

# EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO EN LAS PROPIEDADES DEL $Nb_2O_5$ CON POSIBLE APLICACIÓN FOTOCATALÍTICA

## EFFECT OF THE CONCENTRATION OF IRON IN THE PROPERTIES OF $Nb_2O_5$ WITH POSSIBLE PHOTOCATALITIC APPLICATION

Edwin Alberto Murillo Ruíz\*  
 Ángela Mercedes Raba Páez\*\*  
 Miryam Rincón Joya\*\*\*

**Fecha de recepción:** 9 de diciembre de 2016  
**Fecha de revisión:** 27 de julio de 2017  
**Fecha de aprobación:** 29 de noviembre de 2017

Cómo citar: E.A. Murillo Ruiz, A.M. Raba Páez, M.Rincón Joya, "Efecto de la concentración de hierro en las propiedades del  $Nb_2O_5$  con posible aplicación fotocatalítica", *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, vol. 28, no. 2, pp. 29-42. DOI: <https://doi.org/10.18359/rcin.2669>

### RESUMEN

Actualmente, se busca desarrollar compuestos de energía de banda gap baja para ser aplicados en fotocatálisis. Se eligió dopar el pentóxido de niobio con hierro, con el fin de establecer la relación entre sus propiedades estructurales, superficiales y ópticas, y posibles aplicaciones fotocatalíticas. Se prepararon polvos de  $Nb_2O_5$  dopados con Fe (al 2,5 %, 5 % y 10 %, porcentaje en peso) por el método Pechini, buscando establecer las condiciones de síntesis apropiadas para la conformación de partículas de  $Nb_2O_5:Fe$ . Los polvos fueron sinterizados a 600°C y 700°C por 2 h en aire y posteriormente fueron examinados por TGA, DRX, MEB, espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis y por el método BET. En las muestras precalcinadas el análisis térmico permitió establecer el comportamiento del

- 
- \* Químico, Ph.D., Profesor de tiempo completo, Investigador Grupo GIMAPOL, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia. Correo electrónico: edwinalbertomr@ufps.edu.co
- \*\* Física, MSc., Profesora de tiempo completo, Investigadora Grupo GIMAPOL, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia. Correo electrónico: angelamercedesrp@ufps.edu.co
- \*\*\* Física, Ph.D., Profesora de tiempo completo, Investigadora Grupo de Física Mesoscópica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: mrinconj@unal.edu.co

porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura. Se compararon los resultados obtenidos para el óxido no dopado, con los del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado con Fe para analizar sus propiedades cristalinas. Los difractogramas del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado con Fe al 2,5 % y 5 %, sometido a 700°C fueron similares al del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no dopado, indicando que el Nb fue sustituido por el Fe y, por lo tanto, no se presentan variaciones considerables en la estructura del óxido. El tamaño de cristalito de las partículas nanoestructuradas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado con Fe, aumentó en todos los casos cuando la temperatura de sinterización se incrementó de 600°C a 700°C. La energía de banda gap del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :Fe disminuyó con el incremento de la temperatura para las concentraciones de 2,5 % y 5 %. El valor del  $S_{\text{BET}}$  aumentó con el incremento de la concentración de hierro. La muestra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :Fe5 %, calcinada a 700°C, presentó una  $E_g$  de aproximadamente 2,69 eV y características estructurales y superficiales que la hacen promisoría para pruebas de desempeño fotocatalítico.

**Palabras Clave:**  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : Fe, fotocatalisis, método Pechini, tratamiento térmico, propiedades estructurales.

## ABSTRACT

At present, low band gap energy compounds are under development to be applied in photocatalysis. Niobium pentoxide was doped with iron to establish the relationship between its structural, surface and optical properties and its potential photocatalytic applications. Fe-doped  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  powders were prepared (at 2.5, 5 and 10 %, weight percent) using the Pechini method to create the appropriate synthesis conditions for the formation of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :Fe particles. The powders were sintered at 600 and 700 °C for two hours in air and subsequently examined by TGA, XRD, SEM, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy and the BET method. In pre-calcined samples, the thermal analysis allowed to establish the behavior of weight loss percentage dependent on temperature. Results obtained for non-doped oxide were compared with those of Fe-doped  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  to analyze its crystalline properties. The diffractograms of Fe-doped  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  at 2.5 and 5 %, subjected to 700 °C, were similar to those of non-doped  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . This suggests that Nb was replaced by Fe and, therefore, there are no significant variations in the oxide structure. The crystallite size of Fe-doped  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanostructured particles increased in all cases when the sintering temperature increased from 600 to 700 °C. The band gap energy of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :Fe decreased with increased temperature for 2.5 and 5 % concentrations. The  $S_{\text{BET}}$  value increased with increased iron concentration. The 5 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :Fe sample, calcined at 700 °C, showed an  $E_g$  of approximately 2.69 eV and structural and superficial characteristics that make it promising for photocatalytic performance tests.

**Keywords:**  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : Fe, Pechini method; photocatalysis; thermal treatment; structural properties.



