

**Estudio de la funcionalidad de los sistemas  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  y  $BiFeO_3$  obtenidos por los métodos de síntesis por combustión y sol-gel**



**Juan Sebastián Elvira Giraldo**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA  
POPAYÁN  
2018**

**Estudio de la funcionalidad de los sistemas  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  y  
 $BiFeO_3$  obtenidos por los métodos de síntesis por  
combustión y sol-gel**

**Juan Sebastián Elvira Giraldo**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico**

**Directora**

**Dra. CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRAN RAIGOZA**

**Grupo de Investigación en Ciencias y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC)**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA**

**POPAYÁN**

**2018**

## NOTA DE ACEPTACIÓN

---

---

---

---

Directora \_\_\_\_\_

Dra. Claudia Fernanda Villaquirán Raigoza

Jurado \_\_\_\_\_

Dr. Wilfrand Pérez Urbano

Jurado \_\_\_\_\_

Dr. Alfonso Enrique Ramírez S

Fecha de sustentación: 11 de Abril de 2018

## **Agradecimientos**

Primero quiero agradecer a mi Alma Mater por permitir convertirme en profesional en lo que tanto me apasiona, gracias a cada profesor que hizo parte de este proceso integral de formación, especialmente a mi directora de tesis Ph.D Claudia Villaquirán, quién con su valiosa orientación, disposición y transmisión de conocimiento contribuyó a la culminación de esta investigación.

Agradezco a mis padres por su apoyo incondicional, por ser los principales promotores de mis logros, gracias por confiar y creer en mí y en mis expectativas, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras que me han guiado durante la vida; gracias a mi madre por estar dispuesta a acompañarme cada larga y agotadora noche de estudio, por su paciencia y sacrificio, gracias a mi padre por siempre desear y anhelar lo mejor para mí, así mismo agradezco a toda mi familia por su compañía y su voz de aliento cuando lo he necesitado.

A mis compañeros quienes han sido testigos de este largo camino les agradezco por brindarme siempre lo mejor de cada uno y a mis amigos por ser cómplices y celebrar conmigo los mejores momentos y alentarme en los malos.

Gracias a mi novia por entenderme, por tenerme paciencia, por darme fuerzas cuando sentí que las perdía, por motivarme y por ayudarme hasta donde su alcance se lo permitía pero sobre todo por creer siempre en mí.

A todas aquellas personas quienes de una u otra forma han aportado a mi formación como profesional y a la culminación de esta tesis mis más sinceros agradecimientos.

# Tabla de contenido

Resumen.....	vii
Introducción .....	viii
Capítulo 1.....	1
Marco teórico .....	1
1.1 Materiales ferroeléctricos .....	2
1.2 Materiales multiferroicos .....	3
1.3 Estructura perovskita.....	5
1.4 Características del $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ (KNN) .....	6
1.5 Características del BFO.....	6
1.6 Síntesis de polvos cerámicos.....	9
1.6.1 Método de reacción por combustión .....	10
1.6.2 Método sol-gel modificado.....	10
1.7 Fotodegradación .....	8
1.8 Procesamiento cerámico, sinterización y caracterización de materiales.....	11
1.8.1 Procesamiento por colado.....	11
1.8.2 Prensado uniaxial.....	12
1.9 Sinterización.....	12
1.10. Técnicas de caracterización estructural y microestructural.....	13
1.10.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). .....	13
1.10.2 Deconvolución.....	14
1.10.3 La microscopia electrónica de barrido (MEB). .....	14
1.10.4. Difracción de rayos X.....	15
1.10.5 Método de Rietveld. ....	15
1.10.6 Espectroscopia Raman.....	16
1.11 Caracterización magnética: Histéresis magnética .....	16
1.12 Caracterización de la capacidad fotodegradante .....	17
1.12.1 Espectroscopia de reflectancia difusa.....	17
1.12.2 Espectrometría de fluorescencia .....	18
Capítulo 2.....	21
Metodología .....	21
2.1 Síntesis de polvos cerámicos.....	22

2.1.1 Obtención del sistema $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-(x)Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ por el método de síntesis de reacción por combustión (SCS).....	22
2.1.2 Obtención del sistema $(1-x)Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3-(x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ mediante sol-gel modificado. ....	23
2.2. Procesamiento del material cerámico para caracterización eléctrica .....	24
2.2.1. Colado.....	24
2.3 Caracterización estructural y microestructural.....	25
2.3.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	25
2.3.2. Difracción de rayos X (DRX).....	25
2.3.3 Espectroscopia Raman.....	26
2.3.4 Histéresis magnética .....	26
2.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa.....	27
Capítulo 3.....	31
Resultados .....	31
3.1 Reacciones presentes en el método de síntesis.....	32
3.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier: .....	33
3.3 Difracción de rayos X .....	38
3.4. Factor de tolerancia .....	45
3.5 Espectroscopia Raman .....	46
3.6. Microscopia de Barrido.....	51
3.7 Medidas Magnéticas.....	52
Capítulo 4.....	57
BLFO: Como material .....	57
fotodegradante.....	57
4.1 Caracterización de las propiedades ópticas .....	58
4.1.1 Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa.....	58
4.2. Fotodegradación de la Rodamina 6g.....	62
4.2.1 Determinación de la concentración de colorante y cantidad de muestra para los ensayos de degradación. ....	62
4.2.2 Fotólisis del colorante.....	64
4.2.3. Pruebas de degradación con luz visible.....	64
Conclusiones .....	68
Referencias.....	69

## Resumen

En este trabajo de grado se realizó la síntesis de polvos cerámicos de los sistemas niobato de sodio y potasio ( $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ -KNN) y ferrita de bismuto dopada con lantano ( $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ -BLFO) utilizando como método de obtención la reacción por combustión, también se realizó la sustitución parcial del BLFO en la red del KNN, obteniéndose el sistema  $(1-x)KNN-xBLFO$  con  $x = 0,05; 0,10; 0,25; 0,40$  y  $0,50$ ; obteniéndose una completa solubilidad en todas las composiciones; sin embargo, se generó una transición de fase. Fue analizado el efecto de esta sustitución en las propiedades estructurales, microestructurales y magnéticas del KNN, observándose que la incorporación del KNN en el BLFO genera un comportamiento ferromagnético. También se realizó la adición del KNN en la red del BLFO, en este caso se obtuvo el sistema  $(1-y)BLFO-yKNN$  con  $y = 0,05$  y  $0,10$ , en este caso fue evaluada la funcionalidad de este sistema como material fotodegradante, observándose que la fotodegradación depende principalmente del pH de la solución. La caracterización por espectroscopia infrarroja permitió determinar la influencia del dopante en la modificación de los enlaces presentes en la estructura hospedera, la espectroscopia Raman permitió identificar los modos vibracionales presentes en los sistemas estudiados, mediante difracción de rayos X se determinó la estructura cristalina de los sistemas, así como la modificación de la estructura al incorporar el dopante, mediante refinamiento Rietveld realizado a los patrones de difracción se determinaron los parámetros de red de la estructura obtenida en todas las composiciones analizadas; la morfología y tamaño de las partículas sintetizadas fue determinada mediante microscopía electrónica de barrido y la caracterización magnética permitió identificar un comportamiento ferromagnético cuando se incorpora BLFO al KNN. Además de las anteriores técnicas se utilizó la espectroscopia de reflectancia difusa, para determinar la banda prohibida del KNN y del BLFO.

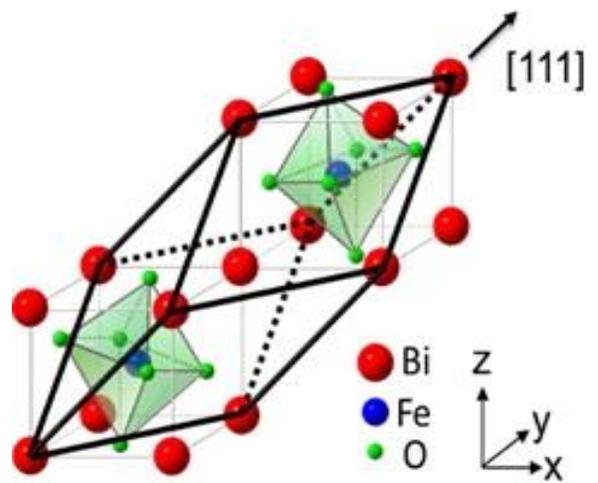
## Introducción

Los materiales multiferroicos han despertado un creciente interés en los últimos años, y la investigación actual se centra en la búsqueda de nuevas aproximaciones de obtención de fases únicas con propiedades magnetoeléctricas significativas a temperatura ambiente. Entre los mejores candidatos para presentar propiedades atractivas multiferroicas se encuentran los óxidos con estructura tipo perovskita ( $ABO_3$ ). En este tipo de materiales se puede obtener multiferroicidad al combinar la ferroelectricidad generada por cationes altamente polarizables en las posiciones A, mientras que el magnetismo resulta de manera independiente por la incorporación de cationes magnéticos en las posiciones B, este es el caso de óxidos como el  $BiFeO_3$  (BFO). El niobato de sodio y potasio (KNN) es un material piezoeléctrico, con estructura tipo perovskita  $ABO_3$  que exhibe ferroelectricidad [1]. Este sistema presenta un contorno de fase morfotrópico (CFM) para composiciones en torno a 50% de K y 50% Na, el cual separa dos fases ortorrómbicas y al igual que el PZT, presenta un aumento en sus propiedades para composiciones cercanas al CFM [1]. Es muy difícil sintetizar cerámicas piezoeléctricas basadas en KNN debido a la volatilidad del Na y del K y su alta reactividad con la humedad, una de las razones de la baja sinterabilidad del KNN es el bajo punto de fusión del  $KNbO_3$ , aproximadamente  $1058^\circ\text{C}$  [2]. El resultado de una baja densificación obtenida en el proceso de sinterización hace que el KNN no presente buenas propiedades piezoeléctricas, esta dificultad generalmente se resuelve con el uso de diferentes aditivos, en la forma de elementos o compuestos que mejoren la sinterabilidad, entre ellos el BFO. Sin embargo, la solubilidad del BFO (romboédrica) en el KNN (monoclinica) es reducida [1]. Para aumentar la solubilidad, es conveniente modificar la estructura del BFO a tetragonal/ortorrómbica, lo que se logra con la sustitución del sitio A por lantano obteniéndose el sistema  $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$  (BLFO) que posee simetría tetragonal/ortorrómbica y es soluble aún en altos porcentajes en la red del KNN.

Por otro lado, en los últimos años, ha crecido el interés en la investigación de la ferrita de bismuto (BFO), el único compuesto multiferroico que exhibe simultáneamente ferroelectricidad y antiferromagnetismo en un amplio intervalo de temperatura. El BFO ha sido centro de investigación desde un punto de vista teórico y por sus aplicaciones tecnológicas como compuesto fotocatalítico, detector de infrarojo, dispositivo optoelectrónico ultrarrápido, etc. Las investigaciones experimentales han dado a conocer que el bismuto sufre una fácil evaporación durante la preparación del material; además, sufre severo deterioro en sus propiedades debido a los defectos y a la no estequiometría entre las fases secundarias, vacancias

catiónicas, vacancias de oxígeno y fluctuaciones en las valencias de los iones hierro. Recientes reportes en la literatura sugieren que los defectos anteriores se pueden corregir mediante la sustitución parcial del Bi por elementos alcalinotérreos o tierras raras. El pequeño gap de energía (2.2-2.8 e.V.) y la buena estabilidad química del BFO lo convierten en un fotocatalizador eficaz en la región UV y en la visible [3].

El documento se organizó de acuerdo con el progreso de la investigación, partiendo de las bases teóricas requeridas para su desarrollo, por tal razón en el **capítulo 1: Marco teórico**, se presenta una revisión conceptual sobre las distintas propiedades y características que presentan los materiales multiferroicos, el tipo de estructura de los materiales en estudio y sus propiedades; también se describe el proceso de síntesis por el método combustión en solución y el procesamiento cerámico, además se presentan las distintas técnicas de caracterización usadas, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, espectroscopia Raman, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, así como la caracterización magnética y la capacidad fotodegradante para el caso del BLFO. En el **capítulo 2: Metodología**, se explica el método de síntesis usado para la obtención de los polvos cerámicos basados en KNN y BLFO, y los diferentes equipos utilizados para las caracterizaciones realizadas. En el **capítulo 3: Resultados**, se analizan los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los sistemas  $(1-x) \text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - x \text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$  y  $(1-x) \text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3 - x \text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ . En el **capítulo 4: BLFO como material fotodegradante**, se analizan los resultados obtenidos de las caracterizaciones relacionadas con las propiedades fotodegradantes, así como la funcionalidad fotodegradante del sistema en relación a la degradación del colorante Rodamina 6G (Rh6g). Finalmente, en el **capítulo 5** se consignan las **Conclusiones**, involucrando tanto las respuestas a las preguntas que motivaron el trabajo, como aquellas que fueron surgiendo en el transcurso de la investigación, las referencias bibliográficas tenidas en cuenta en el desarrollo de esta investigación son consignadas en el apartado 6.



# Capítulo 1

## Marco teórico

## 1.1 Materiales ferroeléctricos

El estudio de los materiales ferroeléctricos comenzó hace más de un siglo al observar constantes piezoeléctricas inusualmente altas en la sal de Rochelle [4]. En las décadas posteriores, se reportó histéresis en la polarización, función dieléctrica y en la deformación de este material y emergieron teorías para explicar su comportamiento dieléctrico, piezoeléctrico, elástico y las transiciones de fase anómalas. Hoy los ferroeléctricos son utilizados en una variedad de aplicaciones como transductores y actuadores (propiedades piezoeléctricas), capacitores (alta permitividad eléctrica) y memorias (dado que la histéresis resulta en dos estados de polarización opuesta) [4]. La exploración de los cerámicos funcionales ha sido exitosa en los últimos 50 años, gracias a un esfuerzo multidisciplinario hecho por la física básica y la química aplicada, además de la ciencia de materiales y la ingeniería electrónica [5].

Materiales ferroeléctricos basados en óxido de plomo, representados por el zirconato titanato de plomo ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) o PZT) son los más utilizados como actuadores piezoeléctricos, sensores y transductores, debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas [6]. Una característica notable de estos materiales es la formación de un contorno de fase morfotrópico (CFM); las composiciones cercanas al CFM tienen excelentes propiedades electromecánicas. Sin embargo, debido a la toxicidad del óxido de plomo, surge una preocupación relacionada con el aumento del reciclado y la eliminación de dispositivos que contienen PZT, especialmente los utilizados en productos de consumo tales como automóviles, diversos tipos de sistemas inteligentes y generadores de sonido. El hecho de que el óxido de plomo se vaporiza durante el proceso, que el plomo se mantiene durante largo tiempo en el medio ambiente y que se acumula en el organismo, causando daños en el cerebro y en el sistema nervioso, conduce a tomar medidas más severas en la legislación de muchos países. Sin embargo, la ventaja resultante de las altas propiedades piezoeléctricas del PZT es evidente. En imágenes médicas, por ejemplo, el uso de PZT permite una buena resolución de la señal que es esencial para un diagnóstico preciso, salvando así muchas vidas. Por otro lado, hay una tendencia para el desarrollo de materiales piezoeléctricos que sean biocompatibles y para su uso como sensores y actuadores implantados directamente en el tejido vivo, incluyendo el cuerpo humano. Aún no ha sido establecido, cómo se comportan los materiales basados en PZT en un entorno de fluido corporal. Algunas pruebas de sensores piroeléctricos de PLZT implantados en los ojos de conejos hasta por seis semanas no han demostrado ningún daño evidente en los tejidos

vivos que lo rodean [7]. Así el PZT no sea tóxico para las células, se plantea la pregunta de qué sucedería si se disuelve o se corroe en presencia de fluidos corporales, liberando iones de plomo. Por ejemplo, algunas pruebas en cerámicas PZT sumergidas en agua han demostrado la presencia posterior de plomo en el agua [8]. Por lo anterior, existe una creciente tendencia a buscar materiales alternativos libres de plomo, la baja densidad de los materiales no basados en plomo, también puede ser una ventaja en la fabricación de transductores para formación de imágenes bajo el agua y para imágenes médicas, debido a su impedancia acústica inferior. Por otra parte, hay un fuerte interés en la búsqueda de materiales para un número de aplicaciones a altas temperaturas para lo que ninguno de los materiales basados en plomo disponibles, son adecuados. Estos materiales incluyen los basados en bismuto [9], basados en  $\text{BaTiO}_3$  [10] y los basados en niobatos alcalinos [2]. Entre estos materiales, el KNN con estructura de perovskita forma un contorno de fase morfotrópico, similar al del PZT, cuando la relación de sodio a potasio es cercana a 1:1, en esta composición el material presenta excelentes características tales como una alta temperatura de Curie y relativamente alta piezoelectricidad [11].

## 1.2 Materiales multiferroicos

El más reciente desarrollo de los materiales ferroeléctricos tiene que ver con los materiales llamados multiferroicos, en los cuales más de una de las propiedades ferroicas coexisten en una sola fase [5]. Actualmente se ha extendido la definición de materiales multiferroicos para incluir los ordenamientos antiferroeléctrico, antiferromagnético y ferrimagnético o la presencia de múltiples ordenamientos simultáneos terminando por contemplar todo material que posee más de algún ordenamiento ferroico [4]. Por lo tanto, el término multiferroico es actualmente utilizado a menudo con su sinónimo ferroeléctricos magnéticos.

Muchos ferroeléctricos son óxidos de metales de transición, en los cuales los iones de transición tienen las capas  $d$  vacías. Estos iones con carga positiva tienden a formar “moléculas” con uno (o más) iones de oxígeno (con carga negativa) como vecinos. El desplazamiento colectivo de aniones y cationes dentro de una red periódica induce una polarización eléctrica neta. El mecanismo del enlace covalente en estas moléculas es el salto de los electrones de la capa llena del oxígeno hacia la capa vacía  $d$  del ion del metal de transición. En cambio, el magnetismo requiere iones de metales de transición con capas  $d$  parcialmente llenas, dado que la suma del espín de los electrones en una

capa totalmente llena es cero y no participan en el ordenamiento magnético. La interacción de intercambio entre espines no compensados, que da origen al ordenamiento magnético de largo alcance, también es resultado del salto de electrones entre iones. En este aspecto los dos mecanismos no son tan distintos, pero la diferencia en el llenado de las capas  $d$  requerido para la ferroelectricidad y el ferromagnetismo hace que estos dos estados sean mutuamente excluyentes. Aun así, algunos compuestos como el  $\text{BiMnO}_3$  o el  $\text{BiFeO}_3$  con iones magnéticos  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , son ferroeléctricos. Sin embargo, aquí es el ion Bi con dos electrones en el orbital  $6s$  el que se aleja de su posición centrosimétrica; como el orden ferroeléctrico y ferromagnético en estos compuestos están asociados a distintos iones, el acoplamiento entre ellos es débil.

La investigación sobre multiferroicos también está íntimamente entrelazada con la investigación sobre el efecto magneto-eléctrico, que es la propiedad que tienen ciertos materiales de inducir una polarización al aplicar un campo magnético y viceversa. Recientemente al término “magneto eléctrico” se le da un uso inadecuado y se usa para describir cualquier forma de correlación entre propiedades magnéticas y dieléctricas (por ejemplo, cuando la aplicación de un campo magnético externo induce una transición de fase entre fases ferroeléctrica/no ferroeléctrica). Es importante señalar, sin embargo, que no todos los materiales multiferroicos exhiben un efecto magneto-electro lineal y que no todos los materiales que exhiben un efecto magneto-eléctrico lineal son simultáneamente multiferroicos. Debido a la combinación de las propiedades magnéticas y dieléctricas, con eventual acoplamiento cruzado entre ellas, los multiferroicos tienen un inmenso potencial para aplicaciones como dispositivos tecnológicos y, al mismo tiempo infiere interesantes problemas físicos. Es probable que la combinación de la investigación aplicada y fundamental, sea responsable de la fuerte atracción que estos materiales han tenido en los últimos años.

La ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$  es uno de los materiales multiferroicos más prometedores y estudiados en los últimos años. El elevado interés por este material radica en su elevada temperatura de transición de fase, que lo convierte en el único material conocido hasta la fecha que podría ser usado como multiferroico a temperatura ambiente [12].

### 1.3 Estructura perovskita

Muchos óxidos cerámicos con propiedades electrónicas poseen estructura perovskita o estructuras similares. La perovskita ideal tiene simetría cúbica y grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , esta estructura presenta comportamiento desde aislantes hasta superconductores, pasando por semiconductores, conductores metálicos, manganitas y ferroeléctricos. La alteración de la estructura ideal de la perovskita da lugar a la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y magnéticas. En su forma ideal, las perovskitas son descritas por la expresión generalizada  $ABX_3$  y consta de tres elementos químicos diferentes A, B y X presentes en una relación 1:1:3, los átomos A y B son cationes metálicos (con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (con carga negativa, generalmente oxígeno). Aunque que los cationes ubicados en los sitios A y B tienen el mismo ordenamiento cúbico simple suelen tomar diferentes patrones químicos; los cationes B se ordenan más fácilmente que los cationes A, siendo estos últimos de mayor rayo atómico ubicándose en el centro del cubo, el catión B ocupa los ocho vértices y en centro de las aristas de la celda cúbica se encuentran centrados los aniones X, asociados al grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (figura 1.1).

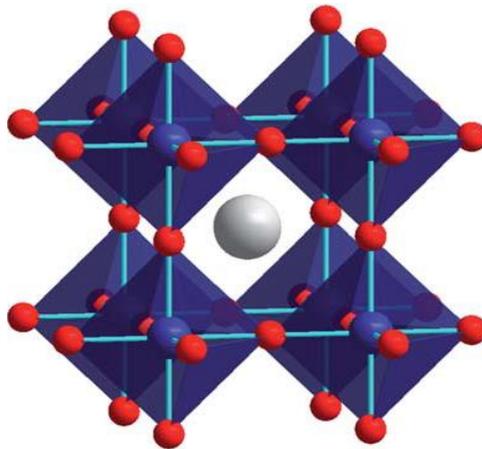


Figura 1.1 Estructura perovskita [13]

Las perovskitas, se modifican introduciendo elementos como bario, potasio, estroncio, calcio ó en general elementos pertenecientes al grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos ó tierras raras como el lantano (para ocupar las posiciones A) y aproximadamente 50 elementos estables de la tabla periódica, correspondientes a los metales de transición, como Fe, Mn, Cr, Mo (que ocupan posiciones B). Las posiciones X pueden ser ocupadas por miembros de la familia de los halógenos como flúor, cloro o bromo; aunque generalmente es ocupada por el oxígeno. Algunas perovskitas

difieren de la forma y composición ideal; en ocasiones el catión central A es demasiado pequeño comparado con el catión B, lo que provoca un desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los aniones X y los cationes B, este movimiento puede representarse asociando la celda unidad ideal a un cúmulo de poliedros y no a un cubo sencillo.

En algunas perovskitas  $ABX_3$  los cationes B permanecen en el centro de los octaedros, sin embargo, en otras, se desplazan produciendo polarización eléctrica puesto que hay un desplazamiento de la carga asociada a cada ion, haciendo que en la celda unidad un extremo se cargue positivamente y el otro negativamente [13, 14,].

#### **1.4 Características del $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ (KNN)**

Los primeros trabajos realizados sobre la solución de KNN se hicieron en los años 50's, el KNN es una solución sólida entre el  $\text{NaNbO}_3$  (antiferroeléctrico) y el  $\text{KNbO}_3$  (ferroeléctrico) en una relación 50:50 esta composición está cerca de un CFM entre dos fases ortorrómbicas donde su funcionalidad aumenta notablemente, por lo que el KNN y sus derivados se cuentan entre los materiales ferroeléctricos libres de plomo más prometedores [15]. El Niobato de sodio y potasio tiene estructura perovskita con celda unitaria del tipo  $\text{ABO}_3$  y simetría monoclinica con parámetros de red  $a_m=c_m>b_m$  y  $\beta>90^\circ$  [16]. La síntesis y sinterización de este compuesto es uno de los mayores obstáculos que se ha presentado en la obtención de este material, estas dificultades se producen debido a la baja temperatura de fusión y sublimación que presentan los elementos alcalinos y que debe usarse para su sinterización. Al igual que la etapa de síntesis, el proceso de sinterización en los materiales cerámicos ferroeléctricos basados en KNN es un paso crucial para producir materiales con altas propiedades electromecánicas [15].

#### **1.5 Características del BFO**

La ferrita de bismuto es un material multiferroico con estructura perovskita, simetría romboédrica y grupo espacial  $R3c$ . El origen del antiferromagnetismo en el BFO puede ser entendido de acuerdo a interacciones de superintercambio. El sitio octaédrico está ocupado por el catión  $\text{Fe}^{3+}$  y junto con el  $\text{O}^{2-}$  forman cadenas lo largo de los tres ejes coordenados, el ion  $\text{O}^{2-}$  tiene dos electrones ocupando los orbitales  $p$ , orientados a lo largo de la cadena y apuntando en dirección del catión  $\text{Fe}^{3+}$ ; cada  $\text{Fe}^{3+}$  tiene 5 electrones con spines paralelos ocupando los cinco orbitales  $3d$  [17]. Este

estado es energéticamente favorable para ambos iones, en donde los orbitales  $p$  del anión  $O^{2-}$  sufren una hibridación con los orbitales  $d$  del  $Fe^{3+}$ . Si se asume que los iones  $Fe^{3+}$  a un lado de la cadena tienen sus electrones con un espín orientado hacia arriba, el enlace con el  $O^{2-}$  solo puede ocurrir si éste dona su electrón con espín orientado hacia abajo. De igual manera, en el lado opuesto de la cadena, el electrón del  $O^{2-}$  con espín orientado hacia arriba, se hibrida con los electrones del  $Fe^{3+}$  solo si estos tienen una orientación del espín hacia abajo, es decir, contrarios a los electrones  $Fe^{3+}$  del lado opuesto de la cadena. Es precisamente esta mediación del oxígeno con los cationes  $Fe^{3+}$  lo que hace posible el antiferromagnetismo en estructuras que presentan un estado  $d^5$  [17]. La figura 1.2 muestra la representación de la interacción covalente a través de los orbitales  $2p$  del  $O^{2-}$  estabilizando el acoplamiento antiferromagnético entre los iones  $Fe^{3+}$ .

