
TÓPICO IV: MATERIALES CERÁMICOS Y COMPÓSITOS

IV.1-PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE BiFeO_3 OBTENIDO POR MECANOSÍNTESIS

F. Pedro-García^{a,*}, F. Sánchez-De Jesús^a, A. M. Bolarín-Miró^a, C. A. Cortés-Escobedo^b, A. Barba-Pingarrón^c

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
fsanchez@uaeh.edu.mx; abolarin@uaeh.edu.mx

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, Ciudad de México, 02250, México
claudia.alicia.cortes@gmail.com

^cFacultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Ciudad de México
arbapin5@gmail.com

* Autor de correspondencia: frndopdro@hotmail.com

RESUMEN

Las ferritas de bismuto, BiFeO_3 (BFO) con estructura perovskita y grupo espacial $R3c$, son los únicos cerámicos multiferroicos conocidos hasta ahora que presentan orden ferromagnético y ferroeléctrico simultáneo a temperatura por encima de la ambiente. Este orden es muy frágil, y se ve afectado por el método de procesamiento, es por ello, que en este trabajo se muestra el efecto del tiempo de molienda de alta energía, desde 0 hasta 420 min, sobre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de BFO sintetizado mediante esta técnica. Mezclas estequiométricas de óxidos metálicos se sometieron a molienda de alta energía y posterior tratamiento térmico a 650 °C durante 2 h. Se empleó difracción de rayos X y magnetometría de muestra vibrante para caracterizar los materiales sintetizados. Se obtuvieron exitosamente partículas nanocristalinas de BFO con estructura romboedral tipo perovskita después de 270 min de molienda y tratamiento térmico. Las partículas de BFO presentaron comportamiento antiferromagnético a temperatura ambiente, con valores de magnetización similares a los reportados por otros métodos. Al incrementar el tiempo de molienda es más fácil obtener la fase pura de BiFeO_3 asistida con el tratamiento térmico.

Palabras Clave: Mecanosíntesis, BiFeO_3 , ferritas, multiferroico, magnetismo

ABSTRACT

Bismuth ferrites, BiFeO_3 (BFO) with perovskite structure and space group $R3c$ nowadays are the only multiferroic ceramic known having simultaneous ferromagnetic and ferroelectric order at temperature above ambient. This order is very fragile, and is affected by the processing method is therefore that the effect of time of high energy milling is shown in this work, from 0 to 420 min, on the crystal structure and magnetic properties BFO synthesized by this technique. Stoichiometric mixtures of metal oxides were subjected to high energy ball milling and subsequent heat treatment at 650 °C for 2 h. X-ray diffraction and vibrating sample magnetometry were used to characterize the synthesized materials. BFO nanocrystalline particles successfully obtained with rhombohedral perovskite structure after 270 min milling time and heat treatment. BFO particles showed antiferromagnetic behavior at room

temperature, with magnetization values similar to those reported by other methods. By increasing the milling time is easier to obtain pure phase BiFeO_3 assisted with heat treatment.

Keywords: Mechano-synthesis, BiFeO_3 , ferrites, multiferroic, magnetism.

1. INTRODUCCIÓN

La ferrita de bismuto con formula BiFeO_3 (BFO), tienen una estructura cristalina tipo perovskita con formula ABX_3 [1] distorsionada en la dirección [111], dicha distorsión le genera un comportamiento multiferroico, término que se le atribuye a materiales que presentan simultáneamente dos o tres comportamientos ferroicos: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad [2]. En la BFO la polarización electrónica es causada por el par electrónico libre del Bi^{3+} que ocupa el sitio A de la estructura cristalina de la perovskita, mientras que la magnetización tiene su origen de la posición B dada por el Fe^{3+} el cual posee electrones desapareados en orbitales d [3]. Además de esto, la BFO es el único material cerámico que presentan dicho comportamiento multiferroico a temperatura por encima de la temperatura ambiente, incrementado el interés en su estudio dado que este comportamiento amplía el rango de sus aplicaciones. La BFO presenta un comportamiento de orden antiferromagnético tipo G (indica que los momentos magnéticos son cancelados porque unos presentan espín paralelo y otros antiparalelo), con una elevada temperatura de transición ferroeléctrica o temperatura de Curie de 800 a 1000°C (T_c) y una alta temperatura de transición antiferromagnetismo o de Néel, de 370°C (T_N). [4]

Existen diferentes formas de sintetizar la ferrita de bismuto haciendo posible obtenerla en estado nanocrystalino o hasta en tamaños de partícula nanométricos, se han reportado trabajos de síntesis por combustión [5], sonoquímica [6], Sol-Gel [7], co-precipitación [8], mecano-síntesis [9-11], entre otros, de todo ellos destaca el método mecánico por su sencillez, versatilidad, no emplea ningún solvente para su síntesis, por lo tanto es un tanto más económico y no existe en él etapa de separación del sólidos.

Es por lo anterior que en el objetivo de este trabajo es sintetizar ferrita de bismuto por el método de mecano-síntesis partiendo de mezclas estequiométricas de óxidos metálicos de bismuto y hierro III, evaluar los diferentes tiempos de molienda de 0 a 420 minutos y relacionar estos tiempos con su estructura cristalina y comportamiento magnético, antes y después de ser sometidos a tratamiento térmico.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El proceso para obtener la ferrita de bismuto (BiFeO_3) fue mediante mecano-síntesis (MS) de una mezcla estequiométrica de polvos de óxidos comerciales de bismuto (Bi_2O_3) y de hierro III (Fe_2O_3), durante diferentes tiempos de molienda de 0, 1.5, 3, 5 y 7 h en un molino de alta energía Spex 8000D miller/mix, posteriormente se caracterizaron las diferentes muestras. Primero se utilizó difracción de rayos X (DRX) en un difractor con fuente de Cu para comprobar la formación de las fases de la BFO, seguido con su caracterización magnética mediante un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) marca Microsense modelo V7 aplicando un campo máximo de 18 kOe. Para completar la síntesis de la BFO se sometieron las mezclas molidas durante 3, 5 y 7 h, a tratamiento térmico a 650°C

durante 2 h. Las muestras tratadas térmicamente, se caracterizaron mediante DRX y MMV. Las muestras tratadas térmicamente se caracterizaron mediante DRX y MMV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de las mezclas estequiométricas de polvos sometidos a molienda mecánica, incluyendo como referencia, la mezcla de los precursores sin molienda (0 h). En el difractograma correspondiente a la mezcla, tal como se esperaba, se pueden observar las fases de los óxidos de partida: óxido de bismuto (ICSD #96-901-2547) y óxido de hierro (ICSD #96-900-9783). El Bi_2O_3 presenta sus picos característicos en 27.78° y 33.41° correspondientes a los planos $(\bar{1}\bar{2}0)$ y (200) , respectivamente. El Fe_2O_3 presenta sus picos característicos en 24.56° y 33.12° correspondientes a los planos (011) y (211) . Como se puede observar, el primer efecto de la molienda de alta energía es un ensanchamiento de los picos, disminución de su intensidad y un incremento del ruido, lo cual se asocia a disminución en el tamaño de cristal y proceso de amorfización de las fases cristalinas. Después de 1.5 h de molienda ya se observa estos fenómenos, junto con el comienzo de una fase, no identificada, posiblemente como un inicio en la interacción entre los precursores. Es en tiempos de molienda de 3 h donde se identifica una fase intermedia $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (ICSD #96-900-8149), la cual posee una estructura cúbica formada a partir de la distorsión de la hematita.

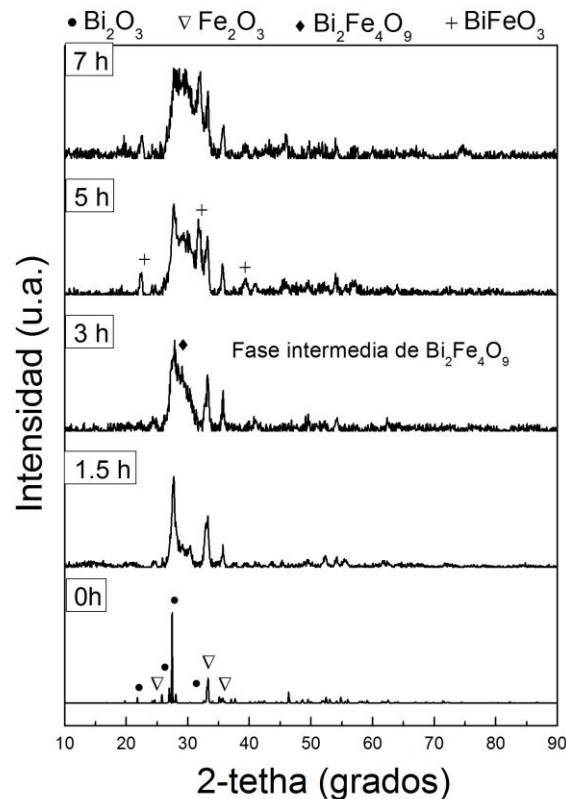


Figura 1. Difractogramas de los polvos sometidos a molienda mecánica a diferentes tiempos de molienda que van desde la mezcla. 1.5, 3, 5 y 7 horas.

Y como se puede apreciar en la Figura 1, es hasta tiempos de molienda a 5 horas donde comienza a distinguirse un pico característico de la ferrita de bismuto, la cual presenta sus picos principales a 24.36° y 32.46° . Adicionalmente, aún se observan los picos de los óxidos precursores que van perdiendo intensidad, lo cual indica la formación parcial de la BFO. Después de 7 horas de molienda, el difractograma correspondiente a esta muestra, presenta menor intensidad en los picos de los óxidos de partida al igual que un incremento de los picos característicos de la ferrita de bismuto correspondientes a los planos (1 0 2) y (2 1 0) de los ángulos 22.36° y 32.46° .

En la Figura 2 se presentan los ciclos de histéresis magnética de los polvos de partida en el cual se observa el comportamiento ferrimagnético del óxido de hierro, y el óxido de bismuto que presenta una pendiente negativa del ciclo, lo cual indica comportamiento diamagnético. Además, se presenta en la misma figura, el ciclo de histéresis magnético de la mezcla homogénea de los polvos precursores, donde se puede apreciar una disminución de la magnetización específica, debido que esta propiedad es directamente proporcional al peso de cada componente de la mezcla, por lo tanto, a la combinación de la fase ferrimagnética del Fe_2O_3 con la fase diamagnética del Bi_2O_3 produce un material ferrimagnético débil. Por proporciones de mezclas el cálculo teórico en la magnetización específica de la mezcla tiene valores aproximado de 1 emu/g, tal como obtuvo en los resultados experimentales.

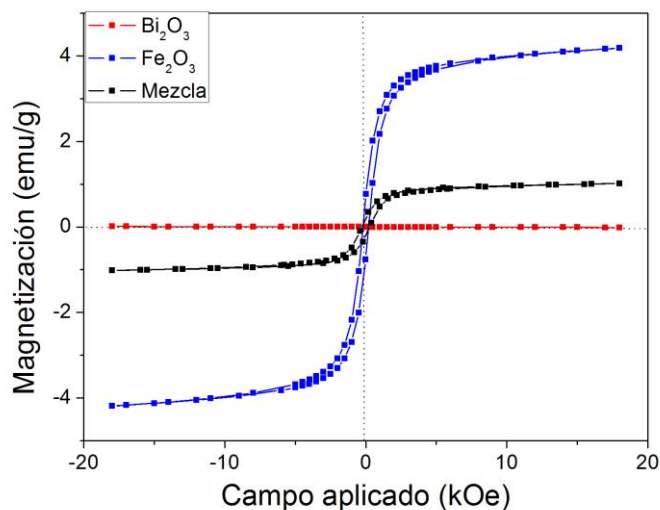


Figura 2. Ciclos de histéresis de los polvos precursores, Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y mezcla.