## INTRODUCCIÓN

En una reacción fotocatalítica se emplea radiación ultravioleta (UV) o visible, para oxidar  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , los componentes orgánicos adsorbidos por un semiconductor [1]. Cuando un semiconductor se ilumina con fotones, cuya energía es mayor o igual a su propia energía de banda *gap* ( $E_g$ ), los absorbe, produciendo una excitación de electrones de la banda de valencia (BV), a la banda de conducción (BC) (fotoelectrones) dejando en la BV huecos (fotohuecos). Algunos de estos pares  $e^-h^+$  (electrón-hueco) fotogenerados, migran hacia la superficie del sólido, donde inician reacciones de óxido-reducción con las especies adsorbidas. Entre los semiconductores más empleados en fotocatalisis heterogénea se encuentran:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [2], característicos por tener vacancias aniónicas  $\text{O}^{2-}$  en la red. En particular, el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presenta ventajas significativas en su desempeño fotocatalítico debido a que, durante el proceso de síntesis, es posible lograr el control de variables como la concentración de los reactivos, el pH, la temperatura y el tiempo, las cuales inciden directamente en la estructura y la morfología del compuesto [3]. Por ejemplo, varios estudios han mostrado que el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presenta propiedades fotocatalíticas como oxidación selectiva de contaminantes orgánicos [4], [5], fotodegradación de tintes orgánicos y producción de hidrógeno [6].

El pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) es un compuesto inorgánico, con  $E_g$  de alrededor de 3,4 eV, que se utiliza principalmente en la producción de condensadores, niobato de litio, vidrio óptico, ferroeléctricos y mecanismos electrocrómicos [7]-[10]. En general, presenta una estructura poliédrica con 6 óxi-

genos alrededor de 1 niobio y estructuras polimórficas basadas, en su mayoría, en átomos de niobio coordinados octaédricamente [11], [12] como lo son la forma TT a baja temperatura, entre 500°C y 590°C (estructura pseudo hexagonal); las formas T- y M- temperatura media, hasta 900 °C (estructura ortorrómbica); y la forma H- temperatura alta, entre 900 °C y 960°C (estructura monoclinica). La estructura comúnmente más encontrada es la monoclinica  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ , cuya celda unitaria contiene 28 átomos de niobio y 70 de oxígeno, donde 27 de los átomos de niobio están coordinados octaédricamente y uno tetraédricamente. [13]

En diferentes investigaciones se ha reportado la influencia de un agente dopante en las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . En el trabajo de Falcomer *et al.* [14] se reporta la preparación de polvos cristalinos nanométricos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopados con tierras raras, usando el método Pechini y oxalato amoniacal de niobio, como precursor de partida; posteriormente, este fue tratado a 600°C. Los materiales allí obtenidos presentaron una fase estructural con nanopartículas rectangulares, mostrando una longitud cristalina promedio y un ancho de 26 y 19 nm, respectivamente; entre todos los polimorfismos del niobio, allí se detectó la estructura ortorrómbica. En el trabajo de Hu y Liu [15] un arreglo de nanocintas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado con nitrógeno se preparó, mediante procesamiento hidrotermal y se sinterizó en atmósfera de  $\text{NH}_3$ ; en este trabajo se ajusta la temperatura de sinterización para variar la cantidad de agente dopante. Este sistema mostró una buena respuesta en la evaluación de su actividad fotocatalítica, por lo que puede ser prometedor en procesos de descontaminación de agua. En otro trabajo

[16] se sintetizó silica mesoporosa (SBA15) soportada en pentóxido de niobio, a lo largo de paladio (II), obteniéndose los nanocompuestos PdSBA y NbPdSBA. En este estudio la impregnación y estabilidad de los nanocompuestos obtenidos, se observó a través de las técnicas FTIR, DRS/UV-Vis, XRD, XPS, BET, TGA, SEM y TEM; y la actividad catalítica se analizó en oxidación del benzhidrol/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , en fase líquida y a través de la fotodegradación de Rodamina-B bajo irradiación con luz UV. En esta investigación se encuentra que la actividad catalítica del nanocompuesto NbPdSBA es más alta en ambos procesos catalíticos y además, que la reutilidad del catalizador tiene un alto grado de eficiencia. La presencia de agentes diferentes al óxido también se reporta en [17]. En este trabajo se preparó por molienda hexagonal una aleación de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Mn y Ni; posterior a un tratamiento térmico, estos investigadores repitieron la molienda en molino planetario, encontrando resultados relevantes en tamaño de partícula, hecho que muestra uno de los efectos que puede exhibir el óxido con la presencia de un agente metálico, en el óxido puro.