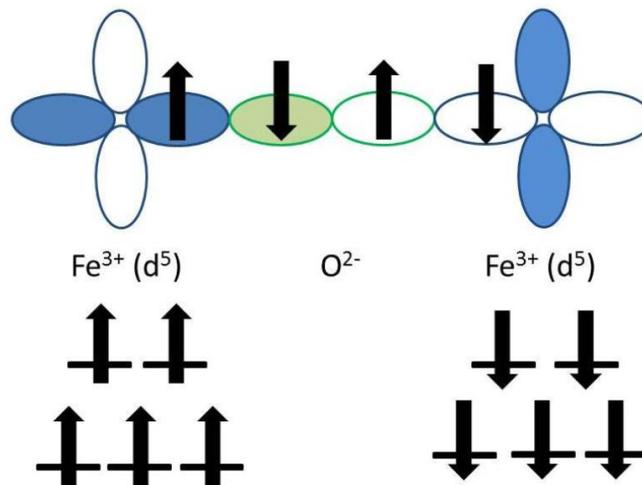


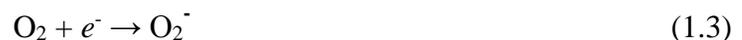
Figura 1.2. Representación del acoplamiento antiferromagnético entre los iones  $Fe^{3+}$  y  $O^{2-}$  [17].

El BFO ha sido centro de investigación desde un punto de vista teórico y por sus aplicaciones tecnológicas como compuesto fotocatalítico, detector de infrarrojo, dispositivo optoelectrónico ultrarrápido, etc. Las investigaciones experimentales han dado a conocer que el bismuto sufre una fácil evaporación durante la preparación del material, generando vacancias. Además, sufre deterioro en sus propiedades debido a los defectos y a la no estequiometría, fases secundarias, vacancias catiónicas, vacancias de oxígeno y fluctuaciones en la valencia de los iones de hierro. Recientes reportes en la literatura sugieren que los defectos anteriores se pueden corregir mediante la sustitución parcial del Bi por elementos alcalinotérreos o tierras raras [18].

Ya que en este trabajo de investigación se desea obtener una solución sólida entre el KNN y el BFO y la solubilidad del BFO en KNN es pequeña, lo que se atribuye a la gran diferencia estructural entre el BFO (romboédrica) y el KNN (monoclínica) [1]. Para aumentar la solubilidad, un compuesto con estructura tetragonal/ortorrómbico puede ser útil. La sustitución del sitio A por lantano puede desviar la estructura del BFO de romboédrico a tetragonal/ortorrómbico a temperatura ambiente, por ejemplo, la estructura de  $(\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{FeO}_3$  (BLFO) es tetragonal/ortorrómbico; lográndose una total solubilidad de este compuesto en la estructura del KNN.

### 1.6 Fotodegradación

El proceso de oxidación avanzada (POA) es una buena alternativa para el tratamiento de aguas residuales; esta técnica emplea un método para oxidar los efluentes mediante el radical hidroxilo  $\text{OH}\cdot$ . Este proceso incluye los siguientes pasos: (i) formación de iones  $\text{OH}^-$  (iones hidroxilo), (ii) ataque inicial a las moléculas del colorante por los radicales  $\text{OH}\cdot$  y posterior descomposición en sustancia más pequeñas y menos dañinas hasta la posterior mineralización completa. La capacidad de destruir casi todos los efluentes orgánicos tóxicos y no transferir la contaminación a otra forma, le da a esta técnica una ventaja sobre las diferentes técnicas existentes. Algunas de las técnicas POA son: (i) técnica UV-Fotolítica, (ii) proceso Fenton, (iii) proceso Photo-Fenton, (iv) proceso de ozonización, (v) sonólisis, (vi) fotocatalisis y (vii) biodegradación. De todas estas técnicas mencionadas, la fotocatalisis es un método muy prometedor debido al uso de energía solar en el tratamiento de aguas residuales. El proceso involucrado en la fotocatalisis es el siguiente: cuando la luz de energía igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor incide, hay una generación de pares electrón-hueco que se mueven sobre la superficie del catalizador generando reacciones redox con los compuestos unidos a la superficie del catalizador. Las moléculas de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) son oxidadas por los huecos, produciendo radicales  $\text{OH}\cdot$  y los electrones reducen el oxígeno produciendo  $\text{O}_2^-$  (anión radical superóxido de oxígeno); la reacción generada puede ser planteada como:



Los radicales  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{O}_2^-$  producidos, oxidan y reducen las moléculas de colorante para producir otras especies más simples, lo que conduce a la decoloración del mismo. Los aniones radicales superóxido reaccionan con iones  $\text{H}^+$  y conduce a la formación de más radicales  $\text{OH}^\bullet$  que ayudan a la oxidación del colorante [19].



Sin la presencia de oxígeno disuelto y molécula de agua, no habrá formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  por lo tanto no habrá degradación de la molécula de colorante a través de la fotocatalisis.

Un importante factor que influye en la actividad fotocatalítica es la recombinación del par electrón-hueco, debido a que la energía almacenada se disipa en pocos nanosegundos limitando la generación de reacciones redox [20]. El BLFO, presenta una rápida recombinación del par electrón-hueco, que disminuye el rendimiento de la actividad fotocatalítica, sin embargo una estrategia para contrarrestar la recombinación es dopar el material con iones de tierras raras que pueden actuar como centros de captura de electrones o huecos, evitando la recombinación [19]. Para observar la funcionalidad como material fotodegradante del cerámico BLFO, se realizaron pruebas de espectrometría de fluorescencia, utilizando la rodamina 6g por su propiedad fluorescente la cual nos permite seguir la reacción de fotodegradación.

### **1.7 Síntesis de polvos cerámicos**

La preparación de nanomateriales cerámicos cobró recientemente gran interés, debido a las particularidades de sus propiedades. Por esto, se han desarrollado diferentes técnicas de preparación de materiales tendientes a controlar las características morfológicas del producto obtenido, estas incluyen métodos físicos y químicos, como por ejemplo, sol gel, coprecipitación, Pechini, síntesis por combustión, entre otras [21].

### **1.7.1 Método de reacción por combustión**

Un proceso de combustión es una reacción redox exotérmica, es decir, reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar simultáneamente entre un oxidante y un combustible. Sólo cuando el oxidante y el combustible están íntimamente mezclados en una proporción fija se puede iniciar la combustión [22]. La síntesis de solución en combustión (SCS) es un proceso versátil, simple y rápido, que permite la síntesis eficaz de una variedad de materiales cerámicos de tamaño nanométrico. Esta técnica implica la reacción auto-sostenida de una solución homogénea de oxidantes (por ejemplo, nitratos metálicos) y combustibles (por ejemplo urea y glicina) [23], esta característica la hace distinta al proceso de combustión en estado sólido, donde la onda de reacción a altas temperaturas se propaga a través de una mezcla heterogénea de reactivos debido al gran calor de formación del producto [22]. En la síntesis de nanomateriales por rutas químicas suaves, existen dos enfoques (a) proceso de rompimiento y (b) proceso de formación, la síntesis por solución en combustión aparenta ser un proceso de rompimiento cuando en realidad es un proceso integral, debido a que los óxidos deseados nuclean y crecen a partir de residuos de combustión [22].

### **1.7.2 Método sol-gel modificado**

Es una ruta química para la síntesis de materiales cerámicos, debido a que es una excelente opción para producir materiales de alta calidad y pureza, además la temperatura utilizada para la elaboración de materiales es baja comparada con otros procesos convencionales. Por las ventajas que ofrece el método sol-gel, es una ruta atractiva, además de ser flexible en la elaboración de materiales en polvo, monolitos, películas, etc. El sol-gel inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol, para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encoge expulsando el solvente y el agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a tratamiento térmico [15]. Dos tipos de precursores metálicos moleculares se emplean en la preparación de las dispersiones coloidales (soles) sales inorgánicas como nitratos y cloruros, y compuestos metal orgánicos, especialmente

alcóxidos como isopropóxido, sec-butóxido y etóxido. Los solventes usados son agua (además de ser reactivo), alcoholes, y ocasionalmente benceno.

El proceso sol-gel presenta ventajas sobre las técnicas tradicionales de producción de cerámicos basadas en el uso de precursores moleculares sintéticos (especialmente alcóxidos) y solventes. Estas ventajas son: obtención de polvos cerámicos de alta pureza, tamaño de partícula uniforme y tamaño submicrómico (típicamente entre 20 y 50 Å), control composicional y microestructural, mezcla homogénea a nivel molecular de los componentes, alta reactividad de las partículas, microestructura (amorfa o cristalina), naturaleza de su superficie y sitios reactivos para la condensación, ruta de síntesis de materiales reproducible y controlable.

Las desventajas radican en el costo de los alcóxidos, la contracción volumétrica durante el secado y sinterización, tiempo de procesamiento prolongado debido al número de etapas (hidrólisis, estabilización del sol, gelificación, etc.) y el manejo de productos químicos tóxicos (solventes, precursores, etc.)

## **1.8 Procesamiento cerámico, sinterización y caracterización de materiales**

Los materiales cerámicos tradicionales y funcionales son manufacturados compactando polvos o partículas en matrices que posteriormente son calentadas a altas temperaturas (dependiendo del material) para enlazar las partículas entre sí. Las etapas básicas para el proceso de compactación de polvos cerámicos son: preparación del material, moldeo o fundido y tratamiento térmico.

**1.8.1 Procesamiento por colado.** Este proceso, en general, se realiza a temperatura ambiente y consiste en la preparación de una suspensión de partículas cerámicas (polvo) en un líquido (gel), con una viscosidad adecuada para poder ser vertida. La consolidación de la pieza tiene lugar cuando cambios físicos, químicos y/o térmicos hacen que la suspensión se consolide y adquiera la resistencia mecánica adecuada para ser manipulada. En este proceso, la suspensión se vierte en un molde poroso que extrae por succión capilar el líquido de la suspensión adyacente a las paredes del molde, con lo que se va formando la pieza en las paredes de este. Cuando se ha obtenido un espesor de capa deseable, el proceso se detiene, eliminando el exceso de suspensión, después de un tiempo de secado la pieza puede ser retirada del molde para su posterior sinterizado.

### **1.8.2 Prensado uniaxial**

En el prensado uniaxial el polvo es compactado en una matriz metálica, en este caso un troquel, mediante presión aplicada en una sola dirección, la pieza conformada tiene la forma de la matriz y de la superficie a través de las cuales se aplica la presión. Este método está restringido a las formas que son relativamente sencillas, sin embargo las velocidades de producción son altas y el proceso es barato. Las piezas conformadas presentan algunos problemas como los son, gradiente en la densidad, tamaños irregulares e inadecuados y agrietamientos, los cuales se pueden producir por un diseño inapropiado del molde, aire atrapado y fricción, entre otras causas.

### **1.9 Sinterización**

Es un proceso de transporte de materia activado por la temperatura en el que disminuye la superficie específica por el crecimiento de contacto entre partículas, contrayéndose el volumen de porosidad, cambiando la geometría de los poros [24]. En este proceso algunas o la totalidad de las propiedades del sistema son modificadas por la reducción de la entalpía libre. Sus características esenciales son: la reducción de la entalpía libre del sistema, que representa la fuerza motriz del proceso de sinterización, debido a la disminución del área específica debido a la iniciación y/o crecimiento de los contactos, reducción del volumen de poros y de su superficie. Un material sinterizado tiene importantes propiedades análogas al material compacto sin porosidad, incluso se pueden conseguir materiales prácticamente exentos de porosidad, evitando el crecimiento del grano demasiado rápido y grueso. Durante el proceso de sinterización se produce el llamado shrinkage o cambio dimensional, que consiste en la contracción de la pieza. Para que se produzca, en teoría, los límites de grano deben ser los sumideros más importantes del flujo de vacantes. Debido a la complicada geometría de las partículas y a la disposición de los poros, resultante de la forma irregular y al mayor estado de actividad existente en los polvos reales con respecto a los modelos, la predicción teórica de la contracción y propiedades del sinterizado en función de la temperatura, el tiempo, la densidad en verde, etc. se hace prácticamente imposible. El cambio dimensional desde el punto de vista meramente cualitativo está controlado por: (i) la densidad en verde, el tamaño de las partículas, la composición y la homogeneidad de la mezcla, en caso de que la haya; (ii) el cambio dimensional que es mayor si se produce solo difusión volumétrica, que si esta se combina con la difusión superficial, ya que el proceso solo depende de la difusión

volumétrica; (iii) el tamaño del polvo, ya que en los polvos finos la contracción es mayor que en los polvos gruesos ya que en estos se produce un predominio de la difusión superficial por la lejanía del sumidero más próximo; (iv) la actividad superficial, cuando esta es mayor se tendrá una menor temperatura de sinterización y mayor contracción; (v) el proceso de síntesis, debido a que la forma de fabricación de los polvos influye en la contracción; (vi) el proceso de contracción, si existe compresión hay distinta contracción en función de la dirección, produciéndose por lo tanto un cambio dimensional de forma anisótropa, aunque esto no solo se produce en caso de compresión, también puede aparecer debido a la gravedad o a la forma de los poros.

### **1.10. Técnicas de caracterización estructural y microestructural**

Una vez obtenido el material, el paso siguiente es la caracterización física y química que resulta fundamental para determinar sus propiedades. La pureza de las fases, tamaño de las partículas y su cristalinidad, son algunas de las propiedades más importantes para tener idea del comportamiento de la homogeneidad, estabilidad, reactividad y aplicación potencial. Diversos instrumentos y técnicas analíticas se han aplicado a la caracterización de materiales, como lo son:

#### **1.10.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).**

La espectroscopia infrarroja (IR) es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético para identificar de forma cualitativa los enlaces presentes en el material o investigar la composición de una muestra [25]. Los avances más significativos en espectroscopia IR, han surgido como resultado de la introducción de los espectrómetros con transformada de Fourier; este tipo de instrumentos usa un interferómetro que permite alcanzar el detector simultáneamente a todas las frecuencias y no una a la vez, utilizando la transformación de Fourier. Las interacciones de la radiación infrarroja con la materia, pueden ser entendidas en términos de los cambios en los dipolos moleculares asociados con las vibraciones y rotaciones. Con el fin de dar un modelo básico, una molécula puede ser considerada como un sistema de masas unidas mediante un resorte. El movimiento de los átomos en las moléculas también puede darse con relación a otros átomos, es decir, las longitudes de enlace pueden variar, o un átomo puede moverse fuera de su plano. Lo anterior es una descripción de los movimientos de tensión y flexión que son denominados conjuntamente como vibraciones. [26].

### 1.10.2 Deconvolución

Uno de los inconvenientes a la hora de interpretar los espectros IR, es el solapamiento de las bandas que se producen en las diferentes longitudes de onda, causadas por la absorción de la radiación a determinadas frecuencias debido a diferentes enlaces moleculares que vibran a la misma frecuencia, esto causa un aumento de la amplitud en la banda asociada con el enlace afectado. La suma de todas estas bandas forma lo que se podría llamar un espectro compuesto. Tratar de identificar las bandas de la mejor manera posible sin aumentar el ruido espectral, es importante para detectar la presencia de analitos. Para ello nos podemos ayudar con tratamientos matemáticos para corregir la dispersión de la radiación que afecta de una manera importante al espectro. La deconvolución es la aplicación de una función de ponderación al interferograma que permite estrechar las bandas, con lo que mejora la resolución. La función que se aplica es:

$$D(\gamma, x) = 4\gamma x \quad (1.6)$$

Donde  $\gamma$  es la variable de ponderación (toma valores entre 0 y 100) y  $x$  son los datos del interferograma. Al aumentar  $\gamma$  se produce el estrechamiento de las bandas, sin embargo este aumento no puede hacerse de manera arbitraria, pues con un valor demasiado alto se tienen los siguientes problemas: (i) aparecen lóbulos laterales que pueden confundirse con pequeñas bandas que estaban traslapadas, esto se llama sobredeconvolución; (ii) incremento del ruido, por lo que debe aplicarse una función de suavizado; ésta se controla con un parámetro llamado longitud (que va de 0 a 95). También se debe seleccionar un filtro para la forma del suavizado, que puede ser boxcar (datos ideales) o Bessel (datos reales). La deconvolución es una rutina interactiva, pues debe encontrarse la combinación más apropiada de sus parámetros ( $\gamma$  y longitud), para mejorar resolución del espectro evitando la sobredeconvolución.

### 1.10.3 La microscopia electrónica de barrido (MEB).

Permite observar la morfología, tamaño de las partículas y presencia de aglomerados entre otras, la primera de estas dos técnicas se basa en la emisión de electrones por un cátodo, que posteriormente son conducidos a través de una columna, donde el haz inicial de electrones es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas desde unos 25.000-50.000 hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual; con estas características, el

haz electrónico es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de pincel que va barriendo la superficie con continuas idas y venidas, esto gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento, finalmente la interacción del haz electrónico con la superficie del material produce electrones secundarios, los cuales previo paso por un video-amplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) en cuya pantalla se produce la imagen [27].

#### **1.10.4. Difracción de rayos X:**

La difracción de rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando la radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda del orden de los angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. El método analítico del polvo o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con rayos X, una muestra formada por un gran número de cristales dispuestos al azar. Para ello se aplica la ley de Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , en la que “ $d$ ” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción. La principal aplicación de esta técnica es identificar la fase cristalina de un material con alto grado de certidumbre, en el sentido que el espectro de DRX es único para cada compuesto cristalino. Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaño del cristal, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría y los parámetros de la red.

#### **1.10.5 Método de Rietveld.**

Es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. En el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Por último, también se incluye el factor instrumental, el cual contempla el

efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción.

### **1.10.6 Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de ningún tipo de preparación especial, siendo a la vez una técnica no destructiva. A diferencia de la espectroscopia infrarroja, en la que es necesario un cambio en el momento dipolar de la molécula, para la espectroscopia Raman es necesario un cambio de la polarizabilidad, que permite obtener información espectral complementaria sobre moléculas homonucleares.

### **1.11 Caracterización magnética: Histéresis magnética**

Los SQUIDS son dispositivos superconductores de interferencia cuántica, acrónimo inglés para Superconducting Quantum Interference Devices. Estos dispositivos presentan un conjunto de anillos superconductores enlazados con uniones Josephson fundamentadas en la cuantización del flujo magnético en el interior de un anillo superconductor. A través de ésta técnica es posible evaluar variaciones del campo magnético de hasta  $10^{-15}$  T. Para la obtención de las medidas de magnetización se desplaza la muestra con la ayuda de un motor a través de unas bobinas, en las que se induce una corriente proporcional al momento magnético de la muestra. Esta corriente se hace pasar a través de unas bobinas que están acopladas inductivamente al anillo SQUID y generan el flujo externo  $\phi_{ext}$  que es el parámetro a medir. Así, cuando la corriente supera la corriente crítica se produce una transición cuántica que conlleva un cambio de energía. En la práctica, para detectar este cambio energético en el anillo SQUID, se acopla éste a un circuito resonante LC que oscila con una frecuencia RF (circuito tanque) y que lee los cambios que se producen en el anillo. Este circuito induce corriente de RF en el anillo SQUID (superpuestas a la corriente DC inducida por la bobina de entrada con el flujo de la muestra). A través de ésta técnica pudieron obtenerse curvas

de histéresis magnéticas a través de las cuales se pudo determinar el tipo de magnetismo que presentaron los polvos cerámicos obtenidos.

## 1.12 Caracterización de la capacidad fotodegradante

A continuación, se describirán las técnicas utilizadas para determinar su aplicación como fotocatalizador.

### 1.12.1 Espectroscopia de reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa considera que una fracción de la luz monocromática que incide sobre la superficie del polvo puede experimentar una reflexión especular en la superficie; la otra fracción por su parte puede dispersarse y después de múltiples reflexiones volver a la superficie, esto se conoce como reflectancia difusa (figura 1.3) [28]. La reflexión de esta última fracción de luz, luz dispersada difusamente (donde una porción puede ser absorbida por la muestra), es entonces recogida y dirigida al detector óptico.

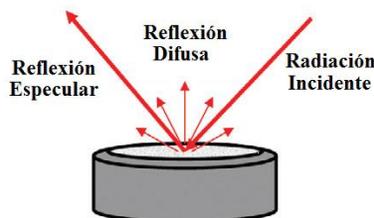


Figura 1.3. Representación esquemática de un experimento de reflectancia difusa. Adaptado de [29]

Las mediciones de reflectancia difusa se realizan usualmente utilizando un espectrofotómetro UV-visible equipado con un accesorio de reflectancia difusa (esfera integradora), capaz de recoger el flujo de luz reflejado. La ventaja de este método es que la preparación de la muestra es sencilla y simplemente requiere moler el material hasta el grado de finura deseado y tamizarlo para restringir el tamaño de partícula [30]. La espectroscopia de reflectancia difusa es una herramienta simple pero poderosa para estimar la banda gap de energía ( $E_g$ ), de muestras en polvo. Para cada tipo/familia de óxidos semiconductores el valor de  $E_g$  está relacionado con significativas propiedades dimensionales, estructurales y/o funcionales, y por ello la adsorción óptica es una fuente relevante para conocer tales materiales [31]. Como la técnica no requiere que la muestra sea dispersada en un medio líquido, el material no es contaminado o consumido. El conocimiento

exacto de  $E_g$  es fundamental en la fotocatalisis para prever la longitud de onda de la luz incidente que puede excitar al semiconductor [32].

### 1.12.2 Espectrometría de fluorescencia

La espectroscopia de fluorescencia es un método rápido y sensible para la caracterización de ambientes y eventos moleculares, mediante el análisis de la fluorescencia de una muestra [33]. En este método, un haz con una longitud de onda que varía entre 180 y ~800 nm pasa a través de una solución contenida en una cubeta, la luz que es emitida por la muestra es medida desde un determinado ángulo. Los compuestos fluorescentes tienen dos espectros característicos: un espectro de excitación (luz que es absorbida por la muestra) y un espectro de emisión (luz emitida por la muestra), a menudo se hace referencia a estos espectros como la huella dactilar de fluorescencia de un compuesto. No hay dos compuestos que tengan la misma huella dactilar de fluorescencia. Este principio hace de la fluorimetría una técnica analítica muy específica [33]. Los espectros de excitación y emisión reflejan la estructura del nivel vibratorio en los estados electrónicos, fundamental ( $S_0$ ) y excitado ( $S_1$  o  $S_2$ ), respectivamente (figura 1.4).

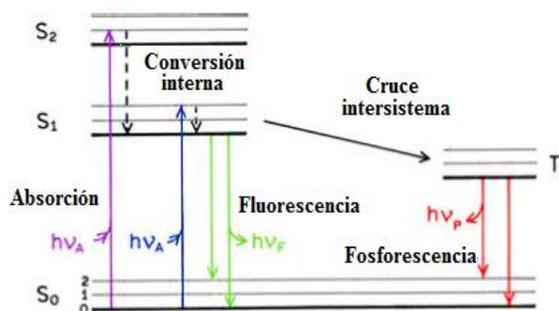


Figura 1.4 Transiciones que dan lugar a espectros de absorción y emisión de fluorescencia. Adaptado de [34]

Un fluoróforo se excita generalmente hasta un cierto nivel vibracional superior,  $S_1$  o  $S_2$ . Con pocas raras, excepciones, las moléculas en las fases condensadas rápidamente se relajan al nivel vibratorio más bajo de  $S_1$ . Este proceso se llama conversión interna y generalmente ocurre dentro de  $10^{-12}$  s o menos. Dado que los tiempos de vida de la fluorescencia están por lo general próximos a  $10^{-8}$  s, la conversión interna está completa antes de la emisión. Por lo tanto, la emisión de fluorescencia resulta de un estado excitado térmicamente equilibrado, es decir, del estado vibratorio de energía más bajo de  $S_1$ . El retorno al estado fundamental ocurre cuando un nivel de estado vibracional excitado superior, rápidamente alcanza el equilibrio térmico ( $10^{-12}$  s). Una consecuencia interesante de la emisión desde estados fundamentales vibratorios superiores es que

el espectro de emisión es típicamente una imagen especular del espectro de absorción de la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ . Esta semejanza ocurre porque la excitación electrónica no altera en gran medida la geometría nuclear.





## Capítulo 2

# Metodología

## 2.1 Síntesis de polvos cerámicos

En este trabajo se sintetizaron polvos del sistema  $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$  ( $x=0,05; 0,10; 0,25; 0,40; 0,50$ ) por el método de reacción por combustión y del sistema  $(1-x)\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  ( $x=0,05; 0,10$ ) por los métodos de reacción por combustión en solución y sol gel modificado.

