



VII encuentro
Participación de la
Mujer
en la Ciencia



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CaMnO_3 DOPADA CON LANTANO OBTENIDA MEDIANTE EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN

L.Hernández., F. Legorreta., L.E. Hernández., A.M. Bolarín., F. Sánchez ^a

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo 42184, México, hcruz@uaeh.reduaeh.mx

RESUMEN

En este estudio se efectuó la síntesis y caracterización de la manganita de calcio dopada con lantano, $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{MnO}_{3+\delta}$ la cual fue obtenida por el método de combustión empleando urea como combustible. La síntesis se llevó a cabo en una mufla a una temperatura de 873.15 K utilizando como precursores nitratos de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, los reactivos se mezclaron con agua en las proporciones estequiométricas necesarias, además se le aplicó tratamiento térmico a 1173.15 K por un lapso de dos horas a fin de ver posibles cambios cristalográficos. El material obtenido fue evaluado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis de Tamaño de Partícula (ATP). Se logró obtener una solución sólida de manganita de calcio dopada con lantano por el método de combustión, las imágenes de MEB, muestran partículas de morfología irregular y porosa con tamaños de poros que oscilan entre 2 y 5 μm .

1 INTRODUCCIÓN

Las manganitas son una amplia familia de materiales cerámicos cristalinos, cuya estequiometría general es ABO_3 , donde A es el catión mayor y, B el menor. Cuando el átomo B es substituido por Manganese estos compuestos adquieren el nombre de manganitas ⁽¹⁾. Las manganitas tienen una composición química: $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$; donde las posiciones A pueden ser ocupadas por iones alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras y las posiciones B están ocupadas generalmente por un metal de transición. Estos compuestos constituyen una de las estructuras más básicas e importantes, que proporcionan versatilidad y un amplio potencial de aplicaciones tecnológicas ⁽²⁾, tales como sensores, imanes permanentes, catalizadores y pigmentos ⁽³⁾. Recientemente se ha hecho especial énfasis en sus características magnéticas y eléctricas, ya que muestran una gran variedad de propiedades interesantes, incluyendo el fenómeno de Magnetorresistencia Colosal (MRC) ⁽⁴⁾, la cual es observada en algunos compuestos a temperatura ambiente y ha sido aplicada en diversos sensores de dispositivos electrónicos ⁽⁵⁾.

Trabajos anteriores han demostrado que los polvos de manganitas de calcio dopadas con lantano presentan excelente respuesta magnética ^(6, 7), al igual que García y colaboradores ⁽⁸⁾, quienes reportaron las propiedades magnéticas de una manganita de $\text{La}_{2/3}\text{B}_{1/3}\text{MnO}_3$ con $\text{B}=\text{Ca}$, Sr, por la ruta, nitrato-citrato-gel-combustión.

Para la obtención de manganitas dopadas existen diferentes métodos de síntesis como: sol-gel ⁽⁹⁾, depositación de película delgada ⁽¹⁰⁾, reacción en estado sólido ⁽¹¹⁾, co-precipitación, mecano-química ^(12, 13), y el método de combustión. Este último método hace uso de

reacciones redox altamente exotérmicas para obtener mezclas y compuestos deseados, tiene la ventaja de ser simple, ya que se emplea un equipo relativamente sencillo, es rápido, energéticamente económico y proporciona productos de alta pureza ⁽¹⁴⁾. Teniendo en consideración que son pocos los trabajos que reportan la síntesis de manganitas de calcio dopadas con lantano y aprovechando las ventajas que presenta el método de combustión en este trabajo se realizó la elaboración de polvos cerámicos de $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{MnO}_{3+\delta}$ por el método de combustión empleando urea como combustible.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Método de combustión

La manganita de calcio dopada con lantano fue sintetizada empleando el método de combustión, usando nitratos precursores de, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y (Aldrich, 99.9%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 98%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, (Aldrich, 99%) y urea (REASOL, 99%) como combustible.

Las sales, junto con la urea, se disolvieron en la mínima cantidad de agua posible hasta obtener una solución translúcida. Después de ello, se introdujo la solución acuosa en una mufla previamente calentada a 873.15 K. El proceso de combustión se llevó a cabo por aproximadamente 15 minutos, en el transcurso de los cuales, se observó una rápida evaporación del agua de la solución con desprendimiento de gases y finalmente la formación de incandescencia, mostrando una reacción espontánea y exotérmica.

Finalmente se efectuó la calcinación de la solución sólida resultante a 873 K durante dos horas. El producto obtenido poseía una estructura porosa parecida a espuma seca de color negro brillante, acompañado de esponjas con la misma apariencia y de textura frágil. A la muestra se aplicó tratamiento térmico a 1173.15 K por un lapso de dos horas a fin afinar las señales en el difractograma y ver los posibles cambios en morfología y tamaños de partícula. Transcurridas dos horas, se dejó enfriar a temperatura ambiente, y se realizó la caracterización correspondiente.