En la Figura 3 se presentan los ciclos de histéresis magnético para las mezclas sometidas a los diferentes tiempos de molienda, donde se puede ver que a 1.5 h de molienda se tiene un comportamiento muy similar al observado en la Figura 2 con el difractograma de la mezcla en el cual la magnetización, comportamiento ferrimagnético débil con una magnetización específica alrededor de 1 emu/g, y una coercitividad cerca de los 300 Oe, por lo que no hay un cambio significativo respecto a los valores que presentó la mezcla, lo cual se puede atribuir a que a cuando se emplea 1.5 h de molienda no se produce la síntesis de ninguna nueva fase, sólo un refinamiento de tamaño de partícula y de cristal. Después de 3 horas de molienda, de acuerdo a los DRX mostrados en la Figura 1, se distingue la presencia de una fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, la cual produce el aumento de la magnetización específica, lo cual coincide con los resultados obtenidos en el ciclo de histéresis. Con 5 horas de molienda se percibe una disminución en la magnetización específica, dicho decremento se atribuye, en concordancia con los resultados de DRX, que ya inicia la cristalización de la fase de BiFeO_3 , la cual tiene un comportamiento antiferromagnético tipo G a temperatura ambiente, esto por el ordenamiento

de los iones de Fe^{3+} . Cuando la mezcla se somete a 7 horas de molienda, el comportamiento antiferromagnético es más evidente, debido a que disminuye notablemente la magnetización específica, pero aún se aprecia un comportamiento ferrimagnético débil, lo cual confirma los resultados de DRX, que la BFO no se ha formado.

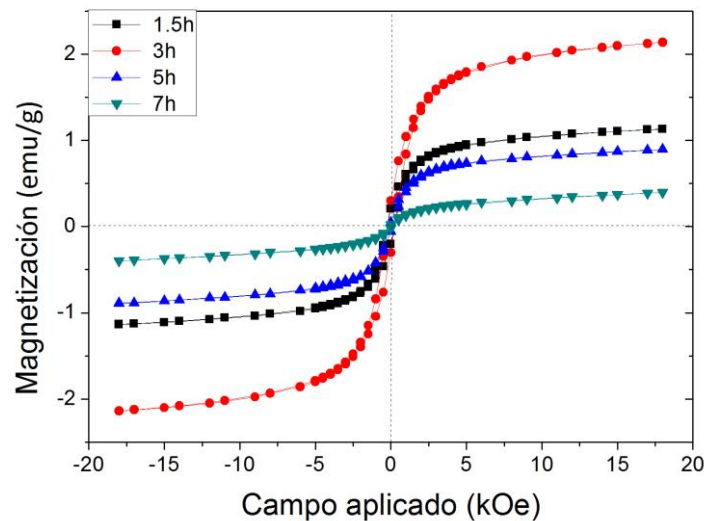


Figura 3. Ciclos de histéresis magnética de mezclas de óxidos sometidos a diferentes tiempos de molienda: 0, 1.5, 3, 5 y 7 horas.

En la Figura 4 se presenta una ampliación del ciclo de histéresis magnético para observar el comportamiento de la coercitividad, donde se observa que se produce una disminución en la coercitividad al incrementar el tiempo de molienda, desde 200 Oe hasta 100 Oe para 7h y 1.5 h, respectivamente.

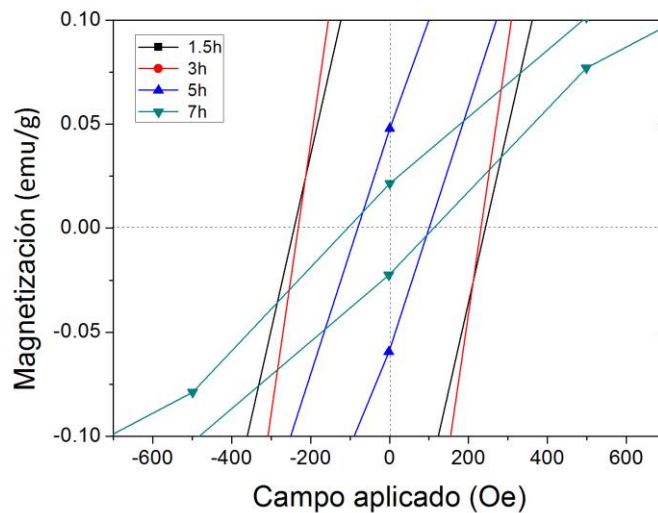


Figura 4. Acercamiento al ciclo de histéresis magnética de mezclas de óxidos de bismuto y hierro sometidos a molienda de alta energía durante 0, 1.5, 3 y 7 horas.

Los resultados mostrando hasta el momento confirman que con molienda de alta energía, en las condiciones analizadas, no es suficiente para sintetizar completamente la BFO, motivo por el cual, los polvos molidos se sometieron a tratamiento térmico a 650°C durante 2 h. En la Figura 5 se muestran los difractogramas de las mezclas de polvos sometido a 3, 5 y 7 horas seguido de un tratamiento térmico a 650°C durante 2 h, donde se observa que a tiempos de molienda de 5 y 7 horas, se obtuvo la fase pura de ferrita de bismuto, BiFeO_3 (ICSD #86-900-1518) con estructural romboedral, grupo espacial $R3c$. Sin embargo, para tiempo de molienda de 3 horas, se aprecia la presencia de pequeñas proporciones de las fases precursoras: óxidos de bismuto y hierro, lo cual se atribuye a que la activación mecánica no fue suficiente para las condiciones de tratamiento térmico, por lo que es preciso emplear tiempos de molienda mayores de 3h para garantizar la síntesis de 100% de BFO, aún a tiempos de molienda de 5 h se puede apreciar que la intensidad del pico ubicado en el ángulo 24.36° presenta un incremento en su intensidad que en el difractograma a 7 h en el que vuelve a perder intensidad, este fenómeno se atribuye a que a tiempos de molienda de 5 h no se completa en su totalidad la fase estable de ferrita de bismuto.

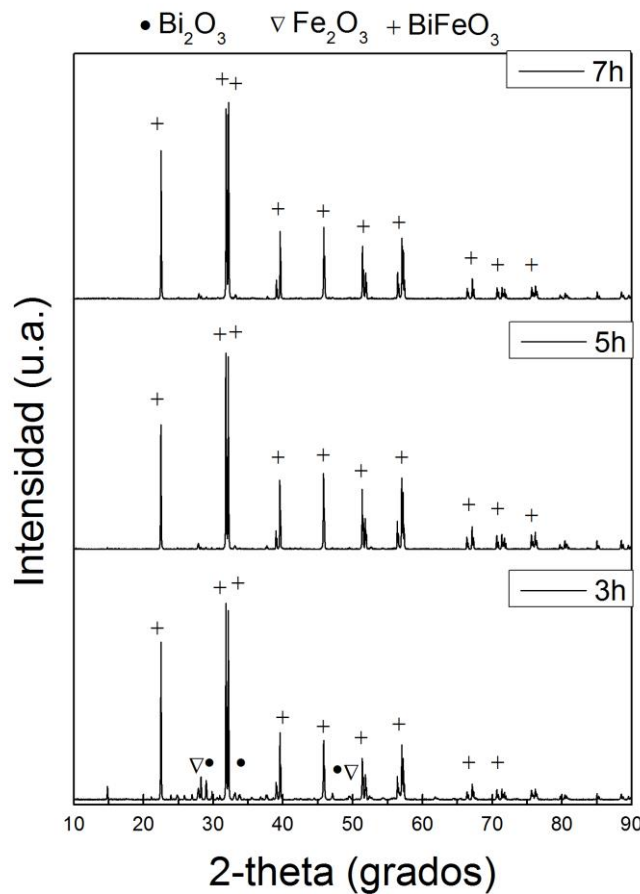


Figura 5. Difractogramas de mezcla de polvos sometidos a molienda durante 3, 5 y 7 h seguido de tratamiento térmico a 650°C durante 2h.

Tabla 1. Resultados del refinamiento Rietveld

	Resultados
Tamaño de cristal	70 nm
Parametro de red a	3.952 Å
Ángulo	98.6°

Con el fin de confirmar la síntesis de la BFO con estructura perovskita (romboedra), que es la que presenta el comportamiento multiferroico, se analizaron las mezclas molidas durante diferentes tiempos (3, 5 y 7 h) y tratadas térmicamente a 650°C durante 2 h a través del ciclo de histéresis magnético a temperatura ambiente, los cuales se muestran en la Figura 6. En los ciclos de histéresis se observa que para todos los casos, independiente del tiempo de molienda, al aplicar el tratamiento térmico el material cambia de un comportamiento ferrimagnético débil a un comportamiento antiferromagnético tipo G, típico de la ferrita de bismuto pura con estructura romboedra, presentando en todos los casos una magnetización a 18 kOe de 0.1 emu/g y una coercitividad de 0.2 kOe.

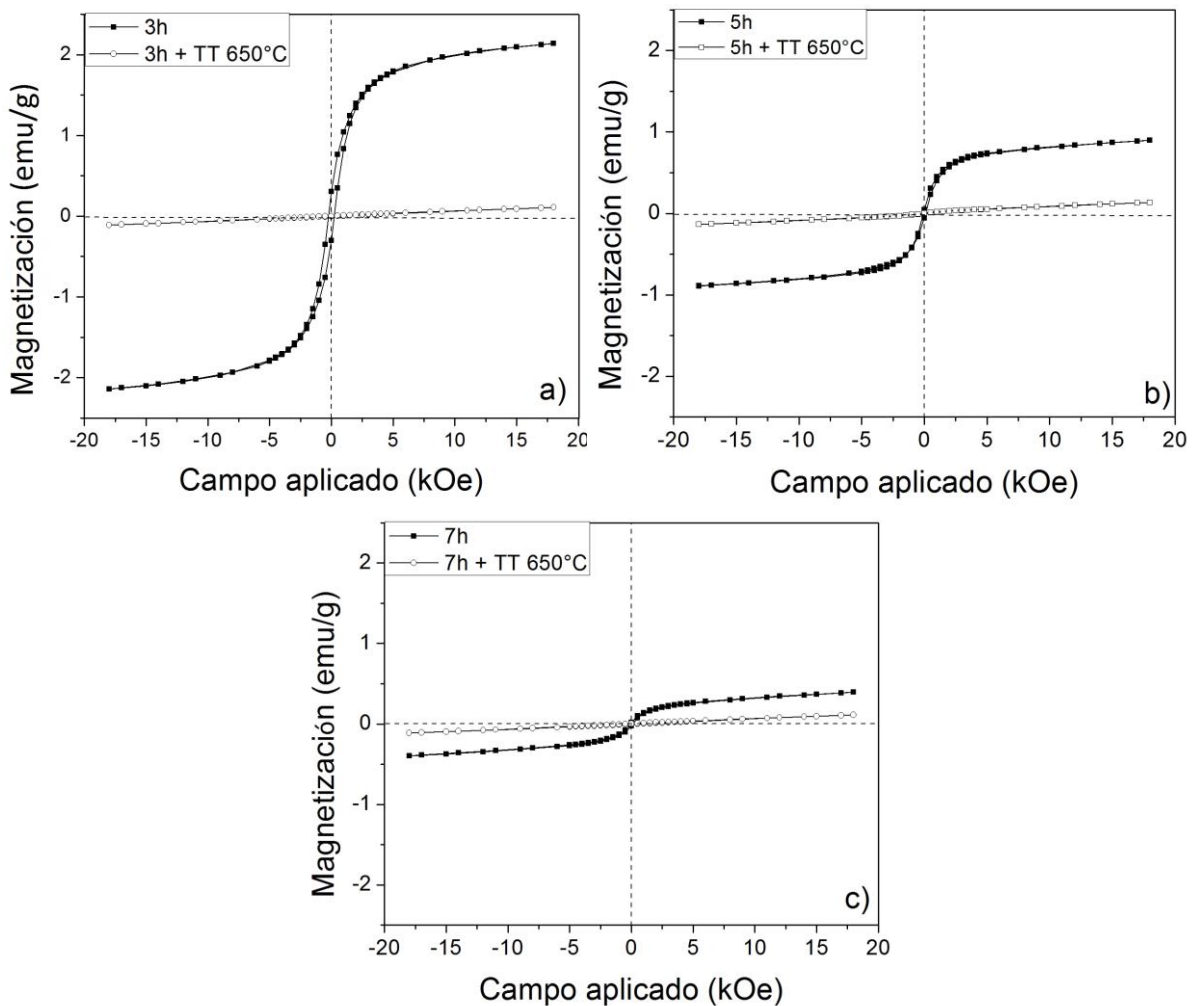


Figura 6. Ciclos de histéresis magnéticos de mezclas de polvos sometidos a diferentes tiempos de molienda: (a) 3, (b) 5 y (c) 7 horas y tratados térmicamente a 650 °C durante 2h.