**2.1.1 Obtención del sistema  $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-(x)\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$  por el método de síntesis de reacción por combustión (SCS).** Para la obtención de los polvos cerámicos se empleó el método SCS, utilizando como precursores:  $\text{KNO}_3$  (Panreac-99.0%),  $\text{NaNO}_3$  (Panreac-99.0%),  $\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (RA- Chemicals, 98 %),  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (Aldrich, 97 %),  $5\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 97 %), y como combustibles: úrea (Merck 98%) y glicina (Merck 99.5 %), estos últimos en una relación 50/50; cada uno de los reactivos empleados fueron macerados y disueltos en agua (3-5 mL) con agitación constante con el fin de obtener la mayor homogeneidad posible, las cantidades de los precursores y combustible fue calculada teniendo en cuenta el factor  $x$  ( $x=0,05; 0,10; 0,25; 0,40; 0,50$ ). La solución obtenida al mezclarse los precursores con los combustibles es precalentada en una plancha a una temperatura 180-200°C (figura 2.1) con agitación constante.



Figura 2.1 Solución en el proceso de precalentada.

El calentamiento se hace con el fin de evaporar el solvente, posteriormente el crisol se introduce en un horno, (fuente de energía externa que inicia la reacción de combustión; Figura 2.2a), el cual ha sido precalentado, hasta 600°C, siguiendo una rampa de temperatura (figura.2.2b), para obtener

los polvos cerámicos de fácil molienda (figura.2.2c). Después de sintetizados los polvos se dejan aproximadamente 5 horas en el horno con el fin de eliminar el material orgánico y cristalizar la fase deseada.

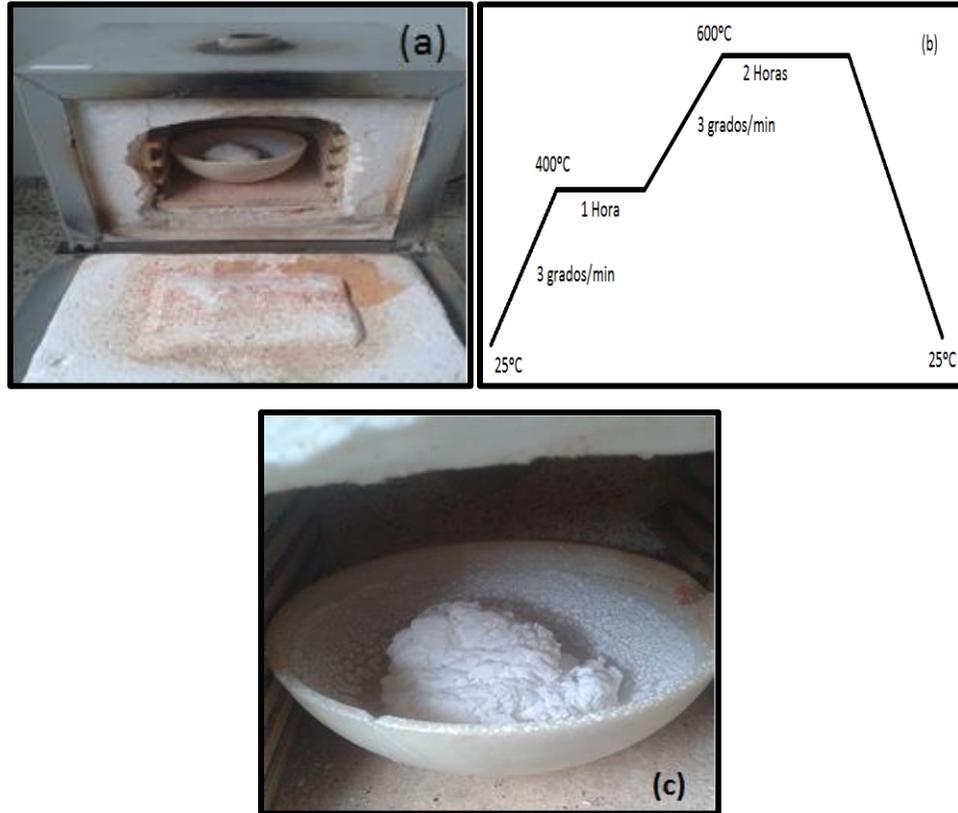
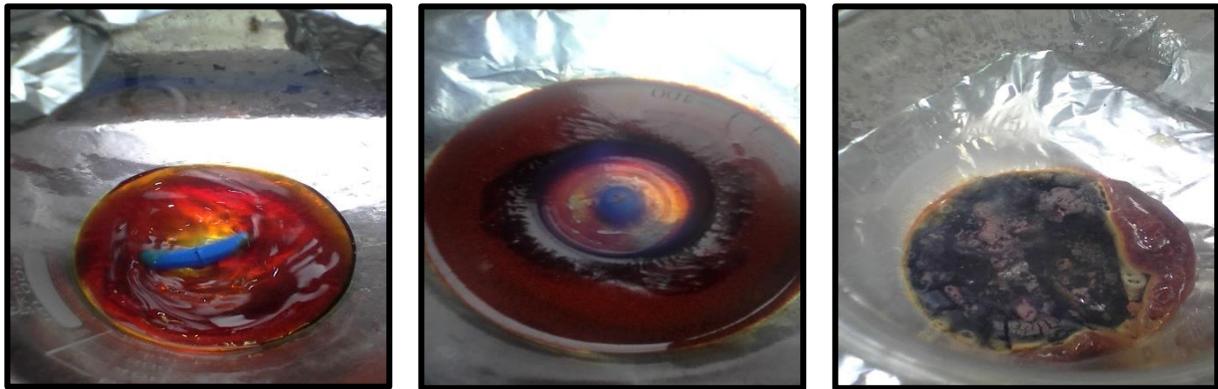


Figura 2.2. (a) Horno de combustión (b) Rampa de calentamiento, (c) Polvos cerámicos KNN-BLFO

**2.1.2 Obtención del sistema  $(1-x) \text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$  - $(x) \text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  mediante sol-gel modificado.** Para la obtención del material cerámico se empleó el método sol-gel con una variación de los precursores;  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (RA- Chemicals, 98 %),  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (Aldrich, 97 %),  $5\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 97 %),  $\text{KNO}_3$  (Panreac-99.0%),  $\text{NaNO}_3$  (Panreac-99.0%)  $\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM); y ácido cítrico (Fisher Chemicals, >99%), el cual actúa como combustible. Cada uno de los reactivos empleados fueron macerados y disueltos en una solución acida 2M de ácido nítrico (3-5 mL) con agitación constante con el fin de obtener la mayor homogeneidad posible, las cantidades de los precursores fue calculada teniendo en cuenta el factor  $x$  ( $x=0,00; 0,05; 0,10$ ), una vez mezclados los precursores la solución resultante es dejada en agitación durante 1 hora, seguidamente se sube la temperatura a  $80^\circ\text{C}$  manteniendo la agitación constante hasta obtener las nanopartículas. En la

figura 2.3 se puede observar cómo va sufriendo cambio la solución a medida que la temperatura va subiendo y va pasando el tiempo.



(a)

(b)

(c)

Figura 2.3. Proceso sol-gel modificado: (a) Formación del sol, (b) formación del gel, (c) secado y formación de los polvos de

Después de sintetizados los polvos se dejan aproximadamente 5 horas en el horno con el fin de eliminar el material orgánico y cristalizar la fase deseada.

## 2.2. Procesamiento del material cerámico para caracterización eléctrica

Para llevar a cabo la caracterización eléctrica es necesario hacer piezas conformadas del material, en este caso se elaboraron pastillas por los métodos descritos continuación.

**2.2.1. Colado.** Para realizar las pastillas mediante colado fue necesario hacer la molienda de los polvos durante 4 horas para garantizar la homogeneidad en el tamaño de partícula, para elaborar las piezas se necesita tener una mezcla con la proporción adecuada de polvo y agua. Para garantizar una barbotina estable que contenga un óxido se ha reportado en la literatura un valor ideal de densidad de  $2.5 \text{ g/cm}^3$  [35].

$$\frac{1}{2.5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = \frac{[H_2O]}{\text{densidad reportada del agua}} + \frac{[KNN]}{\text{densidad del KNN}} \quad (2.1)$$

La mezcla se obtiene agregando al agua cantidades pequeñas del polvo para evitar que la mezcla se endurezca y así conseguir una consistencia entre fluido y sólido. Para darle la forma a la pieza se utilizó un molde en acrílico, sobre un molde de yeso que tiene la funcionalidad de absorber el agua en exceso y así consolidar la pieza cerámica. Ya que los polvos cerámicos basados en KNN adsorben agua del medio, degradándose completamente, para realizar las medidas eléctricas se optó por fabricar materiales compuestos, adicionando para ello polifluoruro de vinilideno (PVDF)

**2.2.1.1 Obtención de materiales compuestos.** Los materiales compuestos se obtuvieron combinando el cerámico en polvo y el PVDF en una relación 70/30 en porcentaje, solo para los sistemas  $(1-x)\text{KNN}-(x)\text{BLFO}$ . El siguiente paso fue realizar una maceración de la mezcla utilizando un mortero de ágata para homogenizar la mezcla, seguidamente se realizó la molienda de los polvos utilizando bolitas de zirconio y etanol, este proceso se lleva a cabo durante 4 horas. El etanol es evaporado y el sólido obtenido es macerado de nuevo obteniendo un polvo más fino, finalmente se realizan las pastillas utilizando un troquel y una prensa hidráulica mediante prensado uniaxial.

## **2.3 Caracterización estructural y microestructural**

**2.3.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).** Los polvos cerámicos obtenidos son caracterizados mediante FTIR, utilizando el espectrofotómetro Thermo Electron Nicolet IR 200. Para llevar a cabo este análisis es necesario elaborar una pastilla que está compuesta por una pequeña cantidad del material obtenido de la síntesis (polvo cerámico) y de Bromuro de Potasio (KBr) que debe estar totalmente seco para evitar la interferencia generada por el agua al realizarse el ensayo. Para cada valor de  $x$  del sistema  $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-(x)\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$  se elaboraron las pastillas prensadas y una vez obtenidas se depositaron en el porta muestras del espectrofotómetro para encontrar los espectros de cada una de las ellas. El análisis de las bandas de interés se desarrolló mediante la aplicación de la técnica de deconvolución, con empleo del programa Fityk 0.8.8, donde se usó la función pseudovoight para obtener un mejor ajuste de bandas.

**2.3.2. Difraccion de rayos X (DRX).** Las fases presentes en el material son caracterizadas mediante difracción de rayos X utilizando el difractómetro X'pertPRO marca PANalytical; se

utilizó para el análisis radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) y 1,5 kW. Para la identificación de fases se midieron e interpretaron patrones obtenidos con paso  $2\theta=0.02^\circ$ , intervalo angular  $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$  y tiempo por paso de 2,5 s. Para analizar las fases presentes en el difractograma y hacer el ajuste necesario para conocer las características cristalográficas de las mismas se utilizó el programa GSAS.

### **2.3.3 Espectroscopia Raman**

Los espectros de dispersión Raman de las muestras de estudio son obtenidos con un analizador Raman EZRaman-N (Enwave Optronics) acoplado a un microscopio Leica DM300, usando una fuente de excitación láser de longitud de onda de 532 nm, el tiempo de integración fue de 10 segundos para cada espectro a 32 % de potencia; este equipo pertenece al grupo de Nanoquímica de la Universidad Nacional Autónoma de México. En la medición, la muestra se coloca sobre un portaobjeto previamente cubierto con papel aluminio, y se presiona para obtener una superficie homogénea. Posteriormente, el portaobjeto con la muestra se coloca en el microscopio, donde la superficie de la muestra es observada con un lente de 40X, esta observación es realizada con una cámara de video acoplada en el microscopio y que está conectada a un computador. Observada la superficie de la muestra, el microscopio con la fuente de excitación laser se cubre para evitar la entrada de radiación, y se inicia la medida.

### **2.3.4 Microscopia electrónica de barrido**

Los polvos cerámicos de los sistemas obtenidos, fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (MEB) en un equipo Philips modelo XL30-FEG del programa en Ciencia e Engenharia de Materiais de la Universidad e Federal de Sao Carlos, Brasil. Para la caracterización, los polvos cerámicos se dispersaron en alcohol isopropílico de pureza analítica, con ayuda del ultrasonido. Las dispersiones fueron goteadas en la superficie de un porta-muestras metálico pulido y posteriormente recubiertas por una fina capa de oro (recubrimiento conductivo), para su observación en el microscopio.

## **2.4 Caracterización Magnética - Histéresis magnética**

Para las medidas de magnetización en función del campo, se empleó un magnetómetro de muestra vibrante Versalab (VSM) marca QuantumDesign, perteneciente al grupo Física de Materiales la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, que consta de un motor transportador lineal

para hacer vibrar la muestra a una frecuencia de 40Hz y una amplitud de 2mm; una bobina para la detección y la electrónica necesaria para manejar el motor, transportar y detectar la respuesta de la bobina de recolección. Además, de la interfaz gráfica que provee el software para la automatización y control del sistema. Respecto al montaje de la muestra, el polvo cerámico es encapsulado en un porta-muestras plástico que no ofrece ninguna respuesta magnética y éste a su vez se ajusta de tal forma que quede centrado en el interior de un soporte recubierto de latón. Hecho esto, se adhiere el soporte a una varilla plástica y se introduce la muestra al interior de la bobina del VSM.

## **2.5 Caracterización de la capacidad fotodegradante**

### **2.5.1 Espectroscopia de reflectancia difusa**

Los espectros de reflectancia difusa, en el ultravioleta-visible, se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Ocean Optics CHEM-2000, equipado con una fibra óptica de doble vía acoplada aún computador. Este equipo pertenece al laboratorio de Nanoquímica de la Universidad Nacional Autónoma de México. Antes de llevar a cabo la medición el equipo es calibrado con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para la medición de la muestra, una pequeña cantidad se coloca sobre un porta-objetos (previamente cubierto con papel aluminio), y se presiona suavemente para obtener una superficie uniforme sobre la cual incide radiación. Los espectros UV-Vis son registrados en el rango de 250-800 nm.

### **2.5.2 Caracterización de la capacidad fotodegradante usando el colorante Rodamina 6G**

Antes de llevar a cabo la degradación del colorante Rodamina 6G y su evaluación, se establecieron los siguientes parámetros: longitud de onda de absorción del colorante, determinación de la concentración ideal del colorante, determinación de la cantidad ideal de muestra, también se determinó el tiempo de agitación donde la muestra alcanza el equilibrio de adsorción y la fotólisis directa del colorante. Los diferentes procesos se describen a continuación junto con el proceso de degradación del colorante y su evaluación por fluorometría.

### **2.5.3 Determinación de la longitud de onda de absorción del colorante**

Mediante el equipo UV-Vis Ocean Optics CHEM-2000, perteneciente al laboratorio de Nanoquímica de la Universidad Nacional Autónoma de México, se obtuvieron valores de absorción entre 200 y 900 nm de una solución del colorante Rodamina 6G de 3 ppm (al realizar

un barrido espectrofotométrico), en esta medida se empleó agua destilada como blanco. Con el espectro obtenido se determinó la longitud de onda donde se presenta el pico de mayor absorbancia del colorante y este valor fue utilizado en posteriores pruebas. Este ensayo se trabajó con una celda de cuarzo para evitar señales no deseadas en el rango UV. Antes y después de realizar el barrido espectrofotométrico la celda fue lavada con isopropanol.

#### **2.5.4 Determinación de la concentración del colorante y cantidad de muestra para los ensayos de degradación**

La concentración del colorante Rodamina 6G se determinó mediante una curva de calibración preparada a partir de una solución madre de 100 ppm; de la cual se tomaron los volúmenes correspondientes para preparar cinco soluciones de 10 mL con concentraciones de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3 ppm, posteriormente se determinó el valor de absorbancia por fluorimetría de cada solución a la longitud de onda determinada en el ensayo del apartado 2.5.1. En esta prueba se utilizaron celdas de plástico, que fueron lavadas con isopropanol durante el ensayo. La cantidad de muestra en polvo se determinó considerando la capacidad de adsorción del colorante, así como la facilidad de recuperación de la muestra al terminar el ensayo. Las primeras pruebas se realizaron con 10 mg de muestra.

#### **2.5.5 Determinación del equilibrio de adsorción del colorante (ensayos de adsorción)**

La adsorción del colorante Rodamina 6G sobre la superficie de los polvos cerámicos se determinó con una solución de 3 ppm de colorante. En este ensayo una alícuota de 100 mL de solución se mezcla en ausencia de luz con 10 mg de polvo cerámico, en un vaso de precipitados de 250 mL. Antes de realizar la medida de absorbancia en el fluorómetro, la solución se deja en reposo cinco minutos. El progreso de la adsorción del colorante con respecto al tiempo se obtiene determinando cada 5 minutos el valor de absorbancia hasta un tiempo de 100 minutos, para cada periodo de tiempo se utilizó una nueva alícuota de 100 mL de solución; este proceso se realizó para valores de pH 2, 3 y 10. Las celdas plásticas utilizadas en las medidas de absorción fueron lavadas con isopropanol para evitar la contaminación de la muestra y alteración de resultados.

#### **2.5.6 Fotólisis del colorante**

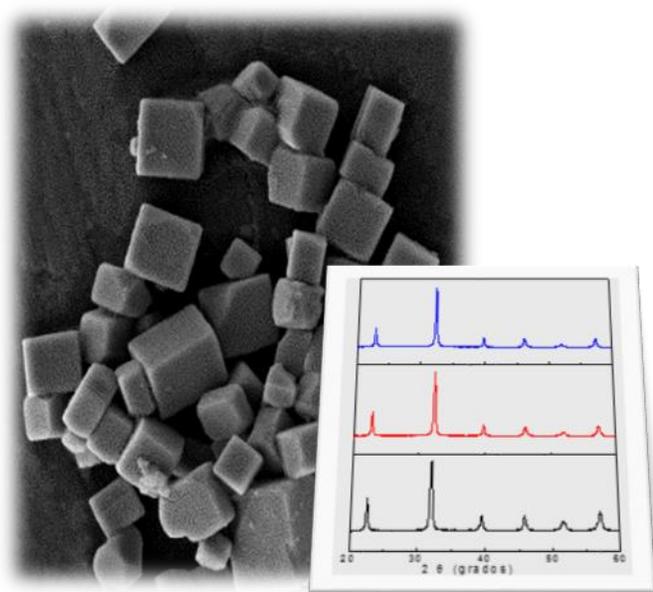
La fotólisis directa del colorante Rodamina 6G se llevó a cabo en un fotorreactor equipado con lámparas comerciales que simulan la luz solar, este equipo pertenece al laboratorio de

Nanoquímica de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los ensayos fueron realizados a partir de una solución madre de 3 ppm de colorante, de la cual se toma una alícuota de 100 mL y se dispone en un vaso de precipitado de 250 mL que posteriormente se ubica dentro del fotorreactor; esta solución se agita constantemente para garantizar que la luz ultravioleta interactúe con el colorante. El cambio de concentración del colorante por su interacción con la luz visible se determina con el resultado de absorbancia obtenido al medir una alícuota de 5 mL en el fluorómetro. El cambio de concentración del colorante con respecto al tiempo de irradiación con la luz, se obtuvo midiendo el valor de absorbancia en intervalos de 5 minutos hasta alcanzar 30 minutos, posteriormente se midió cada 10 minutos hasta un tiempo de 150 minutos, luego se amplió el tiempo de medición a 30 minutos hasta completar 270 minutos; para cada intervalo de tiempo se utilizó una nueva alícuota de 100 mL de colorante.

### **2.5.7 Degradación del colorante Rodamina 6G y su evaluación por espectroscopia de fluorescencia**

Para determinar la capacidad fotodegradante de los sólidos sintetizados se tomó como molécula orgánica de referencia, a degradar, polvo de Rodamina 6G. Este colorante se disolvió en agua desionizada obteniéndose una suspensión con una concentración de 3 ppm, de la que se tomaron 100 mL que se vertieron en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad. Después se pesaron 20 mg de los polvos sintetizados de  $(1-x) \text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3-x\text{KNN}$  ( $x=0.0,0.05,0.10$ ) y se agregaron, por separado, a la solución de Rodamina 6G conformada para tal fin; cada mezcla se llevó al “simulador solar”, construido en el laboratorio de Nanoquímica - Universidad Nacional Autónoma de México, agitándola previamente durante el tiempo que fue determinado de los resultados de la cinética de adsorción para cada uno de ellos, 50 minutos en todos los casos, para eliminar, o reducir al máximo, el efecto de la adsorción. Después de este tiempo de agitación, la suspensión se colocó dentro del simulador y se encendieron las lámparas de luz visible para dar inicio al proceso de fotodegradación. Durante el proceso de fotodegradación, el sistema se mantuvo en continua agitación, a 500 rpm, y se tomaron periódicamente alícuotas del mismo, con los intervalos de tiempo usando en el proceso de fotólisis. Estas muestras se colocaron en una celda de cuarzo y se introdujeron en el fluorómetro (Fluoromax-4), registrándose el valor de la intensidad de un pico de emisión entre 530 y 700 nm, característico de la Rodamina 6G; en el ensayo de fotólisis se siguieron los mismos pasos usando, solamente, la solución de Rodamina 6G. Una vez registrada

la intensidad del pico, se vertió nuevamente la suspensión empleada (compuesta por Rodamina 6G y material sintetizado) dentro del vaso de precipitado. Finalmente, se graficó la relación de intensidades ( $I/I_0$ ), que da información de la degradación de la Rodamina 6G, en función del tiempo.



# Capítulo 3

## Caracterización estructural, microestructural y magnética

### 3.1 Reacciones presentes en el método de síntesis

La proporción molar oxidante (o)/combustible (c), ( $\phi=(o/c)$ ), requerida para una mezcla estequiométrica ( $\phi$ ) se determina sumando el total de valencias que se oxidan y se reducen en el oxidante y se dividen entre la suma total de valencias que se oxidan y se reducen en el combustible, En este tipo de cálculos el oxígeno se considera el único elemento oxidante mientras que el carbono, el hidrógeno y los cationes metálicos son los elementos que se reducen, este método asigna al nitrógeno una valencia igual a cero.

$$f = \frac{o}{c} = \frac{\sum(\text{coeficiente oxidantes}) \times (\text{valencia})}{(-1) \sum(\text{coeficientes reductores}) \times (\text{valencia})} \quad (3.1)$$

Se pondrá de ejemplo la combustión del  $KNO_3$  utilizando una mezcla de combustibles (urea/glicina).

$$f = \frac{o}{c} = - \frac{-5 (\text{valencia } KNO_3)}{(6 + 9) (\text{valencias urea y glicina})} = \frac{1}{3} \quad (3.2)$$

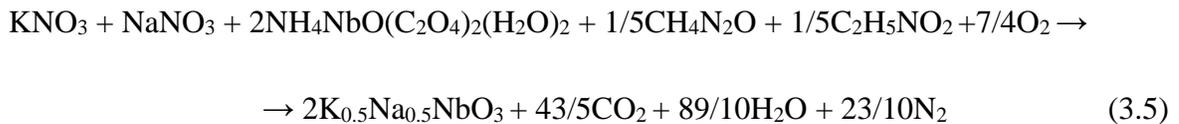
Obteniendo la fracción estequiométrica se plantea la posible reacción de combustión para el  $KNO_3$ ,



A continuación se plantea la posible reacción que se presenta en la preparación de KNN, utilizando los precursores ya mencionados anteriormente para este proceso:

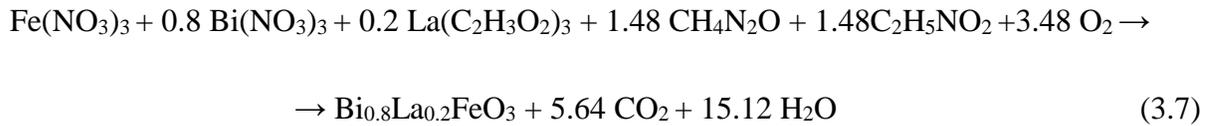
$$f = \frac{o}{c} = - \frac{-5(\text{valencia del } KNO_3) - 5(\text{valencia del } NaNO_3) + 7(\text{valencia del } NH_4NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2)}{6 + 9 (\text{valencias de la úrea y glicina})}$$

$$f = \frac{o}{c} = \frac{1}{5} \quad (3.4)$$



En el cálculo para hallar el factor estequiométrico para la reacción del BLFO se debe tener en cuenta el coeficiente que acompaña a los precursores de la siguiente forma:

$$f = \frac{o}{c} = - \frac{(1)(-15) + \left(\frac{4}{5}\right)(-15) + \left(\frac{1}{5}\right)(24)}{(6 + 9)(\text{valencias urea y glicina})} = 1.48 \quad (3.6)$$



### 3.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier:

Los espectros obtenidos para los polvos cerámicos del sistema KNN-BLFO sintetizados por el método de reacción de combustión y tratados a 600°C, para las diferentes concentraciones estudiadas (x=0,05; 0,10; 0,25; 0,40; 0,50) se muestra en la figura 3.1.

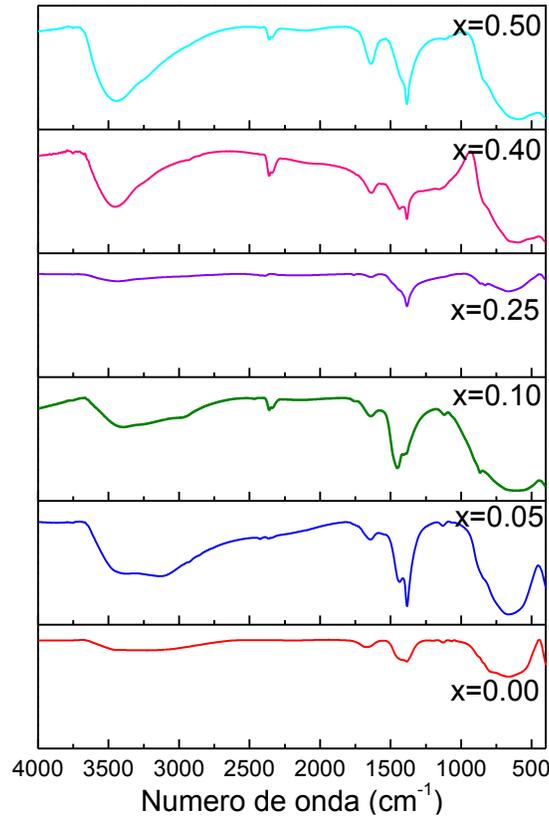


Figura 3.1. Espectro IR de los polvos cerámicos de (1-x)KNN-xBLFO para las diferentes concentraciones estudiadas.

