

# Bismuth based materials: Environmental remediation, alternative energies and smart ceramics

## Materiales base bismuto: Remediación ambiental, energías alternativas y cerámicos inteligentes

**A I Gutiérrez Pérez<sup>1</sup>, M T Ayala Ayala<sup>1</sup>, A M Benítez Castro<sup>1</sup>, P S Cárdenas Terrazas<sup>2</sup>, D A Fernandez Benavides<sup>3</sup>, M Y Ferrer Pacheco<sup>4</sup>, and J Muñoz Saldaña<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, CINVESTAV, Querétaro, México

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua, México

<sup>3</sup> Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI), Querétaro, México

<sup>4</sup> Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Colombia

E-mail: [jmunoz@cinvestav.mx](mailto:jmunoz@cinvestav.mx), [jmunoz@cenaprot.mx](mailto:jmunoz@cenaprot.mx)

**Abstract.** Bismuth is an element barely present in Earth's crust and the most important ores (bismuthinite and bismite) are known to be concentrated in China, Australia, México and Bolivia. One of the research lines of the Mexican Laboratory for Thermal Spray (CENAPROT) is the development of novel materials and processes to use the Bismuth available in the country. In this lecture, three high-end applications that include environmental remediation, smart ceramics and piezo-alternative energies are presented and discussed. Apart from the general properties of bismuth-based ceramics including polymorphism, the general strategies followed in each current project that practically cover the whole value chain, from the processing of metallic Bismuth to the preparation of functional devices. For instance, a pilot plant is yet operative for the production in medium scale of polymorphic bismuth oxide and solid solution compounds with other metallic oxides to enhance the intrinsic photocatalytic properties for applications in environmental remediation. Optimization efforts are currently being done to obtain the  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tetragonal phase, which is a p-type semiconductor that exhibits a remarkable photoconductivity, photoluminescence, high oxygen ion conductivity, a narrow band gap and a positive flat band potential. These properties enhance its use to be applied for pollutant degradation and hydrogen production under visible-UV solar light. The synthesis of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Dy}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  solid solutions in delta cubic phase has open good opportunities for applications as oxygen ionic conductors in electrolyte membranes for medium temperature solid oxide fuel cells (SOFC). This related, the cathode in SOFC, which also involves ionic conduction phenomena consists of  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$  compounds, synthesized by low temperature solid state reaction. In the case of smart ceramics, the family of bismuth sodium titanate ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) (BNT) is an excellent candidate for the substitution of lead-based piezoelectrics (PZT) due to the combination of multifunctional, piezoelectric and ferroelectric properties. The underlying concerns are established by their field-induced extended strain behavior, surpassing to the PZT for "soft" applications, as well as their peculiar temperature-dependent properties. The occurrence of this behavior has been attributed to the particular "lone-pair" electronic configuration of  $\text{Bi}^{3+}$  which plays the same role of  $\text{Pb}^{2+}$  in the PZT ceramics. In CENAPROT, the BNT-BKT-BT quasi-ternary system is intensively studied, where BKT stands for bismuth potassium titanate and BT for barium titanate in compositions close to the morphotropic phase boundary, where the tetragonal and rhombohedral phases coexist, and the ferro/piezoelectric properties are maximized. The direct piezoelectric effect in these materials has potential applications piezoelectric energy harvesting especially dealing with thermal sprayed coatings, whereas the inverse effect is the basis of transducers, e.g. in the development of biosensors. An example of a biosensor for the early detection of pesticide carbaryl is presented and discussed.

**Resumen.** El bismuto es un elemento raro en la corteza terrestre y su abundancia mineral (bismutina y bismita) se encuentra concentrada en China, Australia, México y Bolivia. Una de las líneas de investigación en el laboratorio nacional de proyección térmica, CENAPROT es el desarrollo de nuevos materiales y procesos para el aprovechamiento del bismuto disponible en el país. En esta presentación se abordarán y discutirán tres desarrollos de alto valor agregado, que incluyen cerámicos inteligentes, energías alternativas y remediación ambiental. Aparte de las propiedades generales del bismuto y sus polimorfos, se incluirán las estrategias en las que se trabaja específicamente en cada proyecto y que incluyen prácticamente toda la cadena de valor, desde el procesamiento de bismuto metálico hasta la obtención de dispositivos funcionales. Por ejemplo, se está desarrollando una planta piloto para la producción a media escala de polvos polimórficos de óxido de bismuto y soluciones sólidas con otros óxidos metálicos, con el fin de mejorar las propiedades fotocatalíticas intrínsecas aplicadas en remediación ambiental. Recientemente se han realizado esfuerzos en la optimización de la obtención de la fase tetragonal  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , el cual es un semiconductor tipo-p que exhibe una remarcable fotoconductividad, fotoluminiscencia, alta conductividad de iones oxígeno, un ancho de banda estrecho y un potencial de banda plana positivo. Estas propiedades mejoran el uso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en aplicaciones de degradación de contaminantes y generación de hidrogeno bajo luz solar UV-visible. La síntesis de las soluciones solidas  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Dy}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  con la fase cúbica  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  abre nuevas oportunidades en aplicaciones como conductores de iones oxígeno en membranas electrolitos para ser usados en celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) de mediana temperatura. En el cátodo de una SOFC también se dan fenómenos de conducción iónica mediante compuestos  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ , sintetizados por reacción en estado sólido a baja temperatura. En el caso de cerámicos inteligentes, la familia de los titanatos de bismuto-sodio (BNT) son excelentes candidatos para reemplazar a los piezoeléctricos convencionales base plomo, debido a la combinación de sus propiedades multifuncionales, ferroeléctricas y piezoeléctricas. Los mayores retos están en su comportamiento de deformación bajo la aplicación de un campo eléctrico, que supera al del PZT “blando” así como en el cambio de sus propiedades en función de la temperatura, Este último comportamiento se ha atribuido a la configuración electrónica del "par solitario" de  $\text{Bi}^{3+}$ , que desempeña el mismo papel de  $\text{Pb}^{2+}$  en los PZT. En CENAPROT se estudia el sistema cuasiternario BNT-BKT-BT en donde BKT es un titanato de bismuto-potasio y BT es titanato de bario en composiciones cerca de la región morfotrópica, donde se presenta la coexistencia de fases tetragonal y romboédrica y las propiedades ferro/piezoeléctricas se maximizan. El fenómeno piezoeléctrico directo en estos materiales tiene potencial en aplicaciones de recolección de energía para el caso de recubrimientos, mientras que el efecto inverso es la base de los transductores ej. el desarrollo de biosensores. En esta presentación se discute un ejemplo de biosensor para la detección temprana del pesticida carbaril.