

OBTENCIÓN DE LA MANGANITAS DE CALCIO Y TERBIO MEDIANTE EL MÉTODO DE COPRECIPITACION QUÍMICA

Dieuvins Valentin^a, Leticia E. Hernández Cruz^a, Herlinda Montiel Sanchez.^b, Felipe Legorreta García^a

^a Área 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. C.P. 42184, correo e: dieuvinsdcm@gmail.com.

^b Dep. Tecnociencias, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, Apartado Postal 70-186, México, D. F., C. P. 04510.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de la manganita de calcio y terbio ($Tb_xCa_{1-x}MnO_3$) a diferentes concentraciones del valor de x (0.35, 0.40 y 0.45) mediante el método de síntesis llamado coprecipitación química. Las manganitas fueron obtenidas partiendo de sales precursoras de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ y $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ disueltas en etanol, originando mezclas homogéneas y su precipitación a pH 10. Para la obtención de una buena dispersión de las partículas, los polvos obtenidos, antes de ser tratados térmicamente, fueron sometidos a un baño por ultrasonido y filtrados. Posteriormente, se determinó su estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX), su distribución y tamaño de partícula por análisis de tamaño de partícula (ATP), finalmente su morfología mediante Microscopía electrónica de barrido (MEB), respectivamente. Los resultados arrojaron que las muestras presentan una fase pura de una estructura cristalina tipo ortorrómbico de grupo espacial (pnmb). Mediante ATP se obtuvieron tamaños promedio de partícula entre 5.356, 7.775 y 66.44 μm , respectivamente. Por último, mediante microscopía electrónica de barrido se encontró una morfología esférica y mayoritariamente homogénea.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día los investigadores en conjunto con el mundo industrial se han interesado en la innovación tecnológica más que nunca con la finalidad de crear equipos y aparatos cada más sofisticados para poder subvenir a las necesidades y exigencias de la vida moderna. Estas innovaciones científicas y tecnológicas dependen de las propiedades buscadas en los materiales existentes y en la creación de nuevos materiales con la capacidad de modificar a voluntad su estructura cristalina mediante sustituciones.

Dentro de los nuevos materiales se encuentran los cerámicos avanzados de óxidos mixtos, los cuales presentan numerosas aplicaciones tecnológicas debido a su facilidad de sustitución y/o dopaje de sus elementos constitutivos. Una familia importante de estos óxidos son las manganitas, las cuales están constituidas por manganeso como elemento principal. Su composición química se ordena de la siguiente forma: $A_{1-x}B_xMnO_3$; donde generalmente A= La, Pr y B= Sr, Ca. Estos materiales fueron descubiertos por Jonner y Van Santen [1].

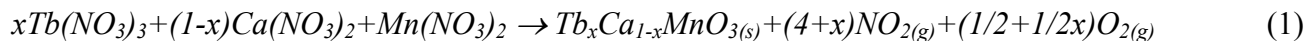
Para ciertos dopajes de A y B, estas manganitas exhiben transiciones a estados ferromagnéticos acompañados de cambios en las conductividades térmicas y eléctricas, la estructura cristalina base de las manganitas está formada de una perovskita cúbica, las perovskitas ABO_3 constituyen una de las estructuras más básicas e importantes en el área de la ciencia del estado sólido. Esto no sólo se debe a su relativa simplicidad, sino también al hecho de que la estructura permite una amplia variedad de sustituciones químicas en los lugares A, B y O, en función de los radios iónicos y que satisface los criterios de neutralidad de carga proporcionando versatilidad en una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, donde se busca cada vez más desarrollar nuevos materiales con una temperatura crítica más alta con la finalidad de operar en un intervalo de temperatura más amplio, por encima de la temperatura ambiente. Cuando un cierto dopante bivalente es introducido en el sitio de A, modifica los huecos del sistema, provocando cambios directamente en las propiedades magnéticas, eléctricas, estructurales y de transporte del material [2].

Los compuestos del tipo manganita han despertado el interés de los investigadores, debido principalmente al fenómeno de la magnetoresistencia colosal (MRC) que es una característica de las manganitas del tipo perovskita presentando un cambio al disminuir o aumentar la resistencia en presencia de un campo magnético externo. La magnetoresistencia es una propiedad muy importante en el desarrollo de dispositivos utilizados como sensores, memorias magnéticas, etc. y se ha encontrado que depende fuertemente de: el elemento dopante, la cantidad (concentración de x), deficiencia de oxígeno, estructura cristalina del material, la temperatura y del método de síntesis.