En los espectros obtenidos se observan regiones características, la primera está ubicada entre  $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  y es atribuida a enlaces O-H posiblemente asociados al modo de flexión del grupo H-O-H del agua, que es absorbida del ambiente por los polvos cerámicos y por el KBr utilizado en la preparación de la muestra para la realización de la técnica. También se evidencia para todos los espectros una banda ancha y estirada antes de  $1500\text{ cm}^{-1}$  y una más pequeña ubicada  $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  atribuidas al modo vibracional tipo asimétrico y simétrico de los grupos nitrato respectivamente, que indica la no completa eliminación de los productos del proceso de combustión [36]. La región entre  $400$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , denominada Región de Interés (RI), contiene las bandas asociadas a enlaces metal-oxígeno y pueden ser evidencia de la formación de la estructura perovskita en el sistema además de dar información sobre las modificaciones que experimenta la estructura por la adición de dopantes [37]; para hacer un análisis detallado de esta zona se realizó un proceso de deconvolución el cual muestra con detalle las bandas que estarían por debajo de esta región. La primera deconvolución que se observa en la figura 3.2(a) corresponde al KNN puro, donde se evidencian tres bandas, la primera de ellas  $\sim 556\text{ cm}^{-1}$  pertenece al modo vibracional del  $\text{NaNbO}_3$  y/o  $\text{KNbO}_3$ [38], la segunda  $\sim 661\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del octaedro  $\text{NbO}_6$ , indicando la existencia de la fase perovskita y la banda  $\sim 661\text{ cm}^{-1}$  está asociada al modo vibracional del enlace Nb-O del octaedro  $\text{NbO}_6$  [39, 40, 41, 42]. En la deconvolución del KNN dopado con 5% de BLFO (figura 3.2(b)) se observa la aparición de nuevas bandas debido a la formación de nuevos enlaces. La presencia de las bandas aproximadamente a  $417$  y  $510\text{ cm}^{-1}$  pone de manifiesto la formación de la estructura perovskita ya que estas bandas pertenecen a vibraciones del enlace Bi-O en el octaedro  $[\text{BiO}_6]$  [43, 44]. Además de las nuevas bandas, se observa que las ya existentes sufren un desplazamiento hacia números de onda mayores, para el caso de las dos primeras bandas pasan de  $556$  a  $568\text{ cm}^{-1}$  y de  $661$  a  $671\text{ cm}^{-1}$ . Este comportamiento se podría relacionar con la distorsión que sufre la estructura del KNN, generada al introducir el BLFO, debido a que los nuevos enlaces modifican el ambiente local de los ya existentes afectando los diferentes modos de vibración y como consecuencia modificando la frecuencia de vibración de los enlaces. A medida que se va dopando el KNN con porcentajes mayores de BLFO es claro la formación de nuevas banda atribuidas a vibraciones del enlace O-Fe-O dentro del octaedro  $\text{FeO}_6$  característicos de la estructura perovskita del  $\text{BiFeO}_3$  [45]. Para las concentraciones en el rango  $0,10 \leq x \leq 0,50$ , podemos observar que al incrementar el dopaje, se ve una correlación entre la banda correspondiente al enlace O-Fe-O y las bandas correspondientes a los enlaces  $\text{NbO}_6$  y

Nb-O; ya que el Nb y el Fe ocupan la misma posición dentro de la red, al incrementar el porcentaje de este último elemento su banda comienza a prevalecer, aumentando su tamaño. Es sabido que las bandas correspondientes a enlaces relacionados con K y Na, son poco detectadas en el rango del espectro utilizado en esta caracterización, al dopar con bismuto, el enlace Bi-O solapa las bandas correspondientes a los enlaces relacionados con esos iones; se ve claro que para concentraciones en el rango  $0,05 \leq x \leq 0,50$ , sólo se detectan bandas relacionadas al enlace Bi-O. De igual manera, la deformación de la estructura cristalina hace que las bandas experimenten desplazamiento en el número de onda, ya la que las posiciones atómicas experimentan modificaciones y por ende la longitud de los enlaces se ve afectada. Además, las bandas sufren un desplazamiento y presentan deformación, esto podría ser una consecuencia del incremento en el grado de distorsión que sufre la estructura como consecuencia de la inclusión del dopante en el sistema [46]. También por el aumento de la presión química resultado de la diferencia en los radios iónicos de los cationes sustituyentes y los de la red hospedera [47] y a la diferencia de las masas atómicas del Bi (208,98 g/mol) y Fe (55,85 g/mol) en relación a los iones que conforman la red del KNN, compuesta por K (39,09 g/mol), Na (22,99 g/mol) y Nb (92,91 g/mol), ya que la frecuencia es proporcional a  $\sqrt{k/\mu}$  donde  $k$  es la constante de fuerza relacionada con los enlaces presentes y  $\mu$  la masa reducida [48]. Esa constante también se ve afectada por la diferencia de electronegatividad entre los iones que participan en los enlaces presentes en la red, ya que determina el grado de ionicidad y/o covalencia de cada uno de ellos, lo que afecta a su vez la longitud del enlace y la energía del mismo. En la tabla 3.1 se resumen los enlaces encontrados y los valores del número de onda para los diferentes sistemas obtenidos

Tabla 3.1 Enlaces presentes en el sistema  $(1-x)K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3-xBi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$  y su respectivo valor de número de onda asociado.

	x= 0	x= 0,05	x= 0,10	x= 0,25	x= 0,40	x= 0,50
KNbO <sub>3</sub> NaNbO <sub>3</sub>	556	568				
NbO <sub>6</sub>	661	671	670	658	652	656
NbO	800	773	767	770	751	744
BiO		512,5	528	514	528	529
		853	867	877	851	847
FeO			487	480	479	489
O-Fe-O			580	567	583	582

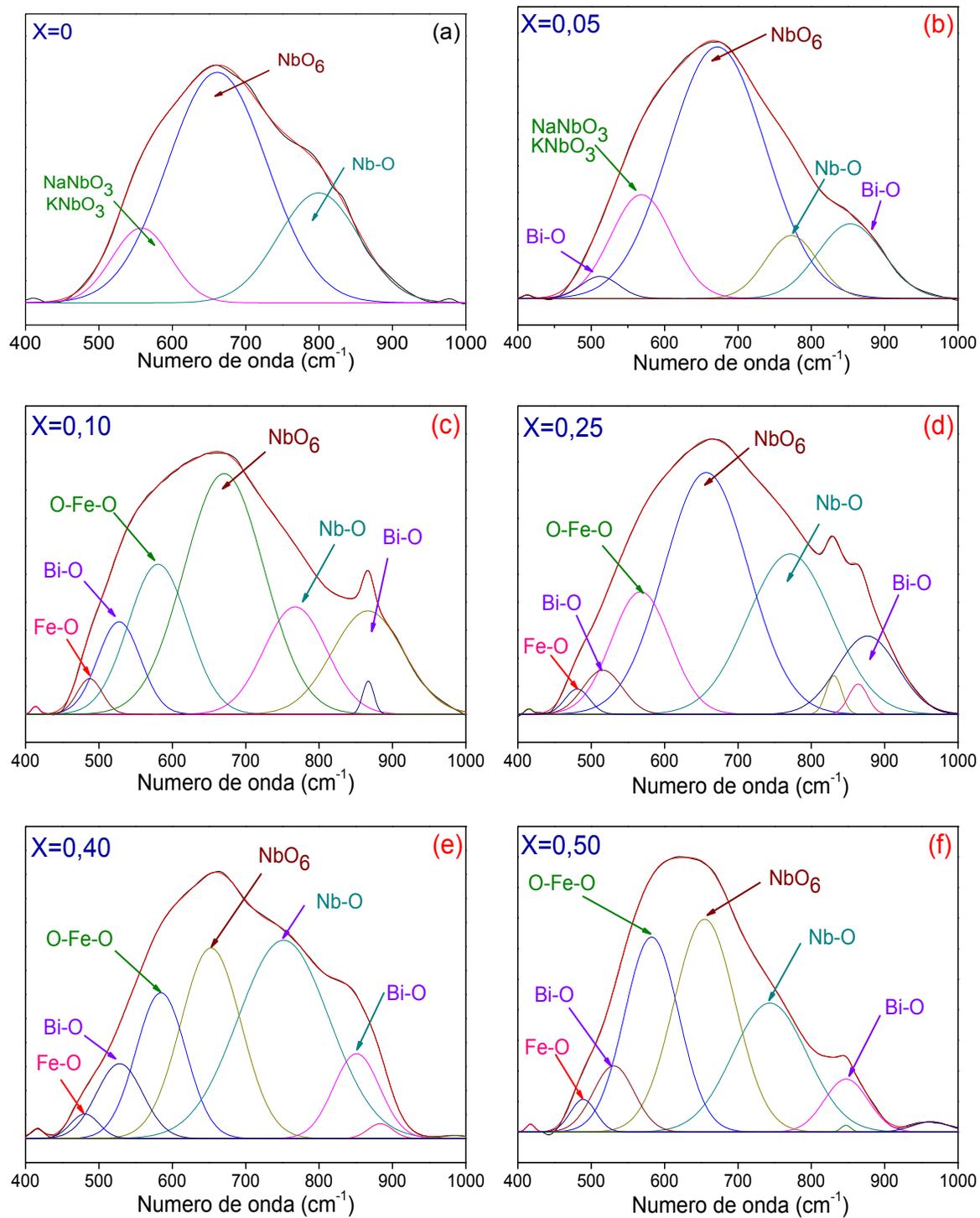


Figura 3.2. Deconvolución de los espectros FTIR del sistema  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$  para diferentes concentraciones (a)  $x=0.0$ , (b)  $x=0.05$ , (c)  $x=0.10$ , (d)  $x=0.25$ , (e)  $x=0.40$ , (f)  $x=0.50$ .

En espectroscopia se realiza la interpretación de los espectros en términos de los enlaces y grupos químicos por medio de la correlación de frecuencias, pero es posible solamente hacer una

comparación cualitativa. En años recientes ha crecido el interés por la intensidad absoluta, debido a la relación que existe entre esa cantidad y el carácter polar de una de las moléculas. La intensidad de una banda de absorción, se puede expresar de dos maneras diferentes, una de ellas es la intensidad del pico de absorción (intensidad de pico) y la otra es el área de una banda entera (intensidad integrada). El problema con la altura de pico es la dependencia con la forma de la banda (a cual es considerablemente afectada por factores dinámicos que influyen en la relajación vibracional) y con la inhomogeneidad local de la microestructura del sistema (es decir el sistema presenta propiedades intensivas diferentes en por los menos dos puntos pero no se presentan superficies discontinuas).

En la figura 3.3 se presenta el área integrada de las bandas principales en función de la concentración de dopante, con el fin de enriquecer la interpretación del desplazamiento de bandas mediante la relación de los cambios químicos y la alteración de las propiedades de enlace, como puede observarse, la banda más afectada es la relacionada con los enlaces Nb-O, lo que puede deberse a la inclusión del hierro que ocupa la misma posición, aunque los radios de los dos iones son similares [48, 49], sus valencias son diferentes (+5 y +3) lo que genera vacancias de oxígeno, que produce defectos en la red cristalina.

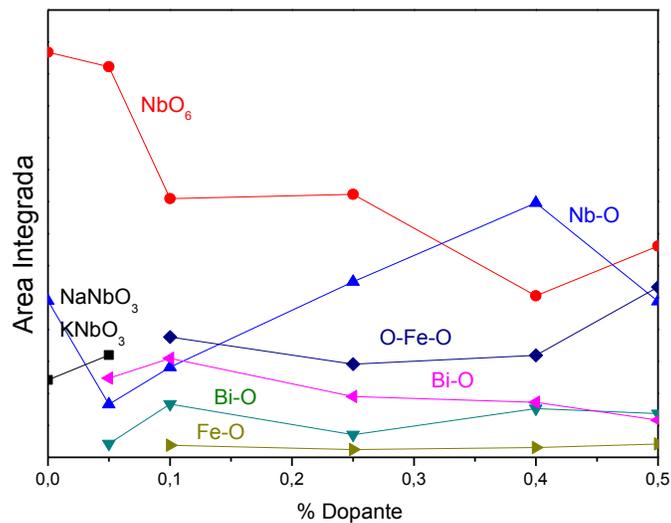


Figura 3.3 Área integrada de los enlaces presentes en la estructura cristalina del sistema

Cabe resaltar que la masa del hierro es mucho menor que la del niobio, lo que afecta la frecuencia de vibración del enlace, esto sumado a la diferencia de masas entre el bismuto, sodio y potasio

hace que la frecuencia de vibración sea sustancialmente afectada. Se debe considerar también la diferencia de electronegatividad existente entre el oxígeno y los iones de la red hospedera y la que posee el oxígeno con los iones utilizados como dopantes, ya que al disminuir esta diferencia el porcentaje de covalencia de los enlaces aumenta y la longitud entre ellos disminuye. Lo anterior para concluir que todos estos factores afectan de manera crítica la inclinación de los octaedros  $\text{BO}_6$ , modificando la longitud de los enlaces.

### 3.3 Difracción de rayos X

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de los sistemas estudiados y de su respectivo refinamiento Rietveld, obtenidos mediante el uso del programa GSAS. En la figura 3.4(a) se presenta el difractograma correspondiente a una muestra de KNN sin dopar, el patrón de difracción corresponde al PDF-77-0038, del compuesto  $\text{Na}_{0.35}\text{K}_{0.65}\text{NbO}_3$ . El análisis usando refinamiento Rietveld (figura 3.4(b)), ajustó el patrón de difracción considerando la coexistencia de dos fases, una fase monoclinica (26%), con grupo espacial  $\text{P1m1}$  con parámetros de red dados en la tabla 3.2 los que concuerdan con los reportados en la literatura [50] y una fase ortorrómbica con grupo espacial  $\text{Amm2}$  (74%) [51]; los parámetros de red de estas fases son dados en la tabla 3.2. Algunos autores han reportado que las perovskitas tipo  $\text{ABO}_3$ , poseen una sub-celda con simetría monoclinica; sin embargo, existe incertidumbre al cuantificar las fases monoclinica y ortorrómbica que se originan de los diferentes sistemas que surgen de las posibles inclinaciones que presenten los octaedros [50].

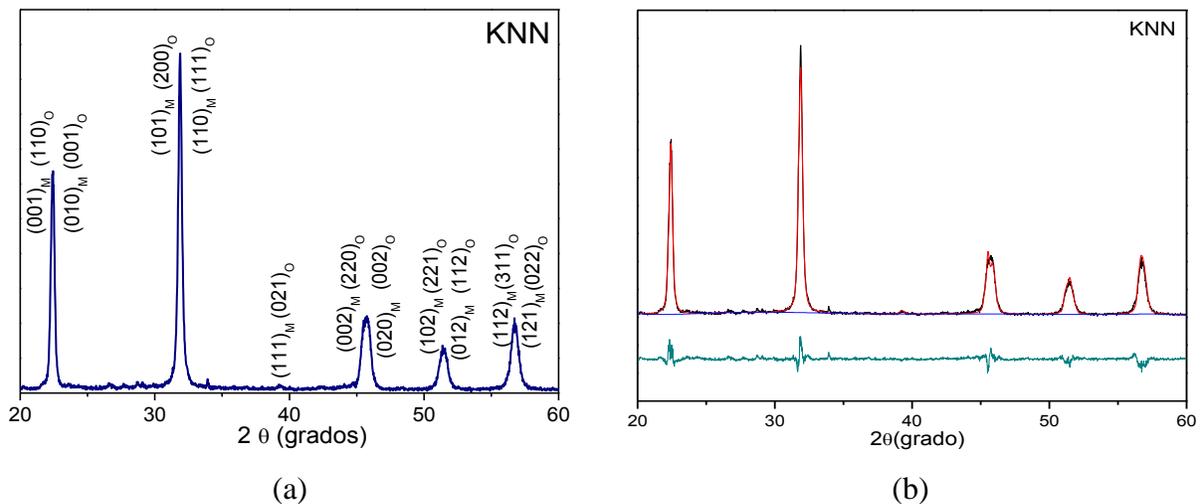


Figura 3.4 Patrón de difracción de rayos X del (a) KNN y (b) refinamiento Rietveld del KNN

La figura 3.5(a) presenta el difractograma correspondiente a una muestra de BLFO sin dopar, el análisis usando refinamiento Rietveld (figura 3.5(b)), ajustó el patrón de difracción a una fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm; los parámetros de red son dados en la tabla 3.3.

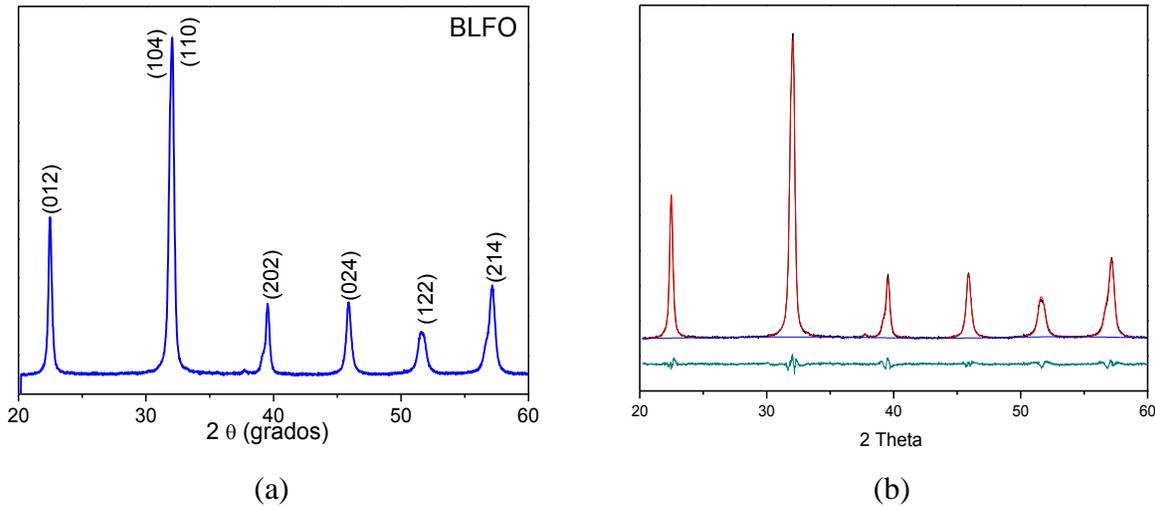


Figura 3.5 Patrón de difracción de rayos X del (a) BLFO y (b) refinamiento Rietveld del BLFO

En la figura 3.6(a) se presentan los difractogramas de rayos X que corresponden a polvos cerámicos de KNN-xBLFO sintetizados por el método de reacción por combustión y con tratamiento térmico posterior de 700°C durante 2 horas, para las composiciones estudiadas, donde se puede observar claramente que hay una completa solubilidad entre los dos sistemas. Los difractogramas describen la evolución de la simetría cristalina de la estructura perovskita con el aumento del porcentaje del dopante (BLFO). Inicialmente (x=0,0) se presentan dos fases simultáneas, una fase monoclinica (Pm-26%) y otra ortorrómbica (Amm2-74%); cuando se adiciona 5% de BLFO al KNN, el porcentaje de fase monoclinica aumenta a 31%, la Amm2 disminuye a un 52% y aparece una nueva fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm y un porcentaje de 17%, esta fase es característica del BLFO. Al adicionar 10% de BLFO la fase monoclinica aumenta a 49% mientras que la fase con grupo espacial Amm2 disminuye a un 35% y el porcentaje de la Pbnm se mantiene casi constante (16%). Para un 40% de BLFO las fases características del KNN disminuyen, la monoclinica a un 15% y la ortorrómbica a un 30%; la fase ortorrómbica característica del BLFO aumenta a un 55%. Para el mayor porcentaje de BLFO utilizado (50%), la fase con grupo espacial Pbnm aumenta a un 69%; la fase ortorrómbica Amm2 disminuye a un 23% y la monoclinica a un 8%.

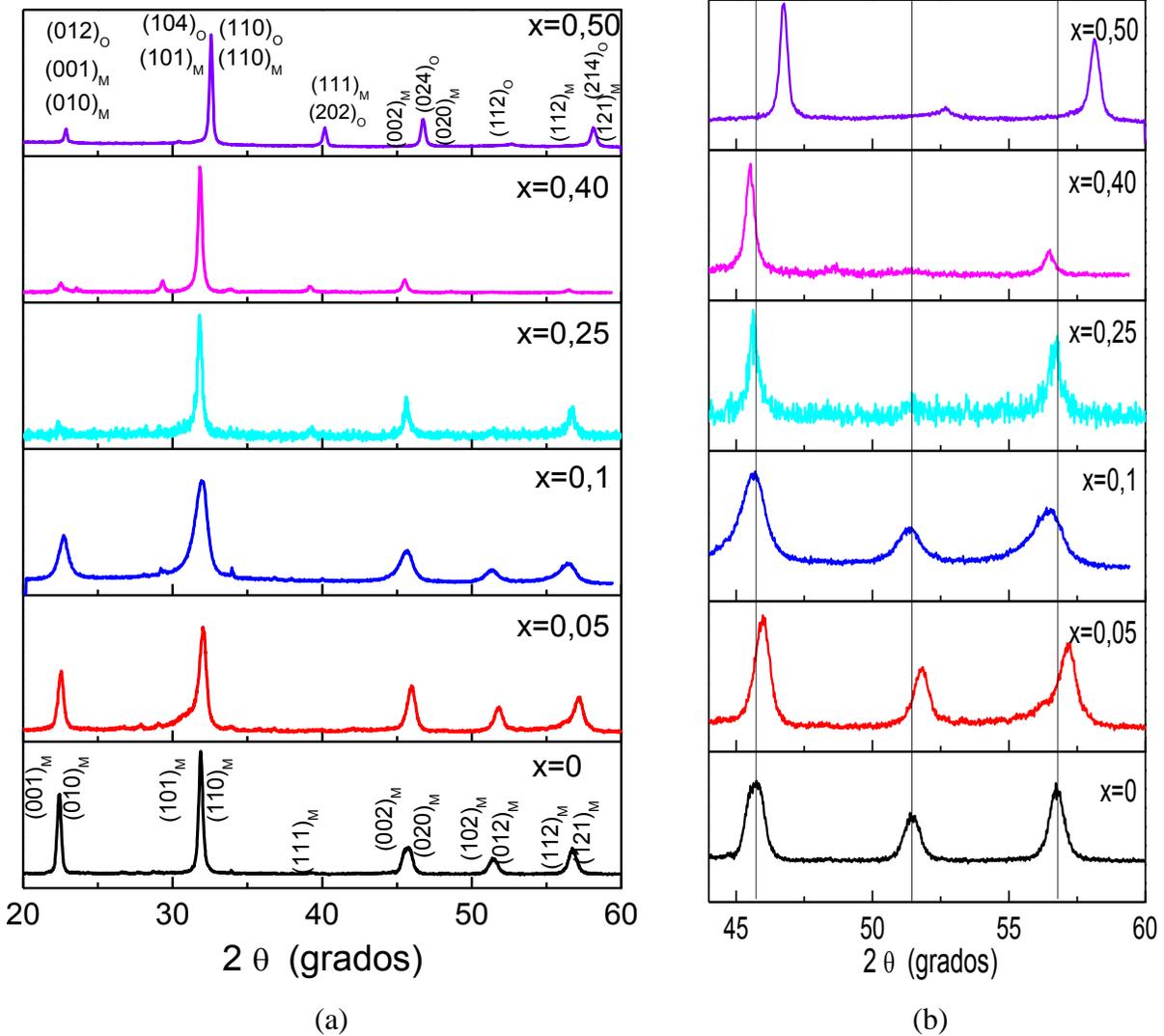


Figura 3.6. Difractogramas de rayos X que corresponden a polvos cerámicos de KNN-xBLFO sintetizados por el método de reacción por combustión y con tratamiento térmico posterior de 700°C durante 2 horas

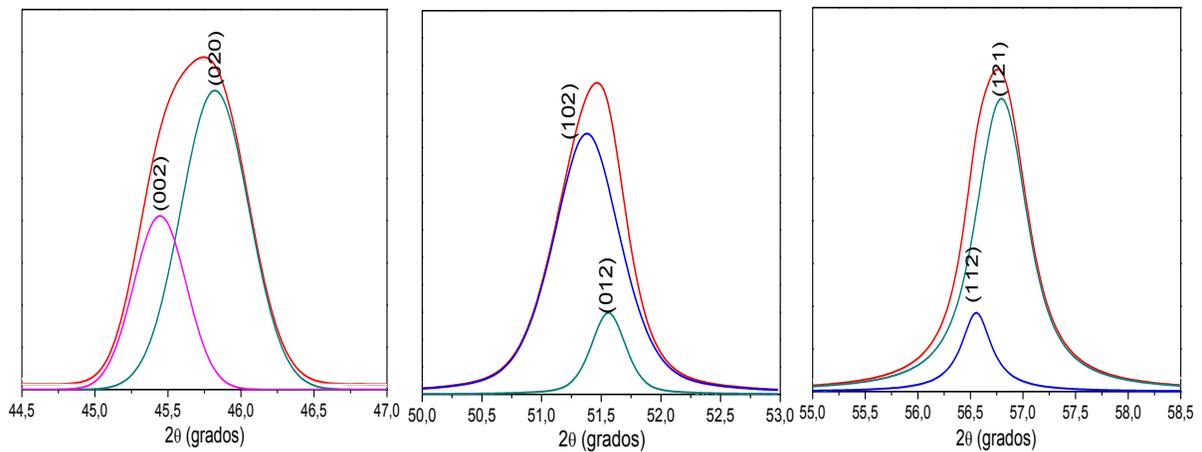


Figura 3.7. Deconvolución realizada a los picos del patrón de difracción presentado en la figura 3.6(b) para x=0.

