

# Efecto de la molienda mecánica en la microestructura de titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ )



## Colaboración

Balter Trujillo-Navarrete; Juan José Hinojosa-Mojarro; Samantha Nereyda Benítez-Suárez; Rosa María Félix-Navarro, Tecnológico Nacional de México Campus de Tijuana

Fecha de recepción: 15 de noviembre de 2023

Fecha de aceptación: 18 de diciembre de 2023

**RESUMEN:** En la presente investigación, se sintetizó titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) por el método de estado sólido, evaluándose el efecto de la molienda mecánica usando un molino de bolas. Se analizaron dos factores: (1) el tamaño de esferas; y (2) el número de ciclos, cada uno con tres niveles (i.e., bajo, medio y alto). Las caracterizaciones fisicoquímicas seleccionadas fueron difracción de rayos-X, complementada con la técnica de refinamiento de Rietveld; y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se aplicó un diseño de factorial completo a las variables: tamaño del cristalito y densidad del material. El análisis de los resultados sugiere el uso de dos ciclos con un tamaño de esfera intermedio, como condición óptima para la obtención de cristalito con tamaño nanométrico. Los resultados son significativos para el procesamiento de trióxidos, y su potencial aplicación.

**PALABRAS CLAVE:** Perovskitas, titanato de calcio, refinamiento Rietveld, microestructura y estructura cristalitos.

**ABSTRACT:** In the present investigation, calcium titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ) was synthesized by the solid-state method, evaluating the effect of mechanical grinding using a ball mill. Two factors were analyzed: (1) the size of the spheres; and (2) the number of cycles, each with three levels (i.e., low, medium, and high). The selected physicochemical characterizations were X-ray diffraction, complemented with the Rietveld refinement technique, and scanning electron microscopy (SEM). A full factorial design was applied to crystallite size and material density variables. The analysis of the results suggests using two cycles with an intermediate sphere size as an optimal condition for obtaining nanometric-sized crystallites.

The results are significant for the processing of trioxides and their potential application.

**KEYWORDS:** Perovskites, calcium titanate, refinement Rietveld, microstructure, and structure crystallites.

## INTRODUCCIÓN

Las perovskita sintéticas fueron reportadas por primera vez por Weber et al. en 1978, usando una mezcla de óxidos, carbonatos u otras sales. Brevemente, el método síntesis consistió en una molienda manual, la calcinación a temperaturas  $> 1000$  °C por tiempos prolongados, obteniendo muestras de composición homogénea. [1], [2].

La perovskita tiene una fórmula general de un trióxido:  $\text{ABO}_3$  con una simetría cúbica perteneciente al grupo espacial  $P_{m-3m}$ . [3] Donde el sitio "A" corresponde al catión en el centro del cubo (p.ej., Ca, Na y La) asociado a 12 átomos de oxígeno. En cambio, el sitio "B" son metales de transición con una coordinación séxtuple, p. ej., Nb, Ta, Ti, Fe y Zr,

localizándose en las esquinas, mientras que el oxígeno ocupa las caras del arreglo poliédrico. [4], [5], [6].

Estos trióxidos pueden presentar vacancias de oxígeno y pérdida en los sitios "A" y "B", asociado a las diferencias de radios iónicos entre átomos. [7], [8] Lo cual genera distorsiones que afectan el enrejillado de celdas unitarias y su estructura electrónica, confiriéndoles mejoras en las propiedades del material, p. ej., mayor estabilidad térmica, detección selectiva mejorada, capacidad de almacenar energía y actividad catalítica.

En las últimas décadas, se ha incrementado el número de estudios relacionados con las perovskitas sintéticas y sus propiedades fisicoquímicas mejoradas. Sin embargo, falta información sobre los cambios a nivel microestructural y estructural en procesos como la calcinación y molienda. Motivo por el cual, se pretende estudiar el efecto de la reducción del tamaño del cristalito de forma sistemática. En el presente proyecto, se sintetizó  $\text{CaTiO}_3$  por el método de estado sólido, evaluando el efecto de molienda mecánica en la microestructura y forma.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Los productos químicos se usaron como se recibieron, los cuales fueron adquiridos en Sigma-Aldrich®: Carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ , ACS), óxido de titanio (IV) fase rutilo ( $\text{TiO}_2$ , 99.9%), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 98%). Todas las soluciones se prepararon usando agua calidad MilliQ® (18  $\text{M}\Omega\text{-cm}$ , Millipore®).