Es de interés actual desarrollar compuestos de energía de banda *gap* bajo, ya que serían competitivos frente al óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), material comúnmente empleado en aplicaciones fotocatalíticas [18]. Buscando mejorar su comportamiento en reacciones de óxido-reducción, para degradar compuestos orgánicos en solución acuosa y ser activo con la luz visible, se eligió dopar el pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) con hierro (Fe) a distintas concentraciones en peso (2,5 %, 5 % y 10 %) empleando el método Pechini,

que consiste básicamente en la formación de un quelato entre los cationes metálicos (en este caso niobio contenido en sales disueltas), en solución acuosa con un ácido carboxílico [19]. Se eligió el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ya que, a pesar de tener un valor de  $E_g$  más alto que el del  $\text{TiO}_2$ , tiene las ventajas de no ser tóxico, sencilla separación de la solución reacción lo que se traduce en alta recuperabilidad del medio acuoso y posterior reutilización. Además, se eligió el Fe debido a que sus subcapas *d* incompletas lo hacen más atractivo de utilizar como impureza en semiconductores, volviéndolos materiales de energía de banda *gap* más angostos. Esto les confiere mayor susceptibilidad a la radiación visible, hecho que favorecería el desempeño fotocatalítico de óxidos como el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

El estudio propuesto permitió establecer indicios sobre el comportamiento de propiedades estructurales, superficiales y ópticas del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  con la inclusión de iones Fe; se analizó la posibilidad de sustitución de cationes  $\text{Nb}^{5+}$ , en la red cristalina del óxido [18], con lo que se exploró la factibilidad de que solo los cationes pentavalentes de niobio pudieran ser remplazados. En general, se investigó el efecto de la concentración del dopante y de la temperatura de cristalización en las propiedades estructurales, empleando Difracción de Rayos X (DRX) morfológicos, a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), y superficiales, por medio de fisisorción de nitrógeno, del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a través de la síntesis del sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Fe}$  (a concentraciones en peso del 2,5 %, 5 % y 10 %) por el método Pechini.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Modificando el procedimiento reportado en [20], se prepararon soluciones acuosas de citrato de nióbio y del dopante metálico para las distintas concentraciones en peso (2,5 %, 5 % y 10 %), el nitrato de hierro nonahidratado (Merck), completamente solubilizado en agua destilada, se adicionó a cloruro de nióbio (Merck 98 %), totalmente solubilizado en agua destilada; posteriormente se adicionó la dilución anterior a ácido cítrico (Panreac 99,5 %) diluido en agua destilada, bajo agitación constante y sometido a una temperatura de 90°C. Transcurrida media hora se adicionó etilenglicol (Panreac 99,8 %), para que ocurriera una reacción de poliesterificación; se mantuvo constante la temperatura hasta que se conformó la resina. Luego, la solución precursora se sometió a una pre-calcinación a 300°C (a una tasa de calentamiento de 1,2 °C/min); el material resultante se sometió a molturación en mortero de ágata. Para la cristalización de las partículas se emplearon temperaturas de 600°C (a una tasa de calentamiento de 4,8 °C/min) y 700°C (a una tasa de calentamiento de 5,6 °C/min).

Para el análisis estructural de las muestras y la determinación de las fases cristalinas se empleó un Difractómetro Xpert PANalytical Empyrean Serie II Alpha 1 con radiación Cu K $\alpha$ 2,  $\lambda = 1,54442 \text{ \AA}$ , operando a 40 mA, a un paso de 0,05° en 50 segundo, en un rango  $2\theta$  de 5-80°. La identificación de las fases cristalinas se realizó usando el software X'Pert HighScore PANalytical y la identificación del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y de la presencia del Fe, se realizó contrastando los resultados obtenidos con los almacenados en el Power Diffraction File (PDF). Con el fin de detectar cambios físicos

y químicos del óxido dopado (únicamente precalcinado), en función de la temperatura, mientras que está sujeto a un programa controlado de temperatura, se midieron porcentajes de pérdida en peso en función de la temperatura, a través de un equipo DSC/TGA y aplicando una tasa de calentamiento de 10°C/min. Las curvas se analizaron con el software TA Instruments Universal Analysis 2000. Para realizar el análisis morfológico de los materiales obtenidos, se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANA 200, operando a 5,0 kV. Se determinó la energía de banda *gap* de las muestras obtenidas, a partir de los espectros de reflectancia conseguidos con espectrofotómetro UV-vis Cary 5000 en el modo de reflectancia difusa. Finalmente, para obtener medidas del área de superficie específica,  $S_{BET}$ , tamaño y volumen de poro, se utilizó el método de Brunauer Emmett Teller-BET empleando adsorción de Nitrógeno en un equipo Micromeritics ASAP 2020 a 77 K.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se caracterizaron por su coloración blanca y las de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Fe por poseer una tonalidad naranja, debido a la incorporación del dopante, la cual se incrementó aumentando la concentración del mismo. Con el incremento en la concentración de Fe en el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se aumenta la concentración de portadores que cambian la configuración energética del sistema, estimulando la producción de transiciones de excitación que pueden llegar a absorber en el visible, específicamente a longitudes de onda más larga. En este caso los portadores son huecos debido a que la subcapa 3d del

hierro se encuentra incompleta. Esta impureza aceptora se ubica cerca de la banda de valencia, facilitando la movilidad electrónica hacia la banda de conducción, lo que se puede interpretar como una disminución de la energía de banda *gap* del sistema, como se verá más adelante.

