



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

---

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

“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”

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

LAURA ESPERANZA CERÓN MONDRAGÓN

DIRECTORES DE TESIS:

DR. FELIPE LEGORRETA GARCÍA  
DRA. LETICIA ESPERANZA HERNÁNDEZ CRUZ

Mineral de la Reforma, Hgo., Mayo 2011

## Índice

Resumen.....	I
Dedicatoria.....	III
Agradecimientos.....	IV
Índice de figuras.....	VII
Índice de tablas.....	X
Abreviaturas.....	XI
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
Objetivo general.....	4
Objetivos específicos.....	4
<b>Capítulo I Generalidades.....</b>	<b>6</b>
1.1. Cerámicos, definición y generalidades.....	6
1.1.1. Clasificación.....	7
a) Cerámicos tradicionales.....	7
b) Cerámicos avanzados.....	7
1.2. Perovskitas.....	8
1.3 Manganitas.....	10
1.3.1. Magnetorresistencia colosal en manganitas.....	10
1.3.2. Métodos de síntesis.....	14
1.3.2.1. Método hidrotermal.....	14
1.3.2.2. Coprecipitación.....	15

1.3.2.3. Método sol-gel .....	16
1.3.2.4. Mecanosíntesis .....	18
1.3.2.5. Reacción en estado sólido .....	19
1.3.2.6. Método de combustión .....	20
a) Combustión en estado sólido .....	21
b) Combustión en solución .....	22
<b>Capítulo II Antecedentes .....</b>	<b>24</b>
2.1 Manganitas .....	24
2.2. Estudios relevantes de la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .....	24
2.3 Síntesis de cerámicos por el método de combustión .....	26
<b>Capítulo III Desarrollo Experimental .....</b>	<b>29</b>
3.1. Metodología general .....	29
3.2. Reactivos .....	32
3.3. Equipo .....	32
3.3.1. Síntesis .....	32
a) Balanza analítica digital .....	33
b) Mufla .....	33
c) Equipo de ultrasonido .....	33
3.3.2. Caracterización .....	34
a) Analizador del tamaño de partícula .....	34
b) Microscopio electrónico de barrido .....	34
c) Equipo de difracción de rayos X .....	35
3.4. Consideraciones previas .....	35

3.4.1. Valencia total .....	37
3.5. Nitratos .....	39
3.6. Combustibles.....	39
<b>Capítulo IV Resultados y discusión .....</b>	<b>41</b>
4.1. Influencia del tipo y cantidad de combustible en el proceso de combustión .....	41
4.1.1. $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ .....	42
Ácido cítrico.....	42
a) 0.25 equivalentes de AC .....	43
b) 0.75 equivalentes de AC.....	44
c) 1.00 equivalentes de AC.....	44
d) 1.25 equivalentes de AC .....	45
e) 1.50 equivalentes de AC .....	45
Urea.....	46
a) 1.53 equivalentes de U .....	46
b) 4.59 equivalentes de U .....	47
c) 5.36 equivalentes de U .....	47
d) 6.12 equivalentes de U .....	47
e) 10.71 equivalentes de U .....	48
Mezcla.....	48
a) Mezcla 40 % de AC y 60 % de U.....	48
b) Mezcla 18 % de AC y 82 % de U .....	49
4.1.2. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ .....	49
a) 1.00 equivalentes de AC.....	49

b) 5.36 equivalentes de U .....	50
c) Mezcla 18 % de AC y 82 % de U .....	50
4.1.3. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....	50
a) 1.00 equivalentes de AC .....	50
b) 5.36 equivalentes de U .....	51
c) Mezcla 18 % de AC y 82 % de U .....	51
4.2. Influencia del tipo y cantidad de combustible en las características macroscópicas del cerámico .....	51
4.3. Rendimientos globales .....	52
4.4. Resultados de análisis de tamaño de partícula (ATP) .....	55
4.4.1 Efecto del tiempo de ultrasonido aplicado .....	55
4.4.2 Efecto de la cantidad y tipo de combustible en el parámetro D50 .....	57
4.4.2.1. $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ .....	57
4.4.2.2. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ .....	62
4.4.2.3. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....	63
4.5. Resultados de MEB .....	64
4.5.1. $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ .....	64
A. Ácido cítrico .....	64
B. Urea .....	66
C. Mezcla .....	71
4.5.2. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ .....	71
4.5.3. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....	72
4.6. Resultados de DRX de polvos .....	76

---

<b>Conclusiones</b> .....	79
<b>Perspectivas</b> .....	81
<b>Anexo A</b> Glosario.....	82
<b>Anexo B</b> Cálculos.....	84
<b>Referencias</b> .....	87