La síntesis de  $\text{CaTiO}_3$  se realizó por el método de estado sólido o cerámico Figura 1. El primer paso consistió en una mezcla de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en una proporción estequiométrica. Se disolvió en 25 ml de etanol a temperatura ambiente, manteniéndose en agitación constante por  $\frac{1}{4}$  h. La solución resultante se secó a  $80^\circ\text{C}$  por 24 h en un horno de convección. Posteriormente, se calcinó el polvo en una mufla a  $1300^\circ\text{C}$  por 4.0 h. Un total de nueve materiales con sus réplicas fueron sintetizados, etiquetándose con el número de síntesis (S#). Los cuales fueron tratados usando un molino de bolas o esferas en un tarro de nylon.

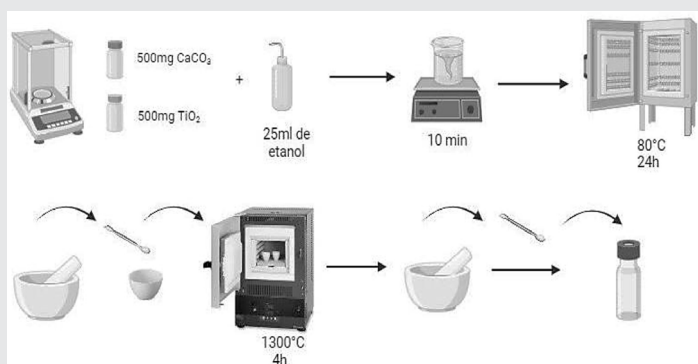


Figura 1. Metodología de síntesis de  $\text{CaTiO}_3$ .  
Fuente: Elaboración propia.

## Caracterización fisicoquímica

La fase cristalina se estudió usando un difractómetro de rayos-X (Bruker®, D8 Advance modelo da Vinci) operado a 40 kV y 35 mA, y equipado con fuente de radiación  $\text{Cu K}\alpha$  en  $1.54187 \text{ \AA}$  y con un detector SSD-160-2. La configuración óptica fue la tradicional Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . Los difractogramas fueron adquiridos en un rango desde  $15$  hasta  $85^\circ$  de  $2\theta$  ( $^\circ$ ) con un paso de  $0.015^\circ$  y un tiempo de 1 s. El refinamiento de Rietveld se ejecutó usando el software Topas® versión 6.0 proporcionado por Bruker®, considerando el error instrumental del equipo. La forma de partícula fue analizada usando un SEM (Tescan®, Vega3).

## Análisis estadístico

El efecto de la molienda mecánica en el  $\text{CaTiO}_3$ , se analizó usando un diseño factorial completo sin bloque para dos factores con tres niveles: (i) diámetro de esferas de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ): 8, 10 y 11.5 mm, y (ii) número de ciclo (0.5 h): 1.º, 2.º y 3.º. El tratamiento aplicado a los polvos fue de forma aleatoria conforme al diseño de experimento, evitando el sesgo de investigación.

## RESULTADOS

La fase cristalina de los materiales sintetizados fue indexada usando la base de datos PDF+4 del International Centre for Diffraction Data (ICDS). En la Figura 2, se muestran los picos de intensidad principales de los planos cristalinos en los valores de  $2\theta$  ( $^\circ$ ): 32.29 (1 2 1), 33.40 (2 0 0), 47.95 (2 0 2), 59.63 (3 2 1), los cuales son coincidentes con la fase cristalina  $\text{CaTiO}_3$  (tarjeta No. 04-023-0780) perteneciente al sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial  $\text{Pnma}$  (62). Además, los picos de intensidad faltantes en  $2\theta$  ( $^\circ$ ): 27.6 y 36.3 pertenecen a  $\text{TiO}_2$  fase rutilo (No. de tarjeta JCPDS 00-21-1276). El resultado sugiere la obtención de la fase cristalina deseada (i.e.,  $\text{CaTiO}_3$ ) y una reacción incompleta debido al exceso de reactivo.

