

SÍNTESIS DE LA MANGANITA DE TERBIO MEDIANTE EL MÉTODO DE CO PRECIPITACION QUÍMICA

Dieuvins valentin¹, Leticia E. Hernández¹, Herlinda Montiel S.², Felipe Legorreta¹, Ana M. Bolarín, Félix Sánchez.

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca - Tulancingo Km. 4.5. Mineral de la Reforma, Hgo., México. 42184, correo e: dieuvinsdcm@gmail.com.

²Dep. Tecnociencias, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, Apartado Postal 70-186, México.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de la manganita de calcio y terbio ($Tb_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$) mediante el método de síntesis de coprecipitación química, la cual fue obtenida partiendo de precursores puros en forma de nitratos, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ y $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, para tal fin, se preparó una mezcla homogénea de nitratos disueltos en etanol originando su precipitación a pH 10. Los polvos obtenidos se sometieron a un baño por ultrasonido para lograr una buena dispersión de las partículas antes de ser tratados térmicamente. Mediante difracción de rayos X se determinó la estructura cristalina. También se efectuaron análisis de Tamaño de Partícula (ATP) para conocer su distribución y tamaño. Los resultados de las pruebas preliminares mostraron que mediante este método es posible obtener a la manganita $Tb_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ pero con la existencia de fases secundarias, sugiriendo la necesidad de mejorar las variables de trabajo.

Introducción

Los materiales cerámicos avanzados ocupan un lugar muy importante en el mundo industrial y científico desde hace más de medio siglo debido a su gran uso tecnológico y aplicaciones como son: tarjetas de crédito, carcasas para chips de silicio, refractarios, bujías, dieléctricos en capacitores, sensores, abrasivos, medios de grabación magnética, para mencionar algunas. Muchos de estos materiales son formados principalmente a partir de óxidos mixtos que exhiben una estructura cristalina muy especial llamado perovskita^[1].

En los últimos años la comunidad científica internacional se ha interesado nuevamente en las manganitas de valencia mixta con estructura de tipo perovskita por su gran variedad de estructuras cristalográficas que afectan en gran medida sus propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas exhibiendo una gran variedad de fenómenos físicos muy interesantes como son el ordenamiento cristalino y el efecto de la magnetorresistencia colosal (MRC) que es una característica de las manganitas del tipo perovskita presentando una disminución de la resistencia en presencia de un campo magnético externo^[2]. La comprensión y el uso de la MRC ofrece enormes oportunidades para el desarrollo de nuevas tecnologías por ejemplo cabezas de lectura/grabación de gran capacidad de almacenaje magnético, como materiales para cátodo en celdas de combustible de óxido sólido debido a la gran flexibilidad de la resistividad de estos materiales traducida en ordenes de magnitud diferentes en presencia de un campo magnético.

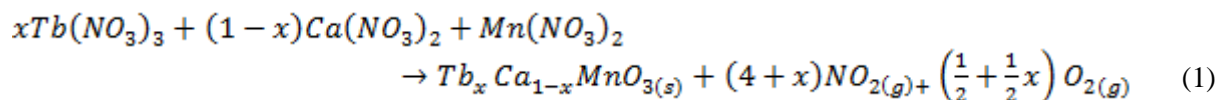


Estas propiedades interesantes son posibles gracias a las modificaciones estructurales que presentan las perovskitas. Estos óxidos de manganeso exhiben una composición química única: $A_{1-x}B_xMnO_3$; donde las posiciones A pueden ser ocupadas por cationes de tierras raras, B por un metal de transición divalente y X es la concentración de los cationes A y B. En este sentido, muchos estudios teóricos e investigaciones se están llevando a cabo con la finalidad de entender plenamente los mecanismos físicos, responsables de estos fenómenos, y también la de explorar nuevas formas de mejorar la MRC cercana a temperatura ambiente y a bajos campos magnéticos. Varios autores han concentrado sus investigaciones en aspectos como: dopaje con cationes pequeños en los sitios de las tierras raras, dopaje de varios elementos magnéticos y no magnéticos en los sitios del Mn, el papel de la estequiometría del oxígeno, presión hidrostática, implantación de iones, recocidos a altas temperaturas, etc.^[3].

