentamente solubles en agua, se modificó el orden de la mezcla de los precursores. Primero se mezcló nitrato de bismuto, nitrato de hierro y ácido cítrico únicamente en glicol etileno. En este caso, se obtuvo una solución homogénea en 20 minutos. Al añadir urea, esta también se disolvió después de 20 minutos de agitación. Así, se logró una muestra mucho más homogénea que con el procedimiento anterior en menos de la mitad de tiempo. Esto representa un gran ventaja metodológica.

Para la síntesis de la muestra H7 se mantuvo la cantidad de urea y la cantidad de solvente utilizadas en la muestra H1, se utilizó una relación molar entre los nitratos y el ácido cítrico de (2:1) y se realizó el tratamiento hidrotermal en un autoclave de 100 mL. Con el fin de observar el efecto directo de la presión durante el proceso hidrotermal, se sintetizó la muestra H8 en un autoclave de 300 mL. Todos los parámetros de H8 fueron el triple de los utilizados en H7.

La figura 3.9 (a) muestra los patrones de difracción de las muestras H7 y H8 y el porcentaje de impurezas estimado para cada muestra. La única impureza encontrada en ambas muestras fue Bi_2O_3 . La H7 presenta un menor porcentaje de impurezas respecto a la muestra H1. Esto puede deberse a que se logró una solución homogénea durante el proceso hidrotermal. Sin embargo, la muestra H8 presentó apenas un 8.1 % de impurezas que es una gran mejora respecto a todas las muestras sintetizadas hasta ahora. Este resultado muestra el impacto que tiene el tamaño del autoclave, es decir, la presión durante el proceso hidrotermal, la correcta relación y orden de los reactantes que logra estabilizar la fase pura de $BiFeO_3$. En ninguna de las dos muestras se observa el doble pico alrededor de 32° lo que sugiere un cambio en la estructura del compuesto. Se recomienda repetir la síntesis con estos parámetros para corroborar este resultado.

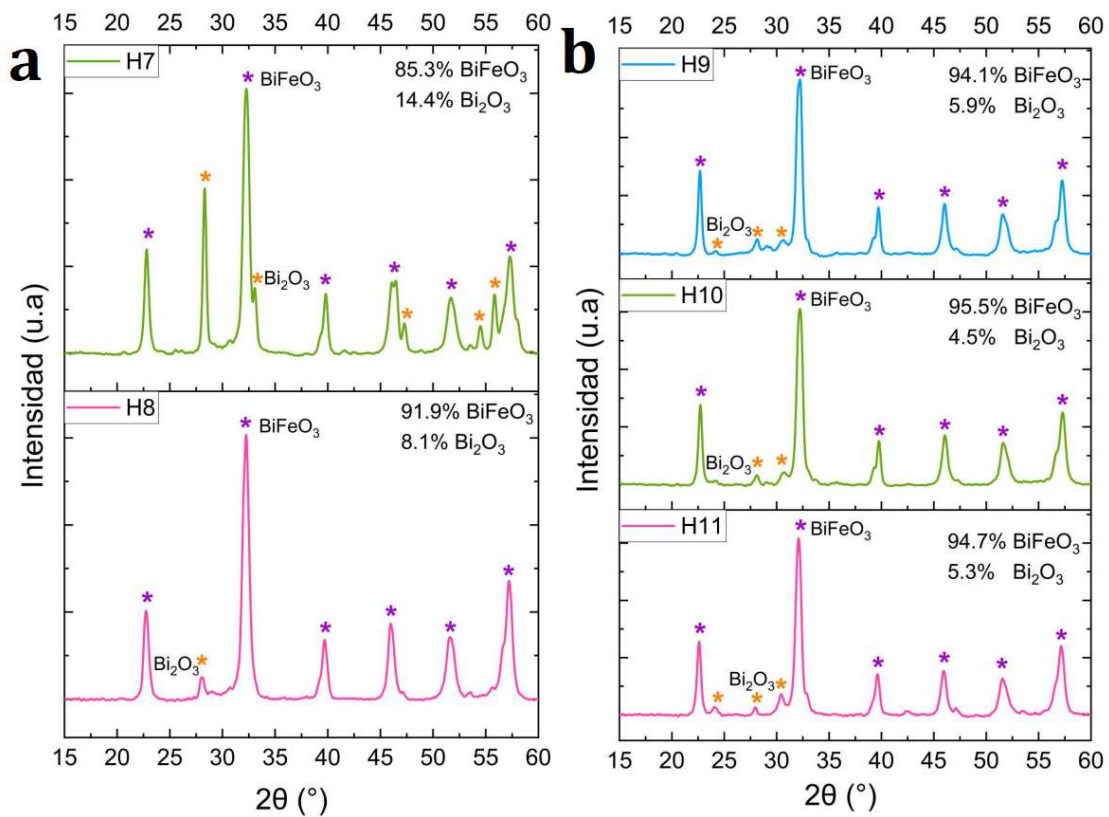


Figura 3.9: Patrones de difracción de las muestras H7-H11 y análisis semi-cuantitativo de las fases. **(a)** Muestras sintetizadas con distinto tamaño del autoclave. **(b)** Muestras dopadas con Gd en diferentes porcentajes.

Una vez encontrado los parámetros de síntesis que nos permiten obtener alrededor del 90% de fase pura, sintetizamos BFO dopada a diferentes porcentajes con gadolinio para observar su efecto en la pureza del compuesto. La figura 3.9 (b) muestra los patrones de difracción para muestras de BFO dopadas al 3%, 5% y 10% con Gd. El porcentaje de impurezas es menor para la muestra dopada al 5%, lo que sugiere que hay un porcentaje de dopaje capaz de reducir en mayor cantidad las impurezas del compuesto. Sin embargo, los valores encontrados para los otros casos difieren en menos del 1% entre sí. De manera general, se puede concluir que el dopaje ayuda a la reducción de impurezas ya que todos porcentajes de impurezas son menores al de la muestra sin dopar. Recordemos que estos son valores estimados, se recomienda hacer análisis cuantitativos, como el Método de Rietveld, para calcular de manera más exacta este valor.