4. CONCLUSIONES

La molienda de alta energía de mezclas de óxidos durante tiempos inferiores a 7 h, no es suficiente para promover la formación de la BFO, siendo necesaria la aplicación de un tratamiento térmico de la mezcla activada mecánicamente. Es posible obtener ferrita de bismuto (BiFeO_3) pura mediante molienda de alta energía durante 5 horas seguido de un tratamiento térmico durante 2 horas a 650°C . A su vez se concluye que la molienda de energía por tiempos inferiores a 3 h y tratamiento térmico a 650°C no forma completamente la BFO, siendo necesario mayor activación. La ferrita de bismuto obtenida por activación mecánica asistida por tratamiento térmico presenta un comportamiento antiferromagnético tipo G, con valores de magnetización específica y campo coercitivo similar a los reportados para este material por otros métodos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.H. Mitchell: Perovskites, modern and ancient. Thunder Bay, Ontario: Almaz Press; 2002.
- [2] O. Muller and R. Roy: The major ternary structural families. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag; 1974.
- [3] L.G. Tejuca and J.L.G Fierro: Properties and applications of perovskite-type oxides. New York: Marcel Dekker, Inc; 1993.
- [4] A. Navrotsky and D.J. Weidner DJ. Perovskite: a structure of great interest to geophysics and materials science. Geophysical monograph series, vol. 45. American Geophysical Union; 1989.
- [5] T.J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh and S.S. Wong: Nano Lett, 2007, vol. 7, pp. 766-72.
- [6] N. Das, R. Majumdar, A. Sen and H. S, Maiti: Mater Lett., 2007, vol.61, pp.2100-4.
- [7] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H.S. Maiti: Am. J. Ceram. Soc., 2005, vol. 88, pp. 1349-52.
- [8] D.P. Dutta, O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi, K.G. Girija, C.G.S. Pillaia, G. Sharma: Nanoscale, 2010, vol. 2, pp. 1149-54.
- [9] A. Moure, J. Tartaj, C. Moure: Journal of Alloys and Compounds, 2011, vol. 2, pp. 7042–7046.
- [10] I. Szafraniak, M. Połomska, B. Hilczer, A. Pietraszko, L. Kepínski: Journal of the European Ceramic Society, 2007, vol. 27, pp. 4399–4402.
- [11] A.A. Cristóbal, P.M. Botta: Materials Chemistry and Physics., 2013, vol.139, pp.931-935.

IV.2-ESTRUCTURA CRISTALINA Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ OBTENIDA MEDIANTE MECANOSÍNTESIS.

Y. Ramírez-Rodríguez^{a,*}, A. M. Bolarín-Miró^a, F. Sánchez-De Jesús^a, C. A. Cortés-Escobedo^b, L.E. Hernández-Cruz^a, A. Barba-Pingarrón^c

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACTyM, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México, Tel. +527717172000 ext. 2280.

anabolarin@msn.com

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, Distrito Federal, 02250, México

^cFacultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Ciudad de México

* Autor de correspondencia: yeseniamirezpj@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados sobre la estructura cristalina y caracterización magnética de $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x = 0.05$), obtenidas mediante mecano-síntesis. Mezclas estequiométricas de polvos de óxidos metálicos, Mn_2O_3 , Nd_2O_3 y Na_2O , se sometieron a molienda de alta energía modificando el tiempo de molienda hasta 300 min. Se empleó difracción de rayos X y refinamiento Rietveld para monitorear la transformación de fase en función del tiempo y la composición mientras que la técnica de magnetometría de muestra vibrante, MMV, se empleó para la caracterización magnética. Los resultados muestran que es posible obtener las diferentes manganitas con estructura perovskita romboedra $R3c$ directamente del proceso de mecano-síntesis sin tratamiento térmico posterior, empleando una relación en peso bolas:polvo de 10:1, después de 240 min de molienda, la síntesis se completa para todos los niveles de dopaje (x), manteniendo la estructura perovskita. Sin embargo, al incrementar la proporción de Na^+ se produce una distorsión de la estructura cristalina, lo cual provoca una modificación en las propiedades magnéticas. La magnetización específica se incrementa al dopar la manganita, presentando un máximo para $x=0.10$, lo cual se asocia a la sustitución heterovalente del Na^+ por Nd^{3+} que provoca vacancias y distorsiones estructurales por el cambio de radio iónico y carga.

Palabras clave: Mecano-síntesis, Manganitas, Difracción de Rayos X, Propiedades magnéticas, Caracterización.

ABSTRACT

In this work are reported results of crystal structure analyses and magnetic properties of $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$, ($0 < x < 0.3$, $\Delta x = 0.05$) obtained by mechano-synthesis. Stoichiometric mixture of metallic oxides Mn_2O_3 , Nd_2O_3 and Na_2O were milled using a highball mill up to 300 min. X-ray powder diffraction and Rietveld refinement were used to monitor the phase transformation as a function of the milling time and composition, while the technique vibrating sample magnetometry, VSM, was used to magnetically

characterized the powders. The results show that it is possible to obtain the manganites with rhombohedral perovskite structure $R3c$ directly by mechano-synthesis, using a weight ratio of balls to powder of 10:1. After 270 min. of milling time, the synthesis is completed; the time is independent of the sodium-doping level. However, increase of the Na^+ content leads to a distortion of the crystal structure which modified the magnetic properties. The specific magnetization increases when the manganite is doped, showing a maximum for $x=0.10$, which is associated with the heterovalent substitution of Na^+ by Nd^{3+} that causes vacancies and structural distortions due to differences in radii and charge.

Keywords: Mechano-synthesis, Manganites, X-ray diffraction, Magnetic properties, Characterization.

1. INTRODUCCIÓN

Las manganitas son óxidos de manganeso pseudo-cúbicos, su estructura cristalina es del tipo perovskita con fórmula general $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$, donde A es un elemento de tierra rara como La, Nd, Tb y B es un ión divalente o monovalente como Ca, Ba, K, Ag o Sr. Los estudios sobre manganitas se iniciaron en los años 50's por Jonker, Vansaten y Zener, ésta fue la primera vez que se correlacionaron los cambios en la conductividad eléctrica y el cambio en el orden magnético del material [1]. Las manganitas se han estudiado por muchos años y su interés se ha revivido a raíz del descubrimiento de que en algunos miembros de esta familia presentan una gran disminución de la resistividad cuando se les aplica un campo magnético; a este fenómeno se le conoce como magneto-resistencia colosal [2].

Las manganitas con estructura perovskita pueden cristalizar en diferentes grupos espaciales, el cual depende principalmente de los iones que se incorporen en la estructura, especialmente cuando éstas son dopadas ya sea en sitios A y B, de tal modo que pueden encontrarse manganitas ($\text{A}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$) del tipo cúbica, ortorrómbicas, romboédricas y hexagonales. El tipo de geometría que adquirirá la manganita está definido por el factor de Goldsmith o factor de tolerancia, el cual se calcula a través de la siguiente expresión (1):

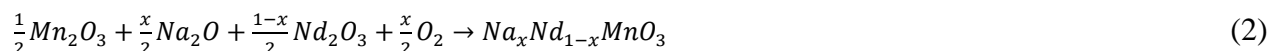
$$\tau = \frac{r_R + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \quad (1)$$

Donde r_R : radio iónico de la tierra rara, R^{3+} , r_{Mn} : radio iónico del Mn^{3+} , r_O : radio iónico del O^{2-} . De tal modo que si $\tau = 1$ cristaliza una perovskita cúbica, si $\tau < 0.96$ se formará una celda ortorrómbica y si $0.96 < \tau < 1$ se formará una red distorsionada romboédrica [3]. Este aspecto en particular es uno de los principales objetivos de este trabajo de investigación, ya que esta compleja estructura cristalina favorece y determina el comportamiento morfológico, microestructural, ferroeléctrico y magnético de la familia de materiales del tipo multiferroicos [4]. La composición $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ cristaliza en una celda ortorrómbica, por lo que sus propiedades magnéticas y eléctricas están en función del ángulo de enlace Mn-O-Mn y de la misma manera también está en función del radio iónico de la tierra rara, siendo que para un rango de dopaje, $0.2 < x < 0.5$ estos materiales presentan una transición de fase, de una fase paramagnética a una ferromagnética, originado por el comportamiento metálico mediante el mecanismo del doble intercambio entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} [5].

Los métodos que se emplean para la síntesis de este tipo de materiales son diversos, tales como: descomposición térmica, coprecipitación, vía hidrotermal, sol-gel y mecano-síntesis, siendo ésta última la técnica de síntesis utilizada en este trabajo para la obtención de $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$, por ser un método versátil, económico y el cual permite la obtención de polvos nanométricos por reacción en estado sólido. Las condiciones experimentales estudiadas fueron tiempos de molienda de 1 a 12 horas y posterior tratamiento a temperaturas hasta 950°C [6]. Es por lo anterior, que el objetivo de este trabajo es sintetizar polvo de NdMnO_3 mediante mecano-síntesis, evaluando el efecto del tiempo de molienda sobre la estructura cristalina y propiedades magnéticas. Paralelamente a la síntesis, en el presente trabajo se analizó el efecto del nivel de dopaje sobre las propiedades magnéticas de la manganita $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$, con rangos de x que van desde 0.05- 0.3 a un tiempo de molienda de 270 minutos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon muestras de $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ por el método de mecano-síntesis a partir de polvos de óxidos de neodimio (Nd_2O_3), manganeso (Mn_2O_3) y calcio (Na_2O). Los óxidos se mezclaron en las cantidades estequiométricas de acuerdo a la reacción (2), variando el porcentaje de sodio desde $x=0.05$ a $x=0.3$ con incrementos de 0.05. Se empleó una relación en peso de bolas: polvo de 12:1 y atmósfera oxidante (aire) a temperatura ambiente.



La mezcla inicial de Nd_2O_3 y Mn_2O_3 se llevó a cabo en un molino SPEX 8000D de alta energía con dos viales de acero de 60cm^3 de volumen y balines de acero de 10 mm de diámetro durante tiempos de 30, 60, 90, 120, 180, 240, 270 y 300 minutos. Posteriormente se llevó a cabo la síntesis de los polvos con Na_2O como precursor modificando los valores de x desde 0 hasta 0.3, manteniendo el tiempo de molienda de 270 minutos.

Una vez obtenidas las manganitas con distintos niveles de dopaje se sometieron a caracterización de la estructura cristalina y propiedades magnéticas mediante difracción de rayos X (DRX- Siemens D5000) y magnetometría de muestras vibrante (MMV-MicroSense EV7), respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de la mezcla de Nd_2O_3 y Mn_2O_3 sometida a diferentes tiempos de molienda, desde 30 minutos hasta 5 horas, adicionalmente se incluye el difractograma de la mezcla de polvos sin molienda (designada como mezcla). Tal como se puede apreciar y de acuerdo a los patrones de difracción, la mezcla de polvos precursores son picos finos, típicos de materiales cristalinos, y consiste en óxidos de neodimio y manganeso.

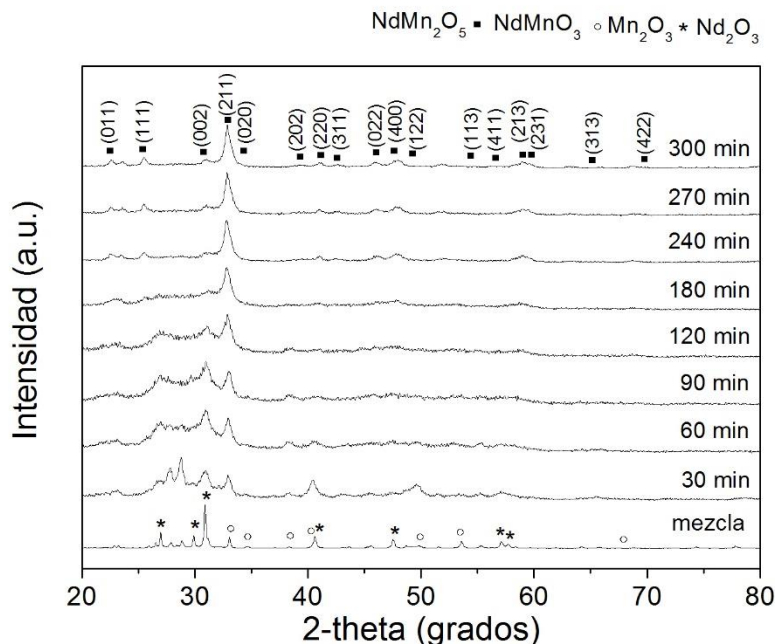


Figura 1. Difractograma de mezclas de óxidos precursores (Nd₂O₃ + Mn₂O₃) molidas durante diferentes tiempos, de 30 a 300 min. Se incluye la mezcla sin molienda.