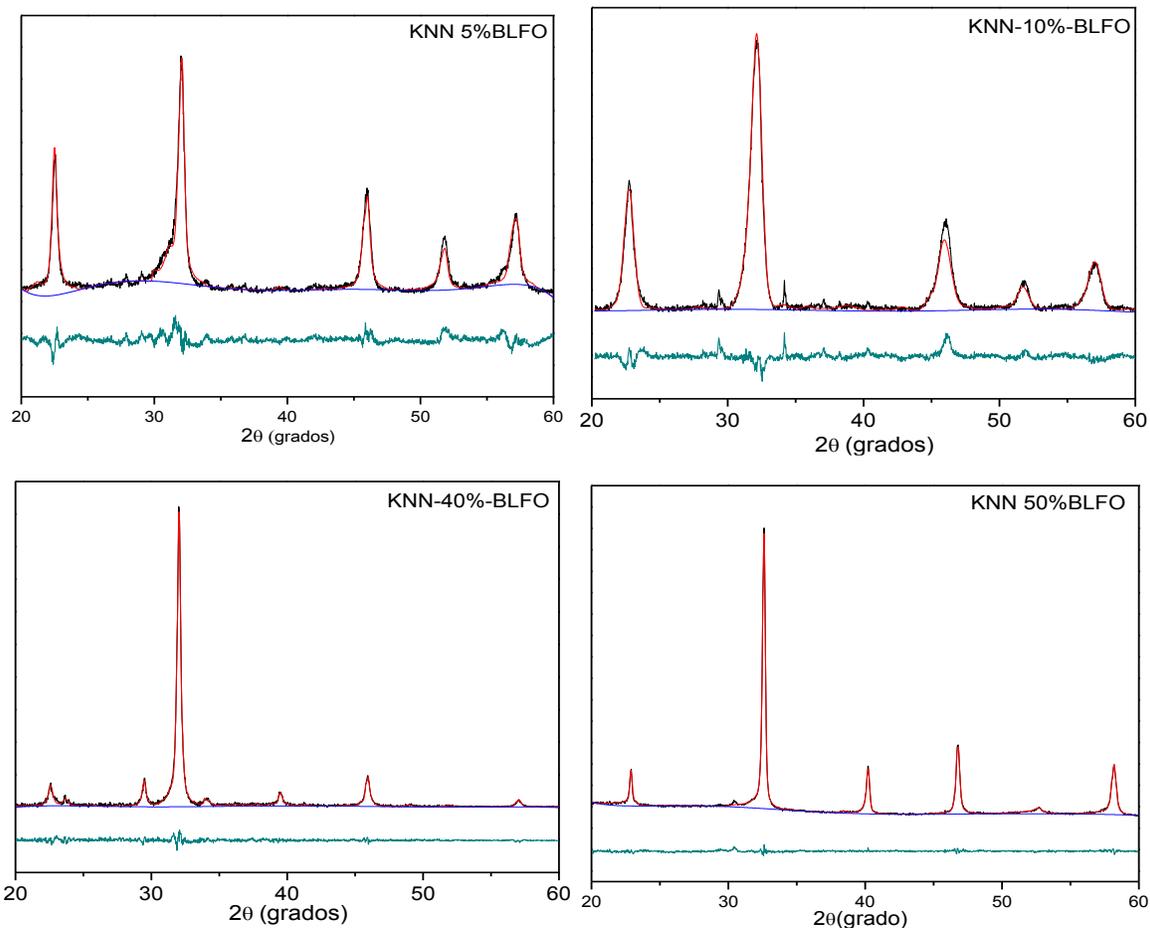
Esta variación en los porcentajes de la solución sólida representa la manifestación de la distorsión de la red debido a la incorporación de iones con diferente tamaño y diferente valencia, lo que origina tensiones en la red, variación en la longitud de los enlaces, vacancias, entre otros. Dicha evolución se manifiesta de forma clara al analizar con detalle los planos (002), (012) y (112) localizados entre 44-60°. Como se puede observar hay un desplazamiento de los picos de difracción a ángulos mayores, excepto para la composición correspondiente a un 25% de BLFO donde los picos sufren un desplazamiento a menor ángulo. El desplazamiento a ángulos mayores refleja la disminución en los parámetros de red de la estructura como puede observarse en la tabla 3.2 (valores arrojados por el programa GSAS), también se presenta la modificación sufrida por el ángulo  $\beta$ , reflejo de la deformación de la red; estos parámetros son similares a los reportados por Tellier y colaboradores [52]. La deformación experimentada por la red puede deberse a la diferencia de los radios iónicos existentes entre la red del KNN ( $R_{K^+}=1.64 \text{ \AA}$ ,  $R_{Na^+}=1.39 \text{ \AA}$ , ambos en coordinación 12 y el  $R_{Nb^{5+}}=0.64 \text{ \AA}$ , en coordinación 6 [49]) y la del BLFO ( $R_{Bi^{3+}}=1.40 \text{ \AA}$ ,  $R_{La^{3+}}=1.36 \text{ \AA}$  ambos en coordinación 12 [48] y el  $R_{Fe^{3+}}=0.645 \text{ \AA}$ , en coordinación 6 [**Error! Marcador no definido.**]).

Tabla 3.2 Parámetros de red y fases obtenidos del ajuste por refinamiento Rietveld del sistema  $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xBi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$  utilizando el programa GASAS.

Parámetro refinado		$(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xBi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$				
		<b>x= 0.00</b>	<b>x= 0.05</b>	<b>x= 0.10</b>	<b>X=0.40</b>	<b>X=0.50</b>
Fase P1m1	<i>a</i> (Å)	7.8832	7,9271	8.0208	7.8022	8,0267
	<i>b</i> (Å)	7.9036	7,8928	7.8528	7.7400	7,8667
	<i>c</i> (Å)	8,0077	7,8630	7.5955	7.7678	7,9258
	$\beta$	90,214	90,669	91.359	89.899	90,6317
Volumen P1m1 (Å <sup>3</sup> )		498	491	503	469	500
% de Fase P1m1		26	31	49	15	8
Fase Amm2	<i>a</i> (Å)	3,9774	3,9549	3,9736	4,0165	3,7142
	<i>b</i> (Å)	5,6464	5,6499	5,6741	5,5497	5,3684
	<i>c</i> (Å)	5,6714	5,58846	5,7165	5,7344	5,5751
Volumen Amm2 (Å <sup>3</sup> )		12	124	126	127	111
% de Fase Amm2		74	52	35	30	23
Fase Pbnm	<i>a</i> (Å)		5,8432	5.5923	5,6091	5,4869
	<i>b</i> (Å)		5,5593	5.6710	5,5942	5,5102
	<i>c</i> (Å)		7,7761	7.7865	7,9030	7,7549
Volumen Pbnm(Å <sup>3</sup> )			252	246	247	234
% de Fase Pbnm			16	15	55	69

$\chi^2$	0,82	2,3	2,9	2,8	1,22
----------	------	-----	-----	-----	------

Aunque los radios iónicos del sodio y del bismuto no difieren mucho en su valor, si presentan gran diferencia con el radio del potasio, esto podría explicar variación en el volumen de las celdas presentes. Otra posible explicación es la diferencia de la estructura cristalina y de la valencia de los iones que forman la solución sólida; ya que, aunque se aprecia una completa solubilidad del BLFO en el KNN, la coexistencia de las fases genera deformación en la red del KNN ya que se observa que los porcentajes de fases coexistentes varia apreciablemente al incorporar el BLFO. Cuando se incorpora 50% de BLFO a la red del KNN, la solución sólida presenta un 69% de fase ortorrómbica característica del BLFO.



3.8. Refinamiento Rietveld de los sistemas (1-x)BLFO-xKNN (a)  $x=0,05$ ; (b)  $x=0,01$ ; (c)  $x=0,40$ ; (d)  $x=0,50$  realizados mediante el programa GSAS.

En la figura 3.6(b), se observa la modificación experimentada por los picos de difracción donde inicialmente experimentan un ligero corrimiento y cuando se adiciona un 25% de BLFO el pico ubicado a  $51,5^\circ$  desaparece para este porcentaje de dopante y para 40%; para un 50% de dopante

reaparece un pico ubicado a  $52,7^\circ$ , los otros picos experimentan una reubicación propia de la transición de fase. En la figura 3.7 se presenta la deconvolución realizada a los picos presentados en la figura 3.6(b). En la figura 3.8 se presentan los perfiles de difracción de la figura 3.6, refinados mediante el programa GSAS.

En la figura 3.9 se presentan los difractogramas de rayos X que corresponden a polvos cerámicos de  $(1-x)\text{BLFO}-x\text{KNN}$  ( $x=0,05$  y  $0,10$ ) sintetizados por el método de reacción por combustión y con tratamiento térmico posterior de  $600^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

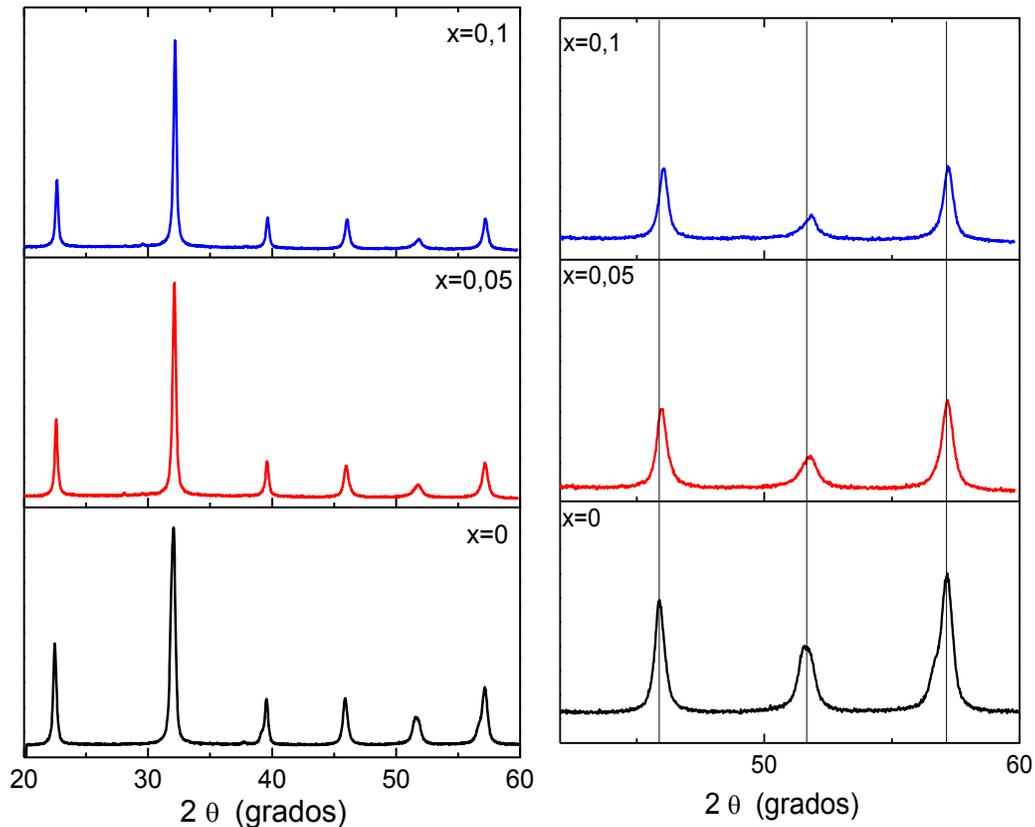


Figura 3.9 Difractogramas de rayos X que corresponden a polvos cerámicos de  $(1-x)\text{BLFO}-x\text{KNN}$  sintetizados por el método de reacción por combustión y con tratamiento térmico posterior de  $600^\circ\text{C}$  durante 2 horas

En la figura 3.9(a) se observan los picos característicos del compuestos BLFO, no se observan impurezas, lo que demuestra la completa solubilidad del KNN en la red del BLFO para los porcentajes de dopante estudiados. Para  $x=0$  el patrón de difracción se ajustó a una fase ortorrómbica con grupo espacial  $\text{Pbnm}$ , lo que se realizó por refinamiento Rietveld. Es apreciable la deformación del pico ubicado  $51-52^\circ$ , debido a la inclusión del KNN en mayor proporción, esto

puede deberse a la diferencia de radios iónicos entre los iones que forman la red hospedera y el dopante, también puede deberse a la coexistencia de fases existentes para este porcentaje, ya que el 15% de la red del BLFO se ha transformado a fase monoclinica. En la figura 3.10 se presenta el refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas presentados en la figura 3.9, los datos obtenidos del programa GSAS son presentados en la tabla 3.3

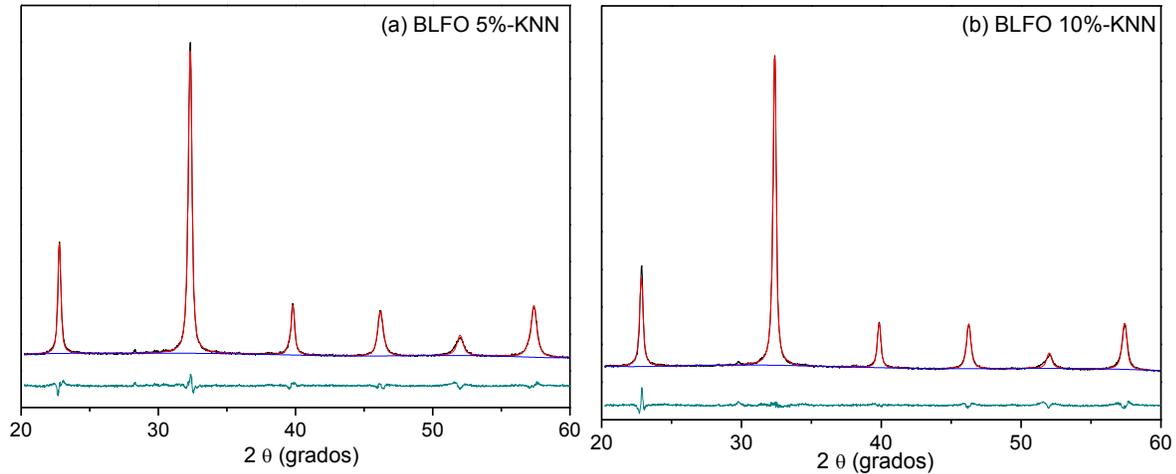


Figura 3.10 Refinamiento Rietveld de los sistemas (1-x)BLFO-xKNN (a) x=0,05 y (b) x=0,01, realizados mediante el programa GSAS

Tabla 3.3 Parámetros de red y fases obtenidos del ajuste por refinamiento Rietveld del sistema (1-x) Bi<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub> FeO<sub>3</sub>- x K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> utilizando el programa GSAS.

Parámetro refinado		(1-x) Bi <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub> - xK <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub>		
		x= 0.00	x= 0.05	x= 0.10
Fase Pbnm	a (Å)	5.5826	5.5525	5.5774
	b (Å)	5.6311	5.5607	5.5785
	c (Å)	7.9039	7.7873	7.8667
Volumen Pbnm (Å <sup>3</sup> )		248.473	240.447	244.278
% de Fase Pbnm		100	91	85
Fase P1m1	a (Å)		7.9504	7.9497
	b (Å)		7.6984	7.9214
	c (Å)		7.8621	7.9242
Volumen P1m1 (Å <sup>3</sup> )			480.948	498.596
% de Fase P1m1			9	15
$\chi^2$		2.099	2.384	3.009

### 3.4. Factor de tolerancia

Para tener una idea clara sobre el efecto del tamaño de los dopantes en la estructura cristalina, se emplea el factor de tolerancia propuesto por Goldschmidt,  $t$ , que cuantifica el grado de distorsión de las perovskitas en términos del empaquetamiento iónico [53]. En la tabla 3.4 se presentan los valores de “ $t$ ” determinados para los diferentes porcentajes de dopante, y calculados mediante la expresión:

$$t = \frac{(1 - x)((0,5 * r^{K^+}) + (0,5 * r^{Na^+})) + x ((0,8 * r^{Bi^{5+}}) + (0,2 * r^{La^{3+}})) + r^{O^{2+}}}{((1 - X) * r^{Nb^+}) + (x * r^{Fe^{3+}})}$$

Tabla 3.4. Valores determinados del factor de tolerancia de Goldschmidt “ $t$ ” de los sistemas obtenidos

% BLFO	Factor de tolerancia
0	1,015
0,05	1,013
0,1	1,010
0,25	1,003
0,4	0,998
0,5	0,992

Cuando  $t$  es la unidad, corresponde a una perovskita ideal, con una estructura sin distorsiones, mientras que para  $t < 1$  la estructura perovskita está distorsionada, lo que indica la inclinación o la rotación de los octaedros  $BO_6$  (B:  $Fe^{3+}$ ). Sobre la base de amplios datos estructurales de perovskitas, Reaney y colaboradores [54] mostraron que, a temperatura ambiente, se espera que las perovskitas con  $0,985 < t < 1,06$  no tengan estructuras inclinadas. Perovskitas con  $0,964 < t < 0,985$  suelen tener estructuras anti-fase inclinadas y se espera que perovskitas con  $t < 0,964$  presenten inclinación en fase y antifase. Cuando  $t$  sigue disminuyendo, la estabilidad de la estructura perovskita disminuye y, finalmente, no se formará. El comportamiento de la solución sólida entre el KNN y el BLFO, cuyos datos están consignados en la tabla 3.4, se representa en la figura 3.11. Cuando un octaedro está inclinado respecto a una de las direcciones  $\langle 001 \rangle$  de la celda cúbica, los cuatro octaedros adyacentes ubicados en el plano normal al eje de inclinación, están restringidos a inclinarse en sentidos opuestos; sin embargo, los octaedros ubicados directamente arriba y abajo no tienen esta restricción y pueden inclinarse en una de las dos formas. Si ellos se inclinan en el mismo sentido que el octaedro central, la inclinación recibe el nombre “en fase” y si

se inclinan en sentido opuesto se denomina “antifase”. Cuando el factor de tolerancia disminuye por debajo de la unidad, las fuerzas de compresión actúan sobre los enlaces Nb - O y, en consecuencia, los enlaces (K, Na)<sup>+</sup> / R<sup>5+</sup> - O están bajo tensión. La rotación cooperativa de los octaedros de oxígeno tiene lugar para reducir el estrés de la red [54]. Esta distorsión de la red genera una transición de fase, haciendo que la fase monoclinica evolucione a una fase de menor simetría como la ortorrómbica o tetragonal, con reducción en los parámetros de red y por tanto del volumen de la celda unitaria.

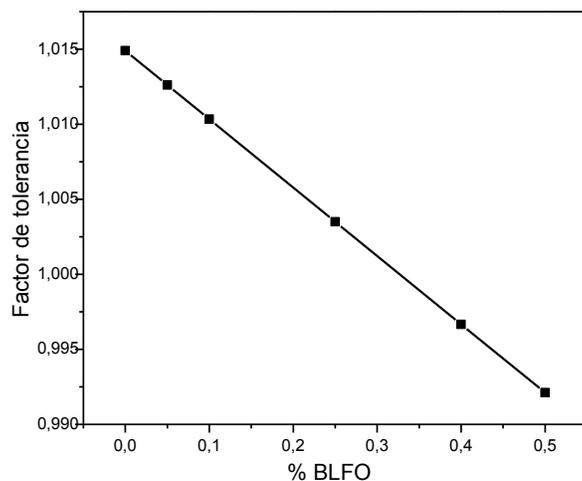


Figura 3.11. Variación del factor de tolerancia frente al porcentaje de BLFO incluido

### 3.5 Espectroscopia Raman

Mientras que la difracción de rayos X, generalmente da una información estructural promedio, la espectroscopia Raman permite determinar el cambio estructural que pueden experimentar los sistemas. Los espectros Raman del sistema KNN-BLFO se muestran en la figura 3.12(a). Para el KNN sin dopar y sintetizados por el método de combustión, se observan claramente dos picos fuertes a  $\sim 625 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) y  $\sim 265 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ ) que representan un modo de vibración de tensión del enlace O-Nb-O y un modo de vibración de flexión del mismo enlace, respectivamente. Al adicionar BLFO en la estructura del KNN se observa una modificación en los picos ubicados a  $\sim 625 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) y  $\sim 265 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ ), este comportamiento está relacionado con una disminución en la constante de fuerza causada por el cambio de longitud del enlace entre el Nb<sup>5+</sup> y los oxígenos que lo coordinan en el octaedro [BO<sub>6</sub>] haciendo que el catión ubicado en el sitio B se aleje del centro. La sustitución de K<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup> por Bi<sup>3+</sup> y La<sup>3+</sup> en la posición A de la estructura perovskita y de Nb<sup>5+</sup> por

$\text{Fe}^{3+}$  en la posición B, puede causar un desorden estructural local y una gran distorsión reticular, a fin de mantener el equilibrio de carga local. En el KNN los modos Raman entre  $200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  se asocian a modos de vibración del octaedro  $\text{BO}_6$  de la perovskita, los modos  $1A_{1g}$  ( $\nu_1$ ),  $1E_g$  ( $\nu_2$ ) y  $2F_{1u}$  ( $\nu_3, \nu_4$ ) corresponden a modos de tensión y los modos  $F_{2g}$  ( $\nu_5$ ) y  $F_{2u}$  ( $\nu_6$ ) son de flexión [55]. De estas vibraciones  $1A_{1g}$  ( $\nu_1$ ),  $1E_g$  ( $\nu_2$ ),  $1F_{1u}$  ( $\nu_3$ ) son modos de vibración de tensión y el resto están descritos como modos de deformación, como se esquematiza en la figura 3.13.

En el caso de la perovskita KNN, los modos de vibración descritos suelen aparecer en una región amplia del espectro, desde  $200$  hasta  $900\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente. En concreto, el modo  $A_{1g}$  ( $\nu_1$ ) es de especial interés en los sistemas con estructura perovskita, ya que es un modo de vibración simétrico del octaedro  $\text{BO}_6$  y suele aparecer como un modo intenso a  $620\text{ cm}^{-1}$ , por esto se realizó un análisis más detallado a esta zona, centrándonos en su evolución a medida que aumenta el porcentaje de BLFO.

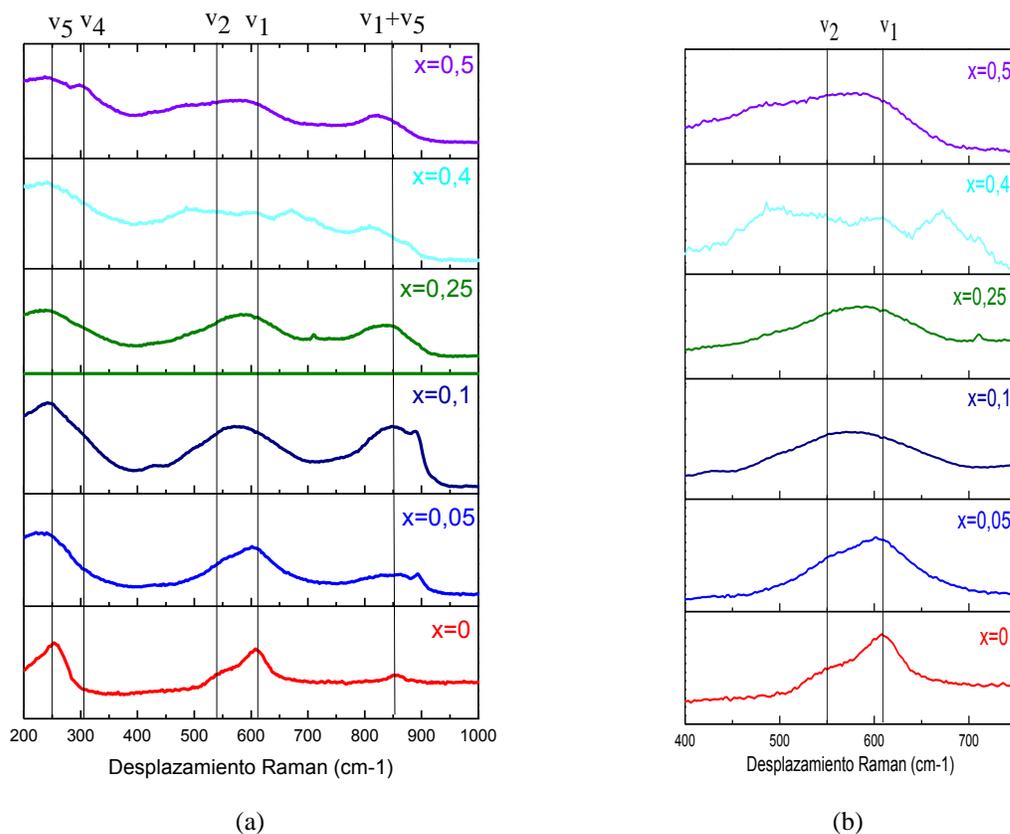


Figura 3.12. (a) Espectros Raman del sistema  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BLFO}$ , (b) Ampliación del espectro Raman en el rango entre  $400$  y  $760\text{ cm}^{-1}$

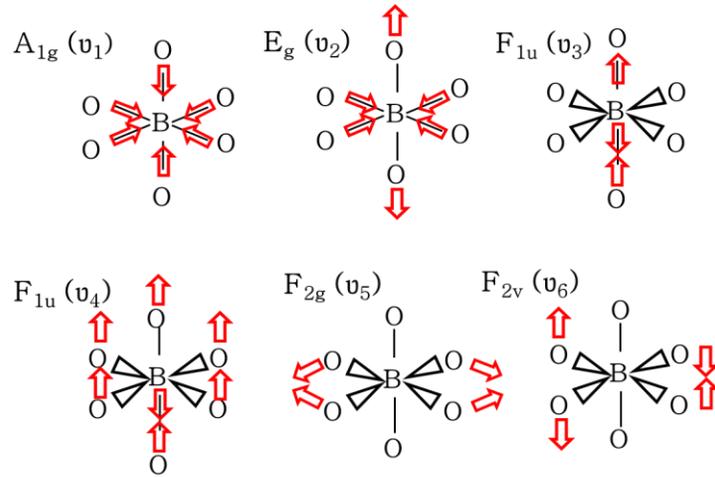


Figura 3.13. Esquema de los modos de vibración del octaedro  $\text{BO}_6$  de la perovskita

En la figura 3.14 se presentan las deconvoluciones de la zona entre  $450$  y  $750\text{cm}^{-1}$  de los espectros Raman de la figura 3.12, con el fin de observar el desplazamiento y deformación que sufren las bandas asociadas al modo de vibración  $\nu_1$  y  $\nu_2$  descritos anteriormente. Es evidente el desplazamiento de los modos vibracionales, este cambio puede deberse a la deformación de la estructura perovskita al generar vacancias provocadas por la incorporación del BLFO, además el ensanchamiento de las bandas es consecuencia de la aparición de modos vibracionales característicos del sistema adicionado; la obtención de bandas Raman tan anchas también puede deberse a que el tamaño de partícula de la fase perovskita formada es muy pequeño y/o al desorden local de la estructura debido a la coexistencia de las dos fases.