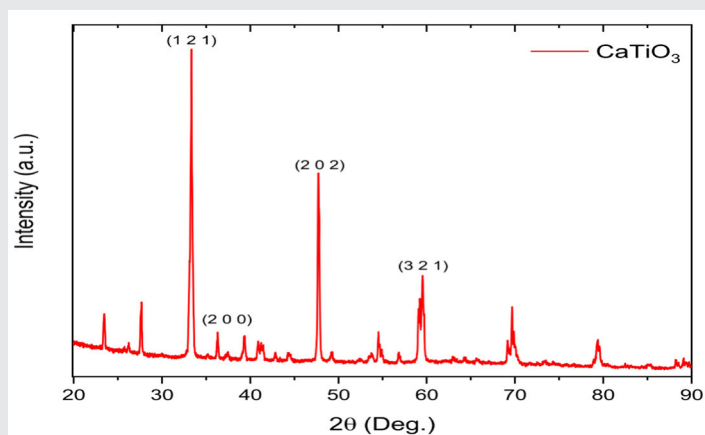


Figura 2. Patrón de difracción de rayos-X ilustrativo de  $\text{CaTiO}_3$ .

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 1, se enlistan los criterios de ajuste para el refinamiento de Rietveld:  $R_{\text{exp}}$ ,  $R_{\text{wp}}$ ,  $R_p$ , y  $\chi^2$ . Estos valo-

res indican una aproximación aceptable entre el perfil experimental ( $Y_{obs}$ ) y el perfil teórico ( $Y_{calc}$ ) conforme a lo indicado en la literatura. El porcentaje de fase cristalina calculado fue de  $89.2 \pm 1.3\%$  para  $CaTiO_3$  y  $10.8 \pm 1.3\%$  para  $TiO_2$ . El resultado indica un método de síntesis reproducible, y una pureza similar o superior a las reportadas en la literatura.

Tabla 1. Criterios de ajuste del refinamiento Rietveld.

	$R_{exp}$	$R_{wp}$	$R_p$	$\chi^2$
S1	4.07	5.94	4.61	1.46
S2	4.06	5.76	4.43	1.42
S3	3.83	4.74	3.74	1.24
S4	3.56	4.51	3.41	1.27
S5	3.39	5.15	3.62	1.52
S6	3.01	6.03	3.78	2.01
S7	3.78	4.85	3.83	1.28
S8	3.28	5.24	3.8	1.6
S9	3.38	5.38	3.69	1.59

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 2, se muestran los dos tamaños de cristalitas calculados a partir de la convolución de la función de Lorentz. (1) El valor  $L_{Vol-FWHM}$  asociado a la altura de las columnas ponderadas por volumen basadas en la anchura del pico de intensidad a media altura FWHM (del inglés Full Width at Half Maximum) con un factor de forma de 0.89; y (2) el valor  $L_{Vol-IB}$  relacionado a la anchura  $\beta$  del pico de intensidad. Ambos parámetros fueron adquiridos del perfil completo de los picos de intensidad teóricos en el difractograma.

Conjuntamente, se reporta el valor  $D_{vol}$  que corresponde al material sin moler, usando la ecuación de Scherrer, i.e., el tamaño medio de los dominios ordenados cristalinos para el plano cristalino (4 0 4). Por último, la densidad del material  $\rho$  calculada a partir del volumen de celda resultante de los parámetros de la celda unitaria (a, b y c).

Tabla 2. Tamaños de cristalitas calculados por diversos métodos y su densidad.

