

FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TANTALATOS DE CALCIO EN SALES FUNDIDAS

Alejandro Aguiar

Área de Química General e Inorgánica, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe S3000AOM, Argentina.

Área temática: Ciencias Exactas.

Sub-área: Química.

INTRODUCCIÓN

Un estudio reciente sobre equilibrio de fases en el sistema Ca-Ta-O (Jacob y Rajput, 2015), ha confirmado la existencia de cuatro óxidos ternarios de tantalato pentavalente: $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$, CaTa_2O_6 , $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. Particularmente, los dos tantalatos con contenidos de calcio intermedios, CaTa_2O_6 y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, se destacan por sus múltiples aplicaciones derivadas de sus propiedades ópticas, dieléctricas y fotocatalíticas, que se combinan con su baja o nula toxicidad. A modo de ejemplo se puede mencionar el empleo de nanomateriales compuestos de tantalatos de calcio para la formación fotocatalítica de H_2 a partir de soluciones de diferentes alcoholes bajo irradiación ultravioleta-visible (Wang et al., 2013-2015). Tales nanomateriales compuestos se sintetizaron en sales fundidas (NaCl-KCl) con relaciones Ta/Ca en los precursores de partida optimizadas en 1,2; 1,6 y 1,8. En todas estas formulaciones, se identificaron al menos dos fases: cúbica CaTa_2O_6 + hexagonal $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ para Ta/Ca = 1,2; cúbica CaTa_2O_6 + hexagonal $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ + ortorrómbica CaTa_2O_6 para Ta/Ca = 1,6 y cúbica CaTa_2O_6 + ortorrómbica CaTa_2O_6 para Ta/Ca = 1,8.

Con el objetivo de aislar formas polimórficas puras de CaTa_2O_6 y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, para su uso como potenciales redes huésped de iones luminiscentes y precursores de pigmentos oxinitruros, se realizaron experiencias exploratorias de síntesis por fusión de sales (Aguiar, 2014). Brevemente, este procedimiento se seleccionó debido al empleo directo del óxido de tantalato como reactivo de partida, evitando así las dificultades de su disolución, y frente a la posibilidad de obtener nanoestructuras definidas. Asimismo, como vía de preparación se destacó por ser simple, versátil, económica, amigable con el medio ambiente y fácilmente escalable a nivel industrial. Los resultados obtenidos a priori fueron muy promisorios para sintetizar la fase cúbica CaTa_2O_6 para Ta/Ca = 2 y la variante hexagonal $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ para Ta/Ca = 1. Sin embargo, no se aislaron muestras estrictamente monofásicas según las variables analizadas. Consecuentemente, se propuso una etapa siguiente de optimización de la síntesis que se describe a continuación.

OBJETIVOS

En este trabajo se estudia la formación de los tantalatos CaTa_2O_6 y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ por el método de fusión de sales, utilizando una mezcla de composición eutéctica de NaCl-KCl. Particularmente, se amplía un análisis previo del efecto de la temperatura sobre la pureza de fases, se complementa la caracterización estructural de cada tantalato y se incluye la evaluación de sus propiedades ópticas.

METODOLOGÍA

Se prepararon mezclas homogéneas de los reactivos de partida y el fundente según: CaCO_3 (Cicarelli, p.a.) + Ta_2O_5 (Aldrich, 99 %), + NaCl-KCl (Cicarelli, p.a.), con una relación molar 1:1:10 y 2:1:10 para CaTa_2O_6 y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, respectivamente. Luego las mezclas se transfirieron a naves cerámicas y se trataron a 700, 800, 900 y 1000 °C en una mufla durante 4 h. Los polvos blancos enfriados lentamente se lavaron varias

Proyecto: CAI+D 2011 Materiales luminiscentes y coloreados basados en niobatos y tantalatos de tierras de raras.

Director del proyecto: Dra. Silvia Alconchel.

Director del autor: Dra. Silvia Alconchel.

veces con agua destilada y se secaron en estufa a 80 °C durante 12 h. Siguiendo el mismo procedimiento y a una temperatura de 900 °C, se preparó además una muestra de referencia sin la adición de CaCO₃.

Todas las fases cristalinas presentes se identificaron por difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro Shimadzu XD-D1 y la radiación K_α del Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Muestras seleccionadas se estudiaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, Perkin Elmer Spectrum RX), espectroscopía láser Raman (LRS, Horiba Jobin Yvon LabRam) y espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DRS UV-Vis, Perkin Elmer Lambda 40-RSA-PE-20).

RESULTADOS

La mezcla de sales NaCl-KCl de composición eutéctica (45/55) posee un punto de fusión de 645 °C, inferior al de sus componentes individuales (NaCl pf: 805 °C, KCl pf: 774 °C). A una temperatura ligeramente mayor a este punto de fusión (700 °C), los resultados de XRD ya revelaron la formación de tantalatos. El cambio estructural más importante se registró al alcanzar los 800 °C. Un posterior aumento en la temperatura de reacción hasta 1000 °C no modificó el resultado previo (Aguiar, 2014), en relación a la mezcla formulada para sintetizar la fase cúbica CaTa₂O₆ (Figura 1A), pero sí permitió obtener la fase hexagonal Ca₂Ta₂O₇, libre de impurezas (Figura 1B). De este modo, el empleo de NaCl y KCl como fundentes contribuyó a disminuir la temperatura de síntesis en 200 °C, respecto a la misma reacción de formación de Ca₂Ta₂O₇ hexagonal sin mineralizadores (Kim et al., 2014).