En la figura 3.15 se puede observar el espectro Raman correspondiente al sistema  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$  sintetizado por el método combustión, el espectro fue dividido en dos regiones de  $100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  y de  $900\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ . En la figura 3.15(a) correspondiente a los menores números de onda, se observan modos vibracionales característicos de la estructura ortorrómbica con grupo espacial  $\text{Pbnm}$ . Las intensidades de los modos  $A_1$  son mayores que las de los modos  $E$ . La actividad estereoquímica del par de electrones solitarios del bismuto juega el papel principal en el cambio en la covalencia del enlace  $\text{Bi-O}$  y en los seis modos característicos  $A_1\text{-}1$ ,  $A_1\text{-}2$ ,  $A_1\text{-}3$  y  $E\text{-}2$ . Se supone que estos modos son responsables de la naturaleza ferroeléctrica de la ferrita de bismuto. [56] Las bandas características asignadas a  $A_1$  y  $E$  concuerdan con resultados encontrados tanto teórica como

experimentalmente [57, 58]. Ha sido ampliamente reportado [59, 60, 61, 62] que los modos de vibración presentes a números de onda por debajo de  $170\text{ cm}^{-1}$  dan información relacionada con los átomos de Bi, el movimiento de los oxígenos domina fuertemente en los modos por encima de  $267\text{ cm}^{-1}$ . Los átomos de hierro están principalmente relacionados a los modos entre  $152$  y  $261\text{ cm}^{-1}$  y también contribuye con algunos modos con un número de onda mayor. Los modos fonónicos de menor número de onda ( $A_1-1$ ,  $A_1-2$ ) están relacionados con la covalencia del enlace Bi-O [63].

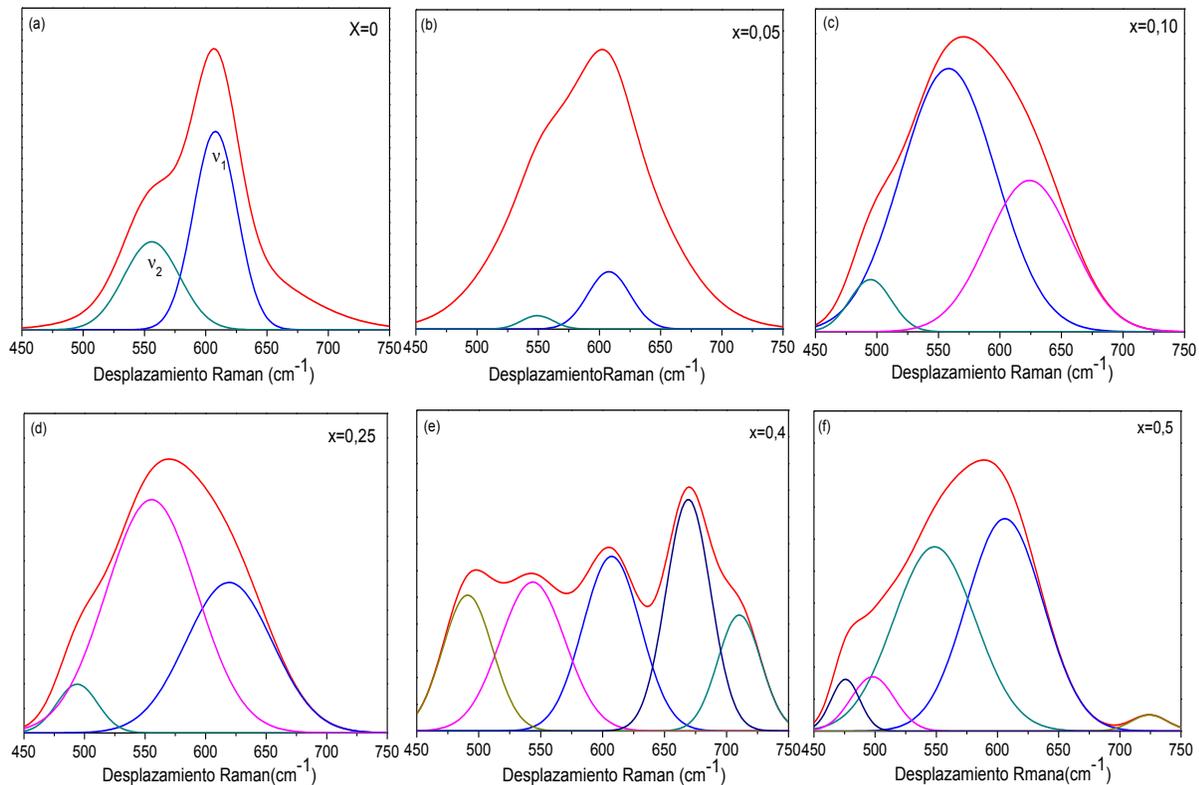


Figura 3.14. Deconvolución zona  $450 - 750\text{ cm}^{-1}$  del espectros Raman del sistema  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BLFO}$

Los modos de menor número de onda E y  $A_1$  ( $< 400\text{ cm}^{-1}$ ) se asocian al desplazamiento del sitio A en la estructura, originado por la activación del par solitario  $s^2$  del bismuto y corresponden predominantemente al movimiento de los átomos de bismuto. El modo  $A_1-2$  se ha asignado a un modo suave del oxígeno con simetría  $A_1$ . Los modos  $A_1-1$  y  $A_1-2$ , están así relacionados con la distorsión estructural y muestran como ésta se aleja de la estructura ideal cúbica, así que estos modos están relacionados con el movimiento atómico presente. El modo a  $\sim 273\text{ cm}^{-1}$  está relacionado con la covalencia del enlace Fe-O y se asocia al ángulo Fe-O-Fe [64]. Los modos ubicados a números de onda mayores que  $600\text{ cm}^{-1}$  pertenecen a la dispersión Raman de segundo

orden, que está relacionada con la interacción electrón-fonón en el  $\text{BiFeO}_3$ . Además de los fonones ubicados a números de onda menores de  $600 \text{ cm}^{-1}$ , ampliamente identificados, se observan fonones de segundo orden muy fuertes por encima de  $900 \text{ cm}^{-1}$ . Los tres picos entre  $900 \text{ cm}^{-1}$  y  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (figura 3.15b) pueden etiquetarse como 2E-7, 2E-8 y 2E-9 ya que estos picos son segundos armónicos de los modos E7, E8 y E9 ubicados entre  $450 \text{ cm}^{-1}$  y  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Dos de esos picos fonónicos están asociados con el fuerte acoplamiento de la red de espín que surge de la interacción entre las subredes magnéticas adyacentes. Los modos 2E-8 y 2E-9 se asignan a los enlaces  $\text{Fe-O}_1$  y  $\text{Fe-O}_2$ , respectivamente, donde los iones  $\text{O}_1$  son axiales y los  $\text{O}_2$  son ecuatoriales [65]. El modo relacionado con el enlace  $\text{Fe-O}_2$  está asociado con la rotación crítica del octaedro para el comportamiento ferromagnético débil. La distorsión estructural debida a la incorporación del KNN (figura 3.16) se refleja en la evolución de los modos Raman. Primero, la intensidad del modo 2E<sub>9</sub> se reduce para en comparación con la muestra de BLFO indicando el cambio en la rotación crítica del octaedro de oxígeno asociada con el débil ferromagnetismo del BLFO a través de la interacción de súper intercambio. La variación en la intensidad de los armónicos 2E<sub>9</sub> es consistente con el comportamiento de la magnetización.

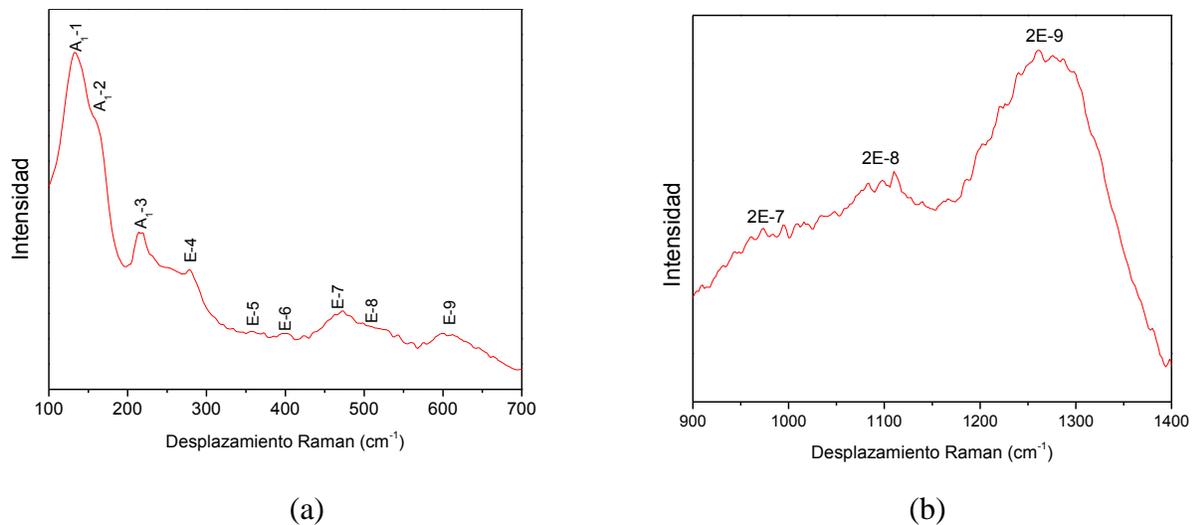


Figura 3.15 Espectros Raman del sistema  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$

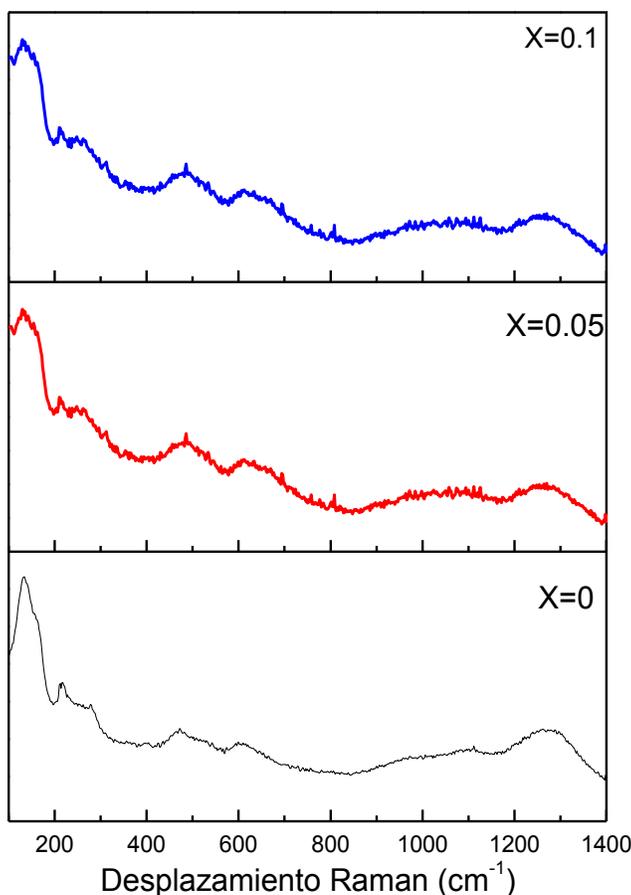


Figura 3.16 Espectros Raman del sistema (1-x) BLFO -x KNN

### 3.6. Microscopia de Barrido

En la figura 3.17 se observan las micrográficas para el sistema (1-x) KNN x BLFO. Para el caso de los polvos de KNN sin dopar se aprecia la típica morfología de los sistemas basados en KNN, granos con morfología cúbica con una distribución de tipo bimodal. En cambio se aprecia una variación de la morfología en función a la concentración de BLFO, para cantidades bajas (5 y 10%) se observa que las partículas pierden progresivamente la morfología cúbica y aparecen las formas redondeadas, apreciando también una disminución en el tamaño de partícula. Para concentraciones más altas de BLFO se observa claramente una predominante morfología de agujas aunque se siguen identificando algunas formas cubicas. Se observó que en los patrones de difracción no se perciben fases espurias, sin embargo, el sistema experimenta una transición de fase que afecta la simetría cristalina lo que puede verse reflejado en la morfología de las partículas.

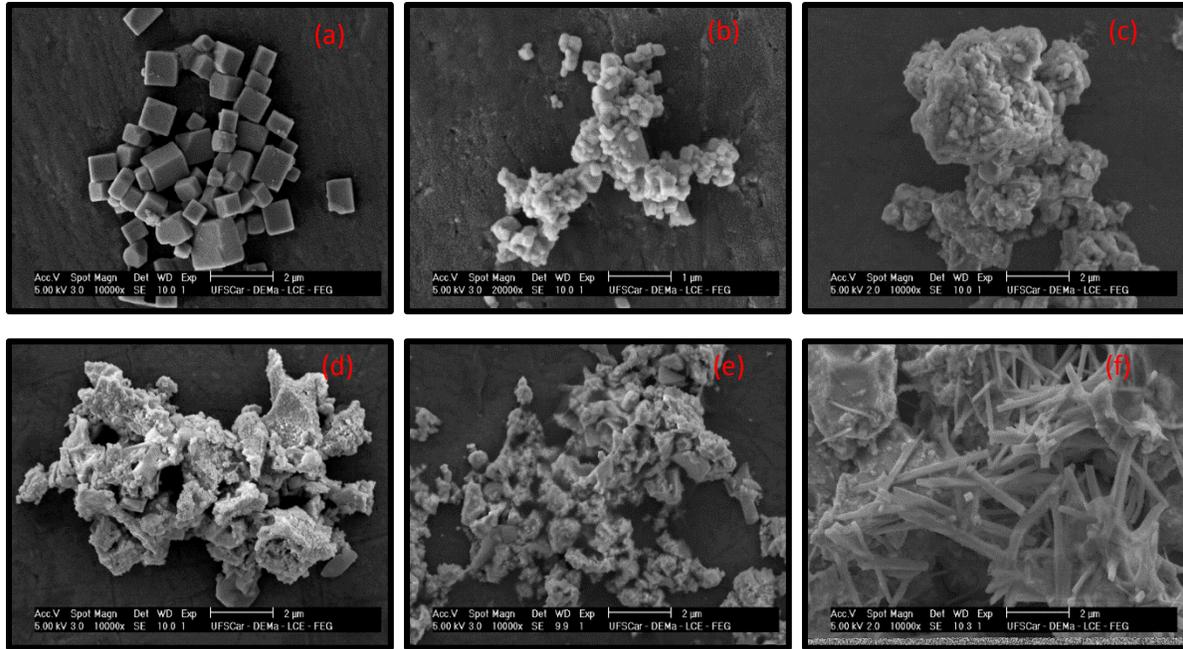


Figura 3.17. Microscopia electrónica de barrido del sistema  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BLFO}$ ; (a);  $x=0$ ; (b);  $x=0.05$ ; (c);  $x=0.10$ , (d);  $x=0.25$ , (e);  $x=0.40$ , (f);  $x=0.50$

### 3.7 Medidas Magnéticas

El BFO es un material ferroeléctrico y antiferromagnético a temperatura ambiente. El dopaje con La mejora el proceso de densificación, obteniéndose BLFO. A su vez el KNN es un material y piezoeléctrico, con una alta temperatura de Curie, buena respuesta ferroeléctrica y propiedades piezoeléctricas. El sistema KNN es un diamagnético, por lo que no presenta ordenamiento de espín [66], a su vez, el sistema  $\text{BiFeO}_3$  presenta ordenamiento antiferromagnético tipo G, tal como se presenta en la figura 3.18.

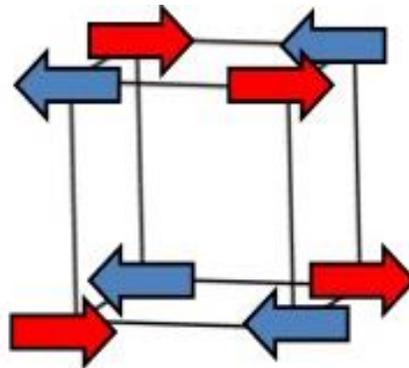


Figura 3.18 Magnetismo en el  $\text{BiFeO}_3$  (a) Ordenamiento antiferromagnético tipo G

Con la inclusión del BFO en el KNN se obtendrá una mezcla de estructuras (monoclínica-ortorrómbica para el KNN, ortorrómbica para el BFO) que interactúan magnéticamente. Con el fin de determinar el efecto de la inclusión del BLFO dentro de la estructura cristalina KNN sobre respuesta la magnética, se caracterizaron magnéticamente muestras de KNN- BLFO con diferentes porcentajes de BLFO (5%, 10%, 40%, 50%).

En la tabla 3.5 se detallan los resultados para los parámetros de interés: campo coercitivo ( $H_c$ ) y magnetización remanente ( $M_r$ ), acompañado de la respectiva forma estructural, que determina la respuesta magnética. Ya que no se tienen resultados para magnetización de saturación, se reportan valores de magnetización a campo máximo ( $M_{Hmax}$ ). Como se observa para cada temperatura, la magnetización a campo máximo disminuye a medida que aumenta porcentaje de BLFO, y la magnetización remanente aumenta como obteniendo un valor mayor para un 40%. Para 50% LA magnetización a campo máxima aumenta de nuevo, pero sin presentar  $H_c$  y  $M_r$ .

Tabla 3.5 Parámetros obtenidos de las curvas de magnetización vs campo aplicado

<b>KNN-%- BLFO</b>	<b>°T (K)</b>	<b>Estructura</b>	<b><math>M_{Hmax}</math></b>	<b><math>H_c</math></b>	<b><math>M_r</math></b>
<b>5%</b>	50	31-52% Monoclínica/ortorrómbica – 16% ortorrómbica	0,6095	Diamagnético -débil antiferromagnético	
	200		0,3134		
	300		0,1980		
<b>10%</b>	50	49-35% Monoclínica/ortorrómbica – 19% ortorrómbica	0,5633	0.002	0.00021
	200		0,2769	-	-
	300		0,1700	-	-
<b>40%</b>	50	15-30% Monoclínica/ortorrómbica – 55% ortorrómbica	0,5616	0,2695	0,01690
	200		0,3015	0.2027	0,012
	300		0,2440	0.1724	0,00859
<b>50%</b>	50	8-23% Monoclínica/ortorrómbica – 69% ortorrómbica	0,7760	Antiferromagnético tipo G	
	200		0,4378		
	300		0,3033		

En la figura 3.19 se muestran las curvas de magnetización vs campo magnético (M-H) realizadas a tres temperaturas (50, 200, 300 K). Como se observa, a una temperatura de 50 K se presenta una pequeña respuesta ferromagnética para los diferentes porcentajes de BLFO (tal como se observa en el aumento incluido en cada figura), notando una mayor respuesta para el porcentaje de 40 % de BLFO (Fig. 3.19c), resultado que es concordante con el análisis de estudios previos realizados para el sistema [42].

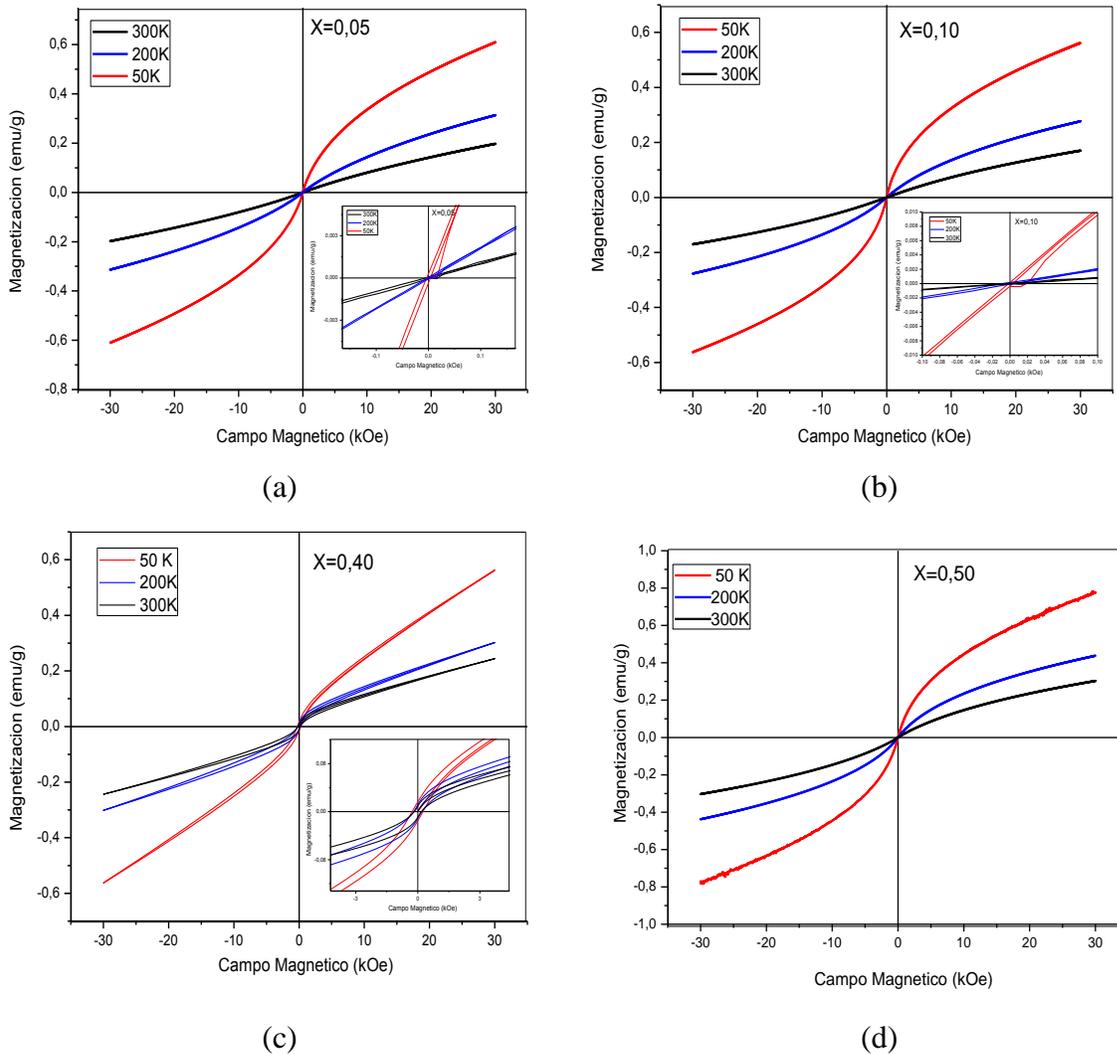


Figura 3.19. Microscopia electrónica de barrido del sistema (1-x)KNN-xBLFO

Los resultados son coherentes con el análisis estructural ya presentado, para pequeños porcentajes de BLFO, el material tiene estructura predominante monoclinica pero el contenido de BLFO presente le imparte una débil respuesta antiferro. Para porcentajes mayores de BLFO la estructura

ortorrómbica cada vez más significativa será fuertemente influenciada por la estructura monoclinica del KNN, creándole distorsión en la cadena de espines antiferro, y dando como resultado los ciclos de histéresis cada vez más notables. No obstante, para  $x > 40\%$  el efecto de la estructura del KNN sobre el BLFO será menos significativa, dando como resultado el comportamiento predominante antiferro del BLFO que se observa en la figura 3.19(d). La aparición del ciclo de histéresis es el resultado de la distorsión (inclinación) del orden ferromagnético de las cadenas de espín Fe\O\Fe en el BFO. Los bajos valores de la magnetización remanente y la ausencia de saturación pueden ser atribuidos al antiferromagnetismo que sobrevive en la muestra.