	Tamaño del cristallito (nm)	$L_{Vol-IB}$ (nm)	$L_{Vol-FWHM}$ (nm)	Densidad del cristal ( $g/cm^3$ )
S1	154.2	98.1	137.2	154.2
S2	129.0	82.1	114.8	129.0
S3	124.1	79.0	110.5	124.1
S4	43.1	27.4	38.4	43.1
S5	36.3	23.1	32.3	36.3
S6	31.1	19.8	27.7	31.1
S7	91.8	58.5	81.7	91.8
S8	41.8	26.6	37.2	41.8
S9	38.5	24.5	34.3	38.5

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3, se muestra un gráfico de superficie del  $L_{Vol-IB}$ , donde se puede observar la condición óptima para el tamaño menor del cristallito: dos ciclos usando las esferas de 10 mm de  $ZrO_2$ . Asimismo, la Figura 4 muestra las micrografías SEM de  $CaTiO_3$  tratados. El tamaño de partícula es coincidente con la disminución

del tamaño de cristallito, donde S5 Figura 4d corresponden a la condición mencionada anteriormente.

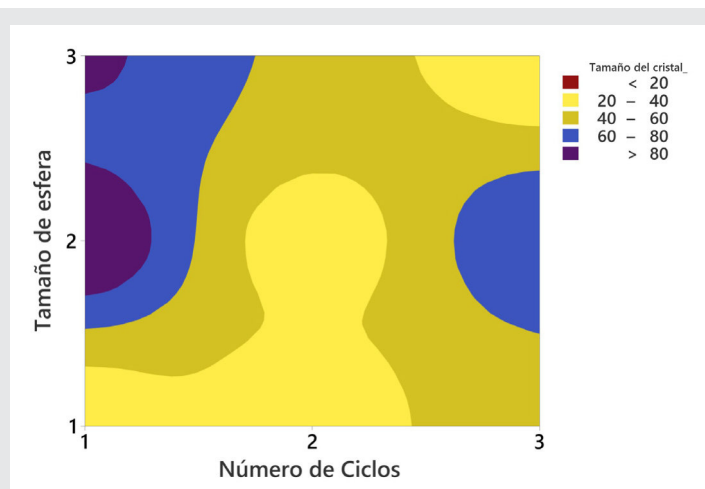


Figura 3. Variable tamaño del cristallito para los factores: número de ciclos vs. tamaño de esfera de  $CaTiO_3$  procesados.

Fuente: Elaboración propia.

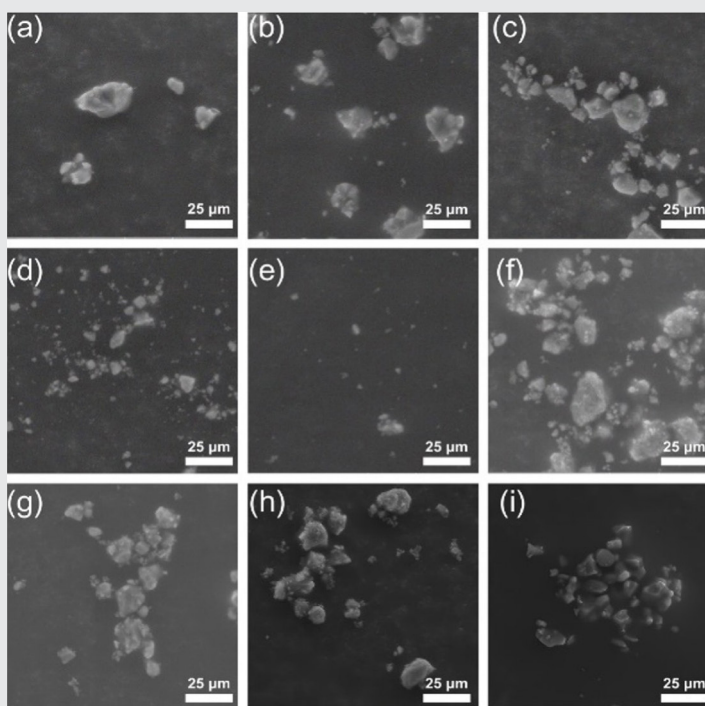


Figura 4. Micrografías SEM de  $CaTiO_3$ . S1 (a), S2(b), S3(c), S4(d), S5(e), S6(f), S7(g), S8(h) y S9(i).