Se sabe que las propiedades, magnéticas, eléctricas y ópticas de los materiales de óxidos mixtos, dependen en gran medida del método de síntesis utilizado, por lo que es importante realizar estudios sobre el empleo de diversas rutas de síntesis con la finalidad de entender y controlar la obtención de una fase deseada, en donde en muchos de ellos es necesario controlar parámetros tales como, la temperatura, el pH, la variación de la concentración del dopaje, etc. Encontrado reportados diversos trabajos mediante los métodos de síntesis: reacción en estado sólido^[4-6], en fase vapor^[7], sol-gel^[8-10], hidrotermal, combustión, mecosíntesis y coprecipitación química^[11-14], aunque cabe mencionar, que la gran mayoría de ellos presentan ventajas y desventajas, sin embargo, este último ofrece mejores resultados en la obtención de polvos cerámicos homogéneos. Tomando en cuenta todo lo anterior, en este trabajo se propone la utilización del método de coprecipitación química para la obtención de $Tb_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ya que hasta el momento no se han encontrado estudios referentes a la síntesis de este compuesto por este método.

Materiales y métodos

La síntesis se llevó a cabo a partir de los siguientes precursores comerciales de alta pureza, $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%, Aldrich), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99%, Aldrich), $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (98%, Aldrich), NaOH (99%, Aldrich). Con la finalidad de obtener el compuesto $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ (donde $x=0.7$) se tuvo en cuenta la siguiente reacción:



Para tal fin se disolvió por separado una cantidad estequiométrica de $Ca(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$ y $Tb(NO_3)_3$, en 20 mL de etanol, después se mezclaron todos los precursores manteniéndolos en agitación durante 15 minutos, a 60 °C, hasta su completa disolución. Posteriormente se adicionó hidróxido de sodio (NaOH, 99% Aldrich), hasta obtener un pH de 10. Ésta solución fue sometida a dispersión en un baño de ultrasonido por 60 minutos.



El producto fue secado a 100 °C por 2 horas y finalmente se le dio tratamiento térmico en una mufla durante 8 horas para la eliminación completa de los nitratos.

Se realizó la caracterización de la manganita dopada con terbio mediante difracción de rayos X con un difractómetro Inel, con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), en un rango de 2θ comprendido entre 20 y 90° y se utilizó un analizador de tamaño Beckman Coulter LS 13320 para determinar el tamaño de partícula.

En la figura 1 se muestra el dispositivo general de experimentación.



Figura 1. Dispositivo general de síntesis de $\text{Tb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ por el método de coprecipitación química.

Discusión de resultados

El método de coprecipitación química es sencillo, sin embargo, es necesario encontrar los parámetros adecuados (temperatura, pH, concentración, etc) para la obtención de cada compuesto, por ello se efectuaron pruebas preliminares para dominar este método de síntesis, haciendo tres experimentos con la manganita de calcio dopada con lantano, ya que en trabajos previos del grupo de investigación [15], ya se había reportado el difractograma de dicho compuesto. En la figura 2 (1, 2 y 3) se puede observar que el compuesto aún no está totalmente formado, por lo que se decidió incrementar el tiempo de tratamiento térmico de 2 a 8 horas, lo cual mejoró significativamente los resultados obtenidos, mostrando en la figura 3 el difractograma obtenido para este mismo compuesto después de 8 horas de tratamiento.



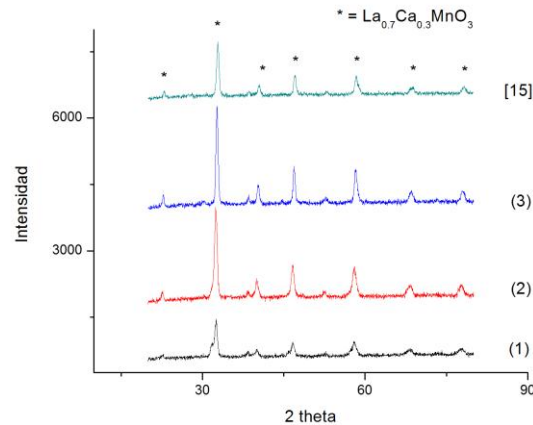


Figura 2. Comparación del patrón de difracción de rayos-x de 3 diferentes experimentos de la síntesis de la manganita de calcio dopada con lantano después de 2 horas de tratamiento térmico, a 700 °C.