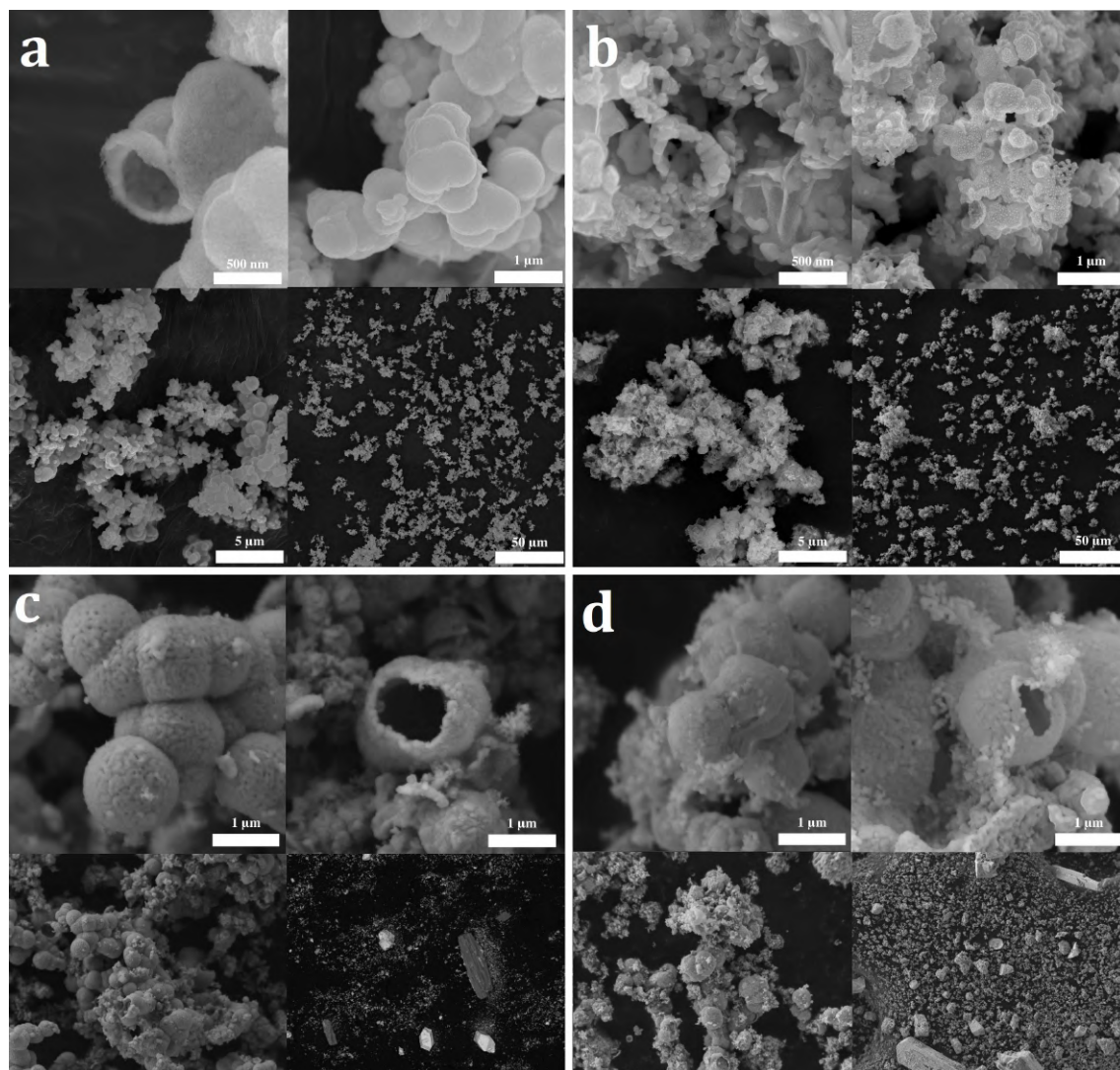


Figura 3.10: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) tomadas con diferente magnificación. **(a)** H1. **(b)** H1t. **(c)** H2. **(d)** H3.

En la figura 3.10 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras H1-H3 y H1t donde se observa el efecto de los parámetros de síntesis en la morfología del material. Primero se analizó el efecto del ácido utilizado en la síntesis en la morfología del material. En las imágenes de la muestra sintetizada con ácido cítrico (figura 3.10 (a)) se observan esferas definidas un poco aglomeradas. Se puede afirmar que las esferas son huecas ya que una está incompleta. Además, en las imágenes con menor magnificación se aprecia una distribución más homogénea si lo comparamos con las muestras sintetizadas por el método de templado suave. Por otro lado, en la muestra sintetizada con ácido tartárico se observa mayor cantidad de material aglomerado que no logra

formar esferas y su distribución no es homogénea. Con estos resultados se puede concluir que utilizar ácido cítrico favorece tanto a la pureza como a la morfología del compuesto.

Las figuras 3.10 (c) y 3.10 (d) muestran el efecto de la cantidad de solvente en la morfología del material. La muestra con menor cantidad de solvente presentó una mejor morfología. Se confirma nuevamente que las esferas sintetizadas son huecas. En este caso las esferas se encuentran más aglomeradas que la muestra H1 y la distribución del material no es homogénea. Las imágenes de la muestra H3 evidencian la formación de esferas huecas, pero alrededor de estas se observa mucho material amorfo que pueden ser las impurezas que se observaron en el análisis de los patrones de difracción. La imagen de menor magnificación de la muestra H3 presenta mayor aglomeración en el material que la muestra H2. Este resultado puede ser efecto de la presión en el proceso hidrotérmal. Recordemos que el análisis de difracción de rayos X de estas muestras mostró la formación de monocristales de bismuto. En las imágenes con menor magnificación se observan bulks de material no poroso que pueden ser los monocristales de bismuto. Este resultado será verificado mediante EDS más adelante.

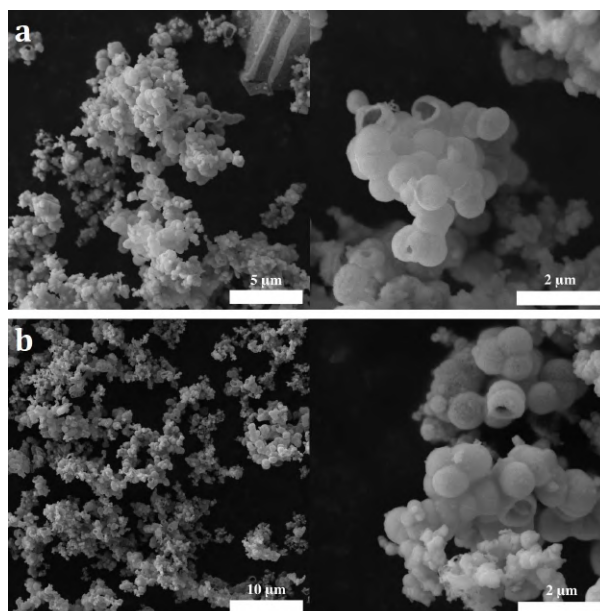


Figura 3.11: Imágenes SEM tomadas con diferente magnificación. **(a)** H1 lavada con ácido nítrico. **(b)** H1 lavada con ácido nítrico y ácido acético.

La figura 3.11 muestra que los lavados con ácidos de la muestra H1 no tienen ningún efecto en la morfología del material. Si se comparan estas imágenes con las imágenes de la figura 3.10 (a), se puede observar que no existe variación en la forma de las esferas ni en su distribución. Por tanto, el lavado de las muestras es una excelente opción para obtener mejores muestras ya que reduce el porcentaje de impurezas y no afecta a la morfología.

Las figuras 3.12 y 3.13 presentan las imágenes de EDS de las muestras H2 y H3. En el caso de la muestra H2 se mostrará el análisis de una región con impurezas, mientras que para la muestra H3 se mostrará una región con esferas. Las imágenes para las otras muestras son similares y se encuentran en el anexo.

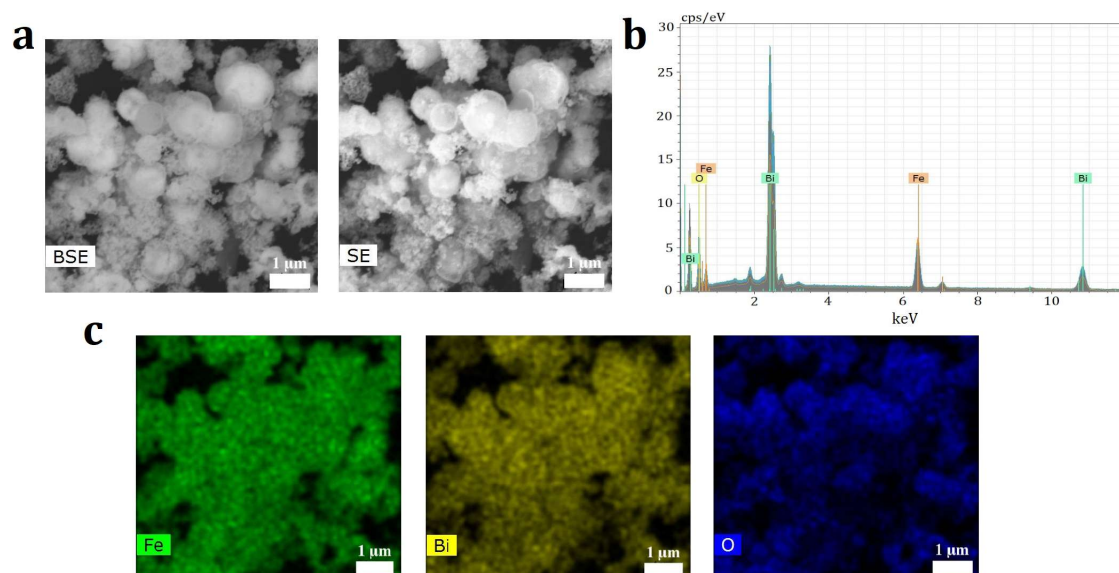


Figura 3.12: Imágenes de EDS para la muestra H3. (a) Electrones secundarios y retrodispersados. (b) Espectro EDS. (c) Mapeo elemental de la muestra.

