



ESTUDIO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA MANGANITA DE CALCIO DOPADA CON LANTANO OBTENIDA POR COPRECIPITACIÓN

Leticia E. Hernández C., Diana González H., Felipe Legorreta G., Ana M. Bolarín M. y Félix Sánchez de J., Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C. P. 42074, Mineral de la Reforma, Hgo., correo e: laetitia106@hotmail.com

RESUMEN

En el presente estudio se llevó a cabo la síntesis y caracterización de la manganita de calcio dopada con lantano ($\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_{3.5}$) obtenida por el método de coprecipitación química, usando como precursores las sales de, nitrato de lantano $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, nitrato de calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, y nitrato de manganeso $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, los cuales fueron disueltos en etanol en sus cantidades estequiométricas, con agitación constante a una temperatura de 60°C , utilizando hidróxido de sodio como agente precipitante. La solución fue sometida a dispersión mediante baño ultrasónico y fue secada y tratada térmicamente a 700°C , por dos horas. El material obtenido fue analizado y caracterizado mediante análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y análisis de tamaño de partícula (ATP). El material obtenido fue observado por microscopía electrónica de barrido presentando tamaños de partículas de $4\ \mu\text{m}$ con ligera aglomeración. El estudio estructural por difracción de rayos X (DRX), demostró la obtención de un compuesto monofásico con estructura de tipo ortorrómbica. El éxito al usar este método en la síntesis de manganitas depende del valor de pH, determinando que el óptimo para este caso fue de 10.

1 INTRODUCCIÓN

Los materiales con dimensiones nanométricas constituyen una clase de materiales que presentan diversas ventajas con respecto a los materiales convencionales que hasta la fecha se han reportado [1]. Por tal motivo han sido desarrollados diversos trabajos de investigación para sintetizar materiales con propiedades novedosas para su aplicación en el desarrollo de dispositivos de vanguardia tecnológica, lo cual sólo es posible cuando son obtenidos con las dimensiones, morfología, microestructura, cristalinidad y composición química deseada, dentro de estos trabajos se pueden destacar los denominados cerámicos avanzados, que en su gran mayoría son óxidos dopados, con es el caso de las manganitas [2].

Las manganitas de valencia mixta empezaron a causar gran interés a mediados de los años 50 por su gran variedad de estructuras cristalográficas que en gran medida afectan a sus propiedades magnéticas y electrónicas, pero principalmente por sus propiedades de magnetorresistencia colosal (MRC), ya que su resistividad puede ser variada en varios ordenes de magnitud si se les aplica un campo magnético [3]. Estos óxidos de manganeso 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 B un metal de transición y x es la proporción de los iones A y B. Estos compuestos constituyen una de las estructuras más básicas e importantes, que proporcionan versatilidad y un amplio potencial de aplicaciones tecnológicas, tales como sensores, imanes permanentes, catalizadores y pigmentos [4].

Debido a las propiedades ya mencionadas, el estudio de las manganitas resulta de alta importancia para la comunidad científica, además de su potencial tecnológico que en muchos casos ha permitido el desarrollo de productos con alto valor agregado [5]. Es por ello que para la síntesis de cerámicos avanzados y de las manganitas en particular, se han desarrollado metodologías variadas, tales como: sol-gel, hidrotermal, mecanosíntesis, coprecipitación, este último método hace uso de un periodo de inducción, nucleación y crecimiento con la ventaja de ser un método fácil, factible y económico para producir polvos ultrafinos, homogéneos a temperaturas relativamente bajas dando como resultado homogeneidad en la microestructura del producto al ser calcinado [6]. Razón por la cual en este trabajo se presenta el estudio de la



síntesis y caracterización de la manganita de calcio dopada con lantano ($\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$) obtenida por el método de coprecipitación química.

2 PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis por coprecipitación de las muestras de $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ fueron preparadas usando como precursores Nitrato de Lantano, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (marca Aldrich, 99.9% de pureza), Nitrato de Calcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (marca Aldrich, 99% de pureza), Nitrato de Manganeseo, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (marca Aldrich, 98% de pureza). Tomando en cuenta la siguiente reacción:



Los precursores fueron disueltos en etanol en sus cantidades estequiométricas de forma separada. Después se mezcló todo en una sola solución la cual se mantuvo en agitación por 15 minutos a una temperatura de 60°C hasta su completa disolución, se procedió a adicionar hidróxido de sodio en la cantidad requerida para alcanzar el pH deseado y se mantuvo en agitación por 30 minutos más.

Efectuada la coprecipitación, la solución fue sometida a dispersión mediante agitación ultrasónica durante 60 minutos, obteniéndose una sustancia de color café oscuro. Posteriormente fue separada con filtros de nylon de $2 \mu\text{m}$ y lavada con agua y etanol para secarla en una estufa a 100°C por 2 horas. Posteriormente se caracterizó mediante análisis térmico para definir la temperatura más adecuada para aplicarle un tratamiento térmico, dando como resultado calentar hasta 700°C durante dos horas.