Del análisis de los difractogramas mostrados en la Figura 1, se observa que los polvos de partida consisten en una mezcla de los óxidos precursores: Mn₂O₃ (ICSD 9007520, *Pcab*) y Nd₂O₃ (ICSD 2002849, *P63/mmc*). Paralelamente, se aprecia que al incrementar el tiempo de molienda, se produce un ensanchamiento de los picos y una disminución de su intensidad, lo cual informa sobre una transformación de fase (desapareciendo algunas de las que inicialmente se tenían) junto con una disminución del tamaño de cristal, como consecuencia del proceso de molienda de alta energía.

El proceso de formación se completa a partir de 240 min. de molienda de alta energía, debido a que ya no es posible distinguir la presencia de picos de difracción correspondiente a los polvos de partida, y adicionalmente, ya no hay cambios en el difractograma, independiente de que se lleve a mayor tiempo de molienda.

Las propiedades magnéticas obtenidas de las mismas muestras se pueden extraer de los ciclos de histéresis magnéticos presentados en la Figura 2, donde se puede observar el comportamiento magnético de mezclas de Nd₂O₃ junto con Mn₂O₃ molidas durante diferentes tiempos para sintetizar la manganita de neodimio (NdMnO₃).

Como se observa en la figura 2, el ciclo de histéresis de las mezclas de precursores, Nd₂O₃ y Mn₂O₃, presenta la curva de histéresis típica de un material paramagnético, algo esperable dado que los óxidos de partida presentan este mismo orden paramagnético.

Al someter las mezclas a molienda e iniciarse el proceso de formación de la solución sólida, el comportamiento cambia a ferrimagnético débil, indicando la transformación de fase detectada previamente mediante DRX. Las curvas correspondientes a tiempos de molindas diferentes presentan valores de magnetización de saturación (Ms) en el rango de 1 a 1.5 emu/g. Adicionalmente, es posible observar en la Figura 2, disminuciones y aumentos en la saturación de magnetización conforme se

incrementa el tiempo de molienda, un factor que explica la disminución en la magnetización de saturación, es debida a los defectos de la red cristalina en la estructura de la manganita NdMnO_3 , la cual podrá presentar leves desplazamientos de alineamiento catiónico, que podrán afectar la estructura del ordenamiento de spin.

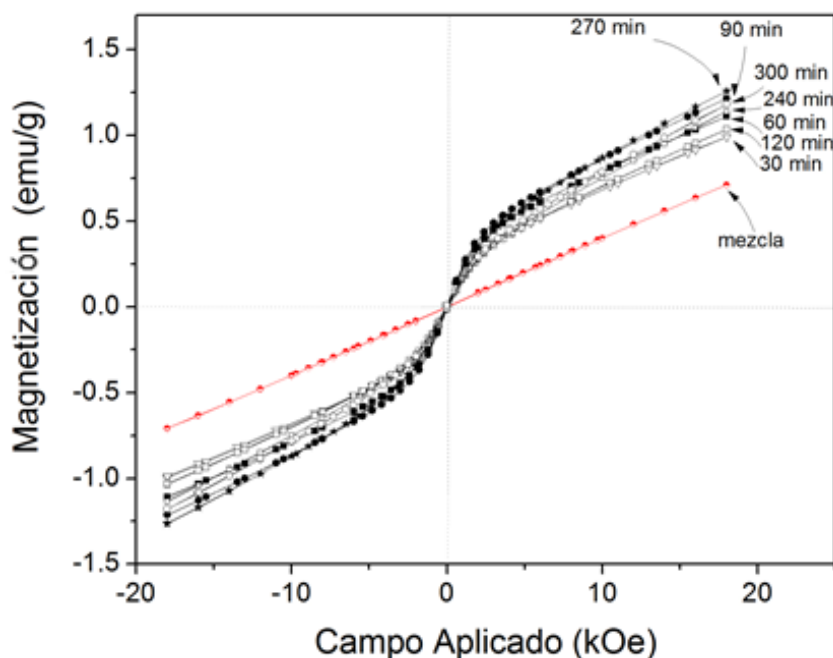


Figura 2. Ciclo de histéresis magnético de las mezclas de precursores Nd_2O_3 y Mn_2O_3 molidos durante diferentes tiempos para obtener NdMnO_3 .

En la Figura 3 se presentan los difractogramas correspondientes a las mezclas de óxidos de partida, en los cuales se ha incorporado Na^+ para dopar la manganita. Las mezclas estequiométricas se molieron durante 270 min. en atmósfera de aire. En los difractogramas se puede observar que todos mantienen la estructura ortorrómbica, independiente del nivel de dopaje. Paralelamente, se aprecia que al aumentar el nivel de dopaje, se produce un desplazamiento de sus picos de difracción hacia mayores ángulos, lo cual se detecta claramente en su pico principal a 33° de 2-theta. Lo anterior confirma la introducción de los iones de Na^+ en la estructura de la manganita debido a la diferencia de radios iónicos de los iones Nd^{3+} y Na^+ , al aumentar la sustitución entre ellos se originan cambios más fuertes en las distancias interatómicas de la estructura, ya que el dopaje induce distorsiones que modifican las propiedades magnéticas. Adicionalmente, fue verificada la sustitución mediante el patrón de difracción correspondiente a la manganita dopada, confirmando la introducción de átomos de Na^+ en la estructura de la manganita (PDF #7221313, *Pbnm*).

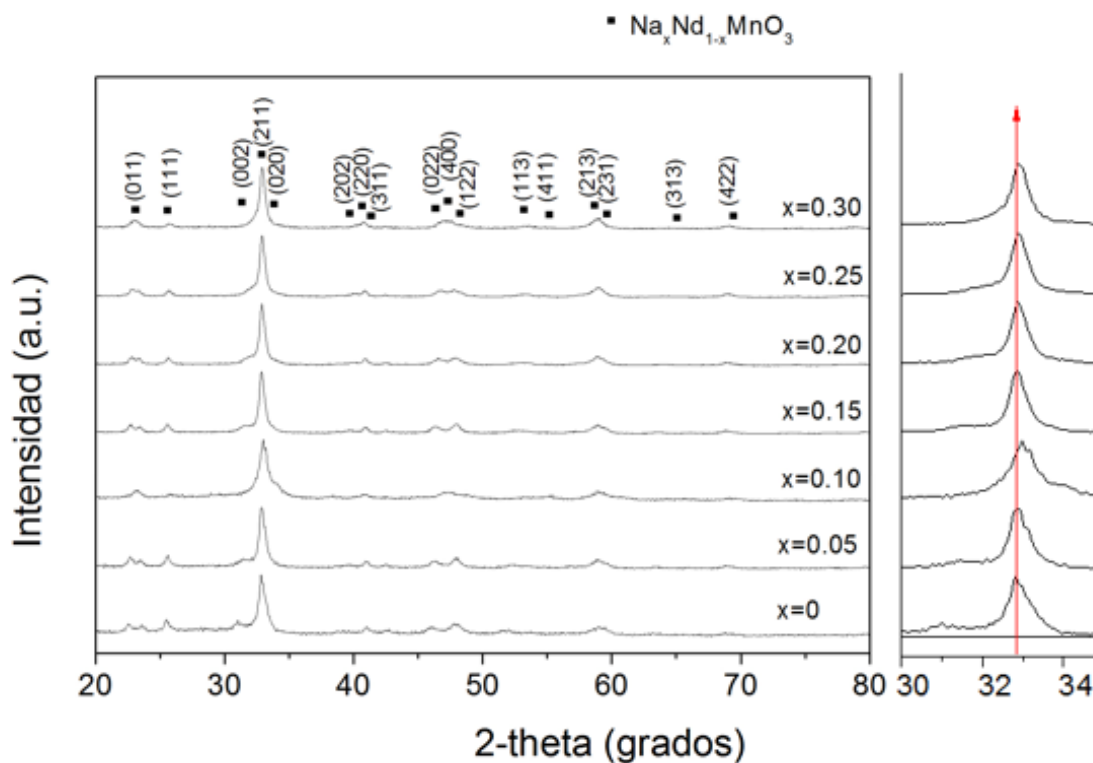


Figura 3. Difractogramas de mezcla de óxidos ($\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$) molidas durante tiempos de 270 minutos. Se incluye la mezcla sin dopaje con molienda de 270 minutos.

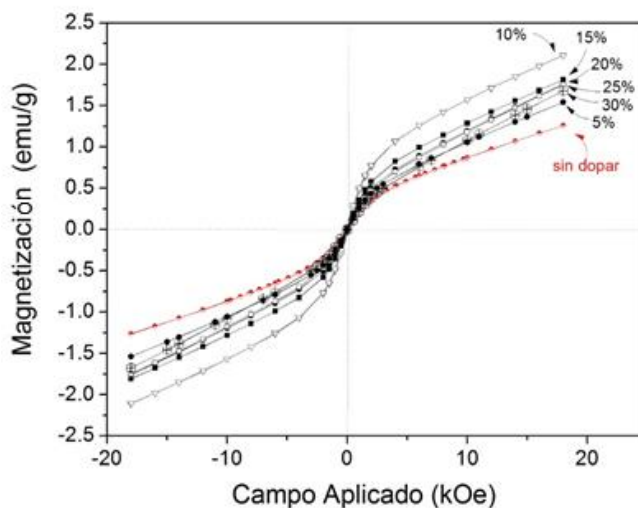


Figura 4. Ciclo de histéresis magnético de las mezclas de precursores Nd_2O_3 , Mn_2O_3 y Na_2O , molidos durante 270 min., modificando el % de Na_2O , para obtener $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x = 0.05$).

Es importante conocer el límite de solubilidad adecuado de los cationes Na^+ dentro de la estructura estudiada, pues esto determina la cantidad de Na^+ permitida dentro de la estructura, la existencia de un rango de esta cantidad es de gran importancia pues de lo contrario se debilita el transporte de carga y el

ordenamiento de los orbitales, disminuyendo las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales. Finalmente, en la Figura 4 se muestran los ciclos de histéresis magnético de las mezclas con tiempo de molienda de 270 minutos para obtener $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.05$). Se observa que las curvas correspondientes a niveles de dopaje diferentes presentan valores de magnetización de saturación (M_s) en el rango de 1 a 2.5 emu/g, obteniendo un valor más elevado de magnetización con un porcentaje de dopaje del 10% molar, indicando que al aumentar el nivel de dopaje las propiedades magnéticas tienden a disminuir, pero la presencia de iones de Na^+ , en cualquier nivel, incrementa la magnetización específica.

4. CONCLUSIONES

Se prepararon exitosamente manganitas del tipo $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.05$) mediante molienda de alta energía a partir de mezclas de óxidos, sin necesidad de tratamiento térmico posterior. Todas las manganitas presentaron estructura cristalina ortorrómbica, independiente del nivel de dopaje con Na^+ . Las manganitas sintetizadas mostraron un comportamiento ferromagnético débil, donde la presencia de sodio en la estructura cristalina mejoró ligeramente la magnetización específica. En las manganitas investigadas en este trabajo se obtuvo la formación de la fase $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ que presenta como comportamiento magnético dominante al fenómeno ferromagnético en lugar del fenómeno antiferromagnético normalmente reportado en la literatura y observado cuando se dopa con un ion divalente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N.A. Hernández, T.A. Hernández, I.A. Dzul. Revista Mexicana de Física: Ferromagnetismo en manganitas sustituidas con plata de estructura perovskita., 2011, vol. 57, pp. 214-211.
- [2] R. Jiménez, A. Mariño, H. Sánchez: Rev. Acad. Colomb. Cienc: Magneto-resistencia colosal en manganitas de tipo $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ con $\text{D}=\text{Ba}, \text{Ca}$, 2002, vol. 26, pp. 211-207.
- [3] Y. Romaguera: (2012). Propiedades estructurales, dinámicas y magnéticas de láminas delgadas de manganitas producidas por el método de sol-gel (Tesis doctoral). Facultad de Ciencias Universidad de Porto, Portugal.
- [4] C. J. Curiale: (2008). Nanohilos y nanotubos magnéticos (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Cuyo, Laboratorio de resonancias magnéticas, Argentina.
- [5] B. P. Flores: (2014). Síntesis y caracterización de BiFeO_3 dopado con Pr, Tb y Er mediante depósito químico (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional, México.
- [6] A.A. Cristóbal and P. Mota: (2010). Síntesis mecanoquímica y caracterización de BiMnO_3 nanocristalino. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales: Mar del Plata, Argentina.