# **Capítulo 4**

## **BLFO: Como material fotodegradante**

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas utilizadas en la caracterización de las propiedades fotocatalíticas de las muestras de  $(1-x)\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  ( $x= 0.0, 0.05, 0.10$ ), que fueron sintetizadas por el método de combustión. Además se presentan los resultados de la fotodegradación del colorante Rodamina 6G (Rh6g), utilizando las muestras mencionadas.

## **4.1 Caracterización de las propiedades ópticas**

### **4.1.1 Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa**

Es importante el estudio de las propiedades ópticas mediante las medidas de absorción UV-vis de reflectancia difusa, ya que aporta información sobre la capacidad de absorción y el ancho de la banda de los semiconductores; factores que influyen en la actividad fotocatalítica [67, 68]. En la figura 4.1(a) se muestra el espectro de absorción, obtenido para la muestra de BLFO, sintetizada por el método de reacción por combustión y tratada térmicamente a  $600^\circ\text{C}$  por 4h. En el espectro se observan tres regiones, la región I comprendida entre 250-430 nm se asocia con la transferencia de carga d-d de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  del nivel  ${}^6\text{A}_1$  a los niveles  ${}^4\text{E}$  ( ${}^4\text{D}$ ) o  ${}^4\text{T}_2$  ( ${}^4\text{D}$ ); en la región II la absorción entre 430-610 nm, confirma que las muestras pueden absorber un alto porcentaje de luz visible; esta banda de absorción surge debido a dos tipos de transiciones electrónicas, la primera se debe a transiciones desde el estado  ${}^6\text{A}_1$  al estado  ${}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{G}_1$ ), y la segunda excitación se compone de transiciones de campo ligando  ${}^6\text{A}_1$  a  ${}^4\text{E}$ ,  ${}^4\text{A}_1$  ( ${}^4\text{G}$ ) y de la transferencia de carga de cola de banda. La región III, entre 610-780 nm, se asocia con transiciones de campo cristal [69]. El espectro de absorción para la muestra de KNN se presenta en la figura 4.1(b); en este espectro se observa claramente que la muestra sólo absorbe en el rango del ultravioleta, observándose una gran absorción en la región V (300-390 nm), en la región VI se aprecia una disminución en la absorción para longitudes de onda entre 390-450 nm, en el rango del visible no se aprecia absorción de la muestra. En la figura 4.1(c) se presentan los espectros para las muestras de BLFO dopadas con 5% y 10% de KNN; en las muestras dopadas se distinguen dos cambios, el primero a longitudes de onda corta (región I), donde se observa que el dopante incrementa la absorción de fotones, es decir aumentan las transiciones de carga ligando-metal que ocurren en esta región. El segundo cambio ocurre a mayor longitud de onda (región III). En esta región la disminución de los fotones absorbidos se relaciona con la disminución de las transiciones de campo cristal; en las muestras dopadas la absorción de fotones decrece monótonamente.

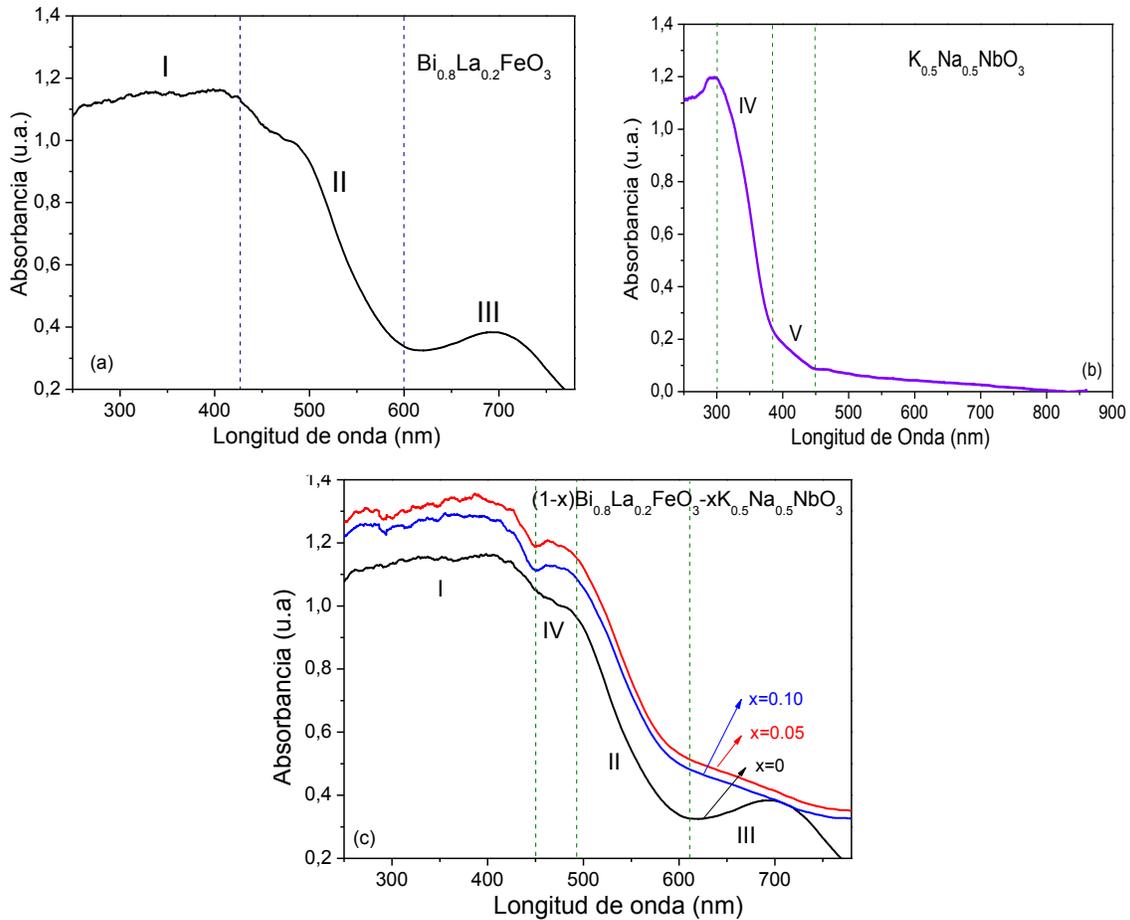


Figura 4.1. Espectro de absorción de reflectancia difusa a temperatura ambiente del (a)  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$  y (b)  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  y (c)  $(1-x)\text{BLFO}-x\text{KNN}$  ( $x=0,05$  y  $0,10$ ) obtenidos por el método de reacción por combustión

En la figura 4.2, se presenta la gráfica de  $T_{auc}$  para la muestra sin dopar, BLFO, de acuerdo a la relación,  $(F(R) h \nu)^n = A (h \nu - E_g)$ , donde  $F(R)$  es la función Kubelka-Munk experimental,  $A$  es un valor constante,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $E_g$  es el valor del ancho de la banda gap y  $n$  es el coeficiente exponencial relacionado a la naturaleza de la transición. Con los datos de este estudio, se utilizaron los valores de  $n=2$  y  $1/2$ , con el objetivo de determinar la naturaleza de la transición electrónica directa o indirecta, respectivamente. Las curvas presentadas en la figura 4.2, confirman que el BLFO exhibe los dos tipos de transiciones electrónicas (directa (figura 4.2a) e indirecta (figura 4.2b)), sin embargo la transición electrónica indirecta tiene más semejanza con el espectro de absorción óptico (figura 4.1a), resultado que se espera al emplear la función Kubelka-Munk [70], esto permite que la información sobre las transiciones de carga y la estructura electrónica, pueda ser deducida a partir de esta curva. Con base en lo anterior se atribuye a la muestra sin dopar, una transición electrónica de naturaleza indirecta.

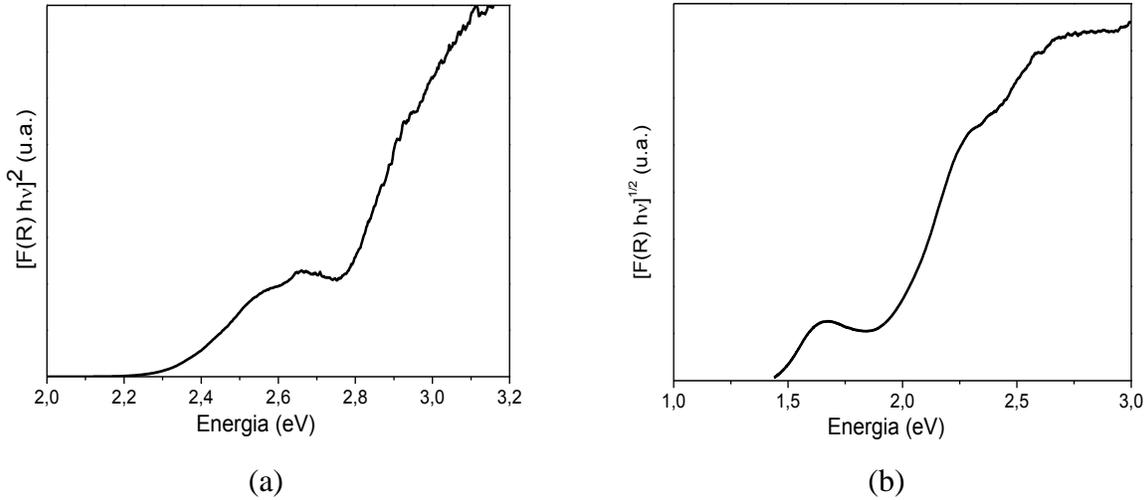


Figura 4.2. Gráficas de Tauc del  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$  que representan la transición electrónica: (a) directa e (b) indirecta

Las diferentes bandas de absorción observadas en la curva de la figura 4.2(b), son resaltadas en la figura 4.3. Debido a que el BFO tiene una estructura perovskita cúbica distorsionada, se presenta la modificación del grupo puntual de simetría cúbico octaédrico  $O_h$ , a un ambiente de simetría romboédrico  $C_{3v}$ ; en estas condiciones se espera varias transiciones en el intervalo de 1.3-3 eV, considerando la simetría local  $C_{3v}$  de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  (configuración  $t_{2g}^3 e_g^2$  –alto espín), [71]. En la figura 4.3, solo se distinguen los máximos de tres transiciones que se encuentran entre 1.5-4.0 eV, las demás transiciones pueden estar con menor intensidad, y para su adecuada observación posiblemente se requiera realizar la prueba a mayor energía [72]. El hombro centrado alrededor de 1.7 eV está relacionado con la excitación desde el estado  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ , que surge de las transiciones de campo cristal  $d-d$ , de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en el BLFO. En realidad estas transiciones son prohibidas porque cambian el espín total de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  desde un valor  $S= 5/2$  a  $S= 3/2$ , sin embargo el acoplamiento spin-órbita relaja la regla de selección de espines permitiendo estas transiciones. Otra absorción identificada es el pequeño hombro centrado a 2.3 eV que se relaciona con las transiciones de transferencia de carga de dos centros, estas transiciones se controlan por la transferencia intersitio de electrones entre los orbitales 3d ( $\text{Fe}_1$ )-3d ( $\text{Fe}_2$ ); al igual que esta absorción el pequeño hombro centrado a 3.4 eV se atribuye a la transición de transferencia de carga de un centro, que está asociado con la transición interatómica de los orbitales 2p (O)-3d (Fe) [72].

En la figura 4.3 (b), se observa que las muestras dopadas presentan las mismas bandas de absorción. Una característica apreciable de las curvas de las muestras dopadas, es la disminución de intensidad de la absorción a 1.7 eV, esta banda es magnéticamente sensible, y puede generarse por el acople multimagnon [73].

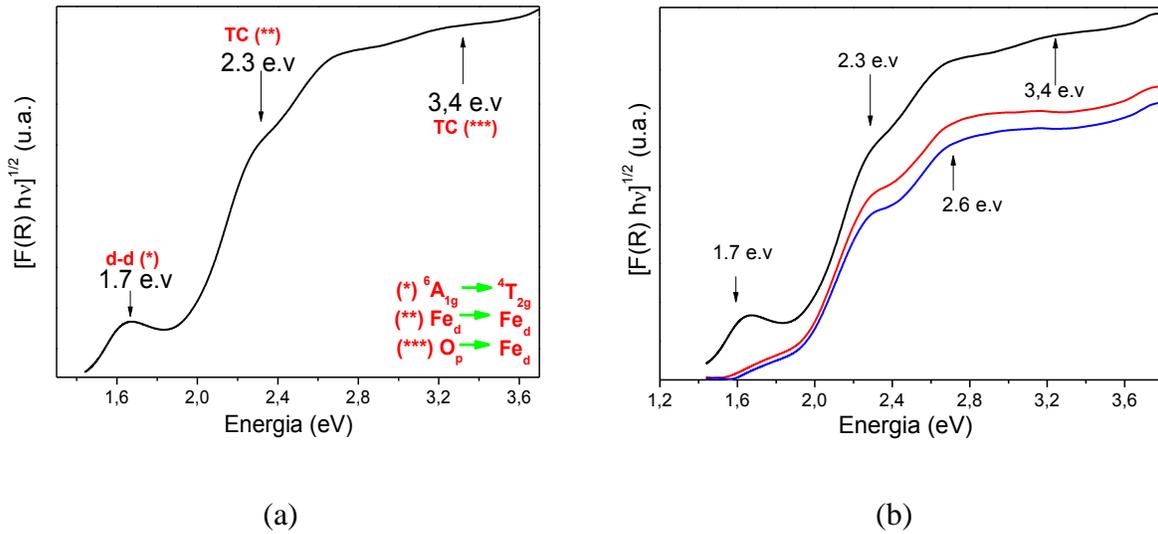


Figura 4.3. Identificación de las bandas de absorción y la energía de las transiciones electrónicas, en la muestra de  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$

Dado que el rendimiento de la absorción óptica y la actividad fotocatalítica de un fotocatalizador están estrechamente correlacionados con la banda gap, los correspondientes valores de banda gap indirecta de las muestras son determinados por la extrapolación de la porción lineal de la gráfica  $[\text{F}(\text{R})\text{hv}]^{1/2}$  vs  $(\text{hv})$ , como se observa en la figura 4.4

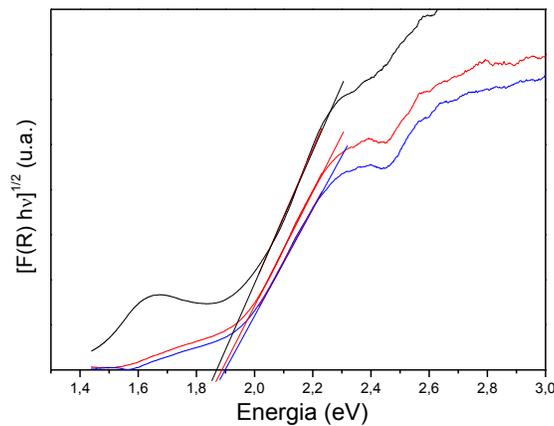


Figura 4.4. Gráficas de Tauc de las muestras:  $(1-x)\text{BLFO}-x\text{KNN}$  ( $x=0,05$  (roja) y  $0,10$  (azul)), donde se presentan los ajustes lineales usados para determinar los valores de la banda gap indirecto

Los valores de banda gap de las muestras, obtenidos a partir del ajuste lineal se presentan en figura 4.4, donde se observa que la muestra sin dopar tienen un valor de banda gap de 1.87, 1.88 y 1.89 eV, observándose un leve aumento cuando se incorpora el KNN al BLFO. De estudios previos realizados al BiFeO<sub>3</sub> dopadas con tierras raras se pudo inferir que ayuda a (i) eliminar la formación de fases secundarias, (ii) transformar la fase estructural e (iii) influenciar la propiedad ferroeléctrica y ferromagnética. La banda gap del BFO dopado con lantano mostró un leve cambio con respecto al BFO puro, sin embargo se encuentra en el rango de la luz visible. Por esta razón el BLFO es un candidato para la fotodegradación de moléculas orgánicas, en este caso colorantes, utilizando luz solar. El aumento del gap se debe probablemente a (i) la disminución del solapamiento entre los orbitales 2p del oxígeno y 3d del Fe<sup>3+</sup> lo que genera un aumento del carácter iónico de la estructura, (ii) la incorporación del KNN con un gap mucho mayor que el BFO (3.17e.v) y (ii) a la disminución del tamaño de cristalito.

## **4.2. Fotodegradación de la Rodamina 6G (Rh6g):**

### **4.2.1 Determinación de la concentración de colorante y cantidad de muestra para los ensayos de degradación.**

En la figura 4.5a se presentan las curvas arrojadas por el fluorómetro, correspondiente a soluciones de diferentes concentraciones de colorante disueltas en agua; en ellas se observa que a 551 nm (independiente de la concentración) se presenta un máximo de absorción. En la figura 4.5b se presenta la curva de calibración, la cual se construyó graficando la absorbancia del colorante para las diferentes concentraciones, utilizando una longitud de onda de 551 nm; para la rodamina 6G; la relación es lineal y la recta está descrita por la ecuación  $y = 0,2606x + 0,0727$  con un  $R^2 = 0,9937$ , esta relación nos permite conocer la concentración de una solución de rodamina 6G, conociendo su absorbancia.

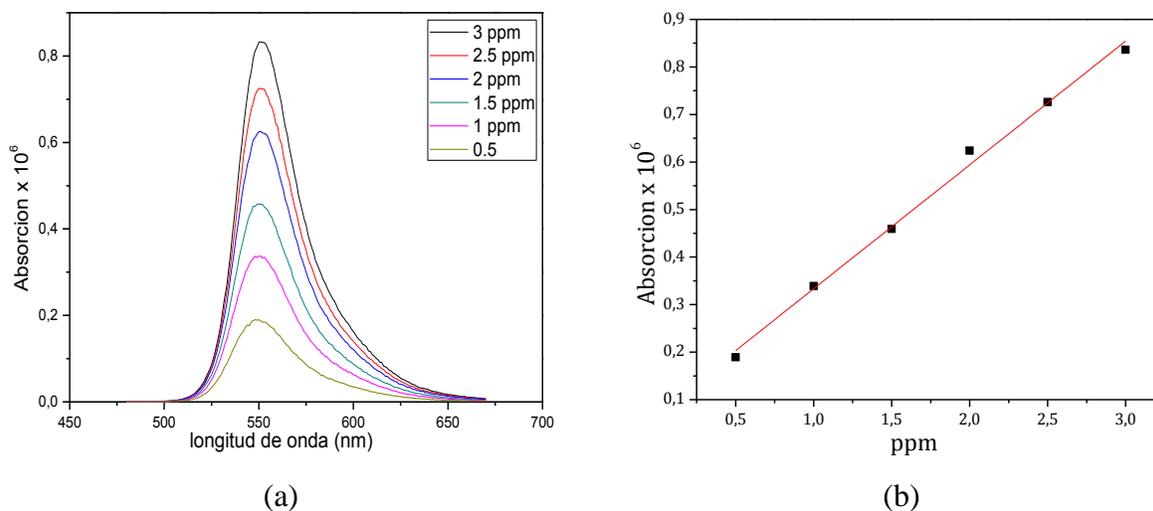


Figura 4.5. Curva de calibración del colorante Rh6g

En la figura 4.6 se graficó la capacidad de adsorción del material a pH 2, 3 y 10 en función del tiempo. Los ensayos se realizaron en un volumen de 100 mL de Rodamina 6G con una concentración de 3 ppm donde se dispersan 10 mg de polvo cerámico, para ello fueron utilizadas tres soluciones con diferente pH, ya que la degradación del colorante depende fuertemente del pH de la solución. A un pH igual o menor a dos, existe una gran cantidad de cargas positivas acumuladas en la superficie de las partículas de BLFO (Punto Isoeléctrico=2), lo que genera dispersión entre ellas, pero estas cargas positivas impiden una buena adsorción de la Rh6g debido a que a pH ácido, este colorante posee una carga positiva, provocando que exista repulsión electrostática entre los dos. Mientras que, a un pH mayor que dos, las partículas de BLFO están rodeadas de cargas negativas y las moléculas de colorante con carga positiva, generando así atracción electrostática entre ambas, lo que lleva a la reducción de los sitios activos para la reacción fotocatalítica. En condiciones básicas (a un pH mayor del  $pK_a$  de la Rh6g que es 6,13) la superficie del BLFO seguirá rodeada de cargas negativas, mientras que la molécula de colorante será neutra, por lo cual solo existirá una atracción hidrofóbica entre la superficie y el grupo éster ( $-COOCH_3$ ) de la molécula de colorante. Los gráficos permiten establecer un tiempo de cinética igual a 50 minutos, para los 3 valores de pH debido que en este tiempo se observa un equilibrio de adsorción-desorción.

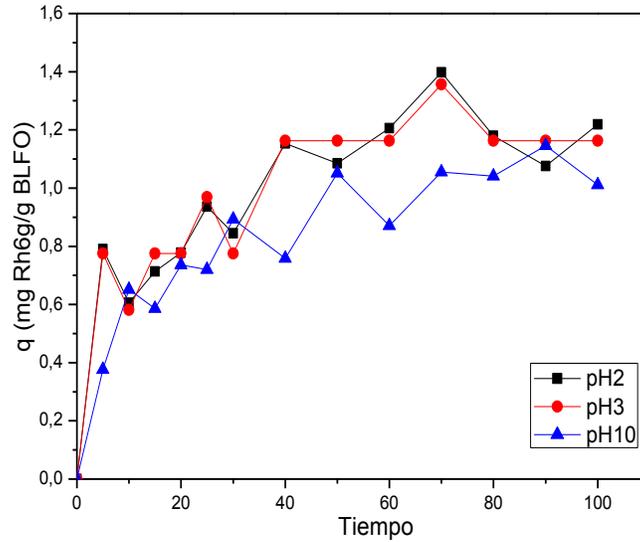


Figura 4.6. Graficas de factor q vs Tiempo para la muestra BLFO a pH 2, 3 y 10

#### 4.2.2 Fotólisis del colorante

La prueba de fotólisis directa de colorantes, es decir la degradación debida a la absorción de fotones sin presencia de un fotocatalizador, se desarrolla rutinariamente como parte de las pruebas de fotocatalisis, para evaluar la estabilidad bajo las condiciones de trabajo y como punto de comparación de los ensayos con las muestras sintetizadas [74]. Para los ensayos de degradación se realizó la fotólisis directa del colorante Rodamina 6G en el “simulador solar” bajo las condiciones de preparación (pH 2, 3 y 10), para considerar la degradación de la concentración del colorante por efecto de la radiación. En la fotólisis se observa una apreciable disminución de la concentración de colorante Rodamina 6G a pH 2, colocando en duda la estabilidad del colorante bajo esas condiciones; para pH 3 y 10 la degradación del colorante es menor.

#### 4.2.3. Pruebas de degradación con luz visible

Las pruebas de degradación se presentan en la figura 4.7; los ensayos fueron realizados empleando 100 mL de Rodamina 6 G (Rh6g) con una concentración de 3 ppm donde fueron dispersados 10 mg de muestra, las soluciones se preparan a pH 2, 3 y 10, con el objetivo de observar cómo se ven afectados los resultados debido a este factor. Para este ensayo se utilizó el sistema  $(1-x)\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  ( $x= 0.0, 0.05, 0.10$ ), preparado mediante el método de combustión. De las figuras se observa claramente que existe una clara relación entre la tasa de decoloración y el pH de la solución. El efecto del pH sobre la reacción fotocatalítica es un

parámetro importante en este estudio ya que afecta la carga superficial del fotocatalizador, el grado de ionización y los sitios activos de las moléculas de colorante. Medidas del punto de carga cero determinaron que la carga superficial de  $\text{BiFeO}_3$  es positiva en condiciones ácidas ( $\text{H}^+$ ) y negativa en solución alcalina ( $\text{OH}^-$ ) [75]. También es claro que existen dos velocidades de reacción, lo que se puede observar en las curvas del porcentaje de degradación del colorante en función del tiempo (figura 4.7), siendo la segunda tasa de reacción en gran parte independiente del pH. En todos los casos, se alcanzó la absorción de equilibrio de Rh6g en el BFO antes de que el sistema se iluminara. Un cambio en el pH de la solución influye en la formación de la capa de Stern y de la doble capa alrededor de las partículas de BFO, como ha sido reportado por medidas del potencial Zeta [76]. Existe una complicación adicional y es que la doble capa en la superficie de un ferroeléctrico está fuertemente influenciada por la carga superficial asociada con el dipolo espontáneo inherente a estos materiales. Una combinación de la variación en el pH y la influencia en la carga superficial a través de la naturaleza multiferroica del BFO influye en la retención y la proximidad de las moléculas de colorante a las partículas de BFO. Para que el tinte se decolore, los portadores fotoexcitados deben poder migrar del catalizador a una especie adecuada que posteriormente pueda reaccionar con el tinte, o una especie reactiva que interactúe directamente con el tinte, como se indica en las reacciones de la sección 1.7 (Fotodegradación). A pH 10, la superficie de las partículas de BFO tendrá una capa de co-iones estrecha y superpoblada cargadas negativamente. La presencia de la capa de co-iones se debe a los iones  $\text{OH}^-$  presentes en la suspensión a medida que el colorante se disuelve en el agua. La capa de co-iones evita que las moléculas de colorante sean adsorbidas directamente sobre la superficie de las partículas de BFO. El resultado de esto es que las moléculas de tinte no sufren la reacción REDOX por parte de los portadores fotoexcitados del BFO. Esto reduce efectivamente la velocidad de reacción ya que se requiere un paso intermedio para que ocurra la decoloración. El punto isoeléctrico de las nanopartículas de BFO se encuentra alrededor de pH 2, lo que significa que a un pH más bajo el número de co-iones que rodean las nanopartículas de BFO es menor, lo que allana un camino para una mayor adsorción de las moléculas de colorante en la superficie del catalizador y se sometan a reacciones de fotorreducción directa bajo exposición al espectro solar simulado. A pH 2, se presenta el nivel más alto de absorción de colorante en la superficie del BFO, esto se podría explicar por la alta concentración de  $\text{H}^+$  en la solución, que podrían reaccionar con los aniones de los radicales superóxido para formar radicales  $\text{OH}^\bullet$  que ayudan a la oxidación del colorante.