La caracterización estructural de este último polimorfo se complementó con FTIR y LRS, no contando con referencias bibliográficas previas hasta el presente. Especialmente el espectro LR permitió confirmar la asignación realizada por XRD en la Fig. 1 A, sobre la presencia minoritaria del polimorfo hexagonal Ca₂Ta₂O₇. Sin embargo, no fue posible arribar a la misma conclusión en cuanto a la identificación previa de la forma cúbica CaTa₂O₆ (JCPDS 36-0805). En este caso el espectro LR registrado no fue totalmente coincidente con los estudios publicados sobre fibras monocristalinas cúbicas de CaTa₂O₆ (Teixeira et al., 2011). En su lugar, se observaron bandas con características similares a las asignadas al tantalato ortorrómbico NaTaO₃ (Shanker et al., 2009). La formación de este óxido sería posible considerando el resultado de XRD de la muestra de referencia preparada sin la adición de CaCO₃. Las fases cristalinas identificadas luego de la reacción a 900 °C fueron NaTaO₃ (JCPDS 25-0863) y Na₂Ta₄O₁₁ (JCPDS 38-0463).

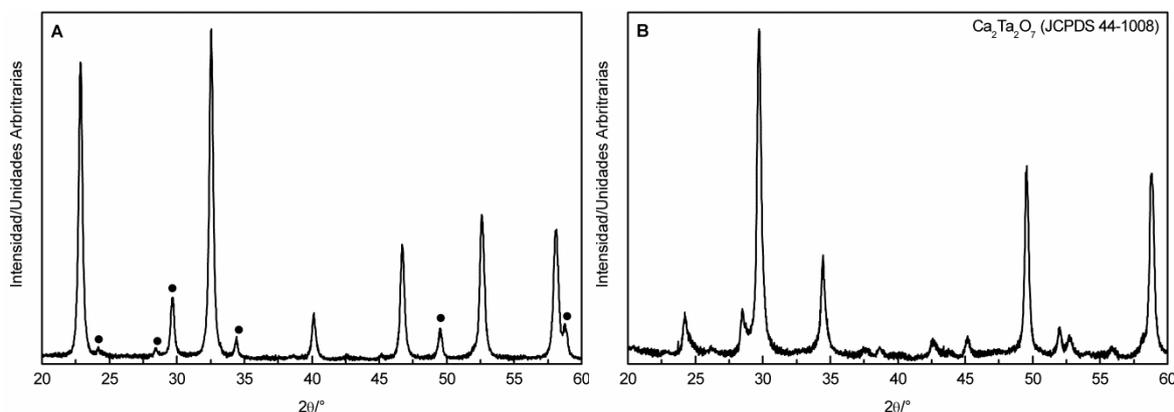


Figura 1: Diagramas XRD de las mezclas formuladas con NaCl-KCl para la síntesis de CaTa₂O₆ (A) y Ca₂Ta₂O₇ (B), luego de la reacción a 1000 °C durante 4 h. • Ca₂Ta₂O₇.

Proyecto: CAI+D 2011 Materiales luminiscentes y coloreados basados en niobatos y tantalatos de tierras de raras.

Director del proyecto: Dra. Silvia Alconchel.

Director del autor: Dra. Silvia Alconchel.

El comportamiento de reflexión y absorción (Kubelka Munk) de luz en el rango ultravioleta-visible de los tantalatos sintetizados a 1000 °C, se detalla en la Figura 2. Para la formulación con menor contenido de calcio, cuya identificación no fue totalmente concluyente en base a los resultados previos, la absorción UV-Vis se registró a una longitud de onda de 272 nm, que corresponde a una energía de 4,6 eV. Cabe notar que la banda de energía prohibida (E_g) tanto para NaTaO_3 (Li et al., 2014; Cuchillo et al., 2013) o CaTa_2O_6 variante ortorrómbica (Domen et al., 2001), se ha informado en valores próximos a 4 eV, dependiendo del método de síntesis. En el caso del polimorfo hexagonal $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, la absorción UV-Vis se corrió ligeramente al azul ($\lambda = 229 \text{ nm}$) y por ende a una mayor energía ($E_g = 5,4 \text{ eV}$). Este valor estimado del “band gap” óptico, fue mayor al publicado por otros autores (Wang et al., 2013), utilizando la misma vía de preparación.

