



Síntesis por sales fundidas y sus aplicaciones en la ciencia de los materiales

Felipe de Jesús Proa Silva*, Edgardo Hernández Chavero, Sagrario Martínez Montemayor

Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas; Departamento de Materiales.
Jesús Cárdenas Valdés y Blvd. Venustiano Carranza; Saltillo, Coahuila, México

(*) felipeproa@uadec.edu.mx.

Recibido: 18/11/2011

Revisado: 19/12/2011

Aceptado: 27/12/2011

Resumen

La síntesis por sales fundidas actualmente representa una gran oportunidad para el desarrollo de investigaciones enfocadas en la ciencia de los materiales, parte de la importancia que ha adquirido a lo largo de los años se debe a su flexibilidad y facilidad de procesado. En comparación con el método convencional de reacción en estado sólido, la síntesis por sales fundidas permite una mejor difusión de las especies reactantes, lo que se traduce en el empleo de menores tiempos y temperaturas de reacción; además, permite un mayor control sobre el tamaño y morfología de la partícula.

Palabras clave: Ciencia de materiales; síntesis por sales fundidas.

Abstract

The molten salt synthesis currently represents a major opportunity for development of research focused on materials science, part of the importance it has acquired over the years was due to its flexibility and ease of processing. Compared with the conventional solid state reaction method, molten salt synthesis allows better diffusion of reactive species, which translate in the use of lower times and reaction temperatures; in addition, allows greater control over the size and particle shape.

Keywords: Material science; Molten salt synthesis.

Introducción

La mayoría de las sales metálicas al ser calentadas por encima de su temperatura de descomposición se transforman en sus correspondientes óxidos metálicos, aunque la temperatura de formación de estos óxidos es generalmente muy alta; sin embargo, cuando la sal es calentada en un electrolito fundido, el óxido puede ser obtenido a una temperatura considerablemente más baja y con una elevada área superficial¹.

La síntesis por sales fundidas (SSF) es una modificación del método de metalurgia de polvos en el cual, una sal de bajo punto de fusión (denominada fundente) y los reactivos de partida, son mezclados y calentados por sobre el punto de fusión de la sal, de manera que al fundirse actúa como solvente para los reactantes^{2,3,4,5}.

El método de sales fundidas es uno de los más simples, versátiles y económicamente viables de los métodos actualmente disponibles para la obtención de polvos cerámicos a gran escala^{4,5,6}. En comparación con el método convencional de reacción en estado sólido, la SSF permite la obtención de polvos monofásicos, con pocas impurezas residuales, a bajas temperaturas y tiempos cortos de reacción^{4,5,6,7}.

La SSF es un método para la preparación de polvos cerámicos que involucra el empleo de una sal fundida como medio de reacción para la preparación de óxidos simples o complejos con morfologías variadas, a partir de las sales (u óxidos) de sus constituyentes^{2,8,9,10}. El medio líquido facilita la movilidad de las especies reactantes, lo que permite una buena homogeneidad del medio de reacción^{5,8}.

Las sales fundidas pueden clasificarse como: sales iónicas simples, aquellas compuestas por haluros metálicos; sales oxianiónicas, aquellas que poseen aniones con átomos de oxígeno; y sales que contienen aniones o cationes orgánicos, como las sales de amonio y fosfonio. Algunos ejemplos típicos de sales empleadas en la SSF son los cloruros, sulfatos, nitratos, carbonatos, boratos, fosfatos, hidróxidos e incluso óxidos¹¹.

Existe una amplia gama de métodos químicos para la síntesis de materiales y nanomateriales, sin embargo, el énfasis actual se centra en el desarrollo de procesos químicos sustentables y ecológicamente amigables, en pro de los principios de la química verde¹. El principal atractivo ambiental de la síntesis por sales fundidas surge de su flexibilidad, facilidad de manejo y escalabilidad, así

como su menor consumo energético comparado con los métodos convencionales^{6,12,13}. La importancia de las condiciones experimentales empleadas para la fabricación de nanoestructuras no puede ser subestimada¹²; de manera que para la síntesis de un compuesto con una estructura y morfología específica se requiere de un buen entendimiento del sistema⁸.

