

DETERMINACIÓN DE TITANIA DE EUROPIO (Eu_2TiO_5) A PARTIR DE SINTERIZADOS DE ELECTROCERÁMICOS BASE BaTiO_3

J. P. Hernández-Lara^{1,*}, M. Pérez-Labra¹, F. R. Barrientos-Hernández¹, A. Hernández-Ramírez², M. Reyes-Pérez¹, J. Cesar Juárez-Tapia¹, J. Luis Martínez-Gómez¹, C. C. Gutiérrez-Hernández¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca-Tulancingo Km 4.5 Mineral de la Reforma código postal 42184, Hidalgo México. juanp_hernandezlara@hotmail.com

²Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE)-IPN. Zacatenco, código postal 07738, México D.F. México. aurelioh@hotmail.com

* Autor de correspondencia: juanp_hernandezlara@hotmail.com

RESUMEN

Los electrocerámicos base BaTiO_3 policristalinos dopados con europio fueron sintetizados mediante el método de reacción en estado sólido. La molienda de BaCO_3 , TiO_2 y Eu_2O_3 se realizó en un mortero de ágata con acetona como medio de control y composiciones de $x = 0.001, 0.007, 0.05, 0.15, 0.20$ y 0.35 % en peso de Eu^{3+} . Los polvos precursores con tamaño de partícula de $50.22 \mu\text{m}$ para TiO_2 , $11.29 \mu\text{m}$ para BaCO_3 y $7.083 \mu\text{m}$ para Eu_2O_3 fueron mezclados y calcinados a 800°C y sinterizados a 1100 y 1200°C por 5 hrs. Los resultados obtenidos mediante DRX revelaron la fase BaTiO_3 tetragonal predominante para bajas composiciones, y la fase secundaria ortorrómbica Eu_2TiO_5 (óxido de titanio y europio) fue determinada para mezclas con altas concentraciones de Eu^{3+} . El estudio de Eu_2TiO_5 es de particular interés debido a sus propiedades de fotoluminiscencia.

Palabras Clave: Eu_2TiO_5 , BaTiO_3 , Eu^{3+} , electrocerámicos, fotoluminiscencia.

1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos de titanio lantánidos que cristalizan en una estructura tipo pirocloro con fórmula general $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (Re= Tierras Raras) han sido ampliamente investigados en los últimos años por sus interesantes propiedades física y químicas [1,2]. Los lantánidos o sus componentes de óxido que tienen secciones transversales de absorción de neutrones relativamente grandes, compuestos de Europio, Disprosio y Gadolinio, incluyendo $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y Eu_2TiO_5 , se han considerado posibles candidatos para el uso en reactores nucleares [3-5].

La introducción de iones lantánidos como centros de luminiscencia en variedad de redes ofrece mejoras en los materiales luminiscentes, sin embargo, los cristales de pirocloro ideales como $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ no prometen una emisión de luz intensa. Esto se debe a que los iones de Eu^{3+} normalmente están situados para el sitio centrosimétrico en la red cúbica del pirocloro [6].

Muchos tipos de estructuras se han asociados con composiciones de tipo $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ (o $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Z}$). El pirocloro es uno de los que ha recibido una considerable atención desde el

descubrimiento por Cook y Jaffe en 1953 [7], que el pirocloro $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ exhibió las propiedades de ferroelectricidad [8].

La estructura tipo pirocloro primero fue determinado por Gaertner [9], en 1930 que pertenece al grupo espacial $\text{Fd } 3\text{m}(\text{O}7)$. Se ha descrito de diferentes maneras, fue descrito como un derivado de fluorita por Cook y Jaffe [7], como dos redes Interpenetrantes [10], y como una red de octaedros enlazados de esquina a esquina con los cationes A que llenan los intersticios [11].

Otra de las propiedades del pirocloro $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ es la fotoluminiscencia que ha sido reportado por varios autores [12-15]. Sin embargo, la literatura no detalla datos experimentales de fotoluminiscencia sobre sus propiedades de excitación y dependencia de la temperatura.

El óxido de titanio-Europio Eu_2TiO_5 cristaliza en la estructura ortorrómbica en esta investigación se reportan la síntesis y caracterización de Eu_2TiO_5 .