La figura 3.12 muestra las imágenes de EDS de las esferas de la muestra H3. En la figura 3.12 (b) se observa el espectro EDS con los elementos encontrados en la superficie: bismuto, hierro y oxígeno. En la figura 3.12 (c) se marcan con diferentes colores los elementos encontrados en la superficie del material. Como hay una distribución uniforme de los colores para cada elemento, es decir, no se observan regiones pintadas única-

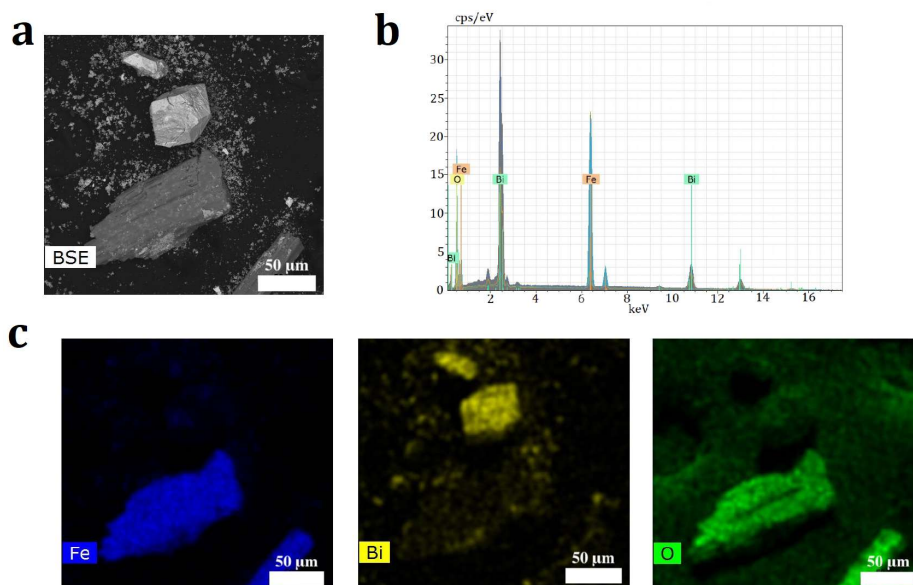


Figura 3.13: Imágenes de EDS para la muestra H2. Análisis de impurezas. **(a)** Electrones retrodispersados. **(b)** Espectro EDS. **(c)** Mapeo elemental de la muestra.

mente de un color, se puede concluir que las esferas están constituidas de ferrita de bismuto.

La figura 3.13 muestra las imágenes de EDS de una región con impurezas en la muestra H2. Se encontraron los mismos elementos en la superficie: bismuto, hierro y oxígeno. En este caso no se analizará el porcentaje atómico de cada elemento debido a la presencia de impurezas. Al analizar las imágenes del mapeo elemental de la muestra se puede corroborar la existencia de bismuto metálico (figura 3.13 (c)) porque hay regiones pintadas únicamente de amarillo, que corresponden a bismuto.

En resumen, mediante la caracterización estructural y morfológica se demostró que el método hidrotérmico es muy sensible a los parámetros de síntesis y permite tener un mejor control de la morfología del material que el método de templado suave. Se encontraron los parámetros de síntesis adecuados para obtener esferas huecas de BFO con un mínimo de impurezas. Uno de los resultados más importantes de este apartado es que se encontró una alternativa para reducir impurezas sin alterar la morfología del material: lavados con ácidos. Así, la muestra H1 presentó

la morfología deseada y menor cantidad de impurezas. Por esto, se utiliza esta muestra para los experimentos fotocatalisis.

3.1.3. Estimación de la brecha energética

La figura 3.14 presenta los resultados obtenidos del método de Tauc para la estimación de la brecha energética de la muestra H1. Para el caso de transiciones directas, el valor estimado es de 2.22 eV que es menor a los valores reportados en la literatura (2.3 eV - 2.5 eV). Entonces, para el método hidrotermal, con los parámetros de la muestra H1, se logra reducir la brecha energética.

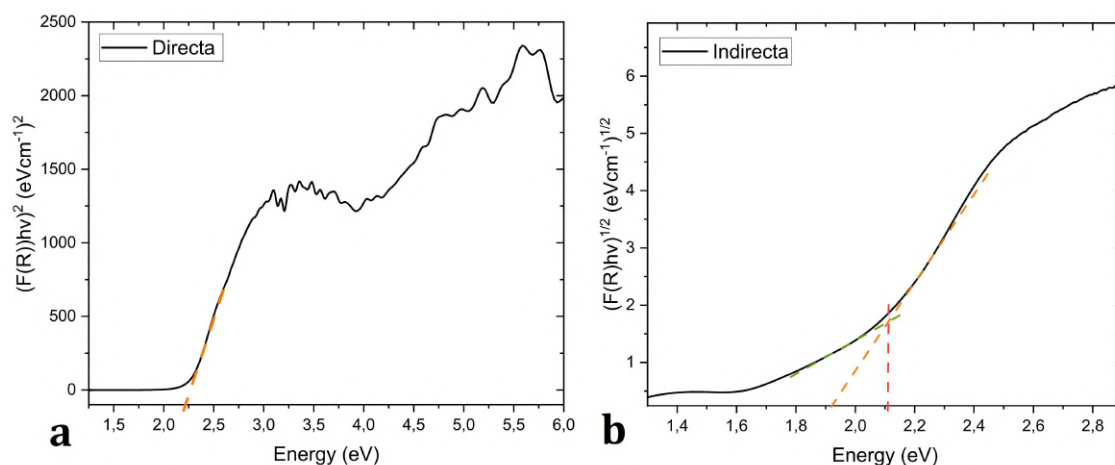


Figura 3.14: Método de Tauc para la estimación del gap energético de muestra H1. (a) Transiciones directas. (b) Transiciones indirectas.

Por otro lado, el valor estimado de la brecha energética para las transiciones indirectas de la muestra H1 es 2.11 eV. Sin embargo, ya que este tipo de transiciones son poco comunes, muchos autores sólo consideran el valor para transiciones directas [100].

3.1.4. Experimentos de Fotocatalisis

Para estudiar el rendimiento de la muestra H1 en la degradación de rodamina B, se realizaron experimentos de fotocatalisis como se detalló en la sección de metodología. Uno de los aspectos importantes para el funcionamiento del experimento es que la muestra esté en constante

agitación. Se realizó el experimento en muestras con y sin agitación. La muestra que no se agitó casi no degradó el contaminante. Esto puede ocasionarse por la aglomeración del material que bloquea los sitios activos. Al no permitir la absorción de luz el material no va a reaccionar con el contaminante.

A partir de los datos obtenidos de espectrofotometría para muestras con distintas concentraciones de Rodamina B, se obtuvo una curva de calibración considerando la ley de Beer-Lambert con $R^2 = 0.9996$ que se utilizó para relacionar la absorbancia con la concentración.

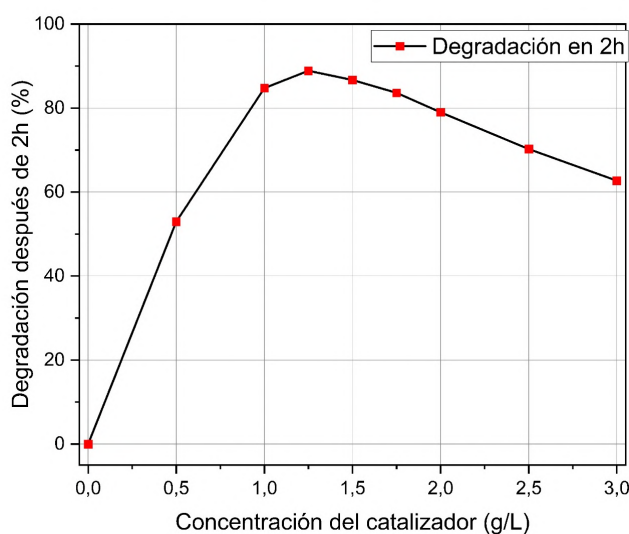
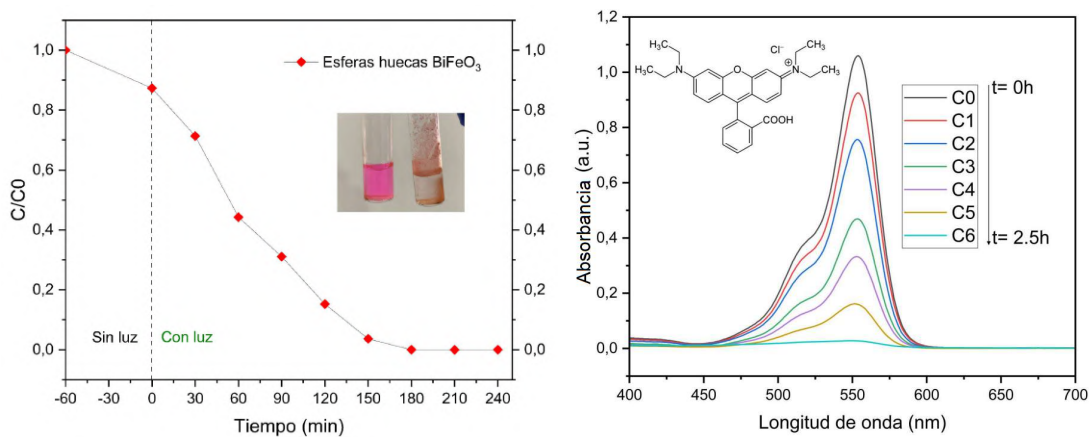


Figura 3.15: Análisis del efecto de la concentración de catalizador, muestra H1, en la degradación de rodamina B.