Para determinar las estructuras cristalinas presentes de las muestras se empleó un difractómetro de rayos X (XRD) marca INEL, modelo Equinox 2000. Los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente, en un intervalo 2θ de 20-75 con incrementos de 0.03° la radiación empleada fue K de Cu ($\lambda = 1.5418\text{Å}$). 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

Se sabe que el agente precipitante se utiliza para llevar a cabo la formación de varios compuestos lo cual da como resultado un hidróxido, por lo que es necesario que se realice un tratamiento posterior para obtener el compuesto que se busca.

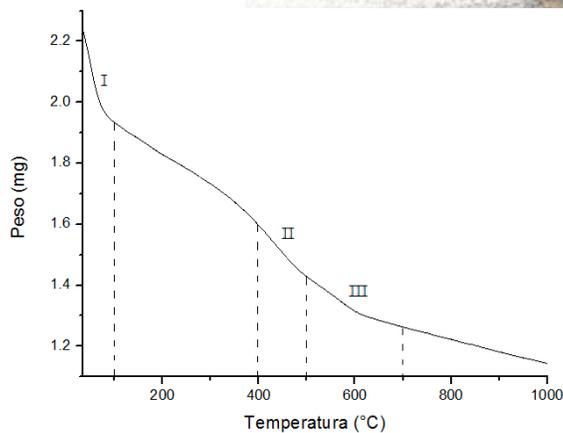


Figura 1. Curva de TGA de $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ sin tratamiento térmico

En la figura 1 se observa una variación de peso notoria desde 35°C (I) la cual es atribuida a la descomposición del agua, a continuación, en la parte II a aproximadamente 400-500 °C empieza la descomposición de los nitratos y pérdida de materiales orgánicos que finalizan a 700 °C, (III) razón por la cual se decidió aplicar el tratamiento a 700 °C para inducir la descomposición de los nitratos y la obtención de la manganita.

Se llevó a cabo la identificación estructural de los polvos obtenidos por difracción de rayos X. La figura 2 muestra los picos correspondientes a la manganita $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ obtenida a diferentes valores de pH.

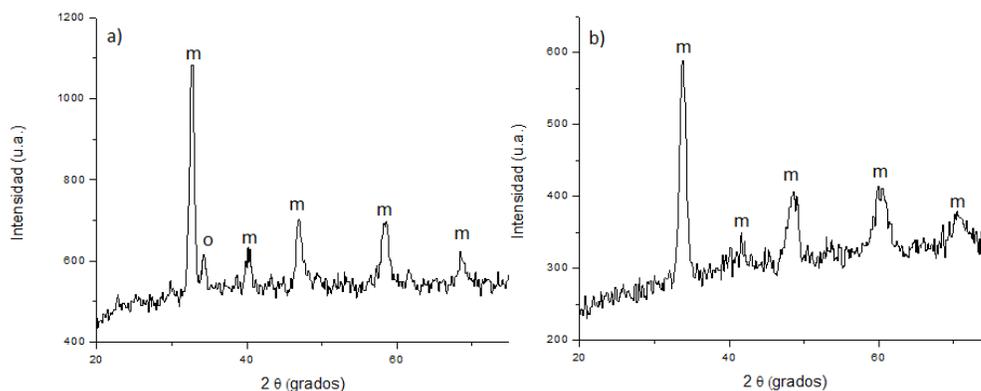


Figura 2. Difractogramas de la manganita $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ con tratamiento térmico a 700°C, a) pH 9, b) pH 10.

En esta figura se puede observar que a pH 9 es posible obtener a la manganita deseada, los picos marcados con la letra "m" indican las señales correspondientes a la $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$.

En la Figura 3 se presentan imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), correspondientes a la muestra representativa de polvos de $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$. La figura 3a) corresponde a la muestra de pH 9 sin tratamiento térmico en la que se observan aglomerados constituidos de partículas irregulares de tamaño menor a 1 micrómetro. En lo que respecta a la Figura 2(b), corresponde a la misma muestra pero tratada térmicamente, en donde se observan partículas aciculares de tamaños comprendidos en aproximadamente 1 μm de espesor y

longitud entre 4 y 6 micrómetros, la cual ya presenta formación de cristales con aglomerados de mayor tamaño.

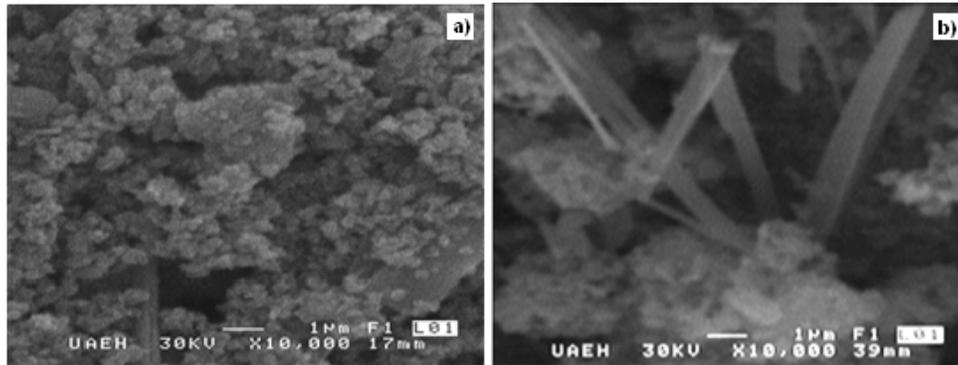


Figura 3. Micrográficas de $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ obtenidas a pH 9 a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico.