Metodología general de la SSF

El primer paso en la síntesis por sales fundidas consiste en preparar una mezcla homogénea de los reactivos de partida y el fundente^{2,4,12}; para esto suele recurrirse comúnmente a procesos de molienda ya que permiten una mejor homogenización de la mezcla⁴, y al mismo tiempo una disminución en el tamaño de partícula de los componentes. En el caso del empleo de mezclas eutécticas como fundentes, una previa homogenización de las sales puede ser requerida, para lo cual procesos sucesivos de fusión y recristalización de la mezcla eutéctica son empleados para incrementar la homogeneidad del medio¹.

Posteriormente la sal (o mezcla eutéctica) es sometida a un tratamiento térmico por encima de su punto de fusión, de manera que al fundirse, esta actúa como solvente para los reactivos generándose un medio líquido homogéneo^{2, 4,12}. A esta temperatura las moléculas de los precursores se dispersan, disocian, reorganizan y difunden rápidamente a través del medio^{4,12}; al mantener aun más el calentamiento, las partículas del producto se empiezan a formar mediante mecanismos de nucleación y crecimiento^{4,12}, los cuales serán discutidos más adelante.

Después de un determinado tiempo de reacción la mezcla es enfriada volviendo el fundente a su estado sólido, posteriormente éste es removido mediante lavados con agua desionizada, dejando solo el producto de interés^{2,4,12}. Para lograr la obtención de polvos no aglomerados un buen control del proceso de secado posterior a la remoción del fundente resulta de gran importancia^{4,12}.

Generalmente suelen emplearse como fundentes sales de bajo punto de fusión, aunque en muchos casos también suelen usarse mezclas eutécticas de dos o más componentes debido a que presentan un punto de fusión menor al de cualquiera de sus componentes individuales^{1,2,12}. Un punto importante a favor de la SSF es que una vez separada la sal empleada como fundente esta puede ser recristalizada y reutilizada⁶.

Mecanismos de reacción en la SSF

En la SSF se diferencian dos mecanismos de reacción, el de plantilla de crecimiento y el de disolución-precipitación; en el primer mecanismo uno de los

reactantes es poco soluble en el fundente, mientras que en el segundo ambos reactantes son altamente solubles en el fundente^{6,13}.

En el mecanismo de plantilla de crecimiento, el reactivo más soluble se disuelve en el fundente y difunde a través de la superficie de las partículas del reactivo menos soluble, el cual proporciona la superficie para que se lleve a cabo la reacción^{6,13}. La formación del producto se lleva a cabo sobre la última capa sin disolver del reactante menos soluble¹³. La reacción es rápida en su etapa inicial pero se vuelve lenta con la acumulación de la capa de producto sobre la superficie de la partícula; esto se debe a que la especie que difunde debe sobrepasar la capa de producto formado para continuar la reacción¹³. Las partículas del producto obtenido conservan el tamaño y la morfología del reactivo menos soluble¹³.

En el mecanismo de disolución-precipitación la formación de las partículas del producto se lleva a cabo en dos etapas: la reacción y el crecimiento. En la etapa de reacción ambos reactantes se disuelven en el fundente generándose un medio líquido uniforme, posteriormente las partículas del producto precipitan del seno del fundente al sobrepasar su valor límite de solubilidad^{2,6,13}. En la segunda etapa, una vez que los reactantes se han disuelto en su totalidad, las partículas del producto por debajo de un cierto tamaño crítico se redisuelven y precipitan sobre la superficie de partículas más grandes, ocasionando el crecimiento de los cristales^{2,6,13}. A menudo las partículas del producto obtenido muestran tamaño y morfología diferentes al de los reactantes⁶. En este tipo de síntesis, la mezcla, difusión y reacción de las sustancias se lleva a cabo en el medio líquido, de manera que la reacción es más rápida y la temperatura de síntesis es mucho menor, comparada con el mecanismo de plantilla de crecimiento⁶.

El mecanismo de disolución-precipitación puede emplearse para reducir al máximo la temperatura de síntesis, mientras que el mecanismo de plantilla de crecimiento puede emplearse para obtener partículas de un tamaño y morfología deseados⁶.

Consideraciones del método de SSF

El tiempo y la temperatura de reacción están determinados por las características físicas y químicas del sistema reactante-fundente, y son específicas para cada caso; por lo que resulta sumamente importante realizar una buena selección de ambos para conocer más a fondo el sistema.