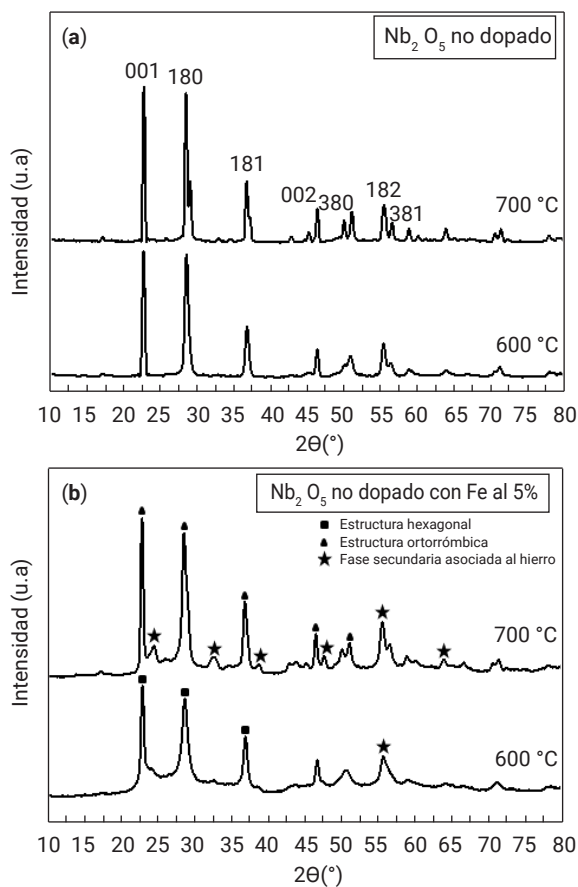
### 3.1 Análisis de DRX

Los difractogramas de la figura 1 corresponden a (a) los polvos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no dopado, sometido a 600°C y 700°C y (b) los polvos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado con Fe al 5 %, bajo los mismos tratamientos térmicos. Los difractogramas de la figura 1 (a) permiten inferir que, a 600°C los sólidos cristalizaron bajo la estructura hexagonal y a 700°C cristalización bajo la estructura ortorrómbica, acorde con los PDF No. 28-0317 y No. 30-0873, respectivamente. Se destacan los picos de la estructura ortorrómbica ya que es esta la que, para el caso del pentóxido de niobio, presenta mejor comportamiento fotocatalítico.

De los difractogramas de la figura 1 (b) se pudo establecer que las estructuras predominantes son las asociadas al  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no dopado. A pesar de que los picos presenten un ensanchamiento mayor, sus posiciones corresponden a las estructuras hexagonal y ortorrómbica, respectivamente. También se aprecia cómo la intensidad de los picos se incrementa con el aumento de la temperatura de sinterización, lo cual es un indicador de una mayor cristalización. Teniendo en cuenta estos aspectos, los picos en común identificados en el difractograma, indican que el Fe sustituye al Nb sin variaciones estructurales drásticas. El difractograma de los

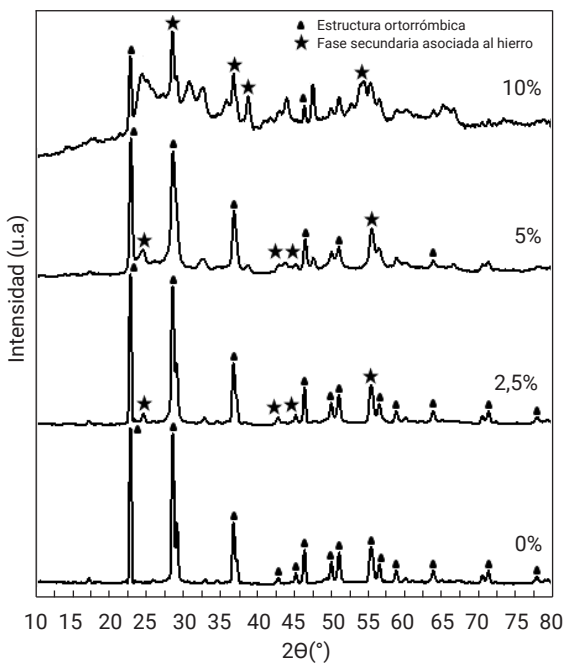
sólidos que contenían Fe al 2,5 %, sometido a 600°C, permitió establecer que la muestra presentaba cristalización, bajo una fase mayoritaria con estructura hexagonal.

En la figura 2 se presentan los difractogramas de los sólidos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no dopado y dopado con Fe al 2,5 %, 5 % y 10 %, sinterizados a 700°C. En estos difractogramas se aprecia



**Figura 1.** (a) Difractogramas de los polvos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no dopado, sinterizados a 600°C y 700°C. Se destacan las posiciones de los picos más notables en la fase con estructura ortorrómbica. (b) Difractogramas de los polvos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado con Fe al 5 %, sometidos a tratamientos térmicos de 600°C y 700°C.

cómo el incremento en la concentración del dopante, afecta la intensidad de los picos asociados a la fase que exhibe el pentóxido de niobio no dopado, además de la aparición de picos diferentes a los asociados con la estructura ortorrómbica del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . De esta manera, a pesar de que es posible que se dé la sustitución del niobio por el hierro, este último se segrega como una fase secundaria, lo cual se verifica a través de los resultados de difracción de rayos X. Los picos asociados a esta fase secundaria se indican en la figura 2. Para los dopajes 2,5 % y 5 %, se identificaron picos asociados al óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , acordes con el PDF No. 19-0615; y para el dopaje al 10 %, se identificaron picos asociados al óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de acuerdo con el PDF No. 26-1136.