Asimismo se evaluó el efecto del tratamiento térmico en la distribución de tamaño de partícula de los polvos obtenidos. En la figura 4 a) se muestra una gráfica de tamaño de partículas Vs. volumen (%) de la manganita $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ obtenida sin tratarla térmicamente. Observándose 4 picos distintivos que demuestran una gran variedad en dicha distribución donde el promedio, reportado es $41.68 \mu\text{m}$, sin embargo, existen partículas que tienen un tamaño de más de $100 \mu\text{m}$, dicha diferencia de tamaños se corroboró con MEB donde se observó gran aglomeración de las partículas siendo estas irregulares y tamaño pequeño. La figura 4 b) muestra un tamaño de partícula promedio de $4.877 \mu\text{m}$ notándose que las partículas muestran una distribución de tamaños de partícula más estrecha, siendo indicativo de mayor homogeneidad en tamaños.

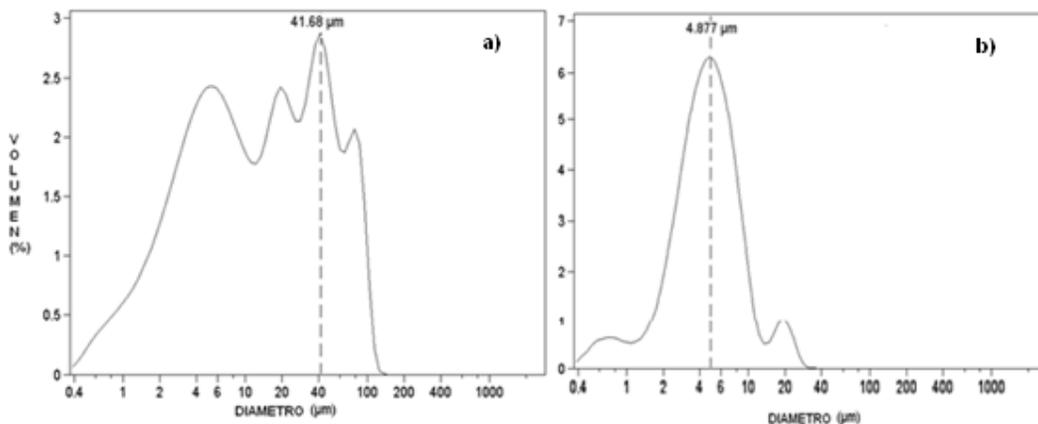


Figura 4. Distribución de tamaño de partícula de $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$. a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico.

CONCLUSIONES



En este trabajo fue posible obtener polvos de manganita de calcio dopada con lantano de estequiometría $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_{3.5}$ mediante el método de coprecipitación química. Se determinó que el tratamiento térmico según la curva de TGA se puede aplicar a 700°C , el cual es necesario para cristalizar a la solución sólida y obtener partículas homogéneas y de menor tamaño. El análisis cristalográfico permitió detectar las fases de la manganita deseada y determinar que se obtienen mejores resultados al trabajar a pH 9. Dando tratamiento térmico se obtuvieron polvos constituidos por partículas de tamaños comprendidos entre 4 y $6\ \mu\text{m}$ de morfología acicular y porosa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Programa de Mejoramiento del Personal Académico, Promep de la SEP, a través de su apoyo al Fortalecimiento de Redes Nacionales

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. A. Flores González, M. Villanueva, G. Núñez Esquer, O. Tillement, Caracterización estructural y propiedades ópticas de óxidos nanoestructurados sintetizados por el método polyol, Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, Habana, Cuba, pp. 395-400 (2006).
- [2] S. Bilger, E. Syskakis, A. Naomidis, and H. Nickel, J. Am. Ceram. Soc., pp. 75, 964-70 (1992).
- [3] Jung, G., y otros., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Israel pp. 1800– 1801 (2004).
- [4] L.Hernández., F. Legorreta., L.E. Hernández., A.M. Bolarín., F. Sánchez, “Síntesis y caracterización de CaMnO_3 dopada con lantano obtenida mediante el método de combustión”, Memorias del VI encuentro: Participación de la mujer en la ciencia, CIO, pp. 1-5 (2010).
- [5] Leyva Ana G., Tesis “Síntesis y caracterización de nano estructuras de óxidos de metales de transición”, Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología. República Argentina, pp. 12-23 (2006).
- [6] Peña, M.A. y Fierro, J.L.G., “Chemical structures and performance of perovskita oxides” Chemical Reviews, pp. 1981-2017 (2001).