La selección del fundente para la SSF es crítica para el control de la estequiometría y morfología del producto deseado. Hay tres requerimientos principales para la selección del fundente; primero, su punto de fusión debe ser bajo y apropiado para la síntesis de la fase deseada;

segundo, debe poseer una buena solubilidad de manera que pueda ser fácilmente eliminado por lavados con agua desionizada después de la síntesis; y tercero, debe ser química y térmicamente estable con el fin de evitar reacciones indeseadas con los reactantes o el producto^{2,3,4,10}. En una mezcla típica suele emplearse de un 80 a un 120 % en peso de la sal en relación con los reactantes². Cambios en la cantidad y tipo de sal pueden provocar una gran diferencia en las características del polvo dado que estos factores son responsables del mecanismo de reacción y crecimiento⁴.

La sal empleada como fundente debe presentar una baja viscosidad a fin de facilitar la difusión de las especies (1×10^{-5} a 1×10^{-8} comparada contra 1×10^{-18} cm^2/s para reacciones en estado sólido)^{3,9,14}, lo que permite que la reacción se complete a una temperatura relativamente menor y en un corto periodo de tiempo⁶. Es deseable tener una viscosidad de la sal fundida entre 1 y 100 MPa debido a que una elevada viscosidad puede retardar el proceso de crecimiento⁹.

Respecto al tamaño de partícula de los reactantes, en la síntesis por sales fundidas controlada por el mecanismo de disolución precipitación, dado que los reactivos son altamente solubles en el fundente se pueden emplear materias primas relativamente “gruesas”⁶. Sin embargo, cuando la reacción es controlada por el mecanismo de plantilla de crecimiento la reducción del tamaño de partícula, en especial del reactivo menos soluble, es crucial para lograr la reducción en la temperatura de síntesis; ya que con la reducción del tamaño de partícula del reactivo menos soluble se incrementa el área de contacto líquido-sólido, y el espesor de la capa de producto formada sobre la superficie de la partícula se ve disminuido, lo cual acelera la velocidad de reacción del mecanismo que controla este tipo de reacciones⁶.

Aplicaciones del método de SSF

Debido a que la síntesis por sales fundidas permite la preparación de polvos cerámicos a bajas temperaturas y en tiempos cortos de reacción, su empleo ha sido ampliamente reportado en las diversas áreas de la ciencia de materiales, en especial en la preparación de materiales avanzados con estequiometrías complejas y morfologías específicas. A continuación se presenta una breve reseña de algunas investigaciones relacionadas con la síntesis de materiales por el método de sales fundidas.

Materiales para cátodos en baterías recargables

Debido a la gran cantidad de aplicaciones comerciales que presentan las baterías recargables en dispositivos portátiles, numerosas investigaciones se centran en el

desarrollo de materiales que posean una gran capacidad de descarga, mediante el empleo de un método sencillo que permita su fabricación a gran escala. En este sentido, se reporta la síntesis de nanopartículas de $\text{AgV}_4\text{O}_{11}$ mediante el método de sales fundidas, empleando como materia prima un precursor obtenido por síntesis en fase líquida (a partir de AgNO_3 y NH_4VO_3) y NiNO_3 como fundente, en una relación 1:4; el tratamiento térmico empleado en este estudio fue de 300°C por 2 h, y el polvo de $\text{AgV}_4\text{O}_{11}$ obtenido mediante esta metodología presentó un tamaño de partícula de 40 nm y una capacidad de descarga de 269 mAh/g⁷. Por otra parte se ha investigado la síntesis de LiMnO_4 a partir de MnO_2 y LiCl , empleando un tratamiento térmico de 900°C durante 5 h; las partículas del polvo obtenido presentaron una forma irregular y distribución del tamaño de partícula entre 5 y $50 \mu\text{m}$ ¹⁵. Además en otro estudio se desarrolló la síntesis de MgFeSiO_4 a partir de MgO , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y SiO_2 , empleando KCl como fundente, en una relación molar reactante:fundente de 1:4, y empleando un tratamiento térmico de 900°C durante 6 h; el material obtenido mediante dicho procedimiento presentó una capacidad de descarga de 125.1 mAh/g¹⁶.