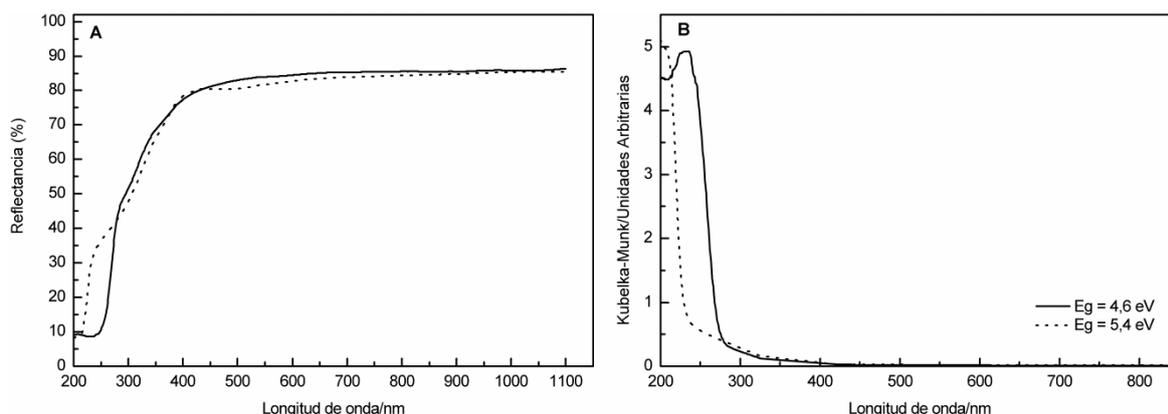


Figura 2: Espectros DRS UV-Vis (A) y su transformación en la función de Kubelka Munk (B) de las mezclas formuladas con NaCl-KCl para la síntesis de CaTa_2O_6 (—) y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (····), luego de la reacción a 1000 °C durante 4 h.

CONCLUSIONES

Mediante el método de fusión de sales se estudió la formación de los tantalatos CaTa_2O_6 y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, en distintas variantes polimórficas. En el caso de la fase cúbica CaTa_2O_6 , las técnicas de caracterización empleadas no permitieron concluir claramente acerca de su síntesis y distinción respecto al tantalato NaTaO_3 . Se propone entonces continuar con el análisis químico y morfológico de los sólidos preparados a fin de confirmar su identificación. Por el contrario, sí se pudo obtener la fase hexagonal $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ pura y a una temperatura menor a la correspondiente al método cerámico convencional. La variable determinante para la síntesis de este óxido fue la temperatura de reacción. Posteriormente, se complementó su caracterización estructural y óptica, sin contar antecedentes bibliográficos previos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Aguiar, A.**, 2014. Explorando la síntesis de tantalatos de potasio y calcio en sales fundidas. XVIII Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Universidad Nacional del Litoral. Grupo X, Resumen extendido 4.2.8.
- Cuchillo, O., Robledo, A., Zanella, R., Villareal, N., López, A.**, 2013. Characterization of NaTaO_3 synthesized by ultrasonic method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 498-501.
- Domen, K., Hara, M., Kondo, J., Takata, T., Kudo, A., Kobayshi, H.; Inoue, Y.**, 2001. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18, 862-866.

Proyecto: CAI+D 2011 Materiales luminiscentes y coloreados basados en niobatos y tantalatos de tierras de raras.

Director del proyecto: Dra. Silvia Alconchel.

Director del autor: Dra. Silvia Alconchel.

- Jacob, K., Rajput, A.**, 2015. Phase relations in the system Ca-Ta-O and thermodynamics of calcium tantalates in relation to calciothermic reduction of Ta₂O₅. *Journal of Alloys and Compounds* 620, 256-262.
- Kim, Y-II.**, 2014. Effects of KCl flux on the morphology, anion composition, and chromaticity of perovskite oxynitrides, CaTaO₂N, SrTaO₂N, and LaTaON₂. *Ceramics International*, 40, 5275-5281.
- Li, G-X., Yang, X., Hai, L-S.**, 2014. Tuning of NaTaO₃ band structure through Mn²⁺ ion doping and the enhanced visible light response. *Chinese Journal Structural Chemistry*, 33, 771-778.
- Shanker, V., Samal, L., Pradhan, G., Narayana, C., Ganguli, A.**, 2009. Nanocrystalline NaNbO₃ and NaTaO₃: Rietveld studies, Raman spectroscopy and dielectric properties. *Solid State Sciences*, 11, 562–569.
- Teixeira, N., Moreira, R., Lobo, R., Andreeta, M., Hernandez, A., Dias, A.**, 2011. Raman and infrared phonon features in a designed cubic polymorphic of CaTa₂O₆. *Crystal Growth & Design*, 11, 5567-5573.
- Wang, P., Chen, P., Kostka, A., Marschall, R., Wark, M.**, 2013. Control of phase coexistence in calcium tantalate composite photocatalysts for highly efficient hydrogen production. *Chemistry of Materials*, 25, 4739-4745.
- Wang, P., Weide, P., A., Muhler, M., Marschall, R., Wark, M.**, 2015. New insight into calcium tantalate nanocomposite photocatalysts for overall water splitting and reforming of alcohols and biomass derivatives. *APL Materials* 3, 104412/1-8.