IV.3-ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON BORO Y PLATA.

J. A. Azpeitia Vera^{a*}, V.E. Reyes Cruz^a, A.A. Melo Lopez^a, F. Legorreta García^a, M.A. Veloz Rodríguez^a, P. González Morones^b.

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México. Tel. y Fax: (01 771)7172-000 ext. 2282.

^b Centro de Investigación en Química Aplicada, Laboratorio de Materiales Avanzados, Blvd Enrique Reyna No. 140, Col. San José de los Cerritos, C.P. 25294 Saltillo, Coahuila.

* Autor de correspondencia: antonio.azpeitia@gmail.com

RESUMEN

Las técnicas electroquímicas como la voltamperometría y el uso de los electrodos de pasta de carbono (EPC) constituyen una herramienta útil para obtener resultados de caracterización reproducibles. En este estudio, se evalúa la actividad catalítica de nanotubos de carbono dopados con Ag y B (NTC/Ph₃P+Ag & NTC/Ph₃P+B) para la generación de hidrogeno (H₂). Los NTC dopados fueron caracterizados mediante las técnicas FTIR, SEM con EDS. Dichos resultados indicaron la presencia de grupos funcionales, su composición química y su morfología. Por otra parte, se evaluó la actividad catalítica de dichos compuestos utilizando estudios voltamperométricos. Estos resultados indicaron que el EPC-NTC/Ph₃P+Ag presenta una caída mayor de la corriente catódica con lo cual se pudo observar una mejor evolución de H₂, en comparación con EPC-NTC/Ph₃P+B y el EPC-NTC/Ph₃P.

Palabras Clave: Electrodos de pasta de carbono, nanotubos de carbono, hidrogeno, voltamperometría cíclica

ABSTRACT

Electrochemical techniques such as the use of voltammetry and the carbon paste electrodes (EPC) are a useful tool for characterization reproducible results. In this study, the catalytic activity of carbon nanotubes doped with Ag is evaluated and B (NTC/Ph₃P+Ag & NTC/Ph₃P+B) for generating hydrogen (H₂). Doped CNTs were characterized by the FTIR, SEM with EDS techniques. These results indicated the presence of functional groups, chemical composition and morphology. On the other hand, the catalytic activity of such compounds was evaluated using voltammetric studies. These results indicated that the EPC-NTC/Ph₃P+Ag has a greater drop in the cathode current with which it was observed a better evolution of H₂, compared with EPC-NTC/Ph₃P+B and the EPC-NTC/Ph₃P.

Keywords: Electrode paste carbon, carbon nanotubes, hydrogen, cyclic voltammetry.

1. INTRODUCCIÓN

Los electrodos de pasta de carbono (EPC) fueron introducidos por Adams a finales de los años 50 [1,2].

Las primeras modificaciones se llevaron a cabo en 1964 con los estudios de Kuwana y colaboradores en los que se incorporaban compuestos como ferroceno, antraquinona o 5-aminobenzofenona en el aglutinante líquido de la pasta [3,4]. En los últimos años los electrodos de pasta de carbono son los empleados con fines analíticos cuantitativos por su sencillez, versatilidad y facilidad de construcción, además de tener una buena reproducibilidad.

Se han publicado algunos trabajos sobre el empleo de electrodos modificados de pasta de carbono en análisis voltamperométrico, destacando la de Kalcher [5] en la que se describen diversos métodos de modificación y diferentes tipos de interacción entre sustrato y modificador. Los modificadores utilizados en mezcla directa deben reunir las siguientes condiciones: a) Ser insolubles o al menos adsorberse fuertemente sobre los componentes de la pasta de manera que se evite su disolución sobre la superficie del electrodo durante los experimentos y b) no sufrir transformaciones electroquímicas dentro del margen de potencial de la respuesta voltamperométrica de las especies analizadas, excepto en las aplicaciones catalíticas.

La modificación de electrodos de pasta de carbono ha dado lugar a la aparición de un gran número de trabajos en los últimos años. La finalidad de las modificaciones realizadas se ajusta básicamente a alguna de las áreas de aplicación que se han discutido en el apartado anterior, siendo actualmente de gran interés el análisis de reacciones catalíticas, especialmente las que van enfocadas a la aplicación en energías alternas como la generación de H_2 .

Por otro lado, los nanotubos de carbono (NTC) han atraído el interés creciente como electrocatalizadores, debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, incluyendo su alta conductividad eléctrica, estabilidad estructural y resistencia a la corrosión tanto en soluciones ácidas y básicas [6, 7, 8]. Varios investigadores, coinciden que la generación de grupos funcionales carboxilos e hidroxilos son importantes para la incorporación de moléculas y nanopartículas metálicas (Ag, Au, B, Co, Cu, Pb, Ru) al área superficial de los NTC con el objetivo de mejorar sus propiedades y ampliar sus aplicaciones en medicina, industrias químicas y automotrices, sobre todo para la generación de energía y en su aplicación como catalizadores [9].

Es por ello que en este trabajo se describe la síntesis y caracterización de los híbridos del tipo NTC/ Ph_3P+M ($M= Ag$ o B). Donde se presenta el estudio voltamperométrico de un electrodo de pasta de carbono modificado con los híbridos de Boro y Plata (EPC-NTC/ Ph_3P+M), para poder evaluar su capacidad como catalizador en la evolución de H_2 en medio de $NaNO_3$.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de NTC/ Ph_3P con Ag y B

Se utilizaron NTC grado reactivo fabricados por Nano-lab, con una pureza de 97%, para obtener NTC/ Ph_3P dopado (híbrido) con un microondas Anton Para monowave 300. Para dopar al híbrido NTC/ Ph_3P con nanopartículas de Ag y B, se realizó una termorreducción con H_2O en el microondas, siguiendo agitación y potencia constantes.

Para la caracterización de los híbridos, en el análisis FTIR se utilizó un espectrómetro de infrarrojo de la marca Thermo Nicolet, modelo MAGNA 550, para los estudios de análisis elemental y morfología, se ocupó un microscopio electrónico de barrido (SEM) con de la marca JEOL[®], modelo JSM-74101F.

2.2 Preparación de los electrodos de pasta de carbono modificados: EPC-NTC, EPC-NTC/Ph₃P, EPC-NTC/Ph₃+Ag y EPC-NTC/Ph₃P+B

La elaboración de los EPC se realizó de la siguiente manera; para el electrodo de trabajo se utilizaron electrodos de pasta de carbono modificados, preparados con NTC sin dopar y dopados con Ag y B, estos electrodos se prepararon mezclando grafito (GF), muestra de NTC dopado o sin dopar, en proporción 50:50 en peso (wt) con 0.3 mL de aceite de silicón. Los componentes fueron mezclados hasta homogenizar en un mortero de ágata. La pasta resultante se colocó en un tubo de 7cm de longitud con 0.2 cm de diámetro interno, un alambre de platino hace el contacto eléctrico con el EPC modificado y el potencióstato. Para cada experimento la superficie del EPC modificado fue removida para asegurar la reproducibilidad de la respuesta electroquímica. Las partes elementales de un electrodo de trabajo constan de una punta o superficie de contacto, como material de soporte un tubo de polipropileno para la pasta homogénea, la cual entra en contacto con un electrodo de platino (ver figura 1).



Figura 1. Partes de un Electrodo de Pasta de Carbono.

2.3 Estudio electroquímico

Los estudios voltamperométricos, se realizaron con una celda electroquímica típica de tres electrodos. Se utilizó como electrodo de trabajo los EPC con NTC dopados, como contraelectrodo se utilizó un electrodo dimensionalmente estable (DSA) y como referencia un electrodo de Calomel Saturado (SCE) inmerso en un capilar de Luggin, acoplados a un Potencióstato/Galvanostato marca PAR modelo 263 A manejado con el software Power Suite versión 3.1, como electrolito soporte se utilizó una solución de NaNO₃ al 0.1 M, manteniendo un pH entre 6-7.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización morfológica y química los híbridos de NTC

La figura 2 muestra las imágenes de SEM sobre la superficie de los NTC dopados con Boro y Plata. En los NTC dopados con Boro (fig. 2A y 2B) se observa una película con espesor de 10-20 nm que corresponde a un recubrimiento con presencia de nanopartículas metálicas de B. Mientras que los NTC

dopados con plata (fig. 2C y 2D), se observaron pequeñas zonas con recubrimiento metálico y zonas con aglomerados de nano partículas de Ag, en las cavidades del NTC en forma de racimo.

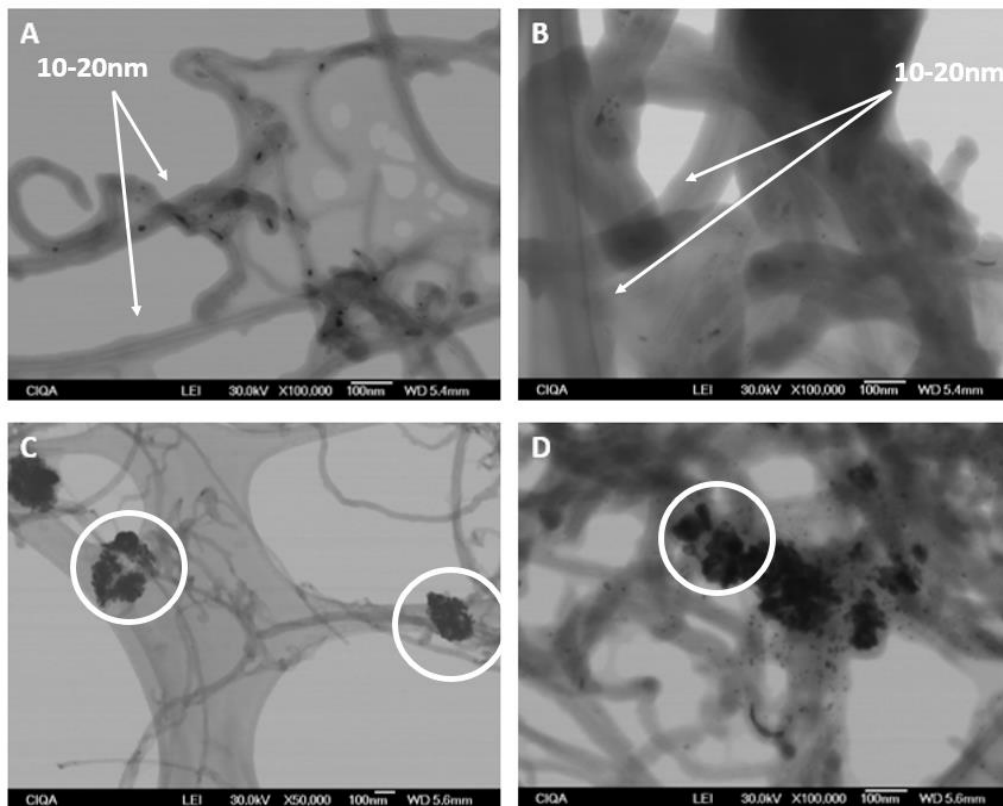


Figura 2. Micrografías SEM de los híbridos recubiertos con Boro en forma de recubrimiento (NTC/Ph₃P +B); fig. 2A y con zonas recubiertas y zonas con aglomerados de Plata NTC/Ph₃P +Ag 2B fig. 2C y 2D.