2.2. Análisis cristalográfico

Para determinar las fases presentes así como la cristalinidad de la muestra se empleó un difractómetro de rayos X (XRD) marca INEL, modelo Equinox 2000. Los difractogramas fueron tomados en un intervalo 2θ de -20-70 con incrementos de 0.03° la radiación empleada fue de radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.5418\text{Å}$). Los patrones de difracción de los polvos fueron medidos a temperatura ambiente

2.3. Morfología y tamaño de partícula

La morfología y distribución del polvo obtenido fue analizado en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Jeol, modelo JSM-6300 a 30 kV. El tamaño de partícula fue determinado con un equipo marca Beckman & Coulter, modelo LS.13320.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis cristalográfico

La formación de la fase manganita fue confirmada por difracción de rayos X. La Figura 1 muestra los difractogramas de la muestra, (a) tratada térmicamente a 1173.15 K por 2 horas, y (b) calcinada a 873.15 K durante 2 horas. Los picos correspondientes a la manganita y al La_2O_3 están representados por el símbolo (M) y (O), respectivamente.

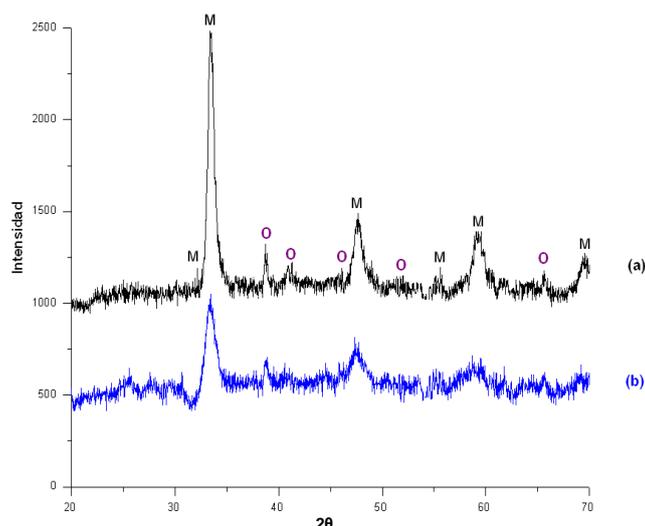


Fig.1. Patrones de difracción de rayos X de polvos de $Ca_{0.3}La_{0.7}MnO_{3+\delta}$. a) Difractograma del polvo con tratamiento térmico, b) Difractograma del polvo sin tratamiento térmico.

Estas señales de difracción indican que es posible elaborar polvos cerámicos cristalinos por el método de combustión, lo cual queda demostrado por las señales de la manganita, éstas muestran un ligero desplazamiento hacia altos valores de 2θ , atribuido a que los iones lantano están dentro de la estructura cristalina de la manganita. La presencia de La_2O_3 sugiere que la cantidad estequiométrica bajo las condiciones de síntesis empleadas podrían estar en exceso, por lo que el óxido de lantano no forma completamente parte de la solución sólida.

3.2. Morfología y tamaño de partículas

En la Figura 2 se presentan imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), correspondientes a la muestra representativa de polvos de $Ca_{0.3}La_{0.7}MnO_{3+\delta}$. La figura 2(a) corresponde a la muestra calcinada a 873.15 K durante 2 horas en la que se observa morfología típica de polvos cerámicos productos de la combustión. Los polvos en esta muestra están constituidos por partículas de tamaños comprendidos entre 5 y 35 μm . La forma de las partículas es irregular, de morfología porosa con tamaño de poro entre 2-5 μm . En lo que respecta a la Figura 2(b), la cual corresponde a la muestra tratada térmicamente, en donde se observan partículas irregulares de tamaños comprendidos entre 3 y 30 μm , de morfología porosa con un tamaño de poro de 2 μm e inferior a 1 μm .

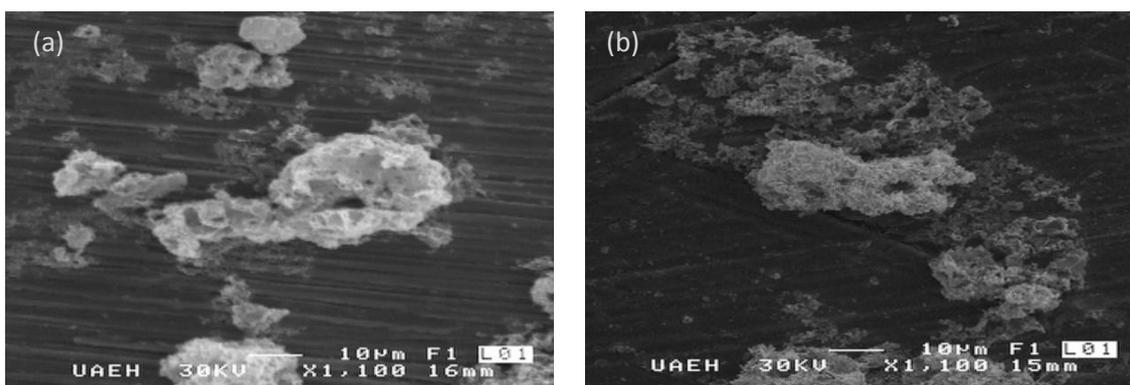


Fig.2. Imágenes de polvos de $Ca_{0.3}La_{0.7}MnO_{3+\delta}$. (a) del polvo sin tratamiento térmico, (b) del polvo con tratamiento térmico.