Titania de europio fue sintetizada por la síntesis de reacción en estado sólido, la mezcla de BaCO_3 , TiO_2 y Eu_2O_3 . El propósito de este trabajo es estudiar la formación de titanía de europio (Eu_2TiO_5) en composiciones $x=0.001-0.35$ % en peso de Eu^{3+} .

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los electrocerámicos base BaTiO_3 dopado con Eu^{3+} fueron sintetizadas utilizando la síntesis de reacción en estado sólido o también conocida como mezcla de óxidos de acuerdo al mecanismo $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$; la molienda, BaCO_3 (Sigma-Aldrich N° CAS 513-77-9, 99,9%), TiO_2 (Sigma-Aldrich, CAS No.13463-67-7 99,9%), y Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,9%) se realizó en un mortero de ágata con acetona como medio de control durante 25 minutos y composiciones de $x= 0.001, 0.007, 0.05, 0.15, 0.20$ y 0.35 % en peso de Eu^{3+} . Los polvos precursores (BaCO_3 , TiO_2 y Eu_2O_3) se secaron a 300°C en una mufla LINDBERG. La mezcla de los polvos se colocó en un crisol de alúmina y se calcinaron a 800°C durante 12 hrs. Posteriormente se sinterizaron en un crisol de alúmina a 1100 y 1200°C durante 5 horas en un horno FURNACE THERMOLYNE modelo 46200.

La caracterización de los polvos sinterizados a 1100 y 1200°C se realizó por difracción de rayos X en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 FOCUS. Los resultados obtenidos mediante DRX revelaron la fase BaTiO_3 tetragonal predominante para bajas composiciones, y la titanía de europio Eu_2TiO_5 (óxido de titanio y europio) fue determinada para mezclas con altas concentraciones de Eu^{3+} .

3. RESULTADOS

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvos sinterizados a 1100°C . El patrón muestra que en las composiciones $x= 0.001, 0.007, 0.05, 0.15, 0.20$ y 0.35 % en peso Eu^{3+} se forma BaTiO_3 cúbico con parámetros de red $a= 4.031, b=4.031, c=4.031$, grupo espacial $\text{Pm}3\text{m}$ (JCPDS 310171) y BaTiO_3 tetragonal con parámetros de red $a= 3.994, b= 3.994, c= 4.038$, grupo espacial $\text{P}4\text{mm}$ (JCPDS 050626). Los picos principales de BaTiO_3 cubico se encuentran en las posiciones $2\theta \approx 26.5^\circ, 34.5^\circ, 46.5^\circ, 56.3^\circ, 60.4^\circ, 64.3^\circ, 78.8^\circ$ y para BaTiO_3 tetragonal $2\theta \approx 33.7^\circ, 45.7^\circ$, en este patrón indica que aún no es una fase consolidada ya que aún hay remanente de Eu^{3+} en las posiciones $2\theta \approx 34.6^\circ$ para las composiciones $x= 0.001, 0.007, 0.05, 0.15, 0.20, 0.35$ y $2\theta \approx 39.2^\circ, 56.3^\circ$ para las composiciones $x= 0.05, 0.15, 0.20$ y 0.35 , con una estructura cubica y parámetros de red $a=10.8683, b=10.8683, c=10.8683$, grupo espacial $\text{Ia}-3$ (JCPDS 340392).

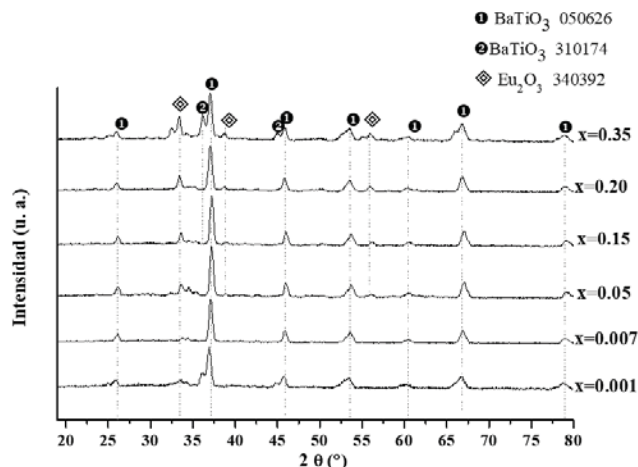


Figura 1. Patrones de Difracción de Rayos X en los polvos sinterizados a 1100 °C. $X=0.001-0.35$ % en peso de Eu^{3+} .