Por ende, existen una gran variedad de rutas o métodos para lograr la síntesis de estos materiales, tales como la descomposición térmica, hidrotérmica, mecano-síntesis [3-5], reacción en estado sólido [6-8], en fase vapor [9], sol gel [10-12], combustión y coprecipitación química [13-16]. La mayoría de estas rutas otorgan ventajas y desventajas; sin embargo, el método denominado coprecipitación química ofrece mejores resultados en la obtención de polvos cerámicos homogéneos. Tomando en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se propone la utilización del método de coprecipitación química para la obtención de las manganitas de calcio y terbio ($Tb_xCa_{1-x}MnO_3$) a diferentes concentraciones por primera vez, ya que hasta el momento no se han encontrado estudios referentes a la síntesis de este compuesto por este método.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la formación y obtención de la solución sólida de $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ se partieron de los siguientes precursores comerciales de alta pureza: $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99%) y $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (98%), todos de la marca Aldrich. Los cuales fueron mezclados para diferentes valores de x (donde $x=0.35, 0.40$ y 0.450), acorde a la ecuación siguiente:



Para llevar a cabo la reacción se disolvieron cantidades estequiométricas de $Ca(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, y el nitrato de Tb, según correspondiera, en 20 mL de etanol por separado. Posteriormente se mezclaron todos los precursores formando una sola solución, manteniéndola en agitación durante 15 minutos, a 60 °C, hasta su completa disolución. Después se le adicionaron gotas de hidróxido de sodio (NaOH, 99%,

Aldrich) hasta obtener un pH de 10 [17]. Para lograr una buena dispersión, la solución fue sometida a un baño por ultrasonido durante 60 minutos. Después, los compuestos fueron secados a 100 °C, durante 2 horas, finalmente se les dio tratamiento térmico a una temperatura determinada.

Los polvos obtenidos se caracterizaron 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° para conocer la estructura cristalina de los polvos, además se utilizó un analizador de tamaño Beckman Coulter LS 13320 para determinar el tamaño de partícula y un microscopio electrónico de barrido de marca JEOL-JSM 6300 para conocer la morfología de las partículas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis de difracción de rayos x de los polvos sintetizados se muestran en la figura 1. Se puede observar un difractograma correspondiente a la fase pura de la manganita de calcio y terbio, la cual presenta una estructura cristalina de tipo ortorrómbico y grupo espacial (pnmb) con número de ficha PDF (01-087-1092). Se puede apreciar claramente como los picos de difracción cambian ligeramente de posición hacia la izquierda modificando la red cristalina conforme se va aumentando la concentración del terbio.

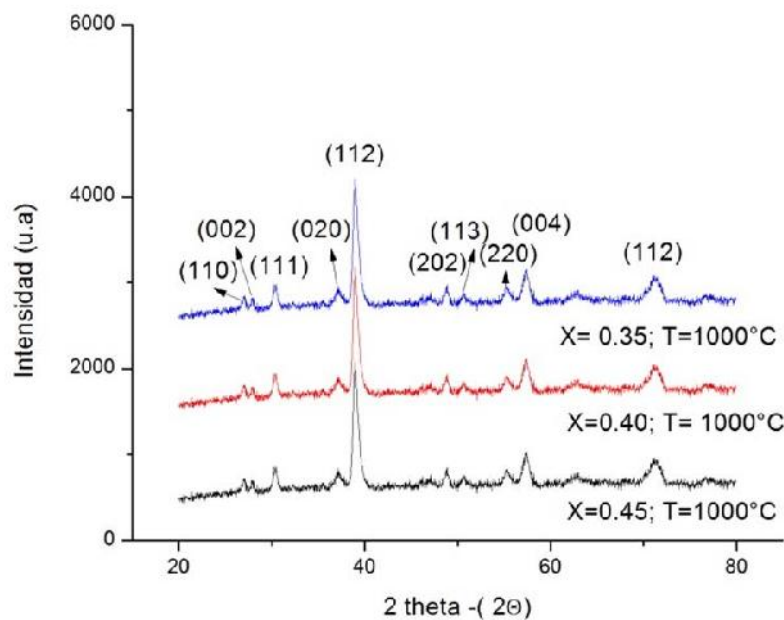


Figura 1. Difractogramas de la manganita de calcio y terbio obtenida por el método de coprecipitación química a diferentes concentraciones ($x=0.35$; 0.40 ; 0.45) a 1000°C