Con respecto a los resultados de ATP, (Figura 3), se distingue una discontinuidad en la Figura 3(a) entre 3 y 12 μm , así como entre 40 y 45 μm que no se observa cuando la muestra fue sometida térmicamente, Figura 3(b), esto se explica debido a que el proceso de tratamiento térmico origina la disminución de la superficie específica de los polvos al igual que la reducción

del tamaño de los poros, ocasionados por la disminución de la carga superficial que es la causante de aglomeraciones. Estos resultados concuerdan perfectamente con aquellos obtenidos por MEB.

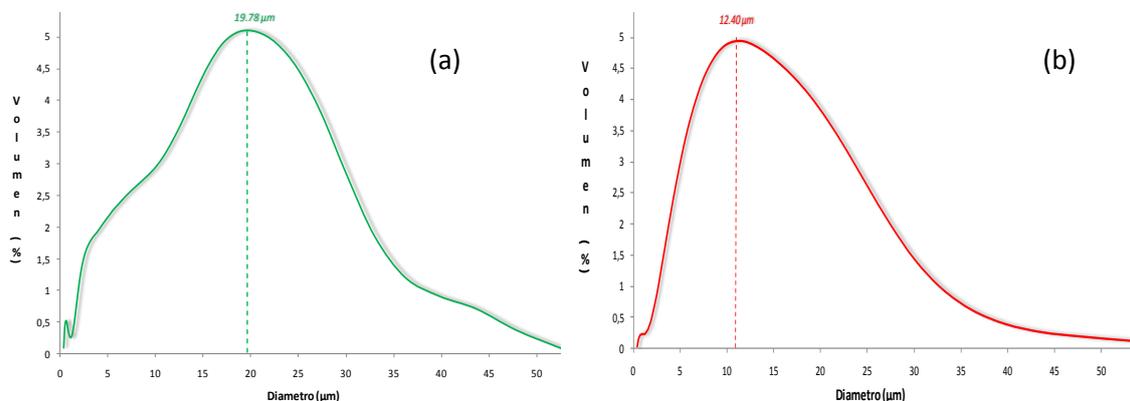


Fig.3. Distribución del tamaño de partícula de polvos de $Ca_{0.3}La_{0.7}MnO_{3+\delta}$. (a) sin tratamiento térmico, (b) con tratamiento térmico.

4 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha demostrado que con el método de combustión es posible elaborar polvos cerámicos tipo manganita. El análisis cristalográfico permitió detectar dos fases, la manganita como mayoritaria y pequeños picos de La_2O_3 ; esto demuestra que el óxido de lantano no forma completamente parte de la solución sólida. Los polvos en esta muestra están constituidos por partículas de tamaños comprendidos entre 5 y 35 μm . La forma de las partículas es irregular, de morfología porosa con tamaño de poro entre 2-5 μm . El tratamiento térmico originó tamaños de poro menores, ocasionados por la disminución de la carga superficial, como se observó en los resultados de ATP.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agraden los apoyos otorgados para la realización de este trabajo mediante los recursos otorgados a través del proyecto FOMIX- HGO 2009-2010 No. 97597.

6 BIBLIOGRAFÍA.

1. Peña, M.A. y Fierro, J.L.G. Mexico, 2001, *Chemical Reviews*, pp. 1981-2017.
2. Lira, I. A., y otros. 3, México, 2009, *Superficies y Vacío*, Vol. 22, pp. 49-56.
3. Muroi, M., Street, R. y McCormick, P.G. 2000, *Journal Solid State Chem*, Vol. 152.
4. Maignan, A., y otros. Francia, 1998, *Chem.Mater.*, Vol. 10, pp. 950-954.
5. Koroleva, L.I. y otros. 1, Moscu, 2006, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, Vol. 131, pp. 76-86.
6. Jung, G., y otros. 272, Israel, 2004, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 1800–1801.
7. Mahesh, R., Mahendiran, R. y Raychaudhuri., A. K., India, 1996, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 122, pp. 488-450.
8. García, D., y otros. Argentina, 2005, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, pp. 1687-1694.
9. Bisbal, R., y otros., Venezuela, 2001, *Facultad de Ingenieria de la U.C.V.*, Vol. 16, pp. 61-67.
10. Rubi, D., y otros. Argentina, 2002, *Physica B*, Vol.320, págs. 86-89.
11. Arnache, O., y otros. Colombia., 2006, *Revista Colombiana de Física*, Vol. 38, pp. 449-452.
12. Bolarín, A.M., y otros. México., 2007, *Materials Science and Engineering A*, Vols. 454-455, pp. 69-74.
13. Bolarín, A., y otros. México., 2006, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 436, pp. 335-340.
14. Patil, K.C., Aruna, S.T. y Ekambaram, S. 1997, In *Solid State and Materials Science*, Vol. 2, pp. 158-159.