



ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS EN LA ELABORACIÓN DE MANGANITAS DE CALCIO DOPADAS CON EUROPIO POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN.

Eduardo López Melo, Felipe Legorreta García, Leticia E. Hernández Cruz.

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma Hidalgo; C.P. 42184. México. rallykz@hotmail.com

RESUMEN

Se sintetizaron mediante el método de combustión, manganitas de calcio dopadas con europio de composición estequiométrica $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$; utilizando como sales precursoras, nitratos de calcio, manganeso y europio y ácido nítrico como combustible. Se estudió el efecto de la temperatura de síntesis y la cantidad de agua desionizada utilizada en la morfología de las partículas, realizando un estudio por microscopía electrónica de barrido (MEB). Se observó que para cada temperatura de síntesis empleada, la morfología de las partículas tuvo una variación significativa.

1. INTRODUCCIÓN

Los cerámicos avanzados también conocidos como cerámicos técnicos o de ingeniería se sintetizan por lo común con una gran pureza y con características deseables. Presentan mejores propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y magnéticas y son más resistentes a la corrosión, que los cerámicos tradicionales. En consecuencia, estos materiales tienen gran importancia en la industria aeroespacial y electrónica, debido a estas propiedades tan particulares, como por ejemplo, la magnetorresistencia colosal, que es una propiedad de algunos materiales cerámicos, principalmente óxidos con estructura tipo perovskita basados en manganeso (manganitas), que les permite cambiar su resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético; así como en una amplia gama de tecnologías relacionadas con el magnetismo, la óptica y la energía renovable[1].

Las manganitas con estructura tipo perovskita ($\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$) son productos elaborados por el hombre con características de diseño. Existen diversos métodos para sintetizarlos ya que dependiendo el método se pueden modificar sus propiedades físicas y cambiar los estados de oxidación de los cationes polivalentes, las características cerámicas de las muestras, etc. Algunos de los más utilizados son: sol-gel, mecanosíntesis, precipitación y co-precipitación, hidrotermal, combustión, entre otros, existiendo ventajas y desventajas en cada uno de ellos. Este último, es un buen método para lograr la composición homogénea de los polvos, y como resultado homogeneidad en la microestructura del producto calcinado [2]. Consiste en la adición de sales inorgánicas precursoras del cerámico a una solución acuosa, la cual contendrá un agente reductor para llevar a cabo una reacción de óxido-reducción de autopropagación exotérmica [3] y las principales ventajas sobre los demás métodos es el uso de equipos relativamente simples, la formación de productos de alta pureza, la estabilización de fases metaestables y la formación de productos de diversas formas y tamaños [4 y 5].

Por esta razón en este trabajo se presentan resultados previos de la obtención de polvos cerámicos de manganitas de calcio dopadas con europio sintetizados por el método de combustión



empleando ácido cítrico como combustible, con el fin de analizar los efectos que producen la variación de la temperatura y del volumen de agua desionizada en su morfología.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el método experimental se trabajaron dos volúmenes de agua, uno de 10 mL variando la temperatura de 500, 550 y 600 °C, respectivamente y otro volumen de 12 mL efectuado a 600°C.

Con el fin de obtener 1g de solución sólida de manganita, se pesaron las cantidades necesarias de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Posteriormente se agregó agua desionizada para disolver la muestra, misma que se metió en la mufla a la temperatura deseada para generar la combustión. En ninguno de los productos fue observada ningún tipo de flama. La caracterización de los polvos obtenidos se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6300. Los cuales se sumergieron a un baño ultrasónico marca Branson modelo 2510, con el objetivo de separar posibles aglomerados antes de ser analizados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

3. RESULTADOS

a) *Efecto de la temperatura de síntesis: 500, 550 y 600 °C y 10 mL de agua desionizada*

Al caracterizar por Microscopía Electrónica de Barrido los polvos sintetizados se observaron partículas con dos morfologías: en una de ellas destacan un tipo de filamentos lisos con tendencia a presentar formas planas en algunas zonas a lo largo de su longitud y en la otra se presentan partículas amorfas y porosas con tamaños que varían de 1 a 90 μm , como se muestra en la fig. 1 a), además de poseer un tamaño aproximado de poros de 1 a 2 μm (imagen no mostrada).