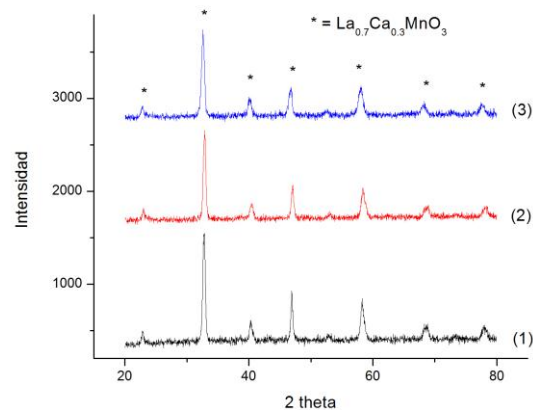


Figura 3. Comparación del patrón de difracción de rayos-x de 3 diferentes experimentos de la síntesis de la manganita de calcio dopada con lantano después de 8 horas de tratamiento térmico.

Una vez obtenida la manganita de calcio dopada con lantano y asegurado el manejo del método de síntesis, se aplicó la misma metodología para la síntesis de la manganita de calcio y terbio. En la figura 4 se presenta el difractograma de los polvos obtenidos encontrando la presencia de una fase predominante de perovskita con estructura ortorrómbica de grupo espacial pbnm , identificada con la ficha [00-087-1092]. Pero también se encontró la presencia de fases secundarias tales como: óxidos de terbio y óxidos de calcio con estructura cúbica centrada en el cuerpo. Este comportamiento bifásico indica claramente que la formación de la solución sólida del compuesto obtenido no tuvo el tiempo suficiente o la temperatura adecuada para la obtención de una sola fase de estructura ortorrómbica.



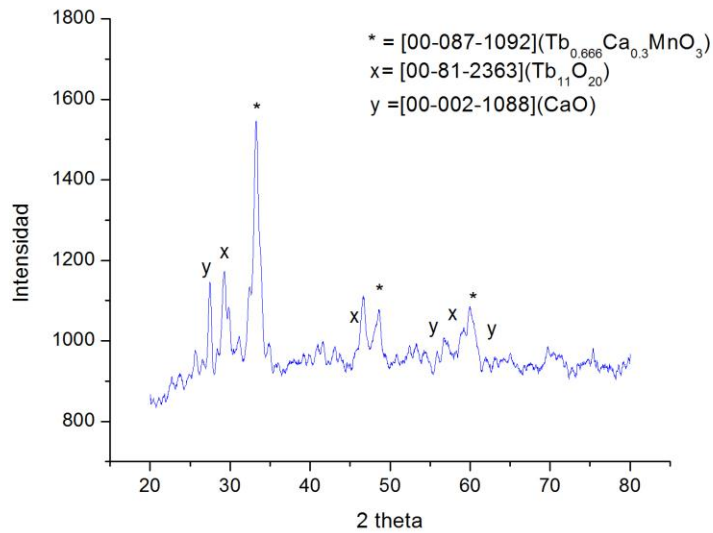


Figura 4. Difractograma de la manganita de calcio y terbio obtenida por el método de coprecipitación química.

Por otra parte, se realizó el análisis para conocer la distribución y tamaño de las partículas de los polvos al sintetizar la manganita de calcio y terbio obtenidos por el método de coprecipitación química (ver figura 5), en donde se puede apreciar que existe tres poblaciones, donde una población (4%) es de 34.58 m de diámetro, otra (3%) es de 18 m de diámetro y finalmente una mas (2.7%) de 1.8 m de diámetro, lo cual sugiere la presencia de aglomerados haciéndose necesario la aplicación de un mayor tiempo de inmersión en el baño de ultrasonido o la utilización de otro dispersante. Otra forma de complementar esta información que permitirá conocer el tamaño de partícula es mediante microscopia electrónica de barrido, cuyos análisis no se presentan en este trabajo.

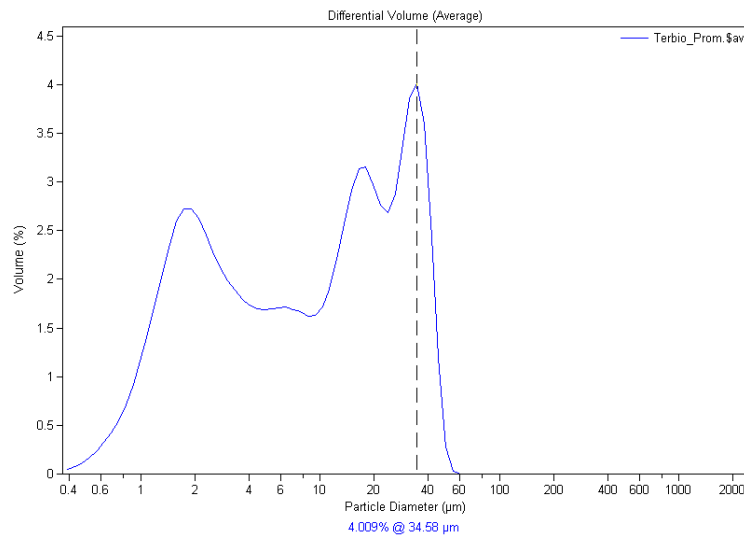


Figura 5. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de la manganita de calcio y terbio obtenidos por el método de coprecipitación química.