La figura 3.15 muestra la dependencia de la concentración de catalizador en la degradación de rodamina B después de 2h. Se observa que para pequeñas concentraciones se tiene porcentajes de degradación bajos debido a la escasez de sitios activos que desencadenen las reacciones fotocatalíticas. Conforme aumenta la concentración, se llega a una región de alta eficiencia fotocatalítica (1g/L - 1.5 g/L), donde se tienen más sitios activos. Si se aumenta más la concentración observamos que el porcentaje de degradación vuelve a decaer. Esto ocurre porque la muestra se sobresatura, es decir, se vuelve opaca y no permite la absorción de luz. Además, las partículas se aglomeran al punto que los sitios activos no

pueden interactuar con la solución de rodamina B. Se escogió la concentración de BFO como 1g/L para los siguientes experimentos ya que está dentro del rango que maximiza la degradación.

La figura 3.16 muestra los resultados del experimento de fotocátalisis para la muestra H1. En la figura 3.16(a) se presenta la disminución de la concentración de rodamina B en función del tiempo. Se consideró la concentración inicial como 1. Al inicio del experimento se dejó la muestra durante 1 hora envuelta en papel aluminio donde se observó aproximadamente un 10% degradación del contaminante debido a su adsorción al catalizador. Así, una vez encendida las lámparas estamos seguros que la disminución de la concentración es ocasionada por las partículas de BFO. Se observa que en 180 minutos se tiene una degradación completa del contaminante. Este resultado también se observa en la figura 3.16(b), en el espectro de absorción de la rodamina en función del tiempo. Algo importante de destacar en este punto es que los picos de absorbancia en función del tiempo no se desplazan, simplemente reducen su intensidad, hasta llegar a 0. Esto muestra que no se forman otro tipo de componentes químicos durante las reacciones de fotocátalisis, es decir, hay una degradación efectiva de rodamina B.



(a) Concentración de rodamina B en función del tiempo de irradiación

(b) Espectro de absorbancia de rodamina B en función del tiempo de irradiación de la muestra

Figura 3.16: Resultados del experimento de fotocátalisis de la muestra H1.

Finalmente, se estudió la eficiencia de reutilizar BFO. La figura 3.17

muestra la disminución de la concentración en función del tiempo para varios ciclos de experimentos. Como se observa en la figura, partículas de BFO son igual de eficientes hasta en 4 ciclos de reutilización.

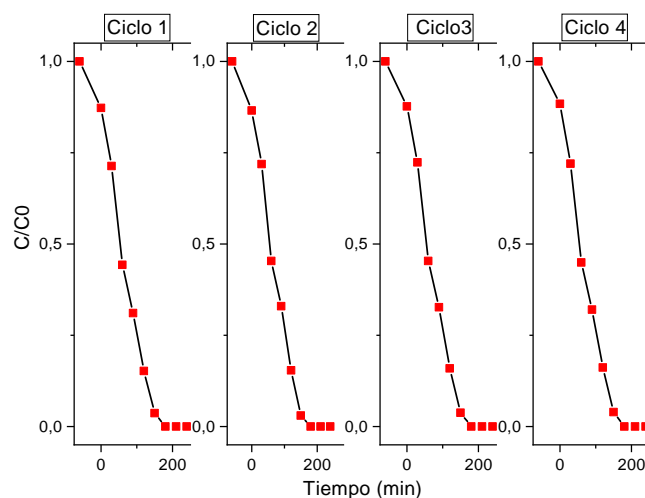


Figura 3.17: Reutilización de BFO en procesos de fotocatalisis

El conjunto de resultados en este apartado muestra la eficiencia de H1 en los procesos de fotocatalisis, logrando una degradación completa de rodamina B en aproximadamente 180 minutos. Cabe mencionar que esta eficiencia fotocatalítica se logra sin cambiar el pH de la mezcla. En la literatura (Tabla 1.1) se reportan altas eficiencias fotocatalíticas en un tiempo menor que el reportado en este estudio cuando se modifica el pH. Por tanto, este estudio presenta un método más eficaz para sintetizar esferas huecas de BFO con una excelente respuesta fotocatalítica.

3.2. Conclusiones y recomendaciones

Se sintetizaron muestras de BFO por el método de templado suave. Mediante el software DIFRACC.EVA se analizaron los patrones de difracción para estimar las fases de los compuestos, observándose una única impureza, Bi_2O_3 , que no superó el 6% en ninguna muestra sintetizada por templado suave.

Para las muestras sin dopar no se observó una influencia notoria de P123 en la pureza del compuesto ya que todas las muestras presentan

porcentajes similares. Sin embargo, se evidenció el efecto de P123 en la morfología de las muestras. Conforme aumenta la concentración de P123, aumenta el número de esferas. Estas tienden a aglomerarse alrededor de una especie de esponja que se hace más porosa cuando se aumenta la concentración de P123. En las muestras dopadas al 5 % con gadolinio se evidenció una mejora tanto en la pureza del compuesto como en la morfología. Se observó una reducción de las impurezas para muestras de igual concentración. En las imágenes de SEM se observó un aumento en el número y tamaño de las esferas conforme aumenta la concentración de P123.

A pesar de lo anterior mencionado no se obtuvo la morfología deseada con el método de templado suave. Se recomienda repetir las síntesis para comprobar algunos resultados obtenidos, como la desaparición del doble pico al utilizar metoxietanol como solvente de la síntesis, y sintetizar mayor cantidad de material para poder observar el desplazamiento de los picos dependiendo las condiciones de síntesis.

Por otro lado, se utilizó el método hidrotermal variando parámetros de la síntesis como la presión del autoclave, porcentaje de dopaje y cantidad de precursores. La caracterización por difracción de rayos X mostró que el método es muy sensible a los parámetros de síntesis. Se observó que el orden de la mezcla de los precursores y la relación correcta entre estos influye en la pureza del material, ya que se necesita de una solución homogénea durante el proceso hidrotermal. Además, el tamaño del autoclave, es decir, la presión durante el proceso hidrotermal es determinante para obtener una fase más pura. Se evidenció una disminución de fases secundarias al dopar el material, bajo las mismas condiciones de síntesis, de hasta un 4.5 %. Otro método para reducir impurezas es el lavado con ácidos, donde se logró reducir al 3.1 % la cantidad de impurezas.

Las imágenes SEM muestran que con el método hidrotermal se puede tener un mejor control de la morfología del compuesto, siendo igual de sensible a los parámetros de síntesis que la pureza de la BFO. Las muestras con menor cantidad de impurezas presentaron mejores morfo-

logías. Al comparar los resultados con los obtenidos mediante el método de templado suave podemos notar que el material es más homogéneo y las esferas no están tan aglomeradas.

Se observó una reducción de la brecha energética para la muestra con menor cantidad de impurezas y mejor morfología, respecto a la literatura. Esta muestra presentó excelentes resultados en experimentos de fotocátalisis, logrando degradar completamente a la rodamina B en 180 minutos, sin la necesidad de regular el pH de la mezcla. Durante el proceso de degradación no se observó la aparición de productos secundarios por lo que la BFO sintetizada provee un método seguro para la degradación de contaminantes. Además, el material se puede reutilizar hasta 4 veces con la misma eficiencia. Se recomienda estimar el valor de la brecha energética para las otras muestras sintetizadas y realizar experimentos de fotocátalisis con estas para establecer una relación entre la brecha energética y la actividad fotocatalítica.