En la figura 3A, se observa el espectro correspondiente a los NTC-COOH los cuales presentan las bandas características del -COOH, para el enlace -OH se observaron las flexiones fuera y dentro del plano en 3500 y 1200 cm⁻¹. Las bandas para los enlaces -C=O y -C-O se encuentran en 1713 y 1200 cm⁻¹, en comparación con los NTC puros que no presentan grupos funcionales. Mientras que para la figura 3B, se observan los espectros de Ph₃P y el híbrido NTC/Ph₃P en los cuales se aprecian las bandas características del -P-H en 1460 y 690 cm⁻¹, dejando en evidencia la presencia del -C-P en la banda 1075. Además, se muestran los picos característicos de los enlaces -C-M (siendo M un metal) en 1030 y 3745 cm⁻¹. Para el híbrido NTC/PH₃P+Ag se muestra la flexión en 2500 cm⁻¹ atribuida a la plata en estado basal.

Para corroborar el análisis FTIR, se realizó un análisis elemental sobre los híbridos dopados con Ag y B, resultados que se muestran en la tabla 1, donde se observa el porcentaje en masa del fósforo proveniente de la Ph₃P y los contenidos de Ag y B de los recubrimientos metálicos.

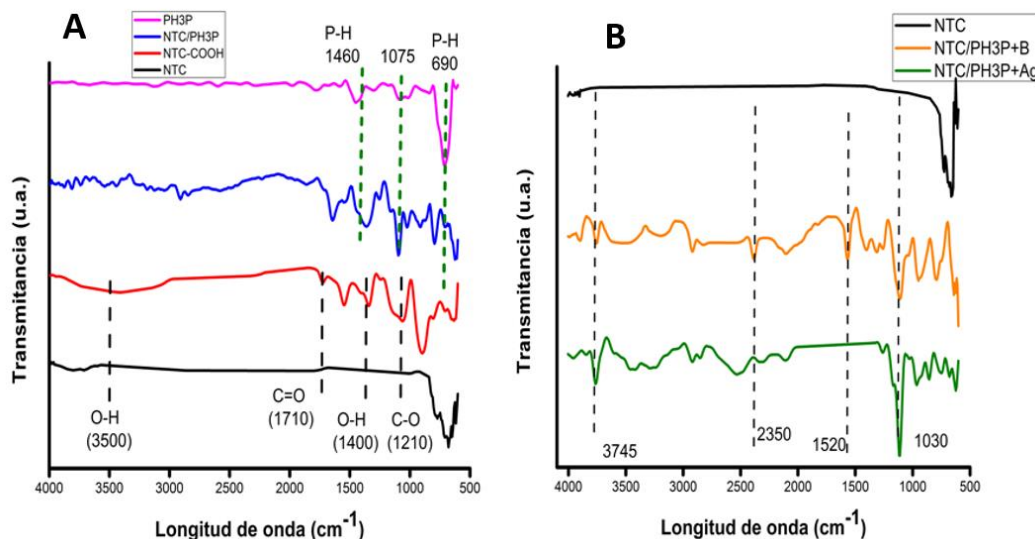


Figura 3. Espectros de FTIR, en la figura 3A se muestra los NTC-COOH y NTC/Ph₃P en comparación con los blancos NTC y Ph₃P puros. Mientras que en la figura 3B, se muestran los híbridos NTC/Ph₃P +B y NTC/Ph₃P+Ag en comparación con un NTC puro.

Tabla 1. Análisis elemental de los híbridos NTC/Ph₃P, NTC/Ph₃P +Ag y NTC/Ph₃P +B

Muestra	% wt			
	C	P	Ag	B
NTC/Ph ₃ P	98.91	1.09	---	---
NTC/Ph ₃ P +Ag	80.81	0.18	19.01	---
NTC/Ph ₃ P +B	90.83	0.15	---	9.02

3.2 Análisis Voltamperométrico

La figura 4 muestra los voltamperogramas de los EPC- NTC/Ph₃P dopados con Ag y B, iniciando el barrido en sentido catódico a una velocidad de barrido de 25 mV/s en un electrolito de 0.1 M de NaNO₃. La ventana de electroactividad se fijó entre los potenciales de -2.5V a 1.5 V.

En la figura 4A, se observa que en el EPC- Ph₃P, no presentan procesos de reducción. Mientras que, en los voltamperogramas de los ECP- NTC y EPC-NTC/Ph₃P, se muestran procesos de reducción en el intervalo de -0.9 V a -1.3 V vs SCE atribuidos a la evolución de hidrógeno. Sin embargo, cuando se adiciona Ag al EPC-NTC/Ph₃P, se observa que existe una caída mayor de la corriente catódica con respecto al que no contiene Ag (-0.62 mA - -0.28 mA, respectivamente), correspondiente a una reacción típica de evolución de H₂. En la figura 4B, se observa nuevamente que EPC-Ph₃P no muestra un proceso de reducción, mientras que los EPC-NTC se aprecia una caída en la corriente catódica a partir de un potencial de -1.3 V. Por otra parte, la curva voltamperométrica del EPC- NTC/Ph₃P +B, presenta un proceso de reducción a potenciales más catódicos (-1.42 V) y tiene una corriente catódica menor que el EPC- NTC/Ph₃P (-0.1 mA y de -0.3 mA respectivamente). Finalmente, se observa que el

EPC-NTC/Ph₃P+Ag (fig. 4A) tiene una mayor corriente de reducción atribuida a la evolución típica de H₂ que el EPC- NTC/Ph₃P+B (fig. 4B).

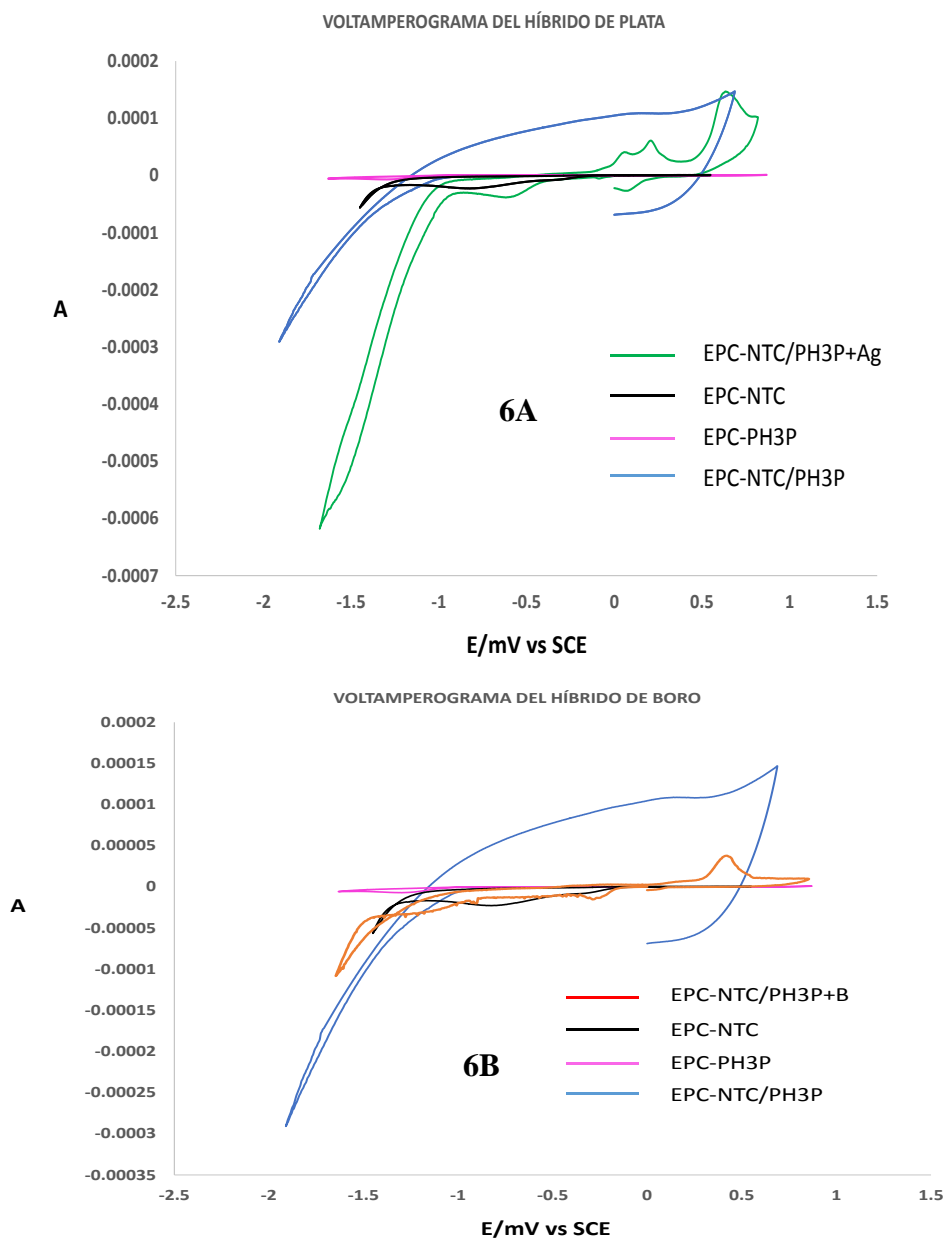


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en un 4A) EPC-NTC/Ph₃P +Ag y 4B) EPC-NTC/Ph₃P +B, iniciando en dirección catódica, a una velocidad de barrido de 25 mVs⁻¹, comparados con sus precursores.

4. CONCLUSIONES

La elaboración de electrodos de pasta de carbono es una técnica fácil y económica, además su desempeño mediante la técnica de voltamperometría constituye una buena alternativa para el estudio de

reacciones catalíticas como la que se demostró en el presente estudio, cuyos resultados indicaron que el EPC-NTC/Ph₃P+Ag presenta una mejor evolución de H₂, en comparación con el EPC-NTC/Ph₃P+B. Sin embargo, cuando se compara el EPC-NTC/Ph₃P que no contiene metal con el EPC-NTC/Ph₃P +B, éste presentó mejores resultados de reducción de H₂.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo otorgado al expositor en sus estudios de doctorado, al CIQA por la caracterización de los híbridos, y al grupo de trabajo del Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz por el apoyo a esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Patriarche, G. J., Kauffmann, J. M., & Viré, J. C. (1983). *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 1(4), 469-474.
- [2] Urbaniczky, C., & Lundström, K. (1984). *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 176 (1), 169-182.
- [3] Kuwana, T., & French, W. G. (1964). *Analytical Chemistry*, 36(1), 241-242.
- [4] Schultz, F. A., & Kuwana, T. (1965). *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)*, 10(2), 95-103.
- [5] Kalcher, K. (1990). *Electroanalysis*, 2(6), 419-433.
- [6] D.P. He, C. Zeng, C. Xu, N.C. Cheng, H.G. Li, S.C. Mu, M. Pan, *Langmuir*, 27 (2011), pp. 5582–5588.
- [7] D.P. He, S.C. Mu, M. Pan, *Carbon*, 49 (2011), pp. 82–88
- [8] W.M. Zhang, P. Sherrell, A.I. Minett, J.M. Razal, *J. Chem, Energy Environ. Sci.*, 3 (2010), pp. 1286–1293.
- [9] T. Charinpanitkul, A. Soottitantawat, N. Tonano, W. Tanthapanichakoon, *Mater, Chem. Phys.* 116 (2009) 125-128.

IV.4-DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE BaTiO₃ DOPADO CON Gd³⁺

J. P. Hernández-Lara^{a*}, M. Pérez-Labra^a, F. R. Barrientos-Hernández^a, J. A. Romero-Serrano^b, E. O. Ávila-Dávila^c, Pandiyan Thangarasu^d, A. Hernández-Ramírez^b

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH.
juanp_hernandezlara@hotmail.com

^b Departamento de Metalurgia y Materiales, ESQIE-IPN.
romeroipn@hotmail.com

^c Departamento de Ingeniería Mecánica, Instituto Tecnológico de Pachuca.
avila_davila_erika@hotmail.com

^d Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México
pandiyan@unam.mx

*Autor de correspondencia: juanp_hernandezlara@hotmail.com

RESUMEN

Electrocerámicos base BaTiO₃ dopado con Gd³⁺ (Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O₃) fueron sintetizados mediante reacción en estado sólido con x = 0.001, 0.005, 0.05 y 0.25, Gd³⁺ (% peso). Las mezclas de los polvos precursores fueron decarbonatadas a 900°C durante 12 horas y posteriormente sinterizadas a 1400°C por 8 horas. Los resultados obtenidos mediante DRX revelaron la fase BaTiO₃ predominantemente tetragonal. La capacitancia de los pellets sinterizados fue medida a 1 kHz; estos valores permitieron calcular la permitividad relativa (ϵ) de los electrocerámicos, en la cual se observó un decremento de (ϵ) con el aumento de Gd³⁺, y una disminución de la temperatura de Curie (T_c). Los resultados de MEB-EDS de los materiales sinterizados mostraron una microestructura uniforme constituida por partículas de gama circular.