**Figura 2.** Difractogramas de los polvos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no dopado y dopado a tres distintas concentraciones, sinterizado a  $700^\circ\text{C}$ .

Para analizar el crecimiento cristalino de los polvos obtenidos se calculó el tamaño de cristalito ( $L$ ) con la ecuación (1) de Scherrer:

$$L = K\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (1)$$

Donde  $K$  es el factor de forma, 0,9 para un  $L$  tomado como la dimensión del volumen promedio de un cristal, perpendicular al plano de difracción  $hkl$ ;  $\lambda$  es la longitud de onda usada;  $\theta$  el ángulo de difracción de Bragg, medido para el pico  $hkl$ ; y  $\beta$  representa el valor del ancho completo a la mitad de la altura (sigla en inglés FWHM por Full width at half maximum), medido en radianes sobre el eje  $2\theta$  [21]. La línea elegida para estimar  $L$  corresponde a la de máxima intensidad en el difractograma (180). En la Tabla 1 se presentan los valores obtenidos para el tamaño de cristalito.

Los resultados presentados en la tabla 1 indican que el crecimiento cristalino se ve favorecido con el incremento en la temperatura de cristalización, lo cual se debe al proceso de transformación de energía térmica en energía necesaria para formar cristales de mayor tamaño. Para el caso de las muestras dopadas y sinterizadas a  $600^\circ\text{C}$ , el tamaño de cristalito disminuye con el aumento de la concentración del dopante, acorde con los difractogramas obtenidos, ya que el  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Fe}$  se aleja de la cristalinidad alcanzada por el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no dopado. A  $700^\circ\text{C}$  el crecimiento cristalino de la muestra dopada al 5 % es comparable con el del óxido no dopado, hecho que hace de esta muestra promisoría, en pruebas de desempeño fotocatalítico. Para el caso de la muestra  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Fe}10\%-700^\circ\text{C}$  se obtiene un valor de  $L$  alto, posiblemente debido a que parte del Fe esté formando fases secundarias, por ejemplo, la hematita, con cristales más grandes.

**Tabla 1.** Tamaño de cristalito estimado por la ecuación de Scherrer desde los datos de DRX de los polvos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no dopado y dopado con hierro.

	No dopado	Fe:2,5 %	Fe:5 %	Fe:10 %
<b>Temperatura</b>	<b>Tamaño de cristalito (nm)</b>			
<b>600°C</b>	<b>16,14</b>	<b>18,63</b>	<b>13,21</b>	<b>12,13</b>
<b>700°C</b>	<b>18,16</b>	<b>22,11</b>	<b>18,15</b>	<b>20,74</b>

### 3.2 Análisis TGA

En la figura 3 se presentan las curvas de porcentaje en peso perdido, en función de la temperatura para las muestras precalcina-das de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dopadas con Fe al 2,5 %, 5 % y 10 %. En estas se distingue una región sobresaliente de pérdida de peso entre 320°C y 500°C, asociada a las temperaturas de inicio y finalización de descomposición de especies orgánicas (provenientes del *template* orgánico empleado en la síntesis) aún presentes en el sistema, que es todavía amorfo. Comparando, de manera general, el porcentaje en peso perdido en cada muestra, se evidencia que la muestra que más peso pierde es la muestra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Fe5 % y la que menos peso pierde es la Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Fe2,5 %. Con estos análisis se determinó que la temperatura elegida para la precalcina-ción de los materiales, 300°C, fue adecuada. Así, el crecimiento de las partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Fe estuvo influenciado por la descomposición térmica de los precursores empleados y como se ve en la figura 4, los polímeros presentes promovieron la formación de granos, luego de los tratamientos térmicos finales empleados.

### 3.3. Análisis de imágenes obtenidas por MEB

En la figura 4 se observan las imágenes obtenidas con MEB de las muestras de (a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

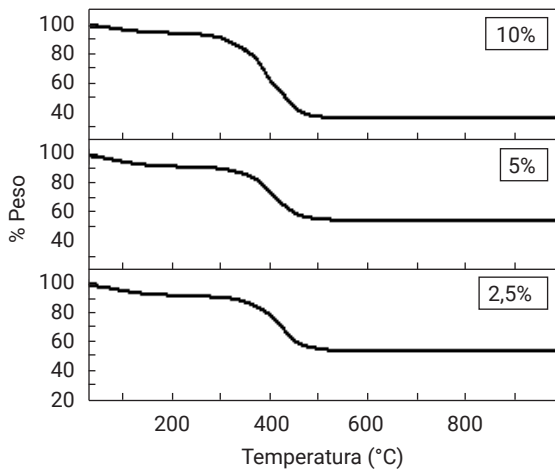
no dopado y de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Fe dopado al (b) 5 % y (c) 10 %, sinterizadas a 700°C. (La barra guía en las imágenes es de 5 μm, para el caso (a); y 2 μm para (b) y (c)). Se distingue la presencia de granos grandes que, en concordancia con los resultados obtenidos de DRX, tienen nanoestructura interna con una distribución de tamaño de cristalito nanométrica, indicando que el tratamiento térmico a 700°C por 2 horas favorece el crecimiento de granos nanométricos. No fue posible establecer la distribución del tamaño de grano, pero se infiere que esta varía con la concentración del dopante. En general, la conformación de granos nanométricos confirma el hecho de que pre-calcinando el polímero rígido como precursor, se obtienen partículas compuestas de nanoestructuras [22].