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvos sinterizados a 1200 °C. En el patrón se pueden observar que en las composiciones $x=0.001, 0.007, 0.05, 0.15, 0.20$ y 0.35 % en peso Eu^{3+} se forma BaTiO_3 tetragonal con parámetros de red $a=3.994$, $b=3.994$, $c=4.038$, grupo espacial $P4mm$ (JCPDS 050626) ya consolidado debido a que ya no existe remanente de precursores, pero cristaliza la fase titanio de europio (Eu_2TiO_5) debido a que el sistema llegó al límite de solubilidad en la composición $x=0.15$, conforme se aumenta el dopante también aumenta la intensidad del pico de la fase Eu_2TiO_5 hasta la composición $x=0.35$ en la posición $2\theta \approx 25.6^\circ$, y para la composición $x=0.35$ en las posiciones $2\theta \approx 29.7^\circ, 34.3^\circ, 47.4^\circ$ (JCPDS 221100). De acuerdo a lo reportado por W. M. Yen y M. J. Weber [6], el óxido de titanio-europio Eu_2TiO_5 tiene una estructura tipo pirocloro, cristaliza en la estructura ortorrómbica y presenta propiedades de luminiscencia, Sin embargo, la literatura no detalla datos experimentales de fotoluminiscencia sobre sus propiedades de excitación y dependencia de la temperatura.

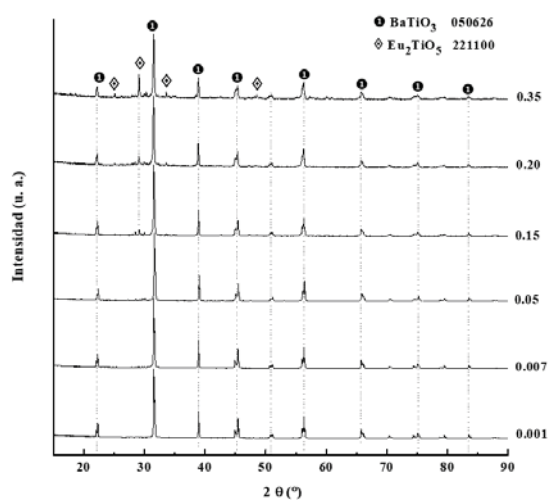


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X en los polvos sinterizados a 1200 °C. $X=0.001-0.35$ % en peso de Eu^{3+} .

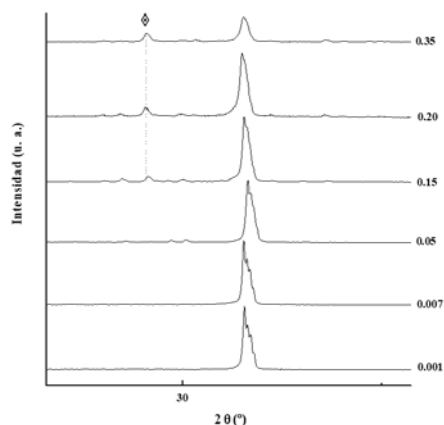


Figura 3. Difractogramas DRX de polvos sinterizados a 1200 °C para diferentes valores de x. Ampliación 26-35°

En la Figura 3 puede observarse una ampliación de los espectros DRX $2\theta=26-35^\circ$ donde se muestra la formación de la fase Eu_2TiO_5 (JCPDS 221100), esta fase, como se ha mencionado cristaliza cuando el contenido de Eu^{3+} fue mayor a $x = 0.15$ % en peso de europio en la posición $2\theta \approx 29.11$ y conforme se aumenta el contenido del dopante la intensidad del pico aumenta esto es debido a que la red se expande por la diferencia de los radios iónicos de $r(\text{Eu}^{3+}) = 1.12 \text{ \AA}$, y el titanio $r(\text{Ti}^{4+})=0.68$.