Palabras Clave: Electrocerámicos, Gd³⁺, Dopaje, Permitividad relativa.

ABSTRACT

BaTiO₃ electroceramics doped with Gd³⁺ (Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O₃) were synthesized using solid state reaction method with x = 0.001, 0.005, 0.05 and 0.25, Gd³⁺ (wt%). The powders precursor mixtures were decarbonated at 900 °C for 12 hours and then sintered at 1400 °C for 8 hours. The results obtained by XRD revealed the predominantly tetragonal BaTiO₃ phase. Capacitance of pellets sintered was measured 1 kHz of frequency; these values allowed to calculate the relative permittivity (ϵ) of electroceramics, in which a decrease of ϵ with increasing Gd³⁺, and a decrease in the Curie temperature (T_c) was observed. The results of SEM-EDS of the sintered material showed a uniform microstructure constituted by acicular range particles.

Keywords: Electroceramics, Gd³⁺, doped, relative permittivity.

1. INTRODUCCIÓN

El titanato de bario (BaTiO_3) es un material con propiedades ferroeléctricas muy importantes, normalmente se obtiene a través de la mezcla de óxidos puros de TiO_2 y BaCO_3 , obteniéndose partículas grandes y requiriendo altas temperaturas para su síntesis [1].

El BaTiO_3 es un material ferroeléctrico con una distorsión tetragonal característica de la estructura perovskita cúbica y es extremadamente interesante desde el punto de vista del estado sólido, debido a que su estructura es más simple que la de cualquier otro ferroeléctrico conocido. Entre las propiedades más sobresalientes que presenta el BaTiO_3 se pueden destacar su estabilidad tanto química como mecánica, sus propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente y su fácil sintetizado considerando su uso como cerámica policristalina [2]. La distorsión ferroeléctrica del BaTiO_3 se ve facilitada por el gran tamaño del catión Ba. El origen de su propiedad ferroeléctrica se debe a un desplazamiento de los átomos de Ti y el efecto es muy sensible a las distancias interatómicas (parámetro de red). [3]

Por otro lado, los cerámicos base BaTiO_3 presentan una alta constante dieléctrica y exhiben interesantes propiedades semiconductoras cuando son modificados utilizando aditivos (donores) adecuados. [4]

Los dopantes juegan un papel importante en el equilibrio de la química de defectos de los titanatos tipo perovskita. La incorporación de impurezas isovalentes no tiene algún efecto en la población de defectos; sin embargo, las impurezas anisovalentes (valencia diferente a la de aquellos que reemplaza) requieren de la formación de defectos de compensación de carga opuesta para mantener la neutralidad eléctrica. Si el catión de reemplazo tiene valencia menor que el original, podrían liberarse huecos electrónicos, y si el catión de reemplazo tiene una valencia mayor que el catión original, podrían liberarse electrones. La conductividad está, por lo tanto, estrechamente relacionada a la existencia de estos defectos iónicos, tales como vacancias catiónicas y aniónicas e intersticios catiónicos y aniónicos. [5-8]

Una cantidad apropiada de dopante en el BaTiO_3 puede mejorar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del sistema. [7, 9, 10]

El dopaje del BaTiO_3 ha sido estudiado por varios autores [10,11] y se ha encontrado, por ejemplo, que el efecto positivo de temperatura de coeficiente de resistividad, (PTCR) en BaTiO_3 dopado con donores (cuando la sustitución se produce en los sitios de Ba) se puede aumentar significativamente por la adición de pequeñas cantidades de dopantes.

Por otra parte, los dopantes pueden influir en la temperatura de la transición de fase ferroeléctrica (T_c) [16]. Por lo anterior, la investigación de los efectos de los dopantes juega un papel decisivo en la comprensión de la naturaleza y en la optimización de las propiedades de los materiales cerámicos de BaTiO_3 .

El principal objetivo de este trabajo de investigación es evaluar las propiedades eléctricas (permitividad relativa (ϵ)) de materiales cerámicos base BaTiO_3 dopado con Gd^{3+} sintetizados mediante el método de reacción de estado sólido. Así como el efecto de la cantidad de dopante en la temperatura de Curie (T_c).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Muestras de BaTiO_3 dopadas con Gd^{3+} fueron preparadas de acuerdo al mecanismo $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ utilizando el método de síntesis reacción en estado sólido. La molienda de BaCO_3 (Sigma-Aldrich N° CAS 513-77-9, 99,9%), TiO_2 (Sigma-Aldrich, CAS No.13463-67-7 99,9%), y Gd_2O_3 (Sigma-Aldrich, CAS N° 278513- 25G 99,9%) se realizó en un mortero de ágata con acetona como medio de control y composiciones de $x = 0.001, 0.005, 0.05$ y 0.25 Gd^{3+} (% en peso). Previo a la molienda, los polvos precursores (BaCO_3 , TiO_2 y Gd_2O_3) fueron secados en una Mufla LINDBERG a 200°C antes de ser

pesados en una báscula analítica. Posteriormente la mezcla fue colocada en un crisol de alúmina y fue decarbonatada a 900 °C durante 12 hrs. A continuación, se sinterizó en un crisol de platino a 1400 °C durante 8 horas en un horno FURNACE THERMOLYNE modelo 46200.

La fabricación de los pellets con los polvos ya sinterizados consistió en colocar aproximadamente 5 grs. en un dado de acero inoxidable de 10 mm de diámetro el cual fue compactado uniaxialmente en una prensa hidráulica con una presión de 6 psi en frío. Los pellets en verde obtenidos se sinterizaron a 1400°C durante 4 horas para obtener cerámicos densos los cuales fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL 6300), Difracción de rayos-X (Equinox 2000) y Gw Instek LCR-816 para los cálculos de propiedades eléctricas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Difracción de Rayos X

De los resultados obtenidos de las muestras analizadas por difracción de rayos x se puede observar en la Figura 1 que los espectros exhiben un doble pico a $2\theta \approx 45$, lo cual es indicativo de la existencia de fase tetragonal ferroeléctrica (JCPDS 050626) para los difractogramas en las cuatro composiciones de Gd^{3+} ($0.001 \leq x \leq 0.25$).

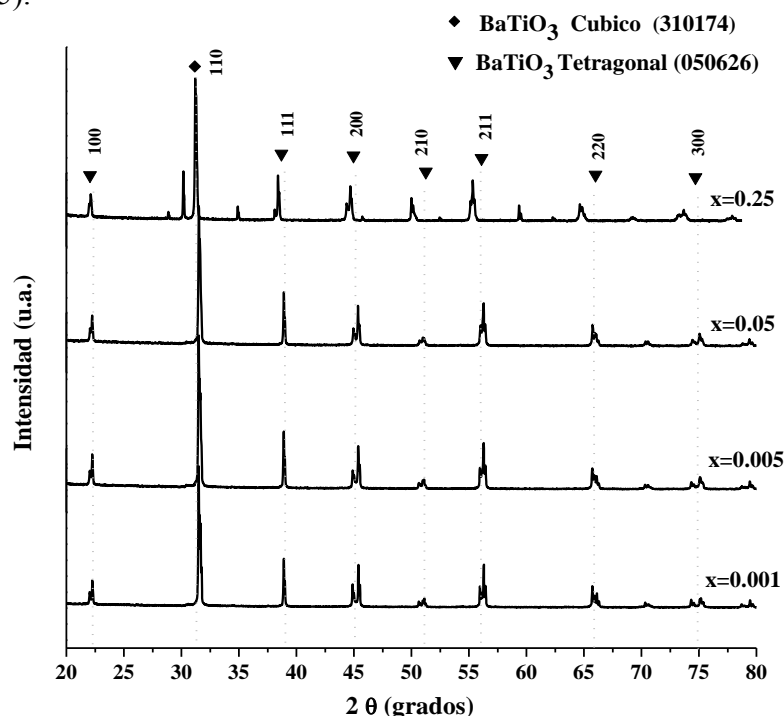


Figura 1. Difractogramas para polvos $Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O_3$ sinterizados a 1400 °C durante 8 horas para diferentes valores de x.

El desplazamiento observado para las reflexiones hacia ángulos menores a $2\theta = 65,7$ y $x \geq 0,25$ puede ser atribuido a la diferencia existente de radios iónicos entre gadolinio y titanio ($r(Gd^{3+}) = 1,02 \text{ \AA}$, $r(Ti^{4+}) = 0,68 \text{ \AA}$) lo que provocaría una expansión de red.

También, puede observarse de la Figura 1 la presencia de una fase secundaria no identificada en el pico $2\theta \approx 32$ cuando el contenido Gd^{3+} fue $x = 0.25$.

3.2 Propiedades Dieléctricas. Capacitancia y Permitividad Eléctrica

La constante dieléctrica o permitividad relativa (ϵ) es una medida de la permitividad estática relativa de un material, que se define como la permitividad absoluta dividida por la constante dieléctrica. Calculada como:

$$P = \frac{C \cdot h}{A \cdot \epsilon_0} \quad (1)$$

Donde C es la capacitancia (faradios), h es el espesor de la muestra (m), A es el área superficial de la muestra (m^2) y ϵ_0 = permitividad en el vacío ($8.854 \times 10^{-12} F/m$).

Entre las principales propiedades de los materiales ferroeléctricos se encuentra la dependencia de (ϵ) con campos eléctricos continuos. Esta propiedad es la base del funcionamiento de capacitores y dispositivos sintonizables, utilizados, por citar un ejemplo, en dispositivos para comunicaciones inalámbricas. Tales aplicaciones requieren de materiales que posean bajas pérdidas dieléctricas, alta dependencia de (ϵ) con el campo eléctrico (sintonizabilidad) y una adecuada (ϵ). Estas propiedades han sido reportadas en materiales con estructura cristalina tipo perovskita como es el caso del titanato de bario, $BaTiO_3$. [12-13] Para adecuar las propiedades del BT a los requerimientos de una determinada aplicación, se realizan sustituciones iónicas isovalentes en la posición del Ti^{4+} o del Ba^{2+} [14], en este caso, la utilización de Gd^{3+} . La polarización espontánea, además de ser reversible con un campo eléctrico, tiende a disminuir con el incremento de la temperatura, anulándose completamente a una temperatura T_C (Temperatura de Curie).

La Figura 2 muestra los valores obtenidos de capacitancia a 1KHz de frecuencia. El valor máximo obtenido corresponde a la composición de $BaTiO_3$ con $x = 0.001 Gd^{3+}$. Se puede observar también que en esta composición presenta un nuevo cambio de pendiente a $151.25^\circ C$, a partir de la cual la capacitancia toma valores decrecientes nuevamente. Este mismo comportamiento lo presentaron las gráficas con $x = 0.005$ y 0.05 a $179.7^\circ C$, y ha sido reportado por otros autores. [15,16]

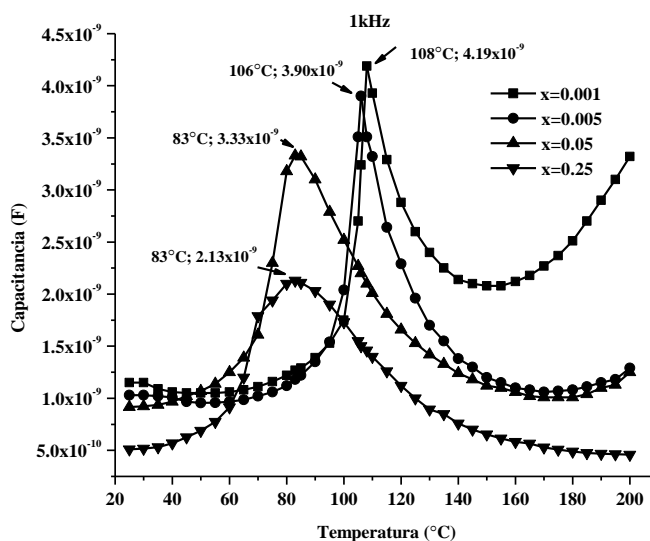


Figura 2. Capacitancia vs temperatura de capacitores preparados de $Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O_3$ to 1 kHz; $0.001 \leq x \leq 0.25$.

