

Escuela Politécnica Nacional
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
LABORATORIO DE MATERIALES AVANZADOS - UNIDAD DE
MATERIALES ELECTROCERÁMICOS



Síntesis química de un Material Cerámico -
 BiFeO_3 por el método del Precursor
Polimérico Pechini.

Josué R. León Torres.

Síntesis química de un Material Cerámico - $BiFeO_3$ por el método del Precursor Polimérico Pechini

J. León, C. Costa, L. Lascano.

Departamento de Física, Laboratorio de Materiales Avanzados, Unidad de Materiales Electrocerámicos, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

Resumen

El gran avance tecnológico que se ha dado en las últimas décadas está basado en el desarrollo de materiales avanzados, los mismos que han permitido el aprovechamiento energético de manera más óptima a través de la transformación de un esfuerzo mecánico, eléctrico o de alguna otra índole en energía eléctrica y viceversa, este es el caso de los piezoeléctricos, materiales encargados de dicha transformación y que han hecho posible el desarrollo de dispositivos electrónicos, además de presentar increíbles aplicaciones en el almacenamiento de información como es el caso del $BiFeO_3$, ya que sus características multiferroicas abren grandes posibilidades en interrelacionar sus propiedades eléctricas con las magnéticas para el desarrollo de un dispositivo de almacenamiento de información a través de los diferentes estados que podría presentar como polarizado y magnetizado producidos por estímulos de ambos orígenes tanto eléctrico como magnético.

Palabras clave: piezoeléctricos, multiferroicas, polarizado, magnetizado.

1. Introducción

Los materiales multiferroicos son aquellos que presentan en una misma fase al menos dos propiedades ferroicas como: ferroelectricidad, ferromagnetismo o ferroelasticidad, estas propiedades conducen a la presencia de una polarización eléctrica, magnetización o deformación elástica que pueden ser activadas históricamente mediante un campo eléctrico, un campo magnético o una tensión mecánica, respectivamente. Lo novedoso de estos materiales es que se puede dar un acople de entre dos de estas propiedades abriendo la posibilidad de añadir un grado de libertad más, lo cual permitiría que la magnetización sea activada por un campo eléctrico y la polarización por un campo magnético, justamente este fenómeno es el que produce gran interés debido a sus aplicaciones de activación de una propiedad a otra y viceversa. El primer material que mostró por primera vez ambas características tanto ferroelectricidad como ferromagnetismo fue $Ni_3B_7O_{13}I$, en el año de 1966, consecuentemente se dio una gran ola por el descubrimiento de materiales magnetoeléctricos, los cuales comenzaron en Rusia, todos estos intentos iniciales fallaron en el propósito de conseguir la presencia de ambas propiedades en la misma fase. Un hecho importante fue el estudio de la configuración electrónica, las mismas que proporcionan las características a los compuestos. Los electrones que ocupan la capa d permiten la presencia de un momento magnético y al mismo tiempo que los orbitales d se encuentren ocupados contribuye a la disminución de la distorsión cristalográfica. De esta manera fue como progresó el estudio de materia-

les multiferroicos, caracterizándolos a través de sus estructuras cristalinas y los diferentes grupos a los que pertenecen, otro de estos grupos son los óxidos-perovskitas, los cuales contienen Bi_3 y O_3 , además de un metal de transición trivalente, en nuestro caso particular la perovskita se llama Ferrita de Bismuto o también conocido como Óxido doble de hierro y bismuto - $BiFeO_3$. Las altas temperaturas de transición de fase $T_{Neeel}=370^\circ\text{C}$ y $T_{Curie}=873^\circ\text{C}$ que son presentadas por la ferrita de bismuto es un punto más por el cual existe un gran interés. Para llevar a cabo la síntesis de la ferrita de bismuto hemos en un principio considerado dos métodos y se realizó la comparación entre ambos para determinar cuál nos conduciría a mejores resultados, los métodos fueron los siguientes: Método de Precipitación Controlada y Método del Precursor Polimérico Pechini, el primer método nos presentó falencias a la hora de la estequiometría y poco respaldo en cuanto al proceso de síntesis ya que no se había realizado anteriormente en nuestras instalaciones, por el contrario el método de Pechini presenta exactitud en los cálculos estequiométricos y mucho respaldo en el proceso de síntesis ya que ha sido realizado en varias ocasiones, debido a estos factores seleccionamos el método de Pechini para la realización de la síntesis. Luego de cual hemos obtenido cinco muestras diferenciadas por la temperatura y la agitación a la que fueron sometidas, cuya coloración es naranja-rojiza, característica de las muestras que contienen hierro, a excepción de una. Hemos caracterizado a dos de las cinco muestras a través del análisis de tamaño de partícula dando como resultado del orden de nanómetros.