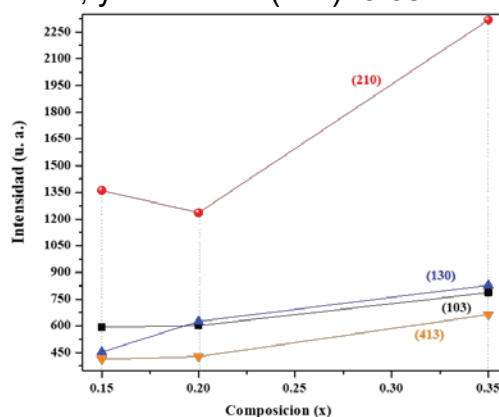


Figura 4. Grafica de Intensidad vs Composición los planos (103), (130), (210), (413) de los polvos sinterizados a 1200 °C.

En la Figura 4 se puede observar la intensidad de los planos (103), (130), (210) y (413) en las composiciones $x=0.15$, 0.20 y 0.35 para la fase secundaria Eu_2TiO_5 relacionada con los espectros de la Figura 2. Conforme aumenta el contenido del dopante la intensidad del pico aumenta esto es debido a que la red se expande. El plano (210) se corresponde el pico característico del Eu_2TiO_5 , y este sigue aumentando con una gran intensidad comparado con los planos (103), (130) y (413).

4. CONCLUSIONES

Los patrones de difracción de rayos X para los polvos sinterizados a 1100 °C revelan la presencia de BaTiO_3 Cubico y tetragonal. Existe la presencia de remanente de Eu^{3+} en los patrones de difracción en las muestras sinterizadas a 1100°C. La formación de BaTiO_3 cúbico y tetragonal en los polvos sinterizados a 1100°C aun no es una fase consolidada

debido a que hay presencia de remanente de Eu^{3+} . Los patrones de difracción de rayos X para las muestras sinterizadas a 1200°C muestra la formación de BaTiO_3 tetragonal como una fase consolidada debido a que ya no hay presencia de remanentes de Eu^{3+} . Se puede observar la formación de titanía de europio (Eu_2TiO_5) en las muestras sinterizadas a 1200°C , en la composición $x = 0.35$ para las posiciones $2\theta \approx 25.6^\circ$, y para la composición $x=0.35$ en las posiciones $2\theta \approx 29.7^\circ$, 34.3° , 47.4° (JCPDS 221100). La fase titanía de europio (Eu_2TiO_5), tiene una estructura tipo pirocloro y cristaliza en la estructura ortorrómbica.

AGRADECIMIENTOS

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas ESIQIE-IPN y al Dr. Aurelio Hernández Ramírez por su apoyo brindado durante la estancia de Investigación realizada en ESIQIE-IPN.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Mrazek, J. Surynek, S. Bakardjieva, J. Bursík, and I. Karsík. *J. Cryst. Growth*, 391 [1] (2014) 25–32.
- [2] T. Orihashi, T. Nakamura, S. Adachi. *J. Am. Ceram. Soc.*, (2016) 1–8.
- [3] K. V. Syamala, G. Panneerselvam, G. G. S.b Subramanian, and M. P. Antony. *Thermochim. Acta*, 475 [1–2] (2008) 76–9.,
- [4] R. Kandan, B. P. Reddy, G. Panneerselvam, and K. Nagarajan. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 112 [1] (2013) 59–61.
- [5] J. Zhang, F. Zhang, M. Lang, F. Lu, J. Lian, and R. C. Ewing. *Acta Mater.*, 61 [11] (2013) 4191–9.
- [6] W. M. Yen and M. J. Weber, *Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties*. CRC, Boca Raton, FL, 2004.
- [7] W.R. Cook and H. Iaffe, *Phys. Rev.* 89, (1953) 1297.
- [8] R. A. McCauley. *Journal of Applied Physics*. 51. (1980) 290.
- [9] H. von Gaertner, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Palaeontol.* (1930) 1.
- [10] A. Sleight. *Inorganic Chemistry*. 7, (1968) 1704.
- [11] A. Bystrom. *Ark. Kemi Mineral. Geol.* 18A. 1(1945).
- [12] M. Faucher and P. Caro. *J. Solid State Chem.*, 12 [1–2] (1975) 1–11.
- [13] P. A. M. Berdowski and G. Blasse. *J. Solid State Chem.*, 62 [3] (1986) 317–27.
- [14] J. Mrazek, M. Surynek, S. Bakardjieva, J. Bursík, J. Probostova, and I. Kask. *J. Alloys Compd*, 645 [5] (2015) 57–63.
- [15] A. Garbout, N. Kallel-Kchaou, and M. Ferid. *J. Lumin.* 169, (2016) 359–66.