### 3.4 Análisis de medidas de espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis

En la figura 5 se presentan los espectros de reflectancia difusa para las muestras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopado con Fe al 2,5 %, 5 % y 10 %, sinterizadas a (a) 600°C y (b) 700°C. En estas se aprecia una considerable reducción en el valor de la reflectancia a, alrededor de 710 nm para el caso (a); y 520 nm, para el caso (b).

El valor de la energía de banda *gap*,  $E_g$ , de las muestras analizadas por reflectancia





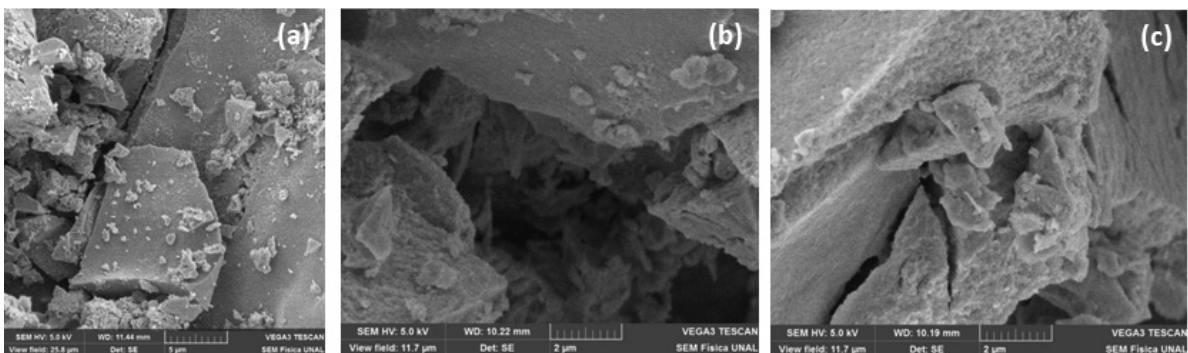
**Figura 3.** Curvas de porcentaje en peso, en función de la temperatura; determinadas por TGA para las muestras precalcinadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , dopadas con Fe al 2,5 %, 5 % y 10 %.

difusa, se obtuvo utilizando el método de Kubelka-Munk, empleado en [23]; a partir de los datos de reflectancia se obtuvo la función de Kubelka-Munk,  $F(R)$ , y posteriormente se graficó  $[F(R)hv]^2$  en función de la energía  $hv$ , para obtener así la energía de banda  $gap$ . Los valores de energía de banda  $gap$  obtenidos para las muestras dopadas, presentados en la tabla 2, son menores que 3,4 eV

(generalmente reportado para el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), debido al comportamiento conductor del hierro. Estos valores hacen que el sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Fe}$  sea un buen candidato para desarrollar pruebas de desempeño fotocatalítico. Los valores obtenidos muestran una tendencia a disminuir con el incremento de la temperatura de calcinación, para la muestra  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Fe}$  10 %-700°C, hecho que puede atribuirse a la excesiva presencia de Fe. En cuanto a las muestras obtenidas al 2,5 % de presencia de Fe, se aprecia una tendencia de estabilidad en el valor de la energía de banda  $gap$ . El análisis óptico permitió establecer que la muestra  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Fe}$  5 %-700°C es la mejor candidata para desarrollar pruebas de desempeño fotocatalítico, esto acorde con los resultados del análisis estructural de la muestra. Se puede esperar de esta una mejor activación bajo radiación visible y así posiblemente, un mejor desempeño fotocatalítico.

### 3.5. Análisis de fisisorción de nitrógeno

En la tabla 3 se presentan los resultados de área superficial específica,  $S_{BET}$ , volumen de poro y tamaño de poro determinados al someter los sólidos, cristalizados a 700°C, a



**Figura 4.** Imágenes SEM de los polvos de (a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no dopado, (b) dopado con Fe a 5 % y (c) dopado con Fe a 10 %, sinterizados a 700°C.

