

OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS DEL SISTEMA $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ POR EL MÉTODO POLIOL

Maribel Santiago T.¹, Leticia E. Hernández C.¹, M. A. Flores- González².

¹ AACTyM- Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C. P. 42074, Pachuca Hgo., mar200878@hotmail.com

² Laboratorio de Nanotecnología- Universidad Politécnica de Pachuca, Carr. Pachuca-Cd. Sahagún, Km. 20, Ex -Hacienda de Santa Bárbara, 43830, Zempoala Hgo.

Resumen

En este trabajo se efectuó la obtención de la manganita $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ mediante el método polioli. La síntesis se llevó a cabo a partir de nitratos. Los polvos obtenidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), en donde se observaron partículas de tamaño micrométrico (0.4-5 μm) con morfología acicular, los resultados de difracción de rayos X (DRX) mostraron dos fases cristalinas, CaMnO_3 y Mn_2O_3 . Mediante espectrometría de infrarrojo por transformada de fourier (FTIR) se pudo comprobar la formación del enlace metal-oxígeno, por la banda espectral presente alrededor de los 600 cm^{-1} .

Introducción

Las manganitas son óxidos de manganeso con estructura tipo perovskita que tienen como fórmula $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$, donde A es un elemento de tierra rara (La, Pr, Nd, Ce, etc.), B un metal alcalino-térreo (Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, etc.) y $0 \leq x \leq 1$ [1, 2]. Estos materiales han sido sujeto de numerosos estudios desde el descubrimiento de la magnetorresistencia colosal [3, 4], y han resultado ser buenos candidatos para aplicaciones tecnológicas en diferentes campos como por ejemplo, en el área de la informática. Éste tipo de compuestos están siendo obtenidos mediante diferentes métodos de síntesis como es, sol-gel, mecano-síntesis, reacción en estado sólido, hidrotermal, precipitación, por mencionar algunos, sin embargo existen otros métodos, que todavía no han sido reportados para la obtención de manganitas, como es el método polioli, el cual resulta interesante debido a que en la literatura se menciona que a partir de éste es posible obtener óxidos directamente a temperaturas relativamente bajas $\sim 200^\circ\text{C}$, sin necesidad de algún

tratamiento térmico posterior [5, 6], también mediante este método es posible obtener partículas nanométricas o polvos nanoestructurados con tamaño y morfología controlada. Es por ello que en este trabajo se reporta la obtención de polvos cerámicos del sistema $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ sintetizados por el método poliol, determinando por difracción de rayos X y FTIR la formación de la fase de interés.

Procedimiento experimental

Se mezclaron cantidades estequiométricas de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (98%) y $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) y fueron diluidas en 50 mL de di-etilenglicol (DEG) (99%) (Todos de la marca aldrich). La solución fue puesta en agitación a una temperatura de 60°C para permitir una completa disolución. Después se incrementó la temperatura a 100°C y se adicionó HCL (0.5, 1, 2 y 4 mL), manteniéndola así por 1 hora; posteriormente se incrementó hasta los 180°C , manteniéndose en agitación vigorosa a reflujo durante 2 horas. La solución obtenida fue dispersada mediante ultrasonido por 60 minutos, y el producto fue filtrado, para después ser secado en una mufla durante 2 horas a 100°C . Finalmente el polvo fue tratado térmicamente a 700°C , con la finalidad de eliminar los residuos orgánicos.

El sistema de reacción fue mediante calentamiento, utilizando un baño de aceite de silicón, constituido de un matraz balón con un sistema de refrigeración, la agitación fue de tipo magnética. El dispositivo de reacción se presenta en la Figura

1.