2. Método del Precursor Polimérico-Pechini

En el proceso de Pechini una solución acuosa de etilenglicol, ácido cítrico y metales iónicos son polimerizados para formar una resina de poliéster, uno de los principales factores para obtener un resultado óptimo es la homogeneidad composicional para la síntesis de multicomponentes óxidos, los mismo que pueden presentar composiciones complejas, con respecto a la distribución de cationes a través del sistema de gel entero. La idea fundamental del método de Pechini es reducir la movilidad de iones metálicos a través de la formación de una matriz orgánica, a través de un proceso llamado Poliesterificación, la cual es una síntesis a baja temperatura que reduce el tiempo de reacción entre los compuesto, además produce la inmovilización de los complejos metálicos en una red polimérica rígida a una escala molecular. La poliesterificación tiene lugar una vez se da la formación de complejos cítricos, la cual ayuda a balancear las diferencias en el comportamiento individual de los iones en la solución, lo cual da como resultado una mejor distribución de iones y previene la separación de los componentes en etapas próximas del proceso. La policondensación del etilenglicol y el ácido cítrico comienza sobre los 100°C, resultando en la formación de un gel de polímero, cuando la temperatura de calcinación es alcanzada 400°C, la oxidación y la pyrolysis de la matriz polimérica empiezan, el resultado de este proceso da la formación del material esperado con un alto grado de homogeneidad. La configuración electrónica de las especies a reaccionar juega un rol importante ala hora de la síntesis, puesto que para la formación de quelatos es indispensable el estudio de las fuerzas de los enlaces moleculares y justamente son los quelatos quienes dan lugar a la formación reticular del polímero.

3. Procedimiento Experimental

3.1. Reactivos

- AC (99% J. T. Baker)
- $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (98% StremChemicals)
- $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98+ % Aldrich)

3.2. Equipos

- Agitador mecánico (IKA RW20 Digital)
- Manta de calentamiento (Heating Mantle)
- Horno Carbolite Digital 1300
- Brookhaven Instruments Corp: ZetaPlus Particle Sizing Software Version 4.20

3.3. Preparación de Soluciones

La cerámica de $BiFeO_3$ logró ser preparada a través del método de Precursor Polimérico basada en la polimerización que se da entre el etilenglicol y el ácido cítrico, seguidos de tratamientos térmicos y procesos de calcinación. En base a las referencias bibliográficas partimos de la relación de 1:4 en masa de ácido cítrico (AC) y etilenglicol (EG), respectivamente, el exceso de alcohol promueve la formación del éster, como precursores fueron utilizados Nitrato de Hierro nona hidratado y Nitrato de Bismuto penta hidratado. La síntesis tomó el siguiente curso; procedimos a realizar ambas soluciones por separado, tanto la de hierro y bismuto para posteriormente mezclarlas. Solución de Bismuto, fueron utilizados 12.6 g de AC (99% J. T. Baker), 30 g de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (98% StremChemicals), y para los solventes se utilizó 45.4 ml de EG y 30.26 ml de agua destilada las mismas que sirvieron como punto de partida ya que dependiendo a condiciones de solubilidad pueden ser variadas. Para la solución de Hierro se utilizó 24.98 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98+ % Aldrich) y 3.45 g de AC (99% J. T. Baker), un gramo de AC por cada gramo de metal, y como referencia utilizamos 12.43 ml de EG y 18.64 ml de agua destilada, ambas soluciones fueron sometidas a agitación constante de 360rpm mediante un rotor mecánico (IKA RW20 Digital), a una temperatura alrededor de 70°C mediante una manta de calentamiento (Heating Mantle), una vez obtenidas ambas soluciones se las procedió a mezclar manteniendo las mismas condiciones de agitación y temperatura, se obtuvo una solución de 100 ml de coloración rojiza, a la cual se la separó en una de 40 ml y otra de 60 ml para estudiar el impacto de la variación de temperatura y agitación en la formación del gel. Al incrementar la temperatura a 112°C de la solución de 60 ml y mantener la misma agitación se obtuvo un gel naranja el cual se encontraba en la parte superior del recipiente Gel1-112-360, en el parte honda del recipiente se encontraba una pasta gelatinosa a la cual se la sometió a un incremento de temperatura hasta alcanzar los 158°C, y manteniendo una agitación de 360 rpm, de la cual obtuvimos Gel2-158-360 y Gel3-158-360, las diferencias se dan en la presencia de dos fases en estas dos últimas muestras. Procedimos de forma similar con la solución de 40 ml, la sometimos a una agitación de 362 rpm y partimos de una temperatura de 42°C y la llevamos a 138°C, al no mantener un control óptimo en el incremento de temperatura obtuvimos dos polvos color naranja rojizo a los cuales los identificamos como: Plv1-138-362 y Plv2-138-362, su diferencia radica a las distintas fases que presenta cada polvo. Fueron distintas las dificultades e inconvenientes que se nos presentó durante el proceso de síntesis, mencionaremos y daremos sugerencias para resolver los principales problemas.