Se encontraron parámetros óptimos para la síntesis de esferas huecas de ferrita de bismuto con excelentes resultados en la degradación de contaminantes orgánicos. Cumpliendo con los objetivos planteados para este trabajo.

Capítulo A

Anexos

A.1. Imágenes EDS

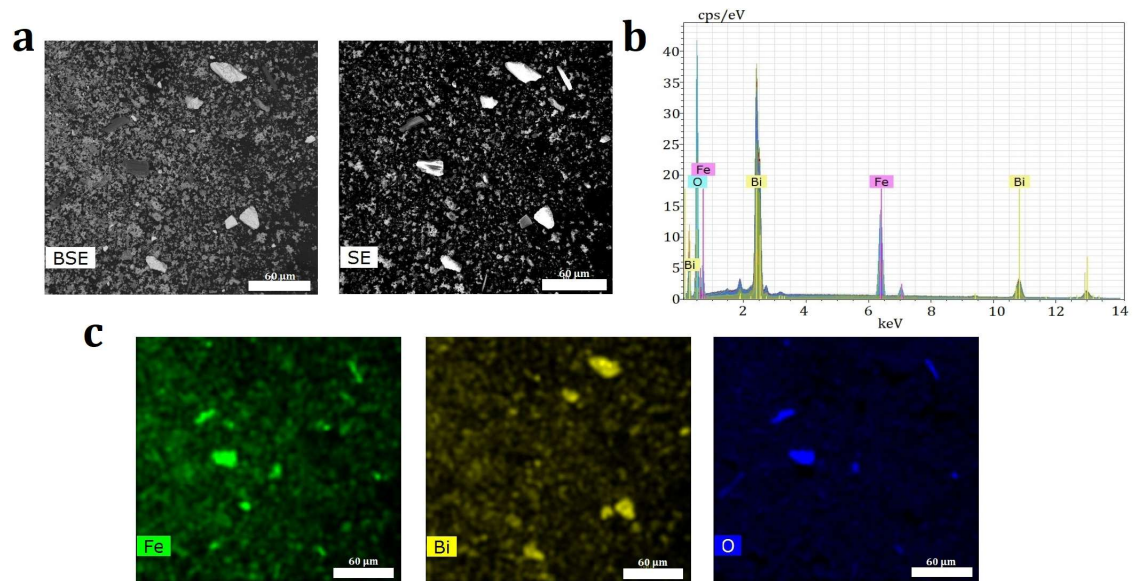


Figura A.1: Imágenes de EDS para la muestra TS3. (a) Electrones secundarios y retrodispersados. (b) Espectro EDS. (c) Mapeo elemental de la muestra

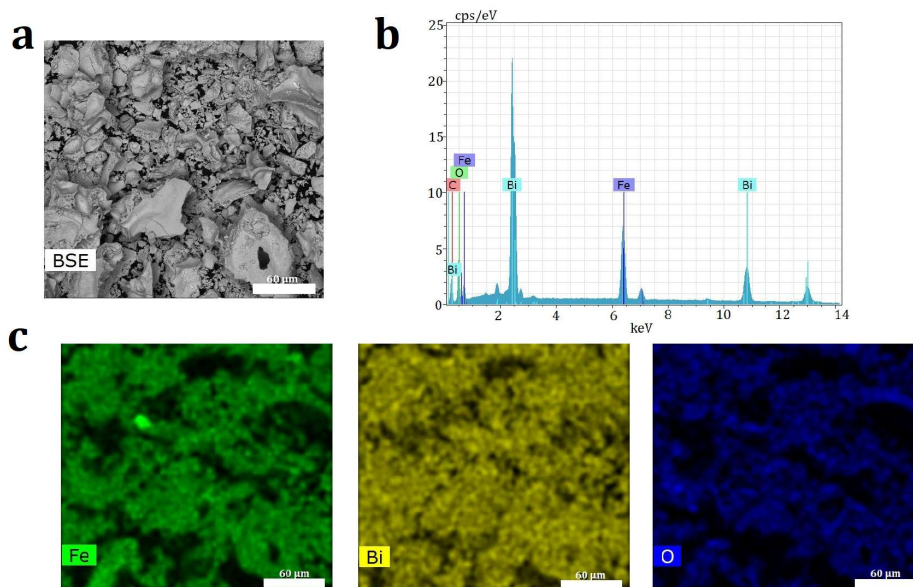


Figura A.2: Imágenes de EDS para la muestra TS4. **(a)** Electrones retro-dispersados. **(b)** Espectro EDS. **(c)** Mapeo elemental de la muestra

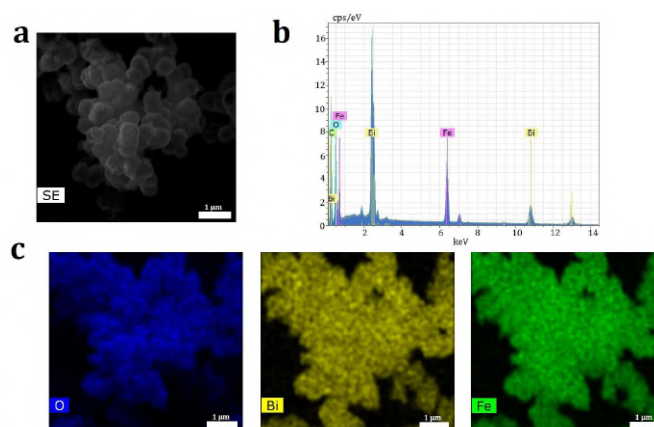


Figura A.3: Imágenes de EDS para la muestra H4. **(a)** Electrones secundarios. **(b)** Espectro EDS. **(c)** Mapeo elemental de la muestra.

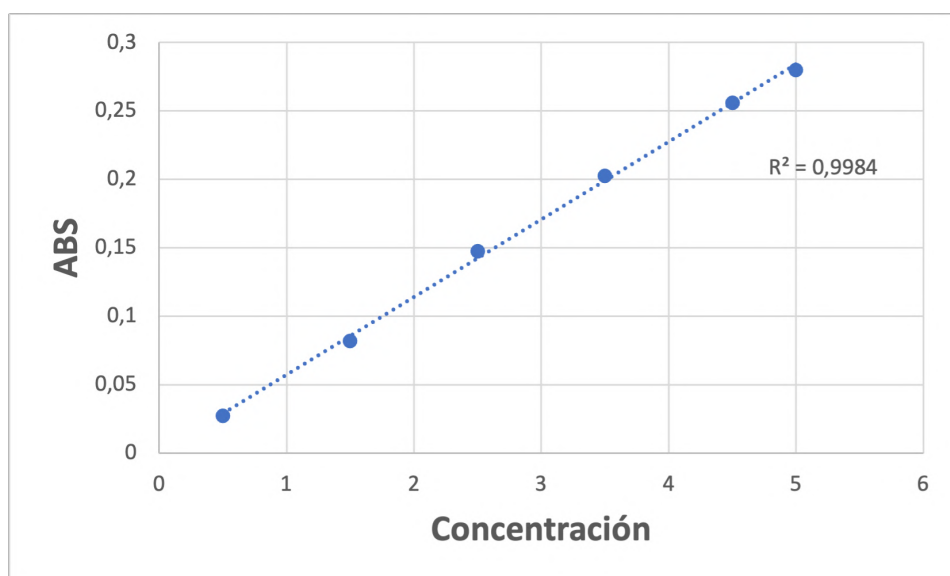


Figura A.4: Curva de calibración de Rodamina B

Capítulo B

Lista de Contribuciones a Conferencias

- **Póster:** Esferas huecas de $BiFeO_3$ sintetizadas por el método hidrotermal y su uso en la degradación de Rodamina B.
Autores: Valeria Sánchez, Thomas Cadenbach, Alexis Debut y Maria J. Benitez
XI Nanoandes International School 2022, Universidad Técnica Particular de Loja, 2022
- **Charla:** Esferas huecas de $BiFeO_3$ y su uso en la degradación de Rodamina B
Autores: Valeria Sánchez, Thomas Cadenbach, Alexis Debut y Maria J. Benitez
Foro de investigación y Vinculación de la Facultad de Ciencias 2022, Escuela Politécnica Nacional, 2022
- **Aceptada para póster:** Synthesis of bismuth ferrite hollow spheres and their application in the photocatalytic degradation of dyes
Autores: Valeria Sánchez, Thomas Cadenbach, Alexis Debut, Karla Vizuete y Maria J. Benitez
DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Section, Technical University Dresden, 2023