Los análisis de tamaño de partícula (ATP) de los polvos obtenidos mostraron la distribución y tamaño de las partículas, encontrando que para cada muestra existen diferentes poblaciones. En la figura 2 se

presenta los resultados de la muestra cuyo valor de x fue de 0.35, en la cual se encontró una población mayoritaria de (2.953%) en volumen correspondiente a un diámetro de 5.354 μm .

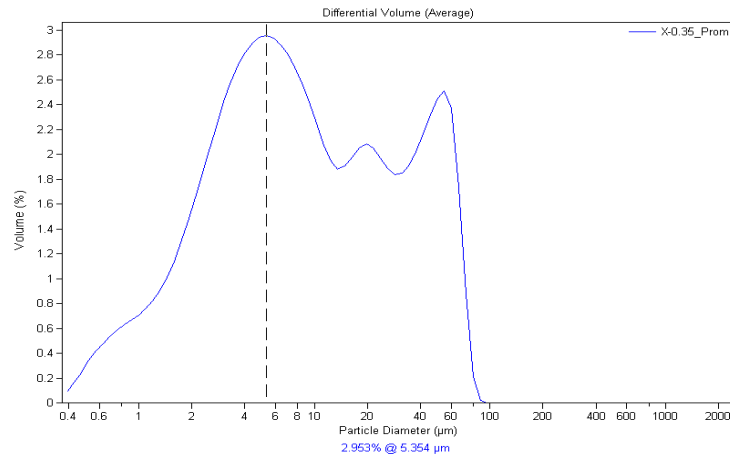


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de la manganita de calcio y terbio obtenidos por el método de coprecipitación química de la muestra de $x=0.35$

Para la muestra de $x=0.40$ mostrada en la figura 3, se encontró una población de (2.747%) en volumen correspondiente a 7.775 μm de diámetro. Para el caso de la muestra cuyo valor de x fue de 0.45 la cual se muestra en la figura 4 se obtuvo un volumen de (3.472%) que corresponde a un diámetro de 66.44 μm , lo que sugiere la presencia de aglomerados haciéndose necesario la aplicación de un mayor tiempo de inmersión en el baño de ultrasonido o la utilización de un dispersante. Otra forma de complementar esta información para conocer el tamaño de partícula es mediante microscopía electrónica de barrido, cuyos análisis se presentan más adelante.

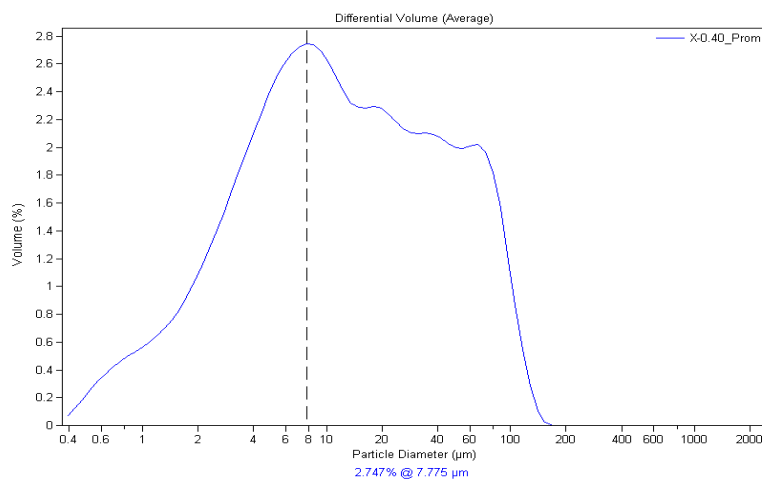


Figura 3. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de la manganita de calcio y terbio obtenidos por el método de coprecipitación química de la muestra $x=0.40$