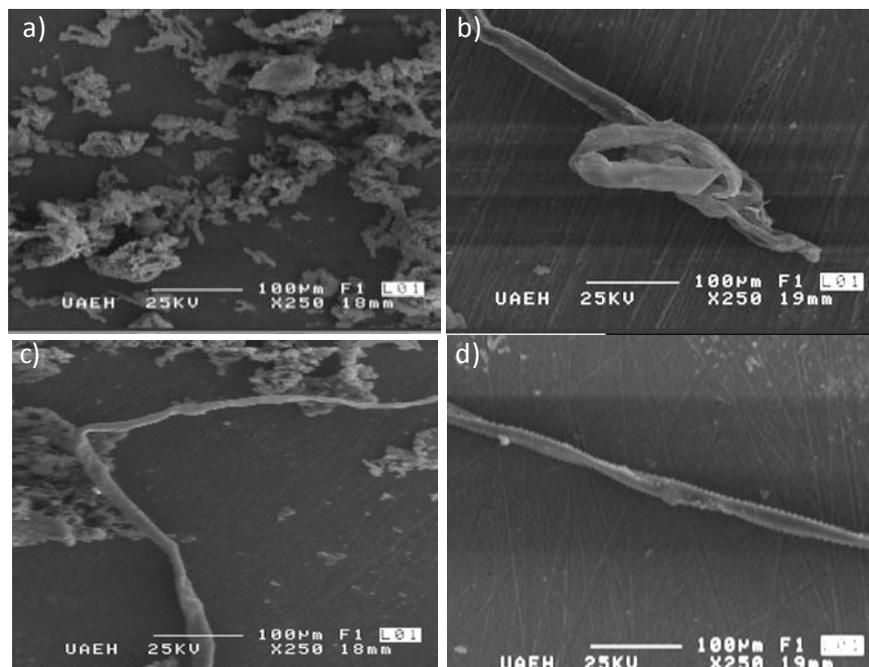


Figura 1. Imágenes de MEB mostrando el efecto de la temperatura de combustión. Partículas porosas con tamaños que oscilan entre 1 y 90 μ m. Partículas en forma de filamentos sintetizadas a una temperatura inicial de la mufla de: a) y b) 500°C, c) 550 °C y d) 600°C. Nótese una morfología más uniforme conforme la temperatura incrementa.

Las partículas en forma de filamentos cuya longitud oscila entre 300 y 1000 μ m presentan una variación en su morfología conforme incrementa la temperatura. A 500°C (fig. 1 b)) se observan filamentos unidos cuya sección transversal cambia en forma y grosor, sin embargo a 550°C (fig. 1 c)) se observa un filamento con una menor variación en su sección transversal, mientras que a 600°C (fig. 1 d)), la uniformidad del filamento en neta tanto en su sección transversal como en la longitudinal y cuya morfología es tipo cinta.

b) Efecto de la cantidad de agua desionizada

Se eligieron dos volúmenes de agua desionizada, 10 y 12 mL, ambos se trabajaron a una temperatura de 600°C. Al revisar los resultados, nuevamente se encontraron mayoritariamente partículas porosas y en forma de filamentos. La disminución de la cantidad de agua desionizada disminuye el tiempo de síntesis causando un efecto similar al del incremento de la temperatura.

Los resultados obtenidos con respecto a las partículas porosas se atribuye al escape constante de los gases durante el proceso de combustión; por otro lado, la formación de filamentos podría ser un indicativo de la ausencia de gases en ciertas zonas en las cuales se favorecen la nucleación y el crecimiento de filamentos. Además el hecho de que no exista la presencia de una flama se permite con esto una combustión estable que da lugar a la formación de polvos con estructura no porosa. El incremento de la temperatura de síntesis disminuye el tiempo total de reacción y por ende la formación de gases es limitada, produciendo filamentos con secciones transversales y longitudinales más uniformes.



CONCLUSIONES

Se obtuvieron polvos cerámicos mediante el método de combustión, de composición estequiométrica ideal $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$. Bajo las condiciones mencionadas no se presentó ninguna flama. El estudio por MEB puso en manifiesto que variando la temperatura y el volumen de agua desionizada, se producen partículas con morfología diferente obteniendo dos poblaciones: porosas de 1 a 90 μm , con tamaños de poros de 1 a 2 μm y filamentos planos cuya longitud oscila entre 300 y 1000 μm . Las partículas porosas se atribuyen a los gases de combustión que se producen durante la reacción y la formación de filamentos son debidas probablemente a que en algunas zonas la reacción es más estable, con una limitada cantidad de gases, favoreciendo a este tipo de estructuras.

BIBLIOGRAFIA

1. J. G. Morales, Tecnología de los materiales cerámicos, 2006.
2. M. A. Subramanian, B. H. Toby, A. P. Ramirez, W.J.Marshall, A. W.Sleight, and G. H. Kwei, "Colossal Magnetoresistance Without $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ Double Exchange in the Stoichiometric Pyrochlore $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ", Science 273(5271), 81-84, 1996.
3. C.K. Patil, T. Singanahally, S.T. Aruna and W. Sambandan, Combustion Synthesis, 158-165, 1997.
4. F.J. Delgado, Síntesis y caracterización de manganitas de calcio dopadas con europio mediante el método de combustión: Efecto de la urea, ácido cítrico y glicina., Octubre 2008 Tesis Licenciatura, UAEH.
5. C.K. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, Combustion Synthesis: An update Current, Opinion in Solid State & Materials Science, 6, 507-512, 2002.