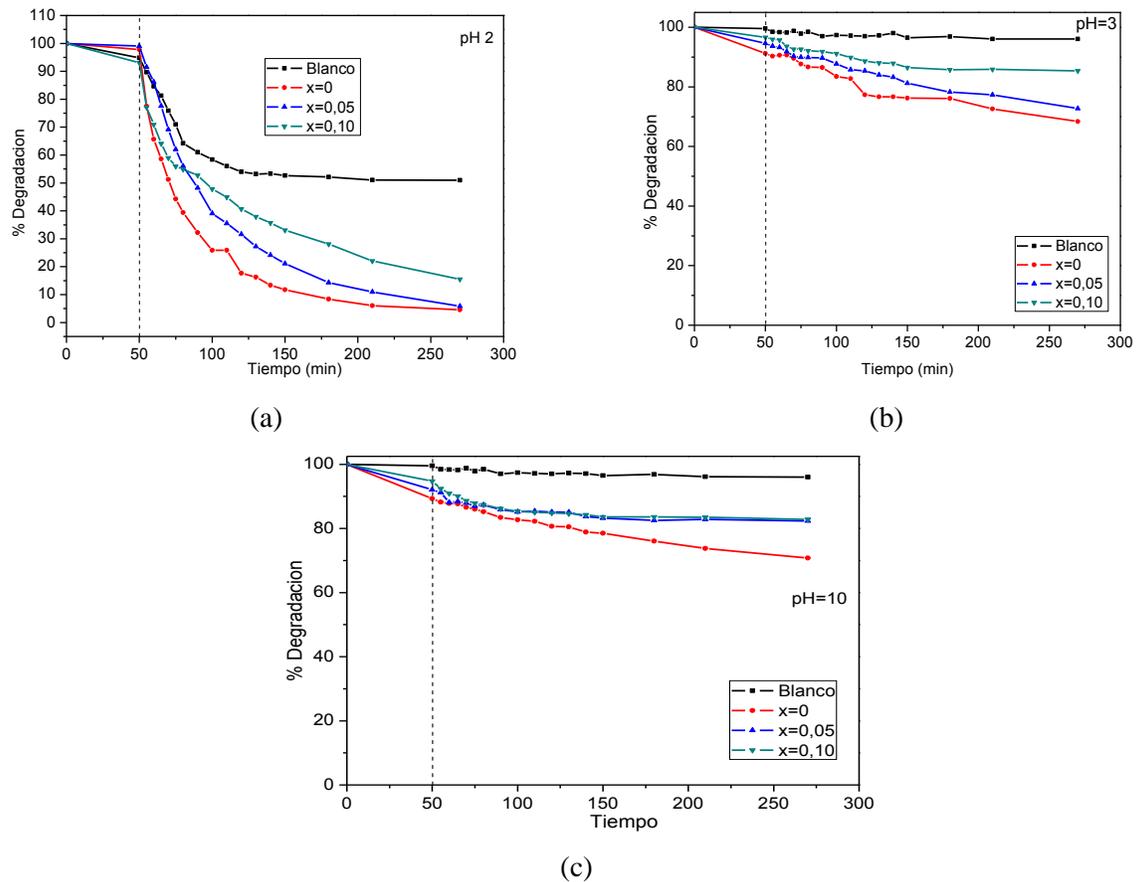


Figura 4.7. Degradación fotocatalítica del colorante Rh6g en presencia de las muestras de  $(1-x)\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  ( $x=0.0, 0.05, 0.10$ ), (a) pH2 y (b) pH3 y (c) pH 10.

En la figura 4.8 se presentan espectros de difracción de rayos X de las muestras de BLFO sin y con dopante, después de la iluminación y de realizado el proceso de fotodegradación con el tinte; los patrones de difracción de rayos X indican que no hubo cambios después de la iluminación durante los 240 minutos, ya que se observan sólo los picos característicos del sistema  $(1-x)\text{BLFO}-x\text{KNN}$  al igual que en el difractograma del polvo cerámico antes de realizar el ensayo de fotodegradación, lo que indica que el material no se degradó y podría ser utilizado en el proceso de fotodegradación.

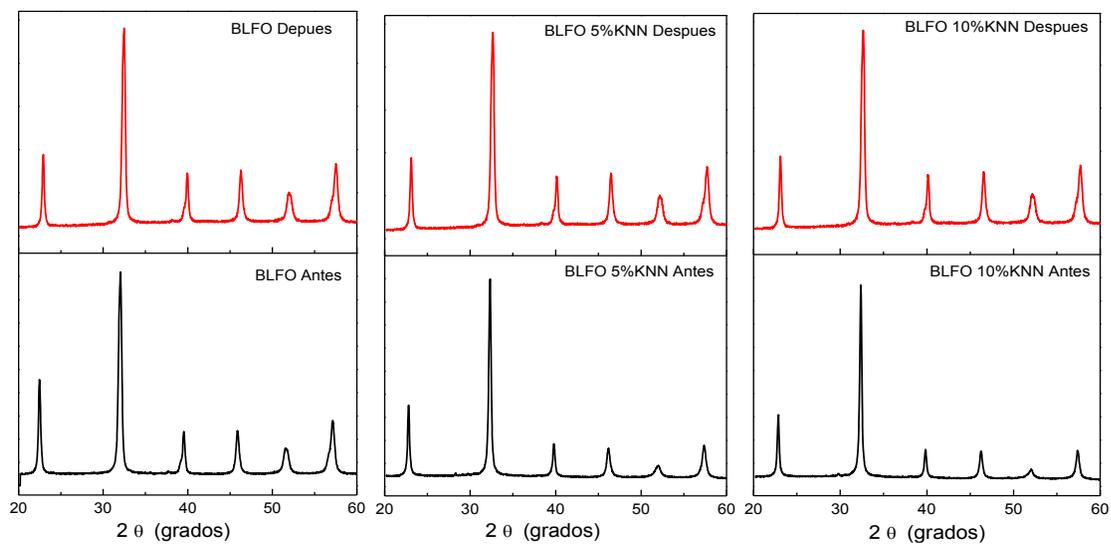


Figura 4.8 DRX de las muestras antes y después de su uso en el proceso de degradación fotocatalítica BLFO, BLFO-5%KNN y BLFO-10%KNN.

# Conclusiones

El objetivo general de esta investigación: obtener polvos cerámicos de los sistemas KNN y BLFO por los métodos de combustión en solución y por sol-gel modificado y mediante métodos de caracterización concluir sobre el efecto del método de síntesis en las propiedades estructurales, microestructurales y capacidad fotocatalítica en el caso del BLFO. Durante la realización de esta investigación, se presentaron hipótesis, confrontaron resultados y analizaron datos, a partir de los cuales se llegaron a las siguientes conclusiones:

- El método combustión en solución permitió obtener polvos cerámicos del sistema  $(1-x)$  KNN- $x$  BLFO con una fase tipo perovskita para todas las estequiometrias estudiadas, esto muestra que el dopaje del sitio A del BFO por lantano modificó la estructura de romboédrica a tetragonal/ortorrómbica aumentando la solubilidad del BLFO en el KNN.
- El método de sol-gel modificado no permitió obtener los polvos cerámicos del sistema  $(1-x)$  BLFO- $x$ -KNN, debido a que no se emplearon los reactivos adecuados y recomendados para este método, por lo tanto se recurrió a sintetizar el sistema  $(1-x)$  BLFO- $x$ -KNN utilizando el método de combustión en solución.
- La difracción de rayos X y el refinamiento Rietveld permitió establecer las fases cristalinas y parámetros de red, los cuales concuerdan con los reportados en la literatura, además con esta caracterización se confirmó, que hay una completa solubilidad entre los dos sistemas estudiados y la coexistencia de la fase monoclinica (KNN) con una fase ortorrómbica (BLFO) para un  $x=0.5$ .
- Para el sistema  $(1-x)$  KNN- $x$  BLFO se observó una pequeña respuesta ferromagnética para los diferentes valores de  $x$ , siendo mayor para  $x=0.4$ .
- La capacidad fotodegradante del BLFO se ve fuertemente influenciada por el pH de la solución donde se lleva a cabo la reacción, ya que se altera la superficie de las partículas del material cerámico, afectando la absorción del colorante en ellas y por lo tanto, la capacidad fotodegradante.

# Referencias

---

- [1] Zhanga C.; Chen, Z. Ji, W.; Wang, L.; Chen, Y. B.; Yao, S.; Zhang, S.; Chen, Y. (2011): Crystal structures and electrical properties of  $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$  lead-free ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5): 2425–2429,
- [2] Tombak, A. (2002): Tunable barium strontium titanate thin film capacitors for RF and microwave applications, *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 12(1): 3-5
- [3] Fei, L.; Yuan, J.; Yu, R.; Xing, X.; Qiao, L.; Liu, G. (2008): Visible Light Responsive Perovskite  $\text{BiFeO}_3$  Pills and Rods with Dominant  $\{111\}$  Facets, *Crystal Growth and Design*, 11(4): 1049-1053.
- [4] Saucedo, J. A. (2014): Introducción al estudio de los Materiales Multiferroicos; *Revista de la Escuela de Física, UNAH*, 2(1): 11-37.
- [5] Bell, A. J. (2008): Ferroelectrics: The role of ceramic science and engineering, *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7): 1307–1317.
- [6] Jaffe, B.; Cook, W. R.; Jaffe, H. (1971): *Piezoelectric Ceramics*, New York, U. S. A., Academic Press London and New York.
- [7] Zomorrodian, A.; Wu, N. J.; Wilczac, S.; Colbert, C.; Ignatiev, A. (2002): La-doped  $\text{PbZrTiO}_3$  (PLZT) Thin Film Optical Detector (TOD) for Retinal Implantation-A “Bionic” Eye, *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 129-132
- [8] Demartin Maeder, M.; Damjanovic, D.; Setter, N. (2004): Lead Free Piezoelectric Materials, *Journal of Electroceramics*, 13(1): 385–392
- [9] Nagata, H.; Yoshida, M.; Makiuchi, Y.; Takenaka, T. (2003): Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(12): 7401-7403, doi: 10.1143/JJAP.42.7401
- [10] Rherig, P. W.; Park, S. E.; McKinstry, S. T.; Messing, G. L.; Jones, B.; Shrout, T. M. (1999): Piezoelectric properties of zirconium-doped barium titanate single crystals grown by templated grain growth, *Journal of Applied Physics*, 86(3): 1657, doi: 10.1063/1.370943
- [11] Sun, X.; Chen, J.; Yu, R.; Xing, X.; Qiao, L.; Liu, G. (2008):  $\text{BiFeO}_3$ -doped  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(2): 1-4, doi: 10.1088/1468-6996/9/2/025004

- 
- [12] Sacristán, M. B. (2013): Síntesis, microestructura y propiedades de materiales multiferroicos basados en BiFeO<sub>3</sub>, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
- [13] King, G.; Woodward, P. (2010): Cation ordering in perovskites, *Journal of Materials Chemistry*, 20: 5785–5796, doi: 10.1039/b926757c
- [14] Davies, P, K.; Wu, H.; Borisevich, A, Y.; Molodetsky, I.; Farber, E. L. (2008): *Crystal Chemistry of Complex Perovskites: New Cation-Ordered Dielectric Oxide*. 38. 369-401
- [15] López-Juárez R.; Gonzáles, F.; Villafuerte M-E. (2011): Capítulo 15 del libro: *Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure*.
- [16] Ilze Smeltere. (2013): *lead-free ferroelectric ceramics based on alkali niobates*, Tesis Doctoral, Faculty of Material Science and Applied Chemistry, Riga Technical University, Latvia.
- [17] García, D, S. (2014): *Síntesis Y Caracterización De Materiales Multiferroicos: Bifeo<sub>3</sub>, dopados con iones de tierras raras*, Tesis Doctoral, Instituto Politécnico Nacional, México. 19-23
- [18] Vineetha, J.; Rao, P. P.; Sameera, S.; Divya S. (2014) *Multiferroic based reddishbrown pigments: Bi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (M=Y and La) for coloring applications*, *Ceramics International*, 40 (1) Part B, 2229–2235, 2014.
- [19] Ponraj, C.; Vinitha, G.; Joseph, D. (2017): *A review on the visible light active BiFeO<sub>3</sub> nanostructures as suitable photocatalyst in the degradation of different textile dyes*, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 7, 110-120.
- [20] Anandan, S.; Ikuma, Y.; Niwa, K. (2010): *An Overview of Semi-Conductor Photocatalysis: Modification of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials; Solid State Phenomena*, 162, 239-260. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.162.239.
- [21] Díaz del Castillo F. (2012): *Lecturas de ingeniería 20; introducción a los nanomateriales*, departamento de ingeniería laboratorio de tecnología de materiales, UNAM, México. 55-54.
- [22] Carrillo Torres, R. C. (2009): *Síntesis de CaO por el método de solución en combustión y sus propiedades termoluminiscentes*, Tesis doctoral, Universidad de Sonora, México,
- [23] Aruna S. T.; Mukasyan A. S. (2008): *Combustion synthesis and nanomaterials, current opinion in solid state and materials science*, 12(3-4): 44–50.
- [24] German R. M. (2007): *Sintering Theory and Practice*, 5<sup>th</sup> Edición, John Wiley & Sons, Inc., U.S.
- [25] Martínez, S. R. (2008): *Puesta en marcha y aplicación a polvos cerámicos del método de reflectancia difusa en espectroscopia de infrarrojo*, Universidad Carlos III de Madrid,

---

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Proyecto de fin de carrera, Ingeniería Técnica Industrial: Mecánica.

[26] Piqué, T. M.; Vázquez, A. (2012): Uso de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento, *Concreto y Cemento. Investigación y Desarrollo*, 3(2): 62-71.

[27] Arenas Alatorre J. A., M., *Revista Digital Universitaria* 10 de julio de 2005 v. 6, n.7, UNAM, México, 2005.

[28] Davis, E. N. (1965): *Developments in Applied Spectroscopy: volume 4, Proceedings of the Fifteenth Annual Mid-America Spectroscopy Symposium Held in Chicago*; Illinois: USA. Springer US.

[29] Pike Technologies. (2011): *Diffuse Reflectance—Theory and Applications*, Application note. Disponible en: <http://www.piketech.com/files/pdfs/DiffuseAN611.pdf>.

[30] Hapke, B. (2012): *Theory of reflectance and emittance Spectroscopy*; New York: USA. Cambridge University Press.

[31] Jackson, D.; Hargreaves, J. S. (2009): *Metal oxide catalysis, volume 1: Characterization of metal oxides*; Weinheim: Germany. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[32] Gaya, U. I. (2014): *Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids*; Kano: Nigeria. Springer.

[33] Naresh, K. (2014): *Applications of Fluorescence Spectroscopy*; *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 5, 18-21. Disponible en: <http://jchps.com/specialissues/Special%20issue5/05%20jchps%20si5%20k%20naresh%2018-21.pdf>.

[34] Lakowicz, J. R. (2006): *Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition*; Baltimore: USA. Springer.

[35] Moreno Botella, R. (2005): *Reología de suspensiones cerámicas*, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid.

[36] Ciomaga, C.; Airimioaei, M. (2012): Preparation and magnetoelectric properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PZT composites obtained in-situ by gel-combustion method, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 3325–3337.

[37] Chen, C. (2006): Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites; *Journal of Crystal Growth*, 291: 135–139.

- 
- [38] Nakamoto, K. (1997) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A. 5th edition. 223.
- [39] Shanker, V.; Samal, S.; Pradhan, G.; Ashok, K. G. (2009) :Nanocrystalline NaNbO<sub>3</sub> and NaTaO<sub>3</sub>: Rietveld studies, Raman spectroscopy and dielectric properties; Solid State Sciences 11. 562–569,.
- [40] Farmer, V. C. (1997): The infrared spectra of minerals; Mineralogical Society, 412-413
- [41] Braga, V. S.; Garcia, F.; Dias, A.; Dias, S. (2007): Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: Synthesis, characterization, and application on diesel soot oxidation; Journal of Catalysis, 247. 68–77.
- [42]Pinza N.B.; Gaona J.S.; Raigoza C.F. (2014): Efecto del BiFeO<sub>3</sub> en las propiedades del sistema ferroeléctrico libre de plomo K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>; Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 53(5)
- [43]Ahlawat, N.; Sangi S.; Agarwal, A.; Bala, R. (2010): Influence of SiO<sub>2</sub> on the structure and optical properties of lithium bismuth silicate glasses, Journal of Molecular Structure, 963(1): 82-86,.
- [44]Hameed, A. (2011): FTIR and some physical properties of alkaline earth borate glasses containing heavy metal oxides; International Journal of Engineering Science and Technology, 3, 6698-7005,.
- [45] Azam, A.; Jawad, A.; Ahmed, A. S.; Chaman, A.; Naqvi, H. (2011): Structural, optical and transport properties of Al<sup>3+</sup> doped BiFeO<sub>3</sub>nanopowder synthesized by solution combustion method; Journal of Alloys and Compounds, 509, 2909-2913.
- [46] Ramadevudu, G.; Hameed, A.; Shareefuddin, Md. (2011):FTIR and some physical properties of alkaline earth borate glasses containing heavy metal oxides, International Journal of Engineering Science and Technology, 3, 6998-7005.
- [47] Kumar, P.; Kar, M. (2014): Effect of Structural Transition on Magnetic and Dielectric Properties of La and Mn co-substituted BiFeO<sub>3</sub> Ceramics. Obtenida el 10 de septiembre de 2014, de <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1404/1404.3025.pdf>.
- [48] Karthik, T.; Durga Rao, T.; Srinivas, A.; Asthana, S. A-Site Cation disorder and Size variance effects on the physical properties of multiferroic Bi<sub>10.9</sub>RE<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> Ceramics (RE = Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>), Obtenida el 10 de septiembre de 2014, de <http://arxiv.org/abs/1206.5606>

- 
- [49] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751, 1976
- [50] Ma, Q.; Wan, B.; Cheng, L.; Liu, S.; Liu, F. (2016): Structure and piezoelectric properties of  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  based lead-free piezoceramics with slight deviation from A-site K or Na stoichiometry, *Journal of Electroceramics*, 36(1-4): 30-39.
- [51] Wang, Z.; Gu, H.; Hu, Y.; Yang, K.; Hu, M.; Zhou, D.; Guan, J. (2010): Synthesis, growth mechanism and optical properties of (K,Na)NbO<sub>3</sub> nanostructures, *CrystEngComm*, 12(10): 3157-3162.
- [52] Tellier, J.; Malic, B.; Dkhil, B.; Jenko, D.; Cilensek, J.; Kosec, M. (2009): Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites, *Solid State Sciences*, 11 (2), 320-324
- [53] Haye, E.; Capon, F.; Barrat, S.; Boulet, P.; Andre, E.; Carteret, C.; Bruyere, S. (2016): Properties of rare-earth orthoferrites perovskite driven by steric hindrance; *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 631-638, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.135
- [54] Woodward, D. I.; Reaney, I. M. (2005): Electron diffraction of tilted perovskites; *Acta Crystallographica Section B – Structural Science*, 61 (4): 387–399. doi: 10.1107/S0108768105015521.
- [55] Jalalian, A.; Grishin, A. M. (2012): Biocompatible ferroelectric (Na,K)NbO<sub>3</sub> nanofibers, *Applied Physics Letters*, 100, 012904.
- [56] Bielecki, J.; Svedlindh, P.; Tibebu, D. T.; Cai, S.; Eriksson, S.-G.; Börjesson, L.; Knee, C. S. (2012): Structural and magnetic properties of isovalently substituted multiferroic BiFeO<sub>3</sub>: insights from Raman spectroscopy; *Physical Review B*, 86, 1-16. doi: 10.1103/PhysRevB.86.184422.
- [57] Hermet, P.; Goffinet, M.; Kreisel, J.; Ghosez, P. (2007): Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles; *Physical Review B*, 75 (22): 1-4. doi: 10.1103/PhysRevB.75.220102.
- [58] Haumont, R.; Kreisel, J.; Bouvier, P.; Hippert, F. (2006): Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>; *Physical Review B*, 73 (13): 1-4. doi:10.1103/PhysRevB.73.132101.
- [59] Fukumura, H.; Matsui, S.; Harima, H.; Takahashi, T.; Itoh, T.; Kisoda, K.; Tamada, M.; Noguchi, Y.; Miyayama, M. (2007): Observation of phonons in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> single crystals by Raman scattering; *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (36): 1-7. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/36/365224>.

- 
- [60] Beekman, C.; Reijnders, A. A.; Oh, Y. S.; Cheong, S. W.; Burch, K. S. (2012): Raman study of the phonon symmetries in BiFeO<sub>3</sub> single crystals; *Physical Review B*, 86: 1-5. doi: 10.1103/PhysRevB.86.020403.
- [61] Yang, Y.; Bai, L. G.; Zhu, K.; Liu, Y. L.; Jiang, S.; Liu, J.; Chen, J.; Xing, X. R. (2009): High pressure Raman investigations of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>; *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (38): 385901. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/38/385901>.
- [62] Haumont, R.; Kreisel, J.; Bouvier, P. (2006): Raman scattering of the model multiferroic oxide BiFeO<sub>3</sub>: effect of temperature, pressure and stress; *Phase Transitions*, 79 (12): 1043-1064. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/01411590601067342>.
- [63] Coondoo, I.; Panwar, N.; Bdikin, I.; Puli, V. S.; Katiyar, R. S.; Kholkin, A. L. (2012): Structural, morphological and piezoresponse studies of Pr and Sc co-substituted BiFeO<sub>3</sub> ceramics; *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45 (5): 1-7. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/5/055302>
- [64] Xiaofei, B. (2016): Size and doping effect on the structure, transitions and optical properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> particles for photocatalytic applications; *These de Doctorat, Universite Paris-Saclay, Paris, Francia*.
- [65]. Singh, M.K.; Ryu, S.; Jang, H.M. (2005): Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films with pseudo-tetragonal symmetry, *Phys. Rev. B* 72 132101.
- [66] Huo, S.X.; Yuan, S. L.; Qiu, Y.; Ma, Z. Z.; Wang, C. H. (2012): Crystal structure and multiferroic properties of BiFeO<sub>3</sub>-Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> solid solution ceramics prepared by Pechini method; *Materials Letters*, 68, 8-10.
- [67] Zhang, N.; Chen, D.; Niu, F.; Wang, S.; Qin, L.; Huang, Y. (2016): Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles and mechanism insight; *Scientific Reports*, 6, 1-11. doi: 10.1038/srep26467.
- [68] Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. (2014): Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials; *Chemical Reviews*, 114 (19): 9919–9986. doi: 10.1021/cr5001892.
- [69] Arora, M.; Sati, P.C., Chauhan, S.; Chhoker, S.; Panwar, A.K.; Kumar, M. (2012): Structural, Optical and Multiferroic Properties of BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles Synthesized by Soft Chemical Route; *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26 (2): 443-448. doi: 10.1007/s10948-012-1761-4.

- 
- [70] Bai, X. (2016): Size and doping effect on the structure, transitions and optical properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> particles for photocatalytic applications; Doctoral Thesis, Universite Paris-Saclay, Châtenay-Malabry.
- [71] Kumar, P.; Panda, C.; Kar, M. (2015): Effect of Rhombohedral to Orthorhombic Transition on Magnetic and Dielectric Properties of La and Ti co-substituted BiFeO<sub>3</sub>; *Smart Materials and Structures*, 24 (4): 1-12. doi: <https://doi.org/10.1088/0964-1726/24/4/045028>.
- [72] Rao, T. D.; Karthik, T.; Asthana, S. (2013): Investigation of structural, magnetic and optical properties of rare earth substituted bismuth ferrite; *Journal of Rare Earths*, 31 (4): 370-375. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60288-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60288-9).
- [73] Ramirez, M. O.; Kumar, A.; Denev, S. A.; Podraza, N. J.; Xu, X. S.; Rai, R. C.; Chu, Y. H.; Seidel, J.; Martin, L. W.; Yang, S.Y.; Saiz, E.; Ihlefeld, J. F.; Lee, S.; Klug, J.; Cheong, S. W.; Bedzyk, M. J.; Auciello, O.; Schlom, D. G.; Ramesh, R.; Orenstein, J.; Musfeldt, J. L.; Gopalan, V. (2009): Magnon sidebands and spin-charge coupling in bismuth ferrite probed by nonlinear optical spectroscopy; *Physical Review B*, 79 (22):1-9. doi: 10.1103/PhysRevB.79.224106.
- [74] Rochkind, M.; Pasternak, S.; Paz, Y. (2015): Using Dyes for Evaluating Photocatalytic Properties: A Critical Review; *Molecules*, 20 (1): 88-110, doi: 10.3390/molecules20010088.
- [75] Azmy, H. A.; Razuki, N. A.; Aziz, A. W.; Satar, N. S.; Kaus, N. H. (2017): Visible Light Photocatalytic Activity of BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles for Degradation of Methylene Blue, *Journal of Physical Science*, 28(2): 85–103.
- [76] Hengky, C.; Moya, X.; Mathur, N. D.; Dunn, S. (2012): Evidence of high rate visible light photochemical decolourisation of Rhodamine B with BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles associated with BiFeO<sub>3</sub> photocorrosion, *RSC Advances*, 2, 11843–11849.