La Figura 3 muestra los resultados de permitividad relativa (ϵ) (constante dieléctrica) obtenida en 1 kHz de frecuencia para las composiciones preparadas en el intervalo de $0.001 \leq x \leq 0.25$. Los valores máximos de (ϵ) se registraron para las muestras con $x = 0.001$, y 0.005 con 10474.35 y 9746.04

respectivamente. Estos valores de (ϵ) son altos, lo cual es deseable de acuerdo a lo anteriormente explicado. También son similares a los reportados por Barrientos et al [15] para electrocerámicos base BaTiO_3 dopados con Nb. Sin embargo, la temperatura de Curie reportada para los compuestos de Nb fue de 90°C .

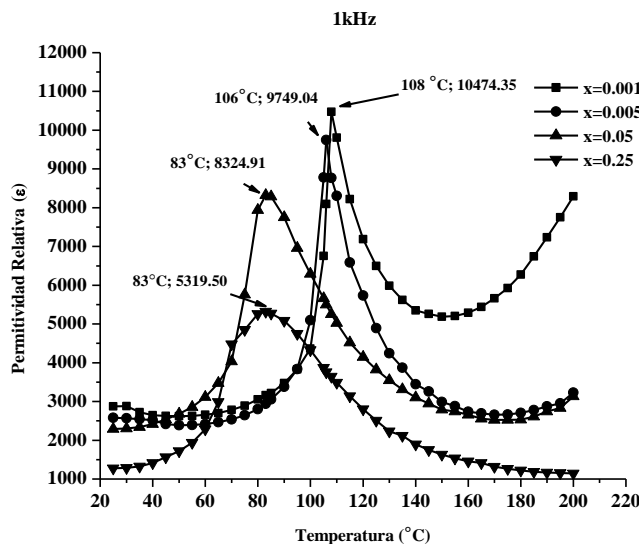


Figura 3. Permittividad relativa vs temperatura de capacitores preparados de $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ to 1 kHz; $0.001 \leq x \leq 0.25$.

La grafica mostrada en la Figura 4 muestra la evolución de la temperatura de Curie (T_c) con respecto a la cantidad de Gd^{3+} como dopante en los electrocerámicos base BaTiO_3 .

La temperatura de Curie del BaTiO_3 es aproximadamente 130°C si la muestra es pura, que sólo se ha conseguido en cerámicas en forma policristalina. Pero por lo general esto no se logra, por lo que la temperatura de Curie que se suele obtener se encuentra alrededor de los 120°C para monocristales. Esto denota la dificultad para estudiar el material, pues los resultados obtenidos difieren de unos autores a otros.

Por debajo de esta temperatura (T_c), la estructura cristalina cambia, de forma que la celda Cúbica Simple, pasa a ser una celda Tetragonal, hasta los 5 o 0°C según las impurezas, donde sufre una nueva transición de fase. En este rango de temperaturas, aparece una polarización espontanea en la dirección $\langle 100 \rangle$ (esto implica seis posibles direcciones de polarización) y el grupo puntual es el $4mm$.

La grafica mostrada en la Figura 4 muestra la evolución de la temperatura de Curie (T_c) con respecto a la cantidad de Gd^{3+} como dopante en los electrocerámicos base BaTiO_3 .

La temperatura de Curie del BaTiO_3 es aproximadamente 130°C si la muestra es pura, que sólo se ha conseguido en cerámicas en forma policristalina. Pero por lo general esto no se logra, por lo que la temperatura de Curie que se suele obtener se encuentra alrededor de los 120°C para monocristales. Esto denota la dificultad para estudiar el material, pues los resultados obtenidos difieren de unos autores a otros.

Por encima de la temperatura T_c la red cristalina posee una estructura cúbica. En esta fase, conocida como fase paraeléctrica, el material no posee polarización espontánea debido a que su configuración iónica es centro-simétrica [13].

La fase ferroeléctrica se caracteriza por un ciclo de histéresis en la dependencia de la polarización P con el campo eléctrico E , mientras que en la fase paraeléctrica la dependencia de la polarización con el campo es reversible. Por debajo de esta temperatura (T_c), la estructura cristalina cambia, de forma que

la celda Cúbica Simple, pasa a ser una celda Tetragonal, hasta los 5 o 0 °C según las impurezas, donde sufre una nueva transición de fase. En este rango de temperaturas, aparece una polarización espontánea en la dirección <100> (esto implica seis posibles direcciones de polarización) y el grupo puntual es el 4mm

La Figura 4 muestra que las temperaturas de Curie obtenidas para las muestras analizadas en esta investigación mostraron valores menores a 110°C, efecto producido por el contenido de Gd^{3+} en el $BaTiO_3$, que, como puede observarse, a medida que se incrementa la cantidad de dopante disminuye T_c . De esta manera, la temperatura a la que el compuesto experimentará la transición de estructura cristalina de romboédrica a cubica simple será menor que en el compuesto puro, generando polarización espontánea a temperaturas menores que 120°C.

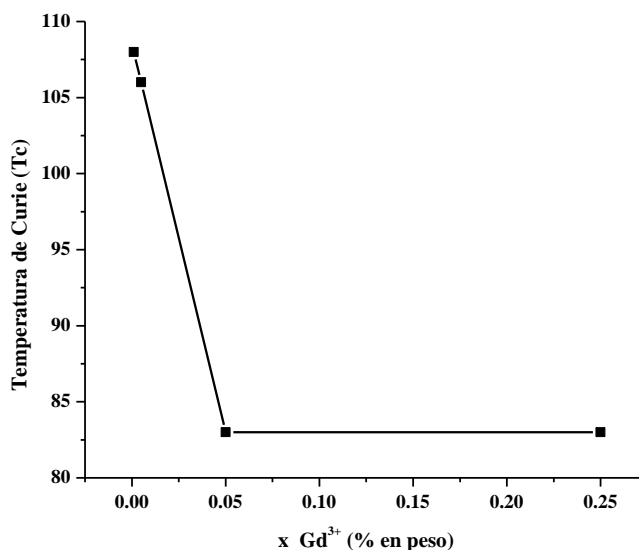


Figura 4. Temperatura de Curie vs Gd^{3+} (%en peso).

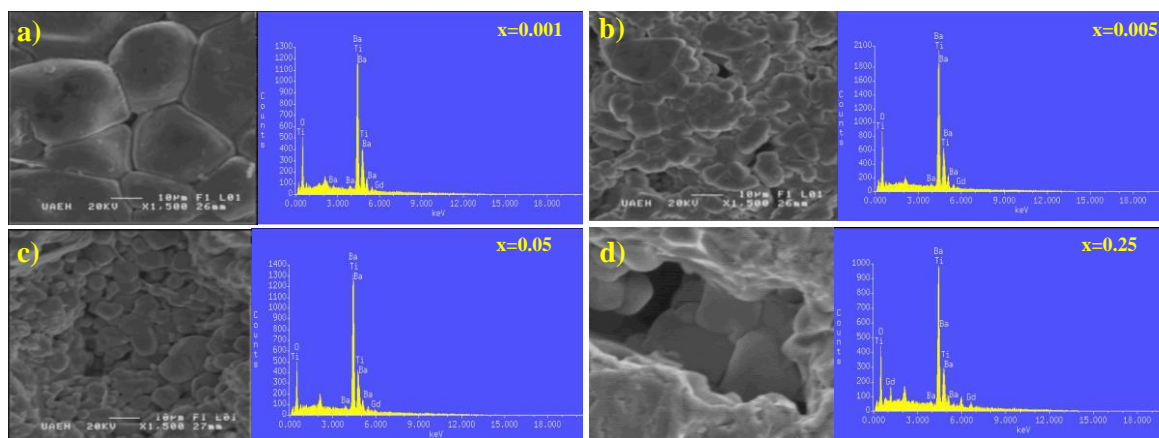


Figura 5. Micrografías MEB-EDS de $BaTiO_3$, dopadas con Gd^{3+} . a) $x = 0.001$, b) $x = 0.005$, c) $x = 0.05$ y d) $x = 0.25$.

3.3 Morfología y Microestructura

La Figura 5 a), b), c) y d) muestra imágenes obtenidas por MEB-EDS de las muestras sintetizadas de $BaTiO_3$ dopadas con Gd^{3+} sinterizadas a 1400 °C para las muestras con $x = 0.001, 0.005, 0.05$ y 0.25

respectivamente. La presencia de Gd^{3+} se puede observar en el espectro EDS y se aprecia que no influye drásticamente en la microestructura. Todas las muestras revelan tamaños de grano comparables de alrededor de $10 \mu m$ (Figura 5 b), c) y d)). Sólo para el caso de $x = 0.001$ (Figura 5 a)), se puede observar el tamaño de grano mayor que $10 \mu m$. También se puede observar que la microestructura es relativamente homogénea con cantidades de porosidad inter-granular. Lo anterior es acorde a lo reportado por otros autores [15].

CONCLUSIONES

Se determinaron las propiedades eléctricas de electrocerámicas base $BaTiO_3$ dopados con Gd^{3+} ($Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O_3$) sintetizados mediante el método de reacción en estado sólido con $x = 0.001, 0.005, 0.05$ y 0.25 , Gd^{3+} (% peso). Los resultados obtenidos mediante DRX revelaron la fase $BaTiO_3$ predominantemente tetragonal. La capacitancia de los electrocerámicos sintetizados fue medida a 1 kHz de frecuencia; estos valores permitieron calcular su permitividad relativa (ϵ). Los valores máximos de (ϵ) se registraron para las muestras con $x = 0.001$, y 0.005 con 10474.35 y 9746.04 . También se observó un decremento de (ϵ) con el aumento de Gd^{3+} , y una disminución de la temperatura de Curie (T_c). Los resultados de MEB-EDS de los materiales sinterizados mostraron una microestructura uniforme constituida por partículas de gama circular.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Fernández P. C., Rivera F. E., Rodríguez P. J.: 2008, 75, vol. 156, pp. 223-230.
- [2] Shirane J.: *Ferroelectric Crystals*, Dover Edition, 1993.
- [3] W. D. Kingery: *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [4] Brozozowski E., Castro M.S.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 20, pp. 2347-2351.
- [5] D. M. Smyth: *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press, 2000.
- [6] L. M. Levinson: *Electronic Ceramics*, Marcel Dekker Inc, NY, 1988.
- [7] H. Yanagida: *The Chemistry of Ceramics*, John Wiley & Sons, Tokyo, 1996.
- [8] R. C. Buchanan: *Ceramic Materials for Electronics; Processing, Properties and Applications*, second edition, Urbana Illinois, pp. 47-49. 1998
- [9] M. Kahn: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1971, vol. 54, pp.455-457.
- [10] H. M. Chan: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, vol. 69 (6) pp.507-10.
- [11] J. Nowotny: *Ceramics International*, 1994, vol. 20, pp. 265-75.
- [12] S. Gevorgian: *Ferroelectrics in microwave tunable devices* 2009.
- [13] M. E. Lines, A. M. Glass: *Principles and applications of ferroelectric* Oxford, 2001.
- [14] T. Maiti, *R. G* 91, 1769 (2008).
- [15] F.R. Barrientos Hernández, I. A. Lira Hernández, C. Gómez Yáñez, A. Arenas Flores, R. Cabrera Sierra, M. Pérez Labra: (2014) 583, 587-592.
- [16] J. P. Hernández-Lara, M. Pérez-Labra, F. R. Barrientos-Hernández, J. A. Romero-Serrano, E. O. Ávila-Dávila, Pandiyar Thangarasu, I. Resendiz-Corona: *Synthesis, structural and electrical properties of $BaTiO_3$ doped with Gd^{3+}* . *Mex. J. Mat. Sci. Eng.* 3(2016)7-12.