Figura 1. Esquema general de reacción por el método poliol

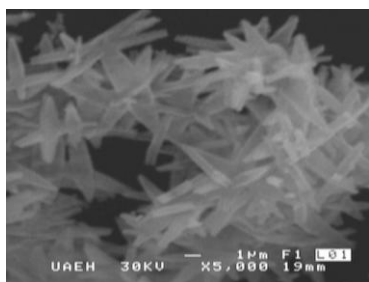
Se utilizó DRX para determinar las fases cristalinas presentes en los polvos obtenidos, utilizando un difractómetro marca SIEMENS D-5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$), en un rango de 2θ comprendido entre 10 y 90° con un incremento de 0.02° por etapa. Para la caracterización morfológica se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM 6300 con una corriente de sonda de 10^{-2} a 10^{-5} Amperes y un voltaje de 30 kv. Se empleó

un espectrómetro de infrarrojo Perkin Elmer System 2000 con transformada de Fourier para conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular del compuesto.

Resultados y discusión

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización del polvo sintetizado por el método poliol, en donde se varió la cantidad de HCL, mostrando únicamente los resultados más representativos.

En la figura 2 se muestran las partículas obtenidas al agregar 1 mL de HCL al sistema de reacción, se puede notar que éstas se modifican enormemente con relación a las que no tienen HCL (3.a). En la síntesis llevada a cabo sin el HCL, se obtuvieron aglomerados en forma esférica y con 1mL de HCL las partículas fueron homogéneas de forma acicular con tamaño de 0.4 a 5 μm , creadas probablemente por un crecimiento ordenado de la manganita. La homogeneidad de una partícula resulta interesante para el estudio de las propiedades, debido a que entre más homogénea sea la superficie de la partícula, mayor es la energía de superficie, por lo que el material puede presentar propiedades distintas a las ya conocidas. En la figura 3.b se observa el polvo secado a 100°C, en donde se nota que la morfología no cambia al realizarle el tratamiento térmico a 700°C (3.c), mostrando así, que la forma de la partícula se creó durante la reacción y no después del tratamiento térmico.



a)

b)

c)

Figura 2. Micrografías de $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3/1\text{mL HCL}$, a) sin HCL, b) 100°C c) 700°C.

También se realizaron pruebas con 0.5, 2 y 4 mL de HCL, sin embargo en éstas no se logró recuperar el material, no obstante esto no significó que no se obtuvo el producto, lo que se cree que pasó es que se formaron partículas en un tamaño nanométrico, por lo que ésta solución será analizada posteriormente para comprobar la ausencia o presencia de partículas menores a 200 nm.

Los polvos obtenidos también fueron caracterizados por FTIR con la finalidad de conocer los principales grupos funcionales presentes en el compuesto, obteniendo los espectros que se muestran en la figura 3, secado a 100°C y tratado térmicamente a 700°C y 800°C. En estos espectros se puede apreciar que el enlace metal-oxígeno ($\sim 600\text{cm}^{-1}$) está presente aún sin el tratamiento térmico, esto es, debido a que mediante el método poliol es posible obtener a los óxidos sin necesidad de algún tratamiento térmico posterior, sin embargo también se puede observar que a 100°C, presenta todavía gran cantidad de impurezas orgánicas (figura 3.a). A los 700°C (figura 3.b) la banda espectral en ~ 600 se define mejor, sin embargo a esta temperatura todavía no se ha eliminado completamente las impurezas, puesto que todavía está presente la banda en 2919cm^{-1} correspondiente al enlace C-H y otra banda ancha en 1217cm^{-1} correspondiente probablemente al enlace C-O. En el espectro 3.c se observa la formación del enlace metal-oxígeno del producto final, organizado dentro de la estructura octaédrica MnO_6 , evidenciado por la aparición de un pico definido en la banda espectral alrededor de 600cm^{-1} como lo reportado por algunos autores [7, 8].