Materiales multiferroicos

Los materiales multiferroicos son aquellos que presentan propiedades ferroeléctricas y un ordenamiento magnético, las cuales son parámetros mutuamente excluyentes; recientemente este tipo de materiales han atraído un enorme interés a causa de sus inusuales propiedades físicas y sus potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos de almacenamiento de datos. Dentro de la escasa lista de estos materiales destaca la ferrita de bismuto, que presenta una elevada temperatura de Néel ($\sim 370^\circ\text{C}$) y de Curie ($\sim 830^\circ\text{C}$)^{17,18}. Un estudio previo reporta la síntesis de BiFeO_3 mediante el método de SSF partiendo de un precursor obtenido por disolución-evaporación en medio acuoso (de una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y ácido tartárico), y empleando como fundente una mezcla eutéctica de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ (51:49) en una relación molar 30:1 fundente-precursor. En este trabajo la mezcla fue tratada a 500°C durante 4 h, y el producto obtenido presentó una distribución del tamaño de partícula de 200-400 nm¹⁷. Otra investigación similar reporta la síntesis de BiFeO_3 a partir de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 , empleando como fundente NaCl en una relación molar de 1:1; en este caso el tratamiento térmico empleado fue de 750°C durante 2 h, el polvo obtenido presentó una morfología cúbica de aproximadamente $2 \mu\text{m}$, y elevada constante dieléctrica (aprox. 100)¹⁸. En un estudio más reciente se reporta la síntesis de $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ partiendo de una mezcla de óxidos en una relación 1:20 respecto al fundente (NaCl); en este caso la mezcla fue tratada a 800°C

durante 30 min, y el producto obtenido presentó una distribución del tamaño de partícula alrededor de $2 \mu\text{m}^{19}$.

Materiales piezoeléctricos

Los piezoeléctricos son un tipo de material funcional que permite la conversión de la energía mecánica en energía eléctrica o viceversa, y son de gran importancia en la electrónica debido a sus aplicaciones en el procesamiento y almacenamiento de datos. Una investigación reciente reporta la síntesis de $(\text{K}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ a partir de los óxidos correspondientes, empleando como fundente una mezcla eutéctica de K_2CO_3 - Na_2CO_3 (0.45:0.55), en una relación del 8% en peso de la sal respecto a los óxidos, bajo un tratamiento térmico de 800°C durante 2 h; el material obtenido presentó una morfología cúbica con tamaño de partícula de 100 nm, mientras que el estudio de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas muestran valores de constantes dieléctrica y piezoeléctrica de 612 y $216 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, respectivamente²⁰, además se reporta la síntesis de $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$, partiendo de K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 y Li_2CO_3 , empleando la misma mezcla eutéctica y una relación molar de 1:1.3 de la sal respecto a los reactantes, en este caso se empleó un tratamiento térmico de 740°C durante 2 h; la fase obtenida presentó un tamaño de partícula de 300 nm, y los valores reportados para las constantes dieléctrica y piezoeléctrica fueron de 558 y $213 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, respectivamente²¹. Por otra parte, también se reporta la síntesis de $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9$, a partir de Bi_2O_3 , CaCO_3 y Nb_2O_5 en un medio fundido de NaCl-KCl a una temperatura de 1050°C ; en este estudio el óxido obtenido presenta una constante dieléctrica de 350, además, las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, mostraron valores de polarización remanente de $0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con una coercitividad de $48.6 \text{ kV}/\text{cm}^{22}$.

Conclusiones

El método de síntesis por sales fundidas presenta un gran potencial de aplicación para la fabricación de materiales avanzados dentro de las diversas áreas de la ciencia de materiales por cuatro aspectos principales: primero, debido a las propiedades fisicoquímicas únicas del sistema reactante-fundente, es posible lograr la obtención de polvos cerámicos a bajas temperaturas y en tiempos cortos de reacción; segundo, el ajuste adecuado de la relación reactante-fundente permite un mejor control de la morfología y el tamaño de partícula del material; tercero, desde un punto de vista ecológico la SSF es un método amigable con el ambiente, ya que al trabajar a una menor temperatura y en un ambiente análogo a las reacciones en medio acuoso la emisión de contaminantes es mínima; y cuarto, gracias a su bajo consumo energético y a la sencillez del método, el proceso es rentable y fácilmente escalable para su producción a gran escala.