Referencias bibliográficas

- ¹J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson y W. J. James, «Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study», [Journal of Physics and Chemistry of Solids](#) **32**, 1315-1320 (1971).
- ²V. S. Filip'ev, N. P. Smolyaninov, E. G. Fesenko e I. N. Belyaev, «Formation of BiFeOs and Determination of Unit Cell», [Kristallografiya](#) **5**, Cited by: 30 (1960).
- ³M. Kumar, P. C. Sati, S. Chhoker y V. Sajal, «Electron spin resonance studies and improved magnetic properties of Gd substituted BiFeO₃ ceramics», [Ceramics International](#) **41**, 777-786 (2015).
- ⁴S. Irfan, Z. Zhuanghao, F. Li, Y. X. Chen, G. X. Liang, J. T. Luo y F. Ping, «Critical review: Bismuth ferrite as an emerging visible light active nanostructured photocatalyst», [Journal of Materials Research and Technology](#) **8**, 6375-6389 (2019).
- ⁵T. Gao, Z. Chen, Q. Huang, F. Niu, X. Huang, L. Qin e Y. Huang, «A REVIEW: PREPARATION OF BISMUTH FERRITE NANOPARTICLES AND ITS APPLICATIONS IN VISIBLE-LIGHT INDUCED PHOTOCATALYSES», [Reviews on Advanced Materials Science](#) (2015).
- ⁶A. Haruna, I. Abdulkadir y S. O. Idris, «Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO₃ nanoparticles in model organic dyes», [Heliyon](#) **6**, e03237 (2020).
- ⁷L. Fei, J. Yuan, Y. Hu, C. Wu, J. Wang e Y. Wang, «Visible light responsive perovskite BiFeO₃ pills and rods with dominant {111}c facets», [Crystal Growth and Design](#) **11**, 1049-1053 (2011).

- ⁸J. Huang, G. Tan, W. Yang, L. Zhang, H. Ren y A. Xia, «Microwave hydrothermal synthesis of BiFeO₃: Impact of different surfactants on the morphology and photocatalytic properties», [Materials Science in Semiconductor Processing](#) **25**, 84-88 (2014).
- ⁹H. Han, J. H. Lee y H. M. Jang, «Low-Temperature Solid-State Synthesis of High-Purity BiFeO₃ Ceramic for Ferroic Thin-Film Deposition», [Inorganic Chemistry](#) **56**, 11911-11916 (2017).
- ¹⁰R. Guo, L. Fang, W. Dong, F. Zheng y M. Shen, «Enhanced photocatalytic activity and ferromagnetism in Gd doped BiFeO₃ nanoparticles», [Journal of Physical Chemistry C](#) **114**, 21390-21396 (2010).
- ¹¹T. Gao, Z. Chen, F. Niu, D. Zhou, Q. Huang, Y. Zhu, L. Qin, X. Sun e Y. Huang, «Shape-controlled preparation of bismuth ferrite by hydrothermal method and their visible-light degradation properties», [Journal of Alloys and Compounds](#) **648**, 564-570 (2015).
- ¹²Z. Liu, Y. Qi y C. Lu, «High efficient ultraviolet photocatalytic activity of BiFeO₃ nanoparticles synthesized by a chemical coprecipitation process», [Journal of Materials Science: Materials in Electronics](#) **21**, 380-384 (2010).
- ¹³N. Asefi, S. M. Masoudpanah y M. Hasheminasari, «Microwave-assisted solution combustion synthesis of BiFeO₃ powders», [Journal of Sol-Gel Science and Technology](#) **86**, 751-759 (2018).
- ¹⁴C. Casut, I. Malaescu, C. N. Marin y M. Miclau, «The Effect of Bi₂O₃ and Fe₂O₃ Impurity Phases in BiFeO₃ Perovskite Materials on Some Electrical Properties in the Low-Frequency Field», [Materials](#) **2022**, Vol. **15**, Page 4764 **15**, 4764 (2022).
- ¹⁵M. Valant, A.-K. Axelsson y N. Alford, «Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO₃», [10.1021/cm071730](#) (2007).
- ¹⁶B. Jeffrey y S. George, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Inc (1990), págs. 1-11.
- ¹⁷D. Levy y M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook* (2015), págs. 3-6.
- ¹⁸A. E. Danks, S. R. Hall y Z. Schnepf, «The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis», [Materials Horizons](#) **3**, 91-112 (2016).

- ¹⁹A. D. M. Naught y A. Wilkinson, «Compendium of Chemical Terminology- Gold Book», [Iupac, 1670 \(2012\)](#).
- ²⁰N. Pal y A. Bhaumik, «Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids.», [Advances in Colloid and Interface Science **189-190**, 21-41 \(2013\)](#).
- ²¹toppr, *Micelle and Reverse Micelles - Definition and Formation*, <https://www.toppr.com/guides/biology/molecular/micelles-definition-formation/>, [Online; accedido el 29-Diciembre-2022].
- ²²C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli y J. S. Beck, «Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism», [Nature 1992 359:6397 **359**, 710-712 \(1992\)](#).
- ²³D. Grosso, F. Cagnol, G. J. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois y C. Sanchez, «Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly», [Advanced Functional Materials **14**, 309-322 \(2004\)](#).
- ²⁴S. R. Zhai, J. L. Zheng, J. Zou, D. Wu e Y. H. Sun, «Mixed cationic-nonionic surfactants route to MCM-48: Effect of the nonionic surfactant on the structural properties», [Journal of Sol-Gel Science and Technology **30**, 149-155 \(2004\)](#).
- ²⁵P. T. Tanev y T. J. Pinnavaia, «A neutral templating route to mesoporous molecular sieves», [Science \(New York, N.Y.\) **267**, 865-867 \(1995\)](#).
- ²⁶X. Huang, T. H. Shin, J. Zhou y J. T. Irvine, «Hierarchically nanoporous La_{1.7}Ca_{0.3}CuO₄ and La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_xCu_{1-x}O₄ (0.25 ≤ x ≤ 0.75) as potential cathode materials for IT-SOFCs», [Journal of Materials Chemistry A **3**, 13468-13475 \(2015\)](#).
- ²⁷Y. Yang, W. Yin, S. Wu, X. Yang, W. Xia, Y. Shen, Y. Huang, A. Cao y Q. Yuan, «Perovskite-type LaSrMnO electrocatalyst with uniform porous structure for an efficient Li-O₂ battery cathode», [ACS Nano **10**, 1240-1248 \(2016\)](#).
- ²⁸L. Wu, Q. Jiang, L. Wang, Y. Wang y M. Wang, «Formation mechanism of yolk-shell LaMnO₃ microspheres prepared by P123-template and oxidation of NO», [Frontiers of Materials Science **13**, 77-86 \(2019\)](#).