Figura 3. Espectro de ECMO, a 100°C, 700°C y 800°C

Para corroborar las fases presentes en el compuesto obtenido, los polvos fueron caracterizados por DRX. De acuerdo a los picos que presentó y después de un análisis utilizando el programa MAUD (Materials Analysis Using Diffraction), junto con la base de datos de *FindIt*, se pudo conocer que el material está formado por dos fases cristalinas, la de CaMnO_3 y Mn_2O_3 (figura 4). Se realizó una búsqueda minuciosa de bases de datos para $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$, sin embargo no se encontraron patrones de difracción de este compuesto, por lo que se llevó a cabo la comparación con CaMnO_3 y se asumió que el europio se encuentra dentro de la estructura matriz (CaMnO_3) debido a que en el difractograma no se encontraron picos del óxido de europio. Para la comprobación de

esto, y en base a que el europio puede conferirle ciertas propiedades ópticas a un material dado, se realizó una prueba para conocer si este elemento se encontraba dentro de la estructura del material, por lo que el polvo fue puesto bajo una lámpara de UV, en donde se pudo observar una emisión de luz roja, la cual es característica del europio,

comprobando así, la presencia del Eu dentro de la estructura matriz.

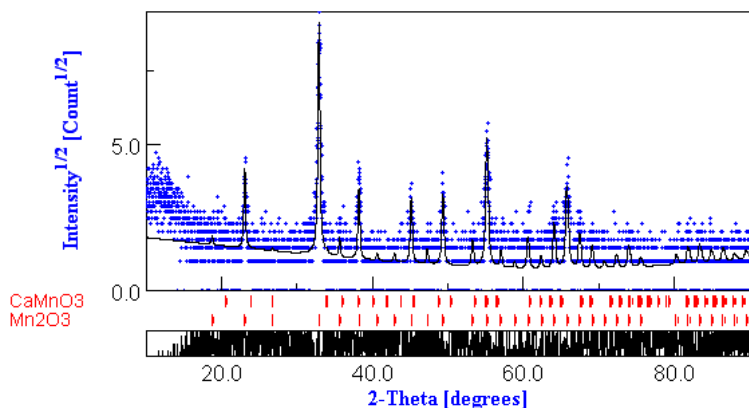


Figura 4. Refinamiento de perfil de CaMnO_3 .

Conclusiones

- A partir del método poliol, se logró obtener a la manganita de calcio dopada con europio, sin embargo ésta fase no fue pura, ya que también se formó el Mn_2O_3 .
- Se obtuvieron partículas aciculares al utilizar 1 mL de HCL, las cuales fueron regulares y homogéneas.
- Mediante la exposición del polvo ante una lámpara de ultravioleta, se pudo comprobar que el europio quedó dentro de la estructura, debido a que el polvo presentó una luminiscencia de color rojo, característico del Eu. Esto también fue corroborado con rayos X, ya que no se localizó ningún pico del óxido de europio en el difractograma, por lo que se asumió que quedó dentro de la estructura de la red cristalina.

Referencias

1. N. Orlovskaya and Nigel Browning, Mixed ionic electronic conducting perovskites for advanced energy Systems, NATO science series, II. Mathematics, Physics and Chemistry – vol 173.
2. C. Prieto M. José, Magnetic and electric properties of systems with colossal magnetoresistance, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC). Memoria Dpto. de Física de la Materia condensada de la Universidad Autónoma de Madrid (Mayo 2001).
3. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and S. Samul, Phys.Rev. Lett, 71, 2331 (1993).
4. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. Chen, Science 264, 413 (1994).
5. M. A. Flores-Gonzalez, C. Louis, R. Vais, G. Ledoux, K. Lebbou, S.Roux, P. Perriat, O. Tillement, Appl. Phys. A 81, 1385-1391 (2005)
6. M. A. Flores-González, M. Villanueva-Ibañez, J.L. Díaz de León Santiago, E. Palacios Beas, O. Tillement, Superficies y Vacío 19(2), 23-26 (2006)
7. M. H. Alejandra, C. Miriam S., Rodríguez-Páez Jorge E., Nanopartículas de SnO₂ obtenidas por el método de precipitación controlada, Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 26(2) 51-60 (2006).
8. A. Ianculescu, A. Braileanu, M. Zaharescu, I. PASOK, E. Chirtop, C. Popescu, E. Segal, Phase formation study of the substituted lanthanum manganites solid solutions, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 64, 1001-1010 (2001).