Sugerimos un buen control en el aumento de temperatura ya que este factor es indispensable para la obtención del gel en lugar de una pasta seca, la temperatura ideal a la que se debe llegar con un medido control es de 120°C , además de la agitación a la que sea sometida la solución sugerimos una agitación moderada de 360 rpm. La cantidad de solventes puede considerarse como una referencia ya que para mejorar la solubilidad de ambas soluciones tanto de hierro y bismuto éstas pueden variar. Una vez comenzado el tratamiento térmico un punto clave es la trituration luego de la primera etapa a la cual se lleva la muestra a 350°C , para posteriormente ser calcinada ya que este factor aporta para obtener una mayor homogeneidad del polvo.

3.4. Diagrama del Proceso de Síntesis

El diagrama de síntesis es una estructura que representa los procesos que tuvieron lugar durante la síntesis, la cual se observa en la figura 1.

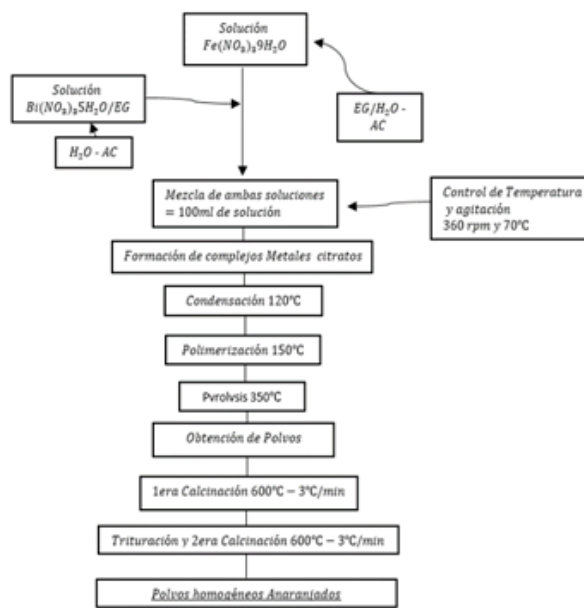


Figura 1: Explicación del proceso de síntesis

3.5. Tratamiento Térmico

Una vez obtenidas las 5 muestras, se procedió al tratamiento térmico. Primeramente se llevó a todas las muestras a una temperatura de 350°C durante 30 min, a una velocidad de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un horno Carbolite Digital 1300, esto favoreció a la eliminación de la matriz orgánica y luego se procedió a la calcinación a una temperatura de 600°C durante 2 horas, a una velocidad de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un horno Carbolite Digital 1300, asegurando la completa eliminación de compuestos orgánicos y aumentando

el grado de cristalización. A partir de esto se procedió a la trituration de las muestras para obtener un polvo homogéneo y de igual coloración, ya que las muestras presentaban dos fases, pigmentación anaranjada y gris, dando evidencia de presencia orgánica, luego de la trituration obtuvimos polvos homogéneos y de igual coloración, rojiza oscura y gris oscuro, a partir de lo cual procedimos a realizar una segunda calcinación a 600°C durante 3 horas, a una velocidad de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un horno Carbolite Digital 1300, para la eliminación completa de los componentes orgánicos, dando como resultado en cada una de las muestras polvos anaranjados y homogéneos. En la figura 2 se resume la coloración, pigmentación que presentaron las muestras dependiendo al tratamiento térmico que se les realizó.