- ²⁹Q. Liu y F. Chen, «Self-rising approach to synthesize hierarchically porous metal oxides», [Materials Research Bulletin](#) **44**, 2056-2061 (2009).
- ³⁰F. Zhao, Q. Liu, S. Wang y F. Chen, «Infiltrated multiscale porous cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells», [Journal of Power Sources](#) **196**, 8544-8548 (2011).
- ³¹N. Suzuki, M. Osada, M. Billah, Z. A. Allothman, Y. Bando, Y. Yamachi y M. S. A. Hossain, «Origin of thermally stable ferroelectricity in a porous barium titanate thin film synthesized through block copolymer templating», [APL Materials](#) **5**, 076111 (2017).
- ³²R. Z. Hou, A. Wu y P. M. Vilarinho, «Low-temperature hydrothermal deposition of (BaxSr 1-x)TiO3 thin films on flexible polymeric substrates for embedded applications», [Chemistry of Materials](#) **21**, 1214-1220 (2009).
- ³³M. L. Moreira, G. P. Mambrini, D. P. Volanti, E. R. Leite, M. O. Orlandi, P. S. Pizani, V. R. Mastelaro, C. O. Paiva-Santos, E. Longo y J. A. Varela, «Hydrothermal microwave: A new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO3 nanoparticles», [Chemistry of Materials](#) **20**, 5381-5387 (2008).
- ³⁴X. Yang, I. D. Williams, J. Chen, J. Wang, H. Xu, H. Konishi, Y. Pan, C. Liang y M. Wu, «Perovskite hollow cubes: morphological control, three-dimensional twinning and intensely enhanced photoluminescence», [Journal of Materials Chemistry](#) **18**, 3543-3546 (2008).
- ³⁵G. Yang y S. J. Park, «MnO2 and biomass-derived 3D porous carbon composites electrodes for high performance supercapacitor applications», [Journal of Alloys and Compounds](#) **741**, 360-367 (2018).
- ³⁶K. Kappis, C. Papadopoulos, J. Papavasiliou, J. Vakros, Y. Georgiou, Y. Deligiannakis y G. Avgouropoulos, «Tuning the Catalytic Properties of Copper-Promoted Nanoceria via a Hydrothermal Method», [Catalysts](#) **2019**, Vol. 9, Page 138 **9**, 138 (2019).
- ³⁷M. A. Einarsrud y T. Grande, «1D oxide nanostructures from chemical solutions.», [Chemical Society reviews](#) **43** **7**, 2187-99 (2014).
- ³⁸A. Gavezzotti, «Organic crystal nucleation and growth: Little knowledge, much mystery», [Theoretical and Computational Chemistry](#) **20**, 201-229 (2021).

- ³⁹B. Liu y X. Hu, «Hollow Micro- and Nanomaterials: Synthesis and Applications», [Advanced Nanomaterials for Pollutant Sensing and Environmental Catalysis](#), 1-38 (2020).
- ⁴⁰B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko y C. J. O'Connor, «Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles», [Chemical Reviews](#) **104**, 3893-3946 (2004).
- ⁴¹M. C. M. D. D. Conti, S. Dey, W. E. Pottker y F. A. L. Porta, «An overview into advantages and applications of conventional and unconventional hydro(solvo)thermal approaches for novel advanced materials design»,
- ⁴²Y. Wu, Q. Han, L. Wang, X. Jiang, X. Wang y J. Zhu, «Room-temperature synthesis of BiOCl and (BiO)₂CO₃ with predominant {001} facets induced by urea and their photocatalytic performance», [Journal of Environmental Chemical Engineering](#) **5**, 987-994 (2017).
- ⁴³J. Yang, X. Li, J. Lang, L. Yang, M. Gao, X. Liu, M. Wei, Y. Liu y R. Wang, «Effects of mineralizing agent on the morphologies and photoluminescence properties of Eu³⁺-doped ZnO nanomaterials», [Journal of Alloys and Compounds](#) **509**, 10025-10031 (2011).
- ⁴⁴K. Byrappa y M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, 2da (Elsevier Inc., 2013).
- ⁴⁵J. Zhang, K. Huang, L. Yuan y S. Feng, «Mineralizer effect on facet-controllable hydrothermal crystallization of perovskite structure Yb-FeO₃ crystals», [CrystEngComm](#) **20**, 470-476 (2018).
- ⁴⁶G. U. Ryu, G. M. Kim, H. R. Khalid y H. K. Lee, «The Effects of Temperature on the Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite-Zeolite Using Blast Furnace Slag», [Materials](#) 2019, Vol. 12, Page 2131 **12**, 2131 (2019).
- ⁴⁷J. Khatter y R. P. Chauhan, «Effect of temperature on properties of cadmium sulfide nanostructures synthesized by solvothermal method», [Journal of Materials Science: Materials in Electronics](#) **31**, 2676-2685 (2020).
- ⁴⁸A. C. Mera, C. A. Rodríguez, L. Pizarro-Castillo, M. F. Meléndrez y H. Valdés, «Effect of temperature and reaction time during solvothermal synthesis of BiOCl on microspheres formation: implications in the pho-

- tocatalytic oxidation of gallic acid under simulated solar radiation», [Journal of Sol-Gel Science and Technology](#) **95**, 146-156 (2020).
- ⁴⁹W. Medina-Ramos, M. A. Mojica, E. D. Cope, R. J. Hart, P. Pollet, C. A. Eckert y C. L. Liotta, «Water at elevated temperatures (WET): reactant, catalyst, and solvent in the selective hydrolysis of protecting groups», [Green Chemistry](#) **16**, 2147-2155 (2014).
- ⁵⁰H. Ghobarkar, O. Schäf, Y. Massiani y P. Knauth, «Hydrothermal Synthesis Under Pressure», [The Reconstruction of Natural Zeolites](#), 19-33 (2003).
- ⁵¹B. Y. Hu, Z. Z. Jing, J. F. Huang y J. Yun, «Synthesis of hierarchical hollow spherical CdS nanostructures by microwave hydrothermal process», [Transactions of Nonferrous Metals Society of China](#) **22**, s89-s94 (2012).
- ⁵²Z. Zhu, Y. Zhang, Y. Zhang, H. Liu, C. Zhu e Y. Wu, «PEG-directed microwave-assisted hydrothermal synthesis of spherical -Ni(OH)₂ and NiO architectures», [Ceramics International](#) **39**, 2567-2573 (2013).
- ⁵³K. Matras-Postolek, S. Sovinska, M. Wyrasik y D. Bogdal, «Microwave-assisted synthesis and the surface modification of 1-D dimensional ZnS:Mn nanocrystals for polymer applications», 18th Int. Electron. Conf. Synth. Org. Chem (2014).
- ⁵⁴B. Zhou y J. J. Zhu, «Microwave-assisted synthesis of Sb₂Se₃ submicron rods, compared with those of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃», [Nanotechnology](#) **20**, 085604 (2009).
- ⁵⁵D. P. Volanti, M. O. Orlandi, J. Andrés y E. Longo, «Efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO sea urchin-like architectures via a mesoscale self-assembly», [CrystEngComm](#) **12**, 1696-1699 (2010).
- ⁵⁶Y. Su, J. Wang, S. Li, J. Zhu, W. Liu y Z. Zhang, «Self-templated microwave-assisted hydrothermal synthesis of two-dimensional holey hydroxyapatite nanosheets for efficient heavy metal removal», [Environmental Science and Pollution Research](#) **26**, 30076-30086 (2019).
- ⁵⁷L. Chen, M. Wu, D. Wang, L. Zhou, N. Yu, P. Zhang, J. Huang, X. Liu y G. Qiu, «Urchin-like m-LaVO₄ and m-LaVO₄/Ag microspheres: Synthesis and characterization», [Materials Characterization](#) **98**, 162-167 (2014).

- ⁵⁸W. Alghazzawi, E. Danish, H. Alnahdi y M. A. Salam, «Rapid microwave-assisted hydrothermal green synthesis of rGO/NiO nanocomposite for glucose detection in diabetes», *Synthetic Metals* **267**, 116401 (2020).
- ⁵⁹C. Kittel, P. McEuen y P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8 (Wiley New York, 1996).
- ⁶⁰READE, *Reade Advanced Materials - Bismuth Ferrite (BiFeO3)*, <https://www.reade.com/products/bismuth-ferrite-bife03>, [Online; accedido el 29-Diciembre-2022].
- ⁶¹P. Raja y A. R. Barron, «Physical methods in chemistry and nano science», (2019).
- ⁶²J. R. Teague, R. Gerson y W. J. James, «Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃», *Solid State Communications* **8**, 1073-1074 (1970).
- ⁶³S. Shinde, S. Ghadigaonkar, L. Jaiswal, A. Sakhare, V. Bambole y M. Harries, «Digital Signal Processing of Optical Encoder for High Resolution Angular Measurement of X-Ray Diffraction Goniometer», *International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences* **4**, 75-79 (2016).
- ⁶⁴I. Salmani, T. Murtaza, M. Khan y M. Khan, «Non-linear optical properties of BiFeO₃ nanoparticles», *AIP Conference Proceedings* **2115**, 030191 (2019).
- ⁶⁵Microscopy Australia, *SEM Basics - Scanning Electron Microscopy*, https://myscope.training/#/SEMlevel_3_1, [Online; accedido el 29-Diciembre-2022].
- ⁶⁶Jensen E., *Example: Mechanism of Scanning electron microscopy*, <https://texample.net/tikz/examples/scanning-electron-microscopy/>, [Online; accedido el 4-Febrero-2023].
- ⁶⁷Microscopy Australia, *What is energy dispersive spectroscopy? Energy Dispersive Spectroscopy*, https://myscope.training/#/EDSlevel_2_3, [Online; accedido el 29-Diciembre-2022].
- ⁶⁸Edinburgh Instruments, *Uv-Vis Spectroscopy*, <https://www.edinst.com/techniques/uv-vis-spectroscopy/>, [Online; accedido el 4-Febrero-2023].