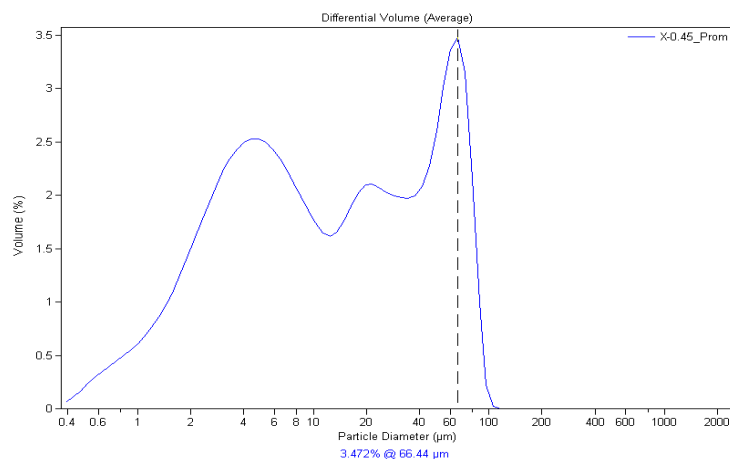


Figura 4. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de la manganita de calcio y terbio obtenidos por el método de coprecipitación química de la muestra $x=0.45$

Los resultados de la caracterización efectuada mediante microscopía electrónica de barrido dieron a conocer la microestructura y morfología de las partículas de las manganitas de calcio y terbio de las tres diferentes concentraciones (0.35, 0.40, 0.45). En las figura 5 a 7 se muestra la morfología y el tamaño de las partículas sintetizadas. En estas imágenes se puede observar que las partículas presentadas son homogéneas con tamaños aproximados de 1 a 3 μm y con un grado menor de aglomeración entre ellas y de forma esférica, se puede apreciar también la disminución del tamaño de partícula a causa de los enlaces de hidrógeno del etanol que se unieron con los grupos hidroxilos de la superficie del material, creando una difícil interacción entre partícula y partícula. Las micrografías obtenidas muestran que el tamaño de las partículas es menor que las presentadas mediante ATP debido a las limitaciones que presenta la técnica.

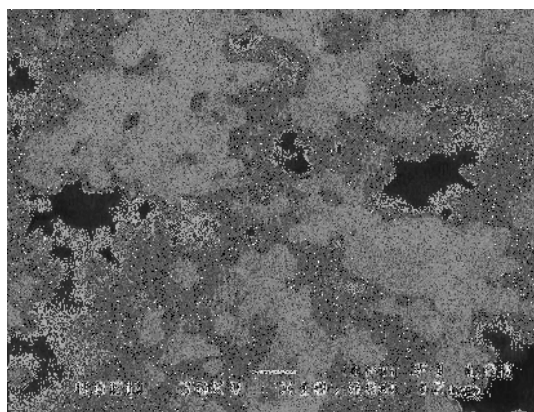


Figura 5. Morfología de las partículas obtenidas por coprecipitación química para el $\text{Tb}_{0.35}\text{Ca}_{0.65}\text{MnO}_3$ para el valor de $x=0.35$ a pH 10 a 1000°C

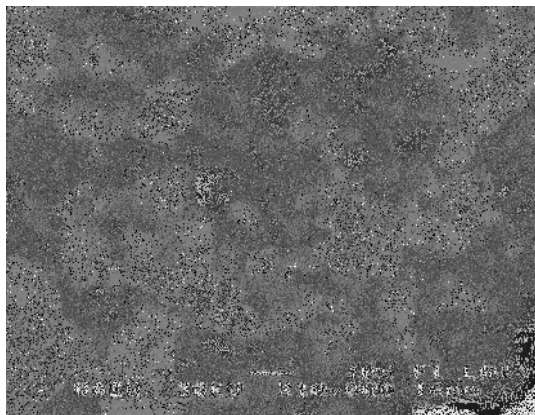


Figura 6. Morfología de las partículas obtenidas por coprecipitación química para el Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃ para el valor de x =0.40 a pH 10 a 1000 ° C