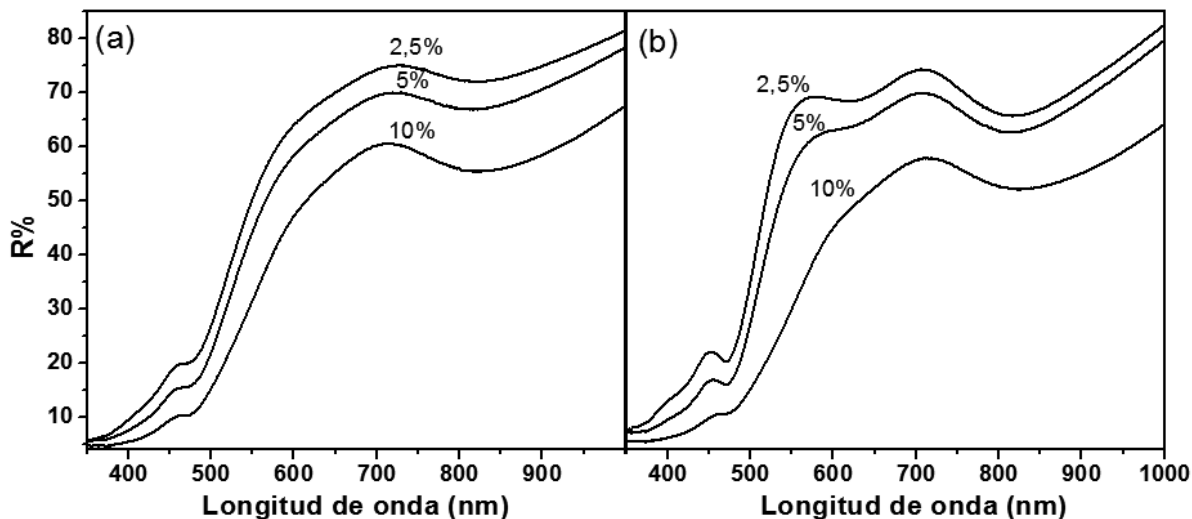


Figura 5. Espectros de reflectancia difusa, en función de la longitud de onda para los polvos de  $Nb_2O_5$  dopado con Fe, sinterizados a (a) 600°C y (b) 700°C.

Tabla 2. Valores de energía de banda  $gap$  obtenidos desde los espectros de reflectancia difusa de los polvos de  $Nb_2O_5$  dopados con hierro.

	No dopado	Fe:2,5 %	Fe:5 %	Fe:10 %
<b>Temperatura</b>	<b>Energía de banda <math>gap</math> (eV)</b>			
<b>600°C</b>	3,203	2,563	2,528	2,440
<b>700°C</b>	3,216	2,566	2,551	2,437

fisorción de nitrógeno. Posteriormente, estos datos se analizaron mediante el método BET. Según los resultados de tamaño de poro, los tres óxidos dopados con Fe y sinterizados a 700°C son mesoporosos. El valor del área superficial específica, aumenta con el incremento de la concentración de hierro, debido a que la morfología de las partículas de  $Nb_2O_5:Fe$  se aleja de la equidimensionalidad; hecho que además, está de acuerdo con los resultados obtenidos para el tamaño de cristalito, el cuál disminuyó con el aumento de la concentración del dopante. El valor de  $S_{BET}$  de la muestra  $Nb_2O_5:Fe$  10 %-700°C la

haría la más efectiva en procesos fotocatalíticos, pero estructuralmente esta no presenta las características deseadas. En cuanto a la muestra a la muestra  $Nb_2O_5:Fe$  2,5 %-700°C su valor de  $S_{BET}$  es demasiado bajo, pero tiene un tamaño de poro alto, el cuál facilitaría la acción del óxido con moléculas grandes presentes en muchos contaminantes. Finalmente la muestra  $Nb_2O_5:Fe$  5 %-700°C resulta ser la mejor candidata para emplearse como fotocatalizador, esto teniendo en cuenta que un buen fotocatalizador requiere de una alta área superficial y crecimiento cristalino suprimido.

**Tabla 3.** Resultados del análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> sobre las muestras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopado con Fe y sometido a 700°C. El área superficial específica se determinó tomando datos a presiones relativas comprendidas entre 0.1 y 1.0.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Fe 2,5 %	9,91	0,06	36,99
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Fe 5 %	20,51	0,11	22,33
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Fe 10 %	38,19	0,16	16,87

#### 4. CONCLUSIONES

La ruta de síntesis empleada permitió la obtención de polvos del sistema Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Fe. Los resultados de caracterización estructural permitieron inferir que se obtuvo el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Fe en la fase ortorrómbica, para las concentraciones en peso de 2,5 % y 5 %, y una temperatura de sinterización de 700°C. Esta fase, aún mayoritaria para estos casos, estuvo acompañada de una fase secundaria asociada a la presencia del hierro, la cual se destacó notablemente para la concentración en peso del 10 %.

A pesar de que, desde las imágenes de MEB, no se pudo establecer una morfología bien definida, sí se determinó la presencia de granos con estructura nanométrica, corroborándolo con los cálculos de tamaño de cristalito.

El análisis por espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis permitió establecer el valor de la energía de banda *gap* de manera empírica. En general, los valores obtenidos para el sistema Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Fe son más bajos que los del óxido no dopado, por lo que se infiere que la modificación del pentóxido de niobio con hierro permitiría mejorar su potencial activación bajo radiación visible.

La caracterización estructural, superficial y óptica, de los polvos obtenidos, permitió establecer que la muestra más óptima para

pruebas de desempeño fotocatalítico es la muestra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Fe 5 % calcinada a 700°C, correspondiente a sólidos con tamaño de cristalito de alrededor de 18 nm, con morfología de grano nanoestructurado, E<sub>g</sub> de aproximadamente 2,68 eV y área superficial específica de 20,51 m<sup>2</sup>/g.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a la Universidad Francisco de Paula Santander de Cúcuta, Colombia, en especial al FINU (proyecto No. 013-2016) por el apoyo brindado para la ejecución de esta investigación, y a la Universidad Nacional de Colombia.

#### REFERENCIAS

- [1] A. Fujishima, y K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature, International Journal of Science*, vol. 238, pp. 37-38, 1972 <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] A. G. S. Prado, L. B. Bolson, C. P. Pedroso, A. O. Moura, y L. L. Costa "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 82 (3-4), pp. 219-224, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.024>

- [3] O. F. Lopes, E. C. Paris, y C. Ribeiro, "Synthesis of  $Nb_2O_5$  nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 144, pp. 800-808, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.031>
- [4] S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, K. Teramura, y T. Tanaka, "Reaction Mechanism of Selective Photooxidation of Amines over Niobium Oxide: Visible-Light-Induced Electron Transfer between Adsorbed Amine and  $Nb_2O_5$ ," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117(1), pp. 442-450, 2013. <https://doi.org/10.1021/jp310501h>
- [5] T. Shishido, T. Miyatake, K. Teramura, Y. Hitomi, H. Yamashita, y T. Tanaka, "Mechanism of Photooxidation of Alcohol over  $Nb_2O_5$ ," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113(43), pp. 18713-18718, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp901603p>
- [6] X. Chen et al. "Enhanced activity of mesoporous  $Nb_2O_5$  for photocatalytic hydrogen production," *Applied Surface Science*, vol. 253(20), pp. 8500-8506, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2007.04.035>
- [7] F. Lai, L. Lin, Z. Huang, R. Gai, y Y. Qu, "Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited  $Nb_2O_5$  films," *Applied Surface Science*, vol. 253(4), pp. 1801-1805, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2006.03.014>
- [8] Y. D. Wang, L. F. Yang, Z. L. Zhou, Y. F. Li, y X. H. Wu, "Effects of calcining temperature on lattice constants and gas-sensing properties of  $Nb_2O_5$ ," *Materials Letters*, vol. 49(5), pp. 277-281, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00384-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00384-0)
- [9] J. Rajan, T. Velmurugan, y R. Seeram, "Metal oxides for dye-sensitized solar cells," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92(2), pp. 289-291, 2009. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02870.x>
- [10] M. Lira-Cantua, y F. C. Krebs, "Hybrid solar cells based on MEH-PPV and thin film semiconductor oxides ( $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ , ZnO,  $CeO_2$  and  $CeO_2-TiO_2$ ): Performance improvement during long-time irradiation," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90(14), pp. 2076-2086, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.007>
- [11] I. Nowak, y M. Ziolk, "Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis chemical reviews," *Chemical Reviews*, vol. 99(12), pp. 3603-3624, 1999. <https://doi.org/10.1021/cr9800208>
- [12] H. Schäfer, R. Gruehn, y F. Schulte, "The modifications of Niobium Pentoxide," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 5(1), pp. 40-52, 1966. <https://doi.org/10.1002/anie.196600401>
- [13] L. K. S. Herval et al., "The role of defects on the structural and magnetic

- properties of  $Nb_2O_5$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 653, pp. 358-362, 1966. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.019>
- [14] D. Falcomer et al. "Morphology and Luminescence of Nanocrystalline  $Nb_2O_5$  Doped with  $Eu^{3+}$ ," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2007, pp. 1-5, 2007. <https://doi.org/10.1155/2007/94975>
- [15] B. Hu, y Y. Liu, "Nitrogen-doped  $Nb_2O_5$  nanobelt quasi-arrays for visible light photocatalysis," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 635, pp. 1-4, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.109>
- [16] G. Ramanjaneya Reddy, y K. Chennakesavulu, "Synthesis and characterization of  $Nb_2O_5$  supported Pd(II)@SBA15: Catalytic activity towards oxidation of benzhydrol and Rhodamine-B," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1075(5), pp. 406-412, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.06.090>
- [17] S. H. Honga, S. N. Kwonb, J. S. Baea, y M. Y. Song, "Hydrogen-storage properties of gravity cast and melt spun Mg-Ni- $Nb_2O_5$  alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34(4), pp. 1944-1950, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.015>
- [18] A. L. Barbosa, y I. M. Castro Sierra "Estudio catalítico comparativo de los sistemas  $TiO_2$  y  $Nb_2O_5 \cdot 3H_2O$  en la degradación de cianuro en función del tipo de oxidante," *Ingeniería y Ciencia*, vol. 8(16), pp. 257-280, 2012.
- [19] M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a Capacitor," U.S. Patent Specification 3330697, August 26, 1963.
- [20] A. M. Raba, J. Barba-Ortega, y M. R. Joya, "The effect of the preparation method of  $Nb_2O_5$  oxide influences the performance of the photocatalytic activity," *Applied Physics A*, vol. 119(3), pp. 923-928, 2015. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9041-3>
- [21] K. Kato y S. Tamura, "Die Kristallstruktur von  $T-Nb_2O_5$ ," *Acta Crystallographica Section B*, B31, pp. 673-677, 1975. <https://doi.org/10.1107/s0567740875003603>
- [22] P. Lessing, "Mixed-cations oxide powders via polymeric precursors," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 68(5), pp. 1002-1007, 1989.
- [23] A. Escobedo Morales, E. Sánchez, y U. Pal, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures," *Revista Mexicana de Física S*, vol. 53(5), pp. 18-22, 2007.