4. Caracterización

4.1. Caracterización por DRX

A partir de la caracterización por DRX esperamos encontrar como fase principal la del BiFeO_3 , es muy poco probable pensar en hallar una fase pura en la cual solo encontremos la presencia del BiFeO_3 , debido a los diferentes inconvenientes que se presentaron en el proceso de síntesis, por ello consideramos de antemano las posibles fases que podrían presentarse, las mismas que dependerán de las concentraciones de Bi , Fe y O que pudieran darse, además de la presencia de componentes orgánicos en baja concentración ya que la calcinación y la coloración de la muestras nos aseguran que gran parte de la matriz orgánica ha sido eliminada.

Se espera haber logrado sintetizar una fase pura de BiFeO_3 , sin embargo no descartamos la posibilidad de que se presenten otras fases como podrían ser: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ y residuos de componentes orgánicos que hayan resistido la calcinación. El siguiente gráfico es el difractograma de la fase pura del BiFeO_3 .

De los difractogramas se espera identificar las diferentes fases que pueden tener lugar en la muestra, lo cual no se logró debido a fallas en el difractómetro. Sin embargo sabemos que si la muestra presentase una fase pura de BiFeO_3 esto se vería reflejado en tres picos consecutivos de mayor intensidad en el difractograma, en caso contrario la fase no es pura y podría ser una mezcla entre: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ o $\text{Bi}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ o incluso de componentes orgánicos que han resistido los tratamientos térmicos. Además a partir de la temperatura de calcinación podríamos asegurar la eliminación de los componentes orgánicos, lo cual será notado en los difractogramas, ya que no deberán presentar nuevas fases a parte de las ya consideradas. Una vez identificamos los tres picos más intensos del patrón, los mismos que se encuentran en: 22, 31 y 32 grados en el eje de 2θ

Muestras	Coloración	1era Calcinación	Coloración	Trituración	Coloración	2da Calcinación
Gel1- 112-300	30%Naranja- 70%Gris	600°C - 2h 3°C/min	Gris Oscuro	SI	Anaranjada rojizo	600°C - 3h 3°C/min
Gel2- 158-360	15%Naranja- 85%Gris	600°C - 2h 3°C/min	Gris Oscuro	SI	Café Oscuro	600°C - 3h 3°C/min
Gel3- 158-360	70%Naranja- 30%Gris	600°C - 2h 3°C/min	Rojizo Oscuro	SI	Anaranjada rojizo	600°C - 3h 3°C/min
PLV1-138- 362	60%Naranja- 40%Gris	600°C - 2h 3°C/min	Café Oscuro	SI	Anaranjada rojizo	600°C - 3h 3°C/min
PLV2-138- 362	85%Naranja- 15%Gris	600°C - 2h 3°C/min	Rojizo Oscuro	SI	Anaranjada rojizo	600°C - 3h 3°C/min

Figura 2: Resumen de Características de los Polvos

habremos obtenido un polvo con una fase pura de $BiFeO_3$.

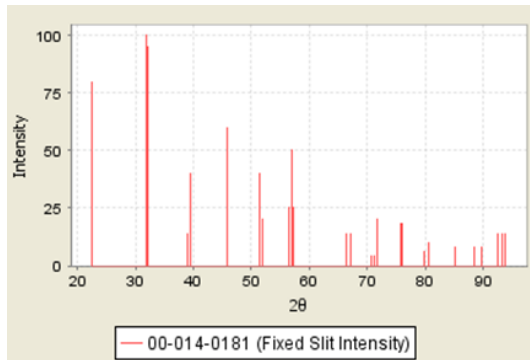


Figura 3: Difractograma: Fase pura $BiFeO_3$

4.2. Análisis de tamaño de partícula

A partir del análisis del tamaño de partícula a través de dispersión de luz láser esperamos haber sintetizado un polvo de tamaño de partícula del orden de los nanómetros, sustentados en los resultados de Popa et al [10].

Parámetros de medida:

Temperatura = 25°C

Suspension = Agua

Viscosidad = 0.890 cp

Índice de Ref. del Fluido = 1.330

Ángulo = 90°

Longitud de Onda = 659.0 nm

Ensayos = 5

Duración de ensayo = 00:00:10

Tiempo total de ensayo = 00:00:50

Resultados de las medidas:

Nombre de la muestra: Gel 1-112-.300 (Combined)

Diámetro efectivo: 477.0

Polydispersidad: 0.217

Baseline Index: 6.5

Tiempo total de ensayo = 00:00:50

Para la segunda muestra se utilizaron los mismos parámetros y se obtuvieron los siguientes resultados:

Nombre de la muestra: PLV1-138-362 (Combined)