Referencias

1. R Rastogi, N Singh, S Shukla. Synthesis of NiO nano crystals through nitrate eutectic melt. **Indian J. Engineering & Material Science**, **17**, 477-480 (2010).
2. C Sikalidis. Advances in ceramics – synthesis and characterization, processing and specific applications. InTech, Croatia. Pp 75-100 (2011).
3. R Arendt, J Rosolowski, J Szymaszek. Lead zirconate titanate ceramics from molten salt solvent synthesized powders. **Mat. Res. Bulletin**, **14**, 703-709 (1979).
4. K Yoon, Y Cho, D Kang. Review Molten salt synthesis of lead-based relaxors. **J. Mat. Sci.**, **33**, 2977-2984 (1998).
5. B Yan, F Lei. Molten salt synthesis, characterization and luminescence of $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors. **J. Alloys & Compounds**, **507**, 460-464 (2010).
6. S Zhang. Low temperature synthesis of complex refractory oxide powders from molten salts. **J. Pakistan Materials Society**, **1(2)**, 49-53 (2007).
7. X Cao, L Xie, H Zhan, Y Zhou. Facile preparation of $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ nanoparticles via low-temperature molten salt synthesis method. **Inorganic Materials**, **44(8)**, 999-1002 (2008).
8. C Matei, D Berger, P Marote, J Deloume. Molten salt synthesis of lanthanum cuprate, $\text{La}_2\text{CuO}_4+\delta$. **J. Electroceramics**, **24**, 64-66 (2010).
9. C Duran, G Messing, S McKinstry. Molten salt synthesis of anisometric particles in the $\text{SrO-Nb}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ system. **Mat. Res. Bulletin**, **39**, 1679-1689, (2004).
10. A Cüney. Molten salt synthesis of calcium hydroxyapatite whiskers. **J. Am. Ceramic Society**, **84(2)**, 295-300 (2001).
11. J Knifton. Ruthenium melt catalysis producing chemicals from synthesis gas. **Platinum Metals Review**, **29(2)**, 63-72 (1985).
12. Y Mao, T Park, F Zhang, H Zhou, S Wong. Environmentally friendly methodologies of nanostructure synthesis. **Small**, **3(7)**, 1122-1139 (2007).
13. W Lee, D Jayaseelan, S Zhang. Solid-liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics. **J. European Ceramic Society**, **28**, 1517-1525 (2008).
14. B Su. Novel fabrication processing for improved lead zirconate titanate (PZT) ferroelectric ceramic materials. Thesis (PhD), University of Birmingham, Faculty of Engineering, United Kingdom. Pp 29-77 (1998).
15. M Helan, L Berchmans, A Hussain. Synthesis of LiMn_2O_4 by molten salt technique. **Ionics**, **16**, 227-231 (2010).
16. Y Li, Y Nuli, J Yang, T Yilinuer, J Wang. MgFeSiO_4 prepared via a molten salt method as a new cathode material for rechargeable magnesium batteries. **Chinese Science Bulletin**, **56(4)**, 386-390 (2011).

17. X Zheng, P Chen, N Ma, Z Ma, D Tang. Synthesis and dielectric properties of BiFeO₃ derived from the molten salt method. **J. Mat. Sci.: Materials in Electronics**. Published online 13 October 2011.
<http://www.springerlink.com/content/8117k442h6615814/>
18. X He, L Gao. Synthesis of pure phase BiFeO₃ powders in molten alkali metal nitrates. **Ceramics International**, **35**, 975-978 (2009).
19. L Zhai, Y Shi, J Gao, S Tang, Y Du. Multiferroic properties of single-crystalline Bi_{0.92}La_{0.08}FeO₃ microsized particle synthesized by molten salt method. **Ceramics International**, **37**, 3687-3690 (2011).
20. J Li, Q Sun, W Ma. Molten salt synthesis of (K_{0.47}Na_{0.47}Li_{0.06})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. **Transactions of Tianjin University**, **16**, 152-155 (2010).
21. J Li. Characterization of ternary (Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}Li_xNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics prepared by the molten salt method. **J. Mat. Sci.**, **46**, 6364-6370 (2011).
22. X Tian, S Quo, B Wang, W Shang, J Zhao. Grain oriented growth and properties of ultra-high temperature CaBi₂Nb₂O₉ piezoelectric ceramics. **Science China Chemistry**, **54(10)**, 1552-1557 (2011)