- ⁶⁹PerkinElmer e Inc, «Integrating Sphere Functionality: The Scatter Transmission Measurement»,
- ⁷⁰J. Tauc, R. Grigorovici y A. Vancu, «Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium», *physica status solidi (b)* **15**, 627-637 (1966).
- ⁷¹P. Makuła, M. Pacia y W. Macyk, «How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra», *Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 6814-6817 (2018).
- ⁷²R. Ameta y S. C. Ameta, «Photocatalysis : Principles and Applications», *Photocatalysis*, 10.1201/9781315372396 (2016).
- ⁷³H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu y X. Wang, «Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances», *Chemical Society Reviews* **43**, 5234-5244 (2014).
- ⁷⁴F. Gao, X. Chen, K. Yin, S. Dong, Z. Ren, F. Yuan, T. Yu, Z. Zou y J. M. Liu, «Visible-Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO₃ Nanoparticles», *Advanced Materials* **19**, 2889-2892 (2007).
- ⁷⁵A. F. Suárez-Escobar, D. Guevara-Correa, M. C. Méndez-Quintero, J. F. Mendoza-Abella y J. A. Álvarez-Cabrera, «Evaluation of a reactor for the photocatalytic degradation of glyphosate with a catalyst tio₂-mn», *Revista Colombiana de Química* **48**, 19-25 (2019).
- ⁷⁶J. Moma, J. Baloyi, J. Moma y J. Baloyi, «Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications», *Photocatalysts - Applications and Attributes*, 10.5772/INTECHOPEN.79374 (2018).
- ⁷⁷K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das y N. Biswal, «Fabrication of nanocrystalline LaFeO₃: An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition», *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 12161-12168 (2010).
- ⁷⁸Y. J. Kim, B. Gao, S. Y. Han, M. H. Jung, A. K. Chakraborty, T. Ko, C. Lee y W. I. Lee, «Heterojunction of FeTiO₃ nanodisc and TiO₂ nanoparticle for a novel visible light photocatalyst», *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 19179-19184 (2009).

- ⁷⁹P. Tang, D. Kuang, S. Yang e Y. Zhang, «The structural, optical and enhanced magnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_y\text{O}_3$ nanoparticles synthesized by sol-gel», [Journal of Alloys and Compounds](#) **622**, 194-199 (2015).
- ⁸⁰C. Dette, M. A. Pérez-Osorio, C. S. Kley, P. Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S. J. Jung y K. Kern, «TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region», [Nano letters](#) **14**, 6533-6538 (2014).
- ⁸¹R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. Redfern, G. Catalan y J. F. Scott, « phase and - metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 », [Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics](#) **77**, 014110 (2008).
- ⁸²T. P. Gujar, V. R. Shinde y C. D. Lokhande, «Nanocrystalline and highly resistive bismuth ferric oxide thin films by a simple chemical method», [Materials Chemistry and Physics](#) **103**, 142-146 (2007).
- ⁸³J. F. Ihlefeld, N. J. Podraza, Z. K. Liu, R. C. Rai, X. Xu, T. Heeg, Y. B. Chen, J. Li, R. W. Collins, J. L. Musfeldt, X. Q. Pan, J. Schubert, R. Ramesh y D. G. Schlom, «Optical band gap of BiFeO_3 grown by molecular-beam epitaxy», [Applied Physics Letters](#) **92**, 142908 (2008).
- ⁸⁴S. Sharma y M. Kumar, «Band gap tuning and optical properties of BiFeO_3 nanoparticles», [Materials Today: Proceedings](#) **28**, 168-171 (2020).
- ⁸⁵N. Zhang, D. Chen, F. Niu, S. Wang, L. Qin e Y. Huang, «Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd-doped BiFeO_3 nanoparticles and mechanism insight», [Scientific Reports](#) **6**, 10.1038/SREP26467 (2016).
- ⁸⁶S. Mohan, B. Subramanian, I. Bhaumik, P. K. Gupta y S. N. Jaisankar, «Nanostructured $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ -a multiferroic photocatalyst on its sunlight driven photocatalytic activity», [RSC Advances](#) **4**, 16871-16878 (2014).
- ⁸⁷B. Wang, Q. Yu, S. Zhang, T. Wang, P. Sun, X. Chuai y G. Lu, «Gas sensing with yolk-shell LaFeO_3 microspheres prepared by facile hydrothermal synthesis», [Sensors and Actuators B: Chemical](#) **258**, 1215-1222 (2018).

- ⁸⁸Y. Huo, Y. Jin e Y. Zhang, «Citric acid assisted solvothermal synthesis of BiFeO₃ microspheres with high visible-light photocatalytic activity», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **331**, 15-20 (2010).
- ⁸⁹T. Soltani y M. H. Entezari, «Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticles with high photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation», *Chemical Engineering Journal* **223**, 145-154 (2013).
- ⁹⁰T. Cadenbach, M. J. Benitez, A. L. Morales, C. C. Vera, L. Lascano, F. Quiroz, A. Debut y K. Vizuetete, «Nanocasting synthesis of BiFeO₃ nanoparticles with enhanced visible-light photocatalytic activity», *Beilstein Journal of Nanotechnology* **11**:164 **11**, 1822-1833 (2020).
- ⁹¹X. Wang, Y. Lin, X. Ding y J. Jiang, «Enhanced visible-light-response photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles», *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 6585-6588 (2011).
- ⁹²L. J. Di, H. Yang, G. Hu, T. Xian, J. Y. Ma, J. L. Jiang, R. S. Li y Z. Q. Wei, «Enhanced photocatalytic activity of BiFeO₃ particles by surface decoration with Ag nanoparticles», *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **25**, 2463-2469 (2014).
- ⁹³H. Singh y J. K. Rajput, «Novel perovskite nanocatalyst (BiFeO₃) for the photodegradation of rhodamine B/tartrazine and swift reduction of nitro compounds», *Journal of the Iranian Chemical Society* **16**, 2409-2432 (2019).
- ⁹⁴Otto H., *UV /Visible Spectrophotometer*, <https://centers.njit.edu/york/analysis/uv-infrared-spectrometer.php>, [Online; accedido el 4-Febrero-2023].
- ⁹⁵P. Uniyal y K. L. Yadav, «Pr doped bismuth ferrite ceramics with enhanced multiferroic properties», *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 405901 (2009).
- ⁹⁶S. Karimi, I. M. Reaney, Y. Han, J. Pokorny e I. Sterianou, «Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped BiFeO₃ ceramics», *Journal of Materials Science* **44**, 5102-5112 (2009).
- ⁹⁷M. Muneeswaran y N. V. Giridharan, «Effect of Dy-substitution on the structural, vibrational, and multiferroic properties of BiFeO₃ nanoparticles», *Journal of Applied Physics* **115**, 214109 (2014).

- ⁹⁸S. R. Das, R. N. Choudhary, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, P. Dutta, A. Manivannan y M. S. Seehra, «Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO₃ ceramics», [Journal of Applied Physics **101**, 034104 \(2007\)](#).
- ⁹⁹J. A. Kaduk, S. J. L. Billinge, R. E. Dinnebier, N. Henderson, I. Madsen, R. Černý, M. Leoni, L. Lutterotti, S. Thakral y D. Chateigner, «Powder diffraction», [Nature Reviews Methods Primers **1**, 77 \(2021\)](#).
- ¹⁰⁰G. Catalan y J. F. Scott, «Physics and applications of bismuth ferrite», [Advanced Materials **21**, 2463-2485 \(2009\)](#).