Diámetro Efectivo: 525.8

Polydispersidad: 0.267

Baseline Index: 0.0

Tiempo total de ensayo = 00:00:50

5. Conclusiones

Luego de la síntesis y la caracterización hemos logrado obtener cinco muestras: Gel1-112-300, Gel3-158-360, PLV1-138-362 y PLV2-138-362 presentando coloración naranja-rojiza, y Gel2-158-360 café oscura, cuyas apariencias son de polvos homogéneos. A través de la difracción por rayos x esperábamos obtener una fase pura de $BiFeO_3$, además de realizar un análisis del grado de cristalización y de la influencia de la temperatura de calcinación con la presencia de diferentes fases, pero debido a inconvenientes con el difractómetro este análisis ha sido omitido. Sin embargo hemos realizado un análisis de tamaño de partícula a dos de las cinco muestras Gel1-112-300 y PLV1-138-362, ya que son las más representativas de todo el grupo, ya que sus condiciones de agitación y temperatura se diferencian del resto, con lo cual hemos obtenido un polvo de tamaño de partícula de 477 nm y 525.8 nm respectivamente, con lo cual corroboramos el éxito en el proceso de síntesis debido a que se esperaba un tamaño de partícula dentro del orden de los nanómetros.

6. Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias a la colaboración de: Manuel Villagómez (Tesisista de Ingeniería Química, Escuela Politécnica Nacional), Ivan Chango (Investigador en el Centro de Investigación Aplicada a Polímeros - CIAP, Escuela Politécnica Nacional), Elizabeth Zuñiga (Centro de Investigación Aplicada a Polímeros - CIAP, Escuela Politécnica Nacional), Salome Galeas (Investigadora del Departamento de Ciencia de Materiales-Facultad de Ingeniería Mecánica, Escuela Politécnica Nacional)

7. Referencias

1. Jiang Q., Nan C., Wang Y., Synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics, Springer Science, September 2007.
2. Ferri E., Santos I., Radovanovic E., Chemical-Characterization of BiFeO₃ Obtained by Pechini Method, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá.
3. Silva J., Reyes A., Esparza H., Camacho H., Fuentes L., BiFeO₃: A Review on Synthesis, Doping and Crystal Structure, Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, Universidad Autónomas de Ciudad de Juárez, México.
4. Bernardo M. S., Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review, Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, Spain.
5. Kawae T., Tsuda H., Morimoto A., Reduced Leakage Current and Ferroelectric Properties in Nd and Mn Codoped BiFeO₃ Thin Films Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Japan, 2008.
6. Einarsrud M. A., Selbach M., Synthesis of BiFeO₃ by Wet Chemical Methods
7. Villegas M., Caballero A. C., Rodríguez J. E., Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
8. Rodríguez J., Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación, Departamento de Física, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.
9. Mahesh M., Palkar V., Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic, Tata Institute of Fundamental Research, India, 2000.
10. Popa M., Crespo D., Calderón J. M., Synthesis and Structural Characterization of Single Phase BiFeO₃ powders from a Polymeric Precursor.
11. Síntesis de polvo cerámico de Oxido de Circonio estabilizado con calcio de tamaño nanométrico por el método de Pechini, Proyecto previo a la obtención del título de ingeniero en la especialización de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional, Dalia Mariela Sánchez Sandoval, Director: Dr. Victor Guerrero.
12. Agarwal A., Sanghi S., Rietveld analysis, dielectric and magnetic properties of Sr and Ti codoped BiFeO₃ multiferroic, University of Science and Technology, Haryana, India, 2011.
13. López N., Peláiz A., Calderón F., Conductividad y Transiciones de fase en sistemas ferroeléctricos, Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica, Universidad de la Habana, Cuba.
14. Rodríguez J. E., Caballero A. C., Villegas M., Moure C., Durán P., Fernández J. F., Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.
15. Ma Yan, Chen Ming X., Enhanced multiferroic characteristics in NaNbO₃-modified BiFeO₃ ceramics, Department of Materials Science and Engineering, Laboratory of Dielectric Materials, Zhenjiang University, China.
16. Miura K., Kubota M., Azuma M., Funakubo H., Electronic, Structural and Piezoelectric Properties of BiFe_{1-x}Co_xO₃, Department of innovative and Engineered Materials, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japan.
17. Bernardo M. S., Jardiel T., Villegas M., Síntesis y evolución microestructural de cerámicas de BiFeO₃ modificadas con ZnO, Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, España.