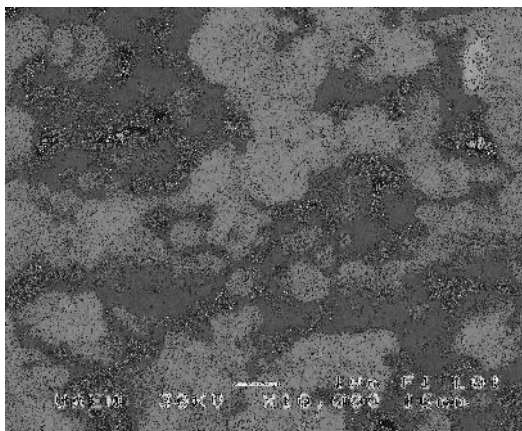


Figura 7. Morfología de las partículas obtenidas por coprecipitación química para el Tb_{0.45}Ca_{0.55}MnO₃ para el valor de x =0.45 a pH 10 a 1000 ° C

CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible sintetizar las manganitas de calcio y terbio (Tb_xCa_{1-x}MnO₃) a diferentes concentraciones (x=0.35,0.40,0.45) mediante el método de Coprecipitación química, encontrando por difracción de rayos X que a una temperatura de 1000° C, se obtiene una estructura cristalina de tipo ortorrómbico con grupo espacial (pnmb). Mediante ATP de los polvos obtenidos se encontró que para x=0.35 existe un promedio de partícula de 5.356 μm de diámetro, para x= 0.40 μm, un promedio de 7.775μm y para x= 0.45, un promedio de partícula de 66.44 μm. A diferencia de ATP los resultados de MEB mostraron un promedio de tamaños de partículas de 1 a 3μm, de forma esférica y mayoritariamente homogéneas.

BIBLIOGRAFÍA

1. D. Varshney , N. Kaurav, Eur. Phys. J., B 37, 2004, pp. 301-309.
2. R. K. Choudhary , S.I. Patil, Radiation Effects in Solids, 2007, pp. 535-574..

3. E. Ivanov and Suryanarayana C. *Journal of Materials, Synthesis and Processing*, 8, 2000, No. 3 y 4.
4. C. Suryanarayana, E. Ivanov, V.V. Boldyrev, *A* 304, 2001, pp. 151.
5. K. A. Krivoroutchko, Kulik, V.I. Fadeeva, V.K. Portnoy, *J. Alloys and Compounds*, 2002, pp. 333, 225.
6. N. V. Chezhina, A. V. Fedorova, “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”, 2007, pp. 807-811.
7. O. A. Arnache Hoffmann, D. Giratá, “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, 2008, pp.34.
8. M. P. Gutiérrez, “Influencia del método de síntesis en la respuesta de resonancia paramagnética electrónica en manganitas”, *Superficies y Vacío*, Vol. 18, 2005, pp. 6-10.
9. W. D. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, 1992.
10. N. V. Chezhina, Fedorova, “Estados de los átomos y las interacciones interatómicas en Perovskita a partir de óxidos: XXI. Efecto de la naturaleza dopantes en las propiedades magnéticas de Manganitas de lantano”, 2006, pp. 860-863.
11. C. Paucar, J. Gaviria, “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*, 1998, pp. 2-3.
12. L. Malavasi, M.C. Mozzati, S. Polizzi, C.B. Azzoni, G. Flor, “Nanosized sodium-doped lanthanum manganites: Role of the synthetic route on their physical properties”, 1999, pp. 1-2.
13. S. Komarneni, “Nanophase materials by hydrothermal, microwave hydrothermal and microwave-solvothermal methods”, *Current Science*. Vol. 85, 2003, pp. 1730-1734.
14. L. E. Cerón, “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*, 2011, pp. 74,78-80.
15. A. M. Bolarín, F. Sánchez, S. Palomares, J. A. Aguilar, “Synthesis of calcium doped lanthanum manganite by mechanosynthesis”, *J. of Alloys and Compounds*. Vol.43, 2007, pp. 335-340.
16. S. Wang, Y. Zhai, X. Li, Y. Li, K. Wang, “Coprecipitation Synthesis of MgO-Doped ZrO_2 nano Powder” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 89, 2006, pp. 3577-81.
17. D. González Hernández, “Síntesis de manganitas de lantano por el método de coprecipitación química”, *Tesis de licenciatura de Ingeniería en Ciencia de Materiales. UAEH*, 2011, pp. 25-37.