Conclusiones

En este trabajo de investigación se estudió la obtención de la manganita de calcio y terbio mediante el método de síntesis de coprecipitación química, los difractogramas obtenidos mostraron la presencia de una fase mayoritaria correspondiente a la manganita de calcio y terbio, con estructura cristalina ortorrómbica. Sin embargo, también se encontró la presencia de fases secundarias de óxidos metálicos, como el óxido de terbio y el óxido de calcio. Para evitar estas fases secundarias, en trabajos futuros se tomará en cuenta factores termodinámicos y cinéticos de la reacción, aumentando la temperatura del tratamiento térmico, dejando la muestra mas tiempo dentro del horno y optimizando las variables de síntesis tales como, la concentración, pH, uso de un surfactante, etc.

Referencias Bibliográficas

- [1] Pardo L., Aragón C. (2010). Materiales Ferroeléctricos: fundamentos, estado actual y tendencias, Revista Española de Física, Vol. 24, pp. 1-4.
- [2] Buitrayo, J. D. Muñoz, J. Rou-Fiojas. (2006) .Simulación cualitativa del fenómeno magnetoresistencia colosal, revista colombiana de física. vol 38. no.4, pp.1459-1462.
- [3] Arnache O. , Hoffmann A. y D. Giratá. (2008). Síntesis y Caracterización Estructural y Magnética de Manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ dopadas con Fe, Revista Colombiana de Física, vol. 40, No. 1,pp.
- [4] Chezhina N. V. and Fedorova A. V. (2007). Estado de los átomos y las interacciones interatómicas en la perovskita a partir de óxidos: XXII.2 efecto de la relación de intercambio de radio del Ca-Sr en Manganitas lantano dopado con calcio y el estroncio, pp.807-811.
- [5] Arnache O. Hoffmann A. y Giratá D. marzo (2008). Síntesis y Caracterización Estructural y Magnética de Manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ dopadas con Fe. Revista Colombiana de Física, vol. 40, No.1.pp.
- [6] Gutierrez M.P y al. Marzo 2005. Influencia del método de síntesis en la respuesta de resonancia paramagnética electrónica en manganitas, sociedad mexicana de ciencias y tecnología de superficies y materiales, superficies y vacío 18(1), pp.6-10.
- [7] Richerson W. D. (1992) Modern Ceramic Engineering.
- [8] Chezhina N. V. and Fedorova A. V. (2006). Estados de los átomos y las interacciones interatómicas en Perovskita a partir de óxidos: XXI.1 efecto de la naturaleza dopantes en las propiedades magnéticas de Manganitas de lantano, pp.860-863.
- [9] Paucar C., Gaviria J.(1998).Preparación de manganitas con propiedades de magnetorresistencia”, Congreso Nacional de Química UIS, Bucaramanga, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, pp.2-3.
- [10] Malavasi L., Mozzati M.C., Polizzi S., Azzoni C.B., Flor G. (1999) “Nanosized sodium-doped lanthanum



manganites: Role of the synthetic route on their physical properties”, pp.1-2.

[11] Komarneni S. (2003). Nanophase materials by hydrothermal, microwavehydrothermal and microwave-solvothermal methods, Current Science. Vol. 85, pp. 1730-1734.

[12] Cerón M. Laura E. (2011). Síntesis y caracterización de la manganita tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ efecto de la urea y el ácido cítrico como combustibles, Tesis -Universidad Autónoma de Hidalgo, pp. 74,78-80.

[13] Bolarín A. M., Sánchez F., Palomares S., Aguilar J. A. Torres-Villaseñor G. (2007). Synthesis of calcium doped lanthanum manganite by mechano-synthesis, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 436, pp. 335-340.

[14] Wang S., Zhai Y., Li X., Li Yan, Wang K. (2006). Coprecipitation Synthesis of MgO-Doped ZrO_2 Nano Powder”, J.Am.Ceram. Soc., pp. 89, 11, 3577-81.

[15] Diana G.H. (2011). Síntesis de manganitas de lantano por el método de coprecipitación química. Tesis de licenciatura de Ingeniería en Ciencia de Materiales, UAEH.