Fuente: Elaboración propia.

La Figura 5 muestra el comportamiento de la densidad ( $\rho$ ), del material sintetizado afectado por la molienda mecánica. Se puede observar un decremento  $\rho$  conforme el incremento del tamaño de esfera usado en un ciclo de molienda, donde los parámetros óptimos identificados para disminuir el tamaño del cristallito exhiben una zona de un valor de densidad significativamente mayor.



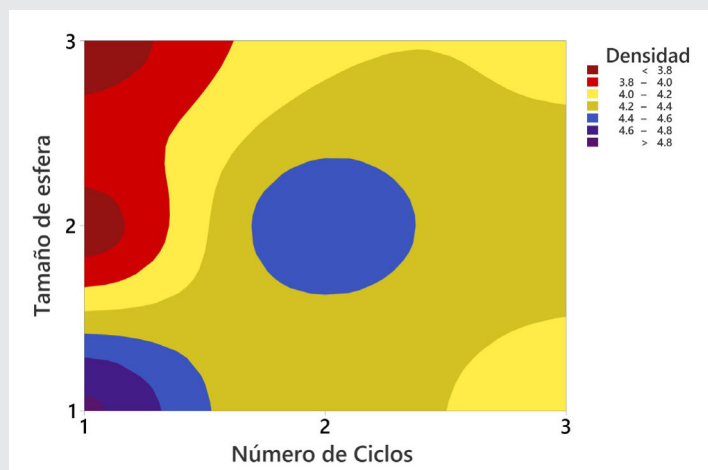


Figura 5. Variable densidad para los factores: número de ciclos vs. tamaño de esfera de  $\text{CaTiO}_3$  procesados.  
Fuente: Elaboración propia.

## CONCLUSIONES

En resumen, investigamos el efecto generado por la molienda mecánica usando un molino de bola en la microestructura de  $\text{CaTiO}_3$ . Los resultados revelaron que el tamaño del cristalito decreció significativamente, obteniendo tamaños menores a 100 nm. El estudio contribuye a la comprensión de los cambios en microestructura, donde se abre una gama de posibilidades para aplicaciones ambientales como el almacenamiento de energía en baterías de ion litio como soporte o sensor de contaminantes ambientales.

## AGRADECIMIENTOS

Al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento para realizar el proyecto No. 17521.23-P. Asimismo, al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías por la beca de posgrado No. 906908 del estudiante Juan José Hinostroza-Mojarro.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] T. Paul, D. Das, B. K. Das, S. Sarkar, S. Maiti, and K. K. Chattopadhyay, "CsPbBrCl<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> type II heterojunction as efficient visible range photocatalyst," *J. Hazard. Mater.*, vol. 380, p. 120855, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120855.

[2] Y. Zhou et al., "A brief review on metal halide perovskite photocatalysts: History, applications and prospects," *J. Alloys Compd.*, vol. 911, p. 165062, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165062.

[3] M. Johnsson and P. Lemmens, "Crystallography and Chemistry of Perovskites," in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007. doi: 10.1002/9780470022184.hmm411.

[4] S. Behara, T. Poonawala, and T. Thomas, "Crystal structure classification in ABO<sub>3</sub> perovskites via

machine learning," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 188, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.commatsci.2020.110191.

[5] J. Jeong et al., "Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells," *Nature*, vol. 592, no. 7854, pp. 381–385, Apr. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03406-5.

[6] Y. Wei, Z. Cheng, and J. Lin, "An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 310–350, Jan. 2019, doi: 10.1039/C8CS00740C.

[7] M. Saruyama, R. Sato, and T. Teranishi, "Transformations of Ionic Nanocrystals via Full and Partial Ion Exchange Reactions," *Acc. Chem. Res.*, vol. 54, no. 4, pp. 765–775, Feb. 2021, doi: 10.1021/acs.accounts.0c00701.

[8] S.-S. Rong, M. B. Faheem, and Y.-B. Li, "Perovskite single crystals: Synthesis, properties, and applications," *J. Electron. Sci. Technol.*, p. 100081, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jnlest.2021.100081.