## Resumen

El presente trabajo describe la síntesis de manganitas de calcio dopadas con lantano  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (LCMO),  $X= 0.7, 0.5$  y  $0.3$ , mediante el método de combustión utilizando como combustibles urea, ácido cítrico y mezclas de los mismos a diversas concentraciones. Las sales precursoras utilizadas en la síntesis consistieron en nitratos de lantano, calcio y manganeso, mismos que se mezclaron con los combustibles en una solución acuosa preparada con 15 mL de agua; la reacción se llevó a cabo en una mufla precalentada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Se realizó un análisis de tamaño de partícula a los polvos sintetizados después de someterlos a 5, 10 y 15 min de baño ultrasónico, la dispersión se realizó en agua desionizada, observándose tamaños de partícula similares en los 3 tiempos analizados, por lo que se determinó utilizar 5 min de baño ultrasónico. En la evaluación del efecto del tipo y cantidad de combustible, se observó una disminución del tamaño de las partículas con la utilización de mayores cantidades de ácido cítrico, encontrando el mínimo en  $3.5\text{ }\mu\text{m}$ , con 1.25 equivalentes de este combustible en el caso de  $X= 0.7$ ; la urea y las mezclas analizadas implicaron un aumento del tamaño. En  $X= 0.5$  el tamaño inferior,  $3.7\text{ }\mu\text{m}$ , se obtuvo con 5.36 equivalentes de urea, mientras que para  $X= 0.3$  el menor tamaño de partícula fue de  $3.1\text{ }\mu\text{m}$  y se obtuvo al utilizar la mezcla 18 % ácido cítrico y 82 % urea.

El análisis realizado por microscopía electrónica de barrido, MEB, mostró una variedad de morfologías, tales como cerámicos altamente porosos (1.00 ácido cítrico y mezcla 18 % ácido y 82 % urea,  $X= 0.7$ ), partículas de forma laminar (0.25 equivalentes de ácido cítrico,  $X= 0.7$ ) y partículas de forma irregular como las observadas en la utilización de urea como combustible a cualquier cantidad de dopaje.

El estudio de difracción de rayos X de los polvos cerámicos mostró la presencia de una fase ortorrómbica, LCMO  $X= 0.5$ , correspondiente a  $(La_{0.5}Ca_{0.5})(MnO_3)$ , y una mezcla de fases para LCMO  $X= 0.3$ , una ortorrómbica correspondiente a  $(La_{0.7}Ca_{0.3})(MnO_3)$  y una fase hexagonal de  $La_2O_3$ .

En el caso de la manganita LCMO,  $X= 0.7$ , debido a que los picos de los difractogramas obtenidos con dopaje de 0.5 y 0.7 tienen patrones de señales e intensidades muy similares, se determinó que la cantidad de lantano presente en la manganita no afecta, de forma significativa, la estructura cristalográfica de la misma, conllevando a la obtención de una fase ortorrómbica para los dopajes estudiados,  $X= 0.5$  y 0.7.



*Esta tesis se la dedico a mi familia, quienes en todo momento me han apoyado brindándome su confianza y sabios consejos.  
Con todo mi cariño.*

*Laura*

## *AGRADECIMIENTOS*

*A Dios, por haberme regalado una familia tan maravillosa, por permitirme realizar lo que hasta ahora he logrado y por cada una de las personas que he conocido y que conoceré a lo largo de mi vida.*

*Al proyecto de red PROMEP "síntesis y caracterización de materiales" por la beca otorgada.*

*A mis papás Isabel y Santiago, por tenerme tanta paciencia en los momentos difíciles, por educarme con valores, por enseñarme que las cosas en esta vida se deben de hacer de la mejor manera posible, porque de ustedes aprendí a no conformarme y superarme a mi misma y por ser los pilares más grandes de mi vida. Son los mejores padres que me pudieron haber tocado. ¡Los quiero mucho!*

*A mis hermanos Gabriel y María Isabel, por esos momentos de diversión juntos, por cada uno de sus consejos, por su apoyo, los admiro y los quiero mucho.*

*A todos mis primos y mis tíos, porque como nos divertimos en esas reuniones familiares, gracias por haberme dado todos sus buenos deseos, su amistad y la alegría que caracteriza a nuestra familia.*

*A cada uno de los profesores que me compartieron su conocimiento, ya que sin ellos no hubiera podido terminar una carrera profesional.*

*A todos mis grandes amigos Flor, Laura, Evelyn, Ana Laura, Félix, Daniel, Benjamín, Luis Felipe, Olga, Cristian, Katy, Aldo, Jovan, Roberto, Alejandro, Rogelio, Salomón, Rosa Raquel, Luis Enrique, Rosa Gpe., Marco, Rosa Angélica, Omar, Irma, Diego, Eduardo, Javier, Erick, Rodrigo, en fin no alcanzaría a nombrarlos a todos, pero saben que los quiero mucho y les doy las gracias por brindarme su amistad y su apoyo incondicional.*

*A mi director de tesis y amigo Dr. Felipe, le agradezco haberme invitado a formar parte de un proyecto tan interesante, por brindarme su amistad y sus sabios consejos.*

*Al Dr. Fidel, por su amistad y los consejos que me ayudaron a tomar decisiones muy importantes.*

*Al Dr. Juan Hernández Ávila por brindarme su amistad y su apoyo para la realización de los estudios en el MEB.*

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1.</b> Estructura de perovskita cúbica .....	9
<b>Figura 1.2.</b> Modelo del doble intercambio iónico propuesto por Zener .....	12
<b>Figura 1.3.</b> Modelo propuesto por Anderson y Hasegawa .....	13
<b>Figura 1.4.</b> Diagrama de fases de la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , concentración molar vs Temperatura (K). CAF antiferromagnético cantedo, FI ferromagnético aislante, FM ferromagnético, CO orden de carga, AF antiferromagnético .....	14
<b>Figura 1.5.</b> Esquema general del proceso sol-gel .....	17
<b>Figura 1.6.</b> Equipo SPEX 800 del tipo Meixer Mill a), esquema del corte transversal del vial en rotación b) .....	19
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de flujo del desarrollo experimental y caracterización de los polvos cerámicos obtenidos mediante el método de combustión .....	30
<b>Figura 3.2.</b> Dispositivo experimental .....	31
<b>Figura 4.1.</b> Aro beige observado en la síntesis .....	46
<b>Figura 4.2.</b> Cerámico $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ sintetizado con a) 1.00 AC, b) 1.25 AC y c) 1.50 AC .....	46
<b>Figura 4.3.</b> Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ , 0.75 AC sin tratamiento térmico. Efecto de 5, 10 y 15 min de baño ultrasónico .....	56

<b>Figura 4.4.</b> Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ , mezcla de combustibles al 40 % AC y 60 % U sin tratamiento térmico. Efecto de 5, 10 y 15 min de baño ultrasónico.....	57
<b>Figura 4.5.</b> Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ . Diferentes concentraciones de AC; sin tratamiento térmico....	59
<b>Figura 4.6.</b> Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ . Diferentes concentraciones de AC; con tratamiento térmico.....	60
<b>Figura 4.7.</b> Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ . Diferentes concentraciones de U; con tratamiento térmico.....	61
<b>Figura 4.8.</b> Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Diferentes combustibles; con tratamiento térmico.....	62
<b>Figura 4.9.</b> Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Diferentes combustibles; con tratamiento térmico.....	63
<b>Figura 4.10.</b> Micrografías de LCMO X= 0.7, con 0.25 AC, a) 1 500x y b) 5 000x.....	65
<b>Figura 4.11.</b> Micrografía de LCMO X= 0.7, con 0.75 AC.....	67
<b>Figura 4.12.</b> Micrografías de LCMO X= 0.7, con 1.00 AC, a) 1 500x y b) 5 000x.....	67
<b>Figura 4.13.</b> Micrografía de LCMO X= 0.7, con 1.53 U.....	68
<b>Figura 4.14.</b> Micrografías de LCMO X= 0.7, con 4.59 U, a) 1 500x y b) 5 000x.....	68

<b>Figura 4.15.</b> Micrografías de LCMO X= 0.7, con 5.36 U, a) 1 500x y b) 5000x.....	69
<b>Figura 4.16.</b> Micrografía de LCMO X= 0.7, con 6.12 U.....	70
<b>Figura 4.17.</b> Micrografías de LCMO X= 0.7, mezcla 18 % AC y 82 % U, a) 1500x y b) 5 000x.....	71
<b>Figura 4.18.</b> Micrografías de LCMO X= 0.5, con 1.00 AC, a) 1 500x y b) 5 000x.....	72
<b>Figura 4.19.</b> Micrografías de LCMO X= 0.5, con 5.36 U, a) 1 500x y b) 5 000x.....	73
<b>Figura 4.20.</b> Micrografía de LCMO X=0.5, mezcla 18 % AC y 82 % U.....	73
<b>Figura 4.21.</b> Micrografías de LCMO X=0.3, con 1.00 AC.....	74
<b>Figura 4.22.</b> Micrografía de LCMO X=0.3, con 5.36 U.....	75
<b>Figura 4.23.</b> Micrografías de LCMO X=0.3, mezcla 18 % AC y 82 % U, a) 2 000x b) 5 000x.....	75
<b>Figura 4.24.</b> Difractograma de polvos cerámicos seleccionados sin tratamiento térmico. Intensidad relativa (u. a.) vs $2\theta$ (°).....	78
<b>Figura 4.25.</b> Difractograma de polvos seleccionados con tratamiento térmico (2 h a 700 °C). Intensidad relativa (u. a.) vs $2\theta$ (°).....	78

## Índice de tablas

Tabla	Página
<b>Tabla 1.1.</b> Propiedades y aplicaciones de cerámicos.....	8
<b>Tabla 1.2.</b> Principales usos de materiales obtenidos por combustión en estado sólido.....	21
<b>Tabla 1.3.</b> Materiales sintetizados con combustibles específicos.....	23
<b>Tabla 3.1.</b> Reactivos utilizados en la síntesis.....	32
<b>Tabla 3.2.</b> Peso molecular de nitratos, combustibles y soluciones sólidas.....	36
<b>Tabla 3.3.</b> Valores de $V_O$ y $V_{Ri}$ de los átomos involucrados.....	38
<b>Tabla 3.4.</b> Valencias totales de las sales y combustibles utilizados en la síntesis.....	38
<b>Tabla 3.5.</b> Cantidad de nitratos para 1 g de Solución sólida.....	39
<b>Tabla 3.6.</b> Cantidad de ácido cítrico (en g) utilizados en la síntesis.....	40
<b>Tabla 3.7.</b> Cantidad de urea (en g) utilizados en la síntesis.....	40
<b>Tabla 4.1.</b> Características macroscópicas de $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ .....	53
<b>Tabla 4.2.</b> Rendimientos globales de la síntesis de $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ .....	54
<b>Tabla 4.3.</b> Rendimientos globales de la síntesis de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ .....	54
<b>Tabla 4.4.</b> Rendimientos globales de la síntesis de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ .....	54
<b>Tabla 4.5.</b> Valores D50 para LCMO con $X=0.7, 0.5$ y $0.3$ , utilizando diferentes combustibles.....	64



## Abreviaturas

LCMO	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .
MEB	Microscopio electrónico de barrido.
ATP	Análisis de tamaño de partícula.
AC	Ácido cítrico
U	Urea
D50	Parámetro que indica el diámetro promedio de las partículas.
DRX	Difracción de rayos X
a. C	Antes de Cristo
MRC	Magnetorresistencia colosal
$T_p$	Temperatura de transición metal-aislante
PM	Peso molecular
$T_c$	Temperatura de Curie
$V_o$	Valencia total oxidante
$V_{Ri}$	Valencia total reductora
$V_t$	Valencia total

## Introducción

El término **cerámico** proviene del griego *keramos* (tierra quemada), su origen es una palabra **sánscrita** que significa quemar, y está definido en el diccionario de la real academia española como el arte de fabricar vasijas y otros objetos de barro, loza y porcelana [1].

Los primeros reportes de su aparición datan del periodo neolítico alrededor del año 6 400 antes de nuestra era. Los ejemplos de cerámicos encontrados eran rudimentarios ya que se fabricaban con las manos y generalmente tenían forma semejante a cestos [2]. Estos surgieron de la necesidad de transporte, ya que para movilizar objetos de diferentes tamaños se utilizaban ramas o cañas entrelazadas, mismas que no eran útiles al transportar materiales líquidos o de pequeño tamaño, por ello se comenzaron a cubrir los cestos con arcilla que se dejaba secar al sol. La utilización de la arcilla no resolvía la problemática del transporte de líquidos, por ello se comenzó a utilizar más calor para la cocción de la arcilla, obteniendo así materiales con las propiedades deseables [3].

Además de la utilización de los cerámicos como ayuda para el transporte de objetos, materiales como el yeso, el mármol y el adobe, llevaron a la edificación de maravillas arquitectónicas como la gran muralla china, las pirámides de Egipto, el coliseo romano, los templos ceremoniales de los mayas, mexicas, entre muchos otros ejemplos más. Estas maravillas que se construyeron miles de años atrás continúan teniendo un esplendor mágico admirable aún en nuestros tiempos, mismo que sin la utilización de materiales cerámicos de construcción no se habría podido obtener [4].

Desde entonces y hasta hoy en día estos materiales cerámicos han acompañado al hombre en múltiples formas, ya sea en utensilios para la caza,

figurillas decorativas o ceremoniales, vasijas, contenedores, materiales para la construcción, entre otros.

En años recientes la exigencia de materiales más resistentes y con propiedades muy específicas ha abierto una ventana hacia la investigación en diversos campos del conocimiento, conllevando así a la introducción de nuevos términos como los **cerámicos avanzados**, definidos como materiales inorgánicos, de microestructura controlada, granos cristalinos muy finos (en el orden de micrómetros o nanómetros) obtenidos por técnicas avanzadas de purificación de materias primas naturales o sintéticas, para lograr propiedades superficiales que permitan obtener funciones muy específicas, realizados por técnicas altamente elaboradas y con exhaustivo control de la composición y la microestructura [5].

El obtener materiales con propiedades específicas, como la resistencia a la corrosión, resistencia química, transparencia óptica, resistencia al desgaste, alta dureza, entre otras, se ha contribuido a que los cerámicos avanzados tengan un gran auge en el sector industrial y de investigación.

Los cerámicos avanzados se han clasificado de diferentes formas, estando dentro de estas clasificaciones los electrocerámicos. Estos materiales son llamados así por las amplias aplicaciones que tienen con base a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas.

Una de las propiedades más importantes de los electrocerámicos es la **magnetorresistencia colosal**, que consiste en el cambio de resistividad de un material con respecto a la aplicación de un campo magnético externo, presentada principalmente por óxidos basados en manganeso con estructura cristalina tipo **perovskita** (manganitas) [6].

Los óxidos de manganeso, también llamados manganitas, con fórmula molecular  $R_{1-x}A_xMnO_3$  donde R es una tierra rara (La, Nd, Pr, etc.) y A es un elemento alcalinotérreo (Ca, Sr, Ba), son de los ejemplos más importantes [7], debido a sus posibles aplicaciones como catalizadores, pigmentos, sensores electrónicos, etc. [8].

El sistema  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  es uno de los principales, ya que fue el primer cerámico en donde se observó el fenómeno de magnetorresistencia colosal, lo que llevó a Wollan y Koheler a la realización de un exhaustivo estudio de difracción de neutrones para obtener el diagrama de fases magnéticas de dicho sistema en el año de 1955 [9], desencadenando con ello la investigación enfocada a la síntesis y caracterización de la manganita por diversos métodos en los que se maximicen las propiedades deseadas y se minimicen los tiempos y costos de producción.

Las propiedades y aplicaciones potenciales de las manganitas llevó al desarrollo de diversos métodos de síntesis, como el método sol-gel, hidrotermal, mecano-síntesis, coprecipitación, reacción en estado sólido y combustión [10], siendo el último el de mayor importancia para los fines de esta tesis.

El método de combustión consiste, de forma general, en la elaboración de una solución acuosa con las sales precursoras del cerámico y un agente reductor para llevar a cabo una reacción redox altamente exotérmica. Algunas de las ventajas que presenta este método sobre otros, son el uso de equipo relativamente simple, obtención de productos de cualquier forma y tamaño, la estabilización de fases **metaestables** y la formación de productos con elevada pureza [11]. Esta última ventaja es de gran importancia, ya que en la síntesis de cerámicos por mecano-síntesis y por el método hidrotermal conlleva a una

baja contaminación de los cerámicos, ya sea de los viales y balines de acero inoxidable utilizados durante la molienda de alta energía [8], o de la corrosión del recipiente de reacción en el método hidrotermal [5].

La obtención y caracterización de la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , con  $X= 0.7, 0.5$  y  $0.3$ , se justifica en que la búsqueda de literatura concerniente dicha manganita arrojó escasos reportes relacionados con la síntesis por el método de combustión utilizando ácido cítrico y urea como combustibles, además de que la cantidad de dopaje estudiada presenta propiedades de enorme interés cuando se sintetizan por otras metodologías como la coprecipitación y mecano-síntesis, razón por la cual se plantean los siguientes objetivos:

**Objetivo general:**

Sintetizar la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  donde  $X= 0.7, 0.5$  y  $0.3$  mediante el método de combustión, modificando el tipo y cantidad de combustible utilizado durante la síntesis, a fin de evaluar el efecto en el tamaño, morfología y estructura de las partículas de los cerámicos obtenidos.

**Objetivos específicos:**

1. Evaluar la viabilidad del proceso de síntesis del cerámico  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  con  $X= 0.7, 0.5$  y  $0.3$  por medio del método de combustión utilizando ácido cítrico y urea como combustibles.
2. Llevar a cabo un estudio de caracterización de los polvos cerámicos obtenidos por medio de microscopía electrónica de barrido, análisis de tamaño de partícula y difracción de rayos X de polvos.

La forma en la que se presenta esta tesis es la siguiente: en el primer capítulo se describen las consideraciones teóricas de las manganitas, métodos de síntesis, estructura, propiedades y aplicaciones. En el segundo capítulo se compilan los trabajos previos sobre la síntesis de cerámicos avanzados por el método de combustión y el estudio de manganitas. En el tercer capítulo se describen las técnicas experimentales. En el cuarto capítulo se presentan y discuten los principales resultados obtenidos y finalmente se presentan las conclusiones generales.

## Capítulo I. Generalidades

La búsqueda insaciable de mejoras ha llevado al hombre a investigar en múltiples áreas, siendo una de ellas el área de los materiales. Como se mencionó en el apartado anterior, los cerámicos han acompañado al hombre a lo largo de la historia y al igual que él han evolucionado, por ello en este capítulo se abordan las definiciones, clasificaciones, además de los usos y propiedades de los cerámicos; a su vez mencionarán los aspectos más importantes de la estructura tipo perovskita, ya que la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  adopta esta estructura. También se dan a conocer las generalidades de las manganitas y los métodos de síntesis.

### 1.1. Cerámicos, definición y generalidades

En un principio, los griegos utilizaron el término para describir a los productos obtenidos al calentar materiales que contenían arcilla [12].

Una definición dada por la teoría aristotélica de los cuatro elementos, entiende como cerámico a un producto elaborado con tierra plástica, amasado con el agua, secado al aire y endurecido por el fuego.

En la actualidad, la presencia de la arcilla no es realmente necesaria, mientras que el fuego ha sido desplazado por los avances tecnológicos en cuestión de calentamiento [5].

Una de las definiciones más ampliamente utilizadas refiere a los cerámicos como sólidos inorgánicos de un metal o metaloide y un no-metal, incluyendo así a todos los semiconductores inorgánicos, vidrios, algunas rocas naturales, entre otros [12].

### 1.1.1. Clasificación

Las diferencias encontradas en las definiciones han llevado a la realización de una clasificación general de los cerámicos.

#### a) Cerámicos tradicionales

Son aquellos que han sido ampliamente utilizados en la historia y se definen en base a sus atributos artísticos. Además, los materiales generalmente utilizados en su fabricación son arcillas y sílice; algunos ejemplos son las vajillas, ladrillos, cementos, tuberías, rocas, entre otros [12].

#### b) Cerámicos avanzados

Los cerámicos avanzados se diferencian de los tradicionales en los métodos de preparación, ya que implican rutas de síntesis química o un elevado refinamiento de materiales encontrados de forma natural [13].

Han sido objeto de estudio en los últimos 100 años, ya que exhiben propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas diferentes a los cerámicos tradicionales; en la tabla 1.1 se muestran ejemplos de cerámicos y sus aplicaciones en base a las propiedades más importantes.

Las propiedades presentadas por los cerámicos varían dependiendo de la estructura cristalina que adquieran, entre las que se encuentra las estructuras tipo blenda, wurtzita, fluorita, perovskita entre otras [12]. La estructura tipo perovskita, para los fines de este trabajo, es la de mayor interés ya que la manganita en estudio adopta este tipo de estructura cristalina.



**Tabla 1.1.** Propiedades y aplicaciones de cerámicos [12].

Propiedad	Cerámico	Aplicación
<b>Eléctrica</b>	$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Componente conductor en las resistencias de película gruesa.
	$\text{ZrO}_2$ dopado	Electrolito en la celda de combustible de óxido sólido.
<b>Dieléctrica</b>	$(\text{BaSr})\text{TiO}_2$	Memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAMs).
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Aislante de la bujía de encendido.
<b>Magnética</b>	$\text{Y}_{2.66}\text{Gd}_{0.34}\text{Fe}_{4.22}\text{Al}_{0.66}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{12}$	Mandos de radar de fase.
	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Magnetos permanentes en altavoces.
<b>Óptica</b>	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopado con Nb	Láseres de estado sólido.
	(Zn, Cd)S	Pantallas fluorescentes para microscopios electrónicos de barrido.
<b>Mecánica</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Implantes de cadera.
	TiN, SiC	Recubrimientos resistentes al desgaste.
<b>Térmica</b>	Vitrocerámica de litio-aluminosilicatos	Soporte de espejos de telescopios.
	$\text{SiO}_2$	Baldosas de aislamiento de transbordadores espaciales.

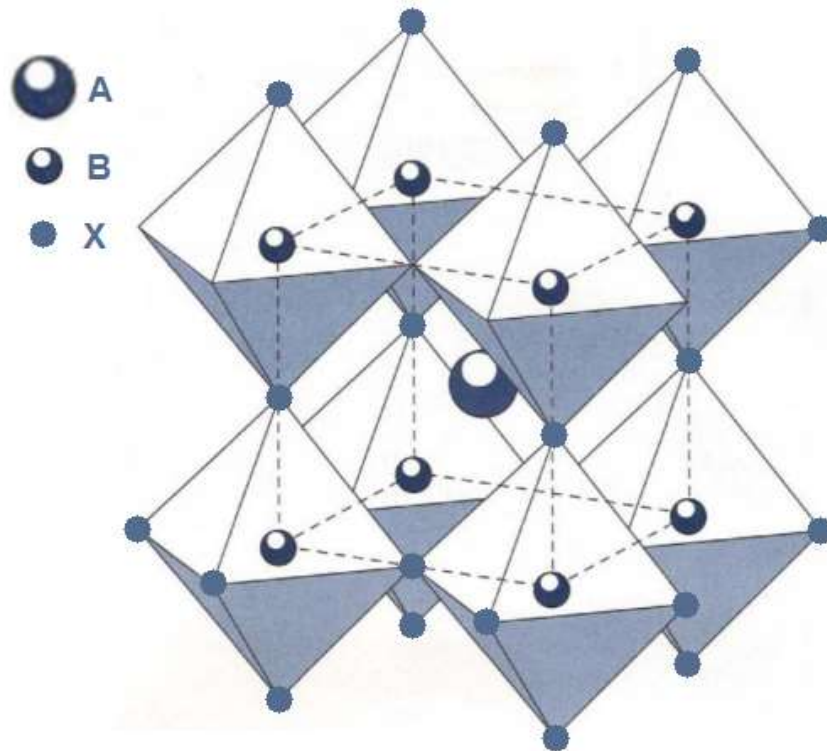
## 1.2. Perovskitas

Perovskita, es originalmente el nombre del mineral titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Sin embargo, hoy en día, el término se utiliza para describir a una amplia familia de cerámicos que adquieren el mismo tipo de estructura cristalina. Durante

1830 el geólogo alemán Gustav Rose describió este mineral y posteriormente lo nombró en honor al famoso mineralogista ruso, el conde Lev Aleksevich von Perovskii [14].

La mayoría de los compuestos de estructura tipo perovskita son óxidos complejos, aunque también existen halogenuros, nitruros, carburos e hidruros que adoptan esta estructura cristalina [14].

La perovskita ideal, cuya fórmula es  $ABX_3$  donde A es el catión mayor, B el catión menor y X el anión, tiene una estructura cúbica con octaedros  $BX_6$  compartidos en las esquinas, en el centro de los cubos se encuentra el catión A, esta representación se puede observar en la Figura 1.1.



**Figura 1.1.** Estructura de perovskita cúbica, tomada de Ohring M. [13].

Existen otros tipos de perovskitas como son la ortorrómbica, tetragonal, monoclinica, romboedra y hexagonal, éstas son modificaciones de la estructura perovskita cúbica con inclinaciones o distorsiones octaédricas debido a las interacciones entre cationes o vacancias de oxígeno [15].

Las perovskitas presentan múltiples propiedades físicas que son muy útiles para su aplicación en varios tipos de aparatos electrónicos; algunas de las más importantes son la **ferroelectricidad** ( $\text{BaTiO}_3$ ), **piezoelectricidad** ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ), ferromagnetismo ( $\text{LaFeO}_3$ ), conductividad térmica elevada ( $\text{LaCoO}_3$ ), conductividad iónico-electrónica adecuada para cátodos en celdas de combustible de óxido sólido ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ), transición aislante-metal de interés para **termistores** ( $\text{LaCoO}_3$ ), **fluorescencia** compatible con acción láser ( $\text{LaAlO}_3:\text{Nd}$ ), propiedades ópticas no lineales ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ), temperatura de fusión ultra alta ( $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ), magnetorresistencia colosal ( $\text{Ln}_{1-x}\text{AxMnO}_3$ ), entre otras más [14].

### 1.3 Manganitas

Las manganitas son una familia de óxidos complejos de manganeso con estructura tipo perovskita que han recibido un amplio interés en los últimos 20 años debido al descubrimiento de la magnetorresistencia colosal, ya que esta propiedad desencadena una amplia variedad de posibles aplicaciones tanto en el sector industrial como en el científico [11, 12, 16].

#### 1.3.1. Magnetorresistencia colosal en manganitas

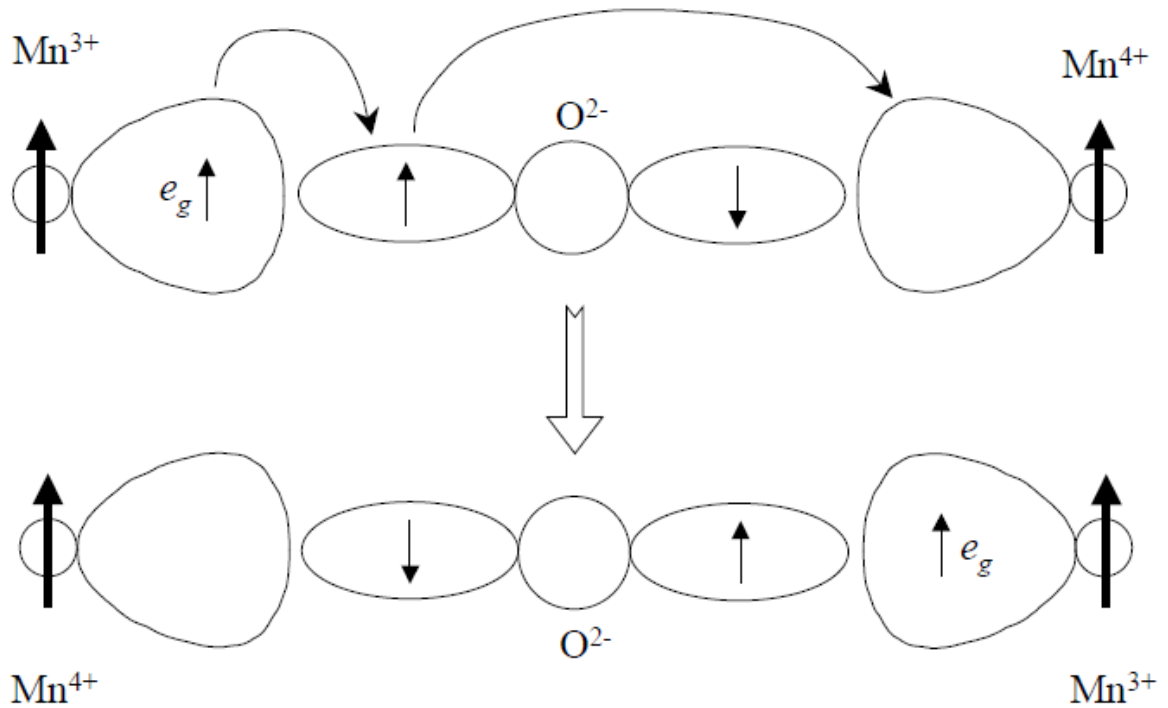
La magnetorresistencia colosal (MRC) se describe como el cambio en la resistencia eléctrica de un material conductor cuando éste se encuentra inmerso en un campo magnético externo.

Una de las manganitas más ampliamente estudiadas es  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , en donde la cantidad de dopaje ( $X$ ) es una de las características determinantes del sistema, ya que para niveles bajos de dopaje estos materiales presentan una transición de estado paramagnético a ferromagnético acompañada de una fuerte caída de la resistividad [16].

Desde el descubrimiento de la MRC en manganitas se ha tratado de explicar cómo ocurre este fenómeno. Así los estudios realizados por Jonker y Van Santen, en donde se reportaron efectos ferromagnéticos en óxidos mixtos, llevaron a que Zener, en 1951, propusiera un nuevo tipo de interacción magnética a la que llamó doble intercambio iónico.

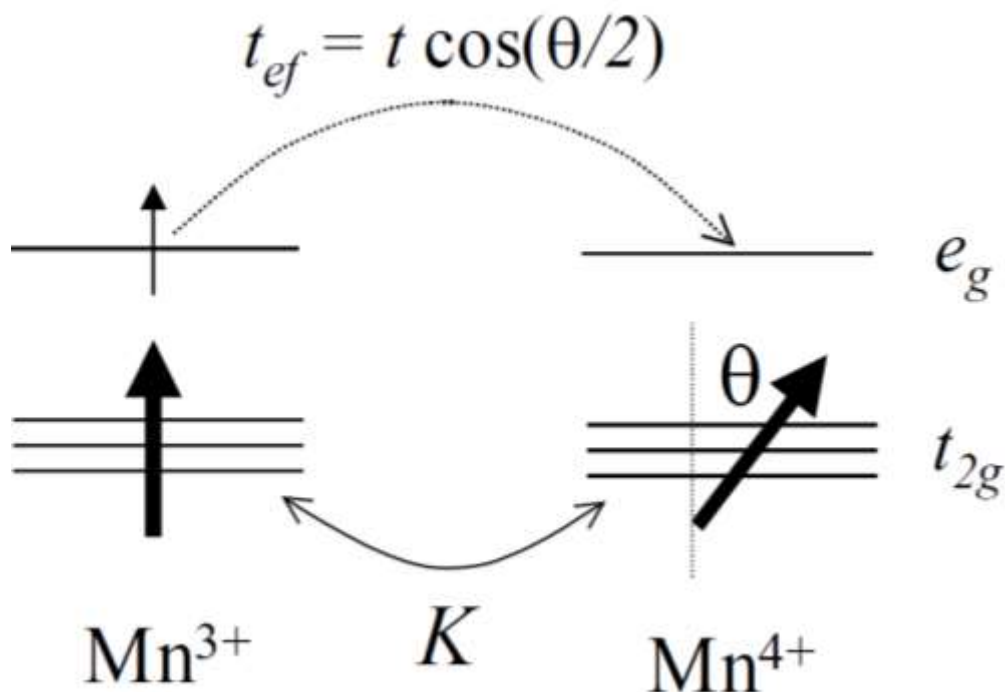
El doble intercambio iónico involucra el movimiento de electrones entre los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  a través del oxígeno. En la figura 1.2 se muestran los estados degenerados  $\text{Mn}^{3+}, \text{O}^{2-}, \text{Mn}^{4+}$  y  $\text{Mn}^{4+}, \text{O}^{2-}, \text{Mn}^{3+}$ , mismos que permiten la transferencia simultánea del electrón  $e_g$  del  $\text{Mn}^{3+}$  al  $\text{O}^{2-}$ , y de un electrón  $2p$  del oxígeno al  $\text{Mn}^{4+}$ , esto es posible únicamente si los electrones en  $t_{2g}$  presentan un ordenamiento ferromagnético, ejemplificado en la imagen con las flechas gruesas [9].

La idea de un doble intercambio iónico favorece la interacción ferromagnética, aunque dicha transferencia electrónica se reduce si los espines de los manganesos no son paralelos o si el ángulo de enlace Mn-O-Mn se desvía de los  $180^\circ$ .



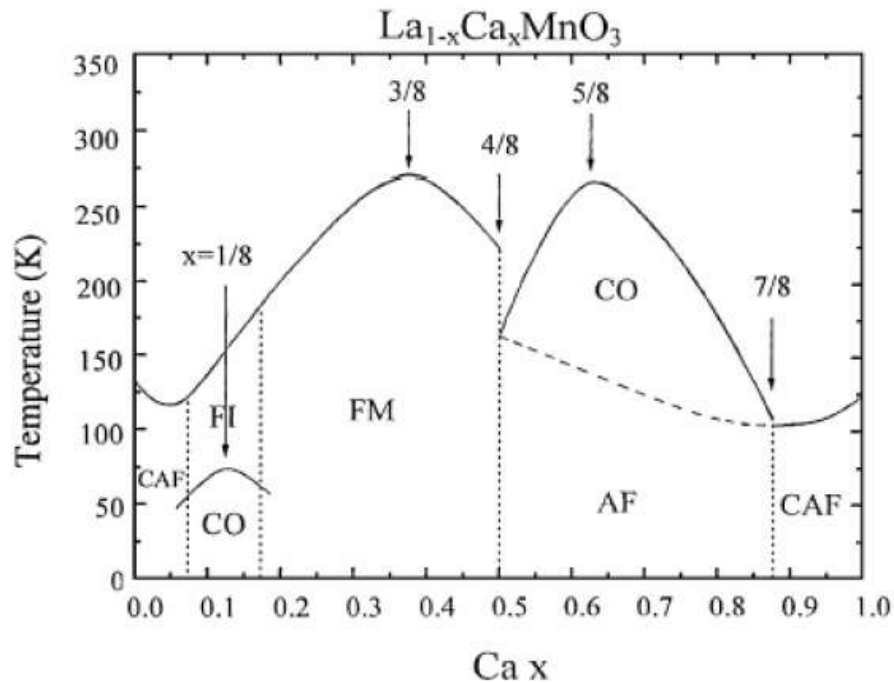
**Figura 1.2.** Modelo del doble intercambio iónico propuesto por Zener [9].

En 1955 Anderson y Hasegawa formalizaron el modelo de Zener, considerando que la interacción entre espines se puede llevar a cabo sin que sean necesariamente paralelos (Figura 1.3), puesto que encontraron que el sistema puede describirse a través de un elemento de transferencia, hopping ( $t$ ) para que el electrón  $e_g$  del  $\text{Mn}^{3+}$  pueda moverse directamente al ión  $\text{Mn}^{4+}$  sin necesidad del oxígeno puente.



**Figura 1.3.** Modelo propuesto por Anderson y Hasegawa.  $K$  es el acople de superintercambio, entre espines  $t_{2g}$ ,  $J_H$  es el acoplamiento de Hund,  $t_{ef}$  es el hopping efectivo y  $\theta$  ángulo entre los espines  $t_{2g}$  [9].

La idea de que la valencia mixta puede dar lugar a propiedades metálicas fue desarrollada por Verwey durante los años 30, cuando estudió las propiedades de la magnetita. Años después, cuando se desarrolló el mecanismo de doble intercambio iónico, los estudios se dirigieron hacia las manganitas y fue hasta 1955 que Wollan y Koehler obtuvieron experimentalmente el diagrama de fases de la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , mostrado en la figura 1.4, en donde se observa una variedad amplia de fases, que se debe a la diversidad de concentraciones de  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , dependiente a su vez de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{La}^{3+}$ . Por ello la selección adecuada de dopaje y la ruta de síntesis son aspectos fundamentales para la obtención de fases y por ende de propiedades magnéticas específicas.



**Figura 1.4.** Diagrama de fases de la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , concentración molar vs Temperatura (K). CAF antiferromagnético canteado, FI ferromagnético aislante, FM ferromagnético, CO orden de carga, AF antiferromagnético [9].

### 1.3.2. Métodos de síntesis

Las propiedades de las manganitas dependen en gran medida de las técnicas de preparación que se utilicen, por ello a continuación se hace una revisión de los principales métodos de síntesis, además se abordan las ventajas o desventajas que conlleva la utilización de cada método.

#### 1.3.2.1. Método hidrotérmal

Es un método no convencional para la obtención de materiales inorgánicos nanocristalinos. En este método se hace uso de agua a temperatura y presión por arriba de su punto de ebullición normal (373 K y 1 atm), lo cual acelera las

interacciones entre los materiales de partida, proporcionando con ello el medio de reacción adecuado. Aquí el agua funge como medio de difusión de la presión, además de que ayuda a disolver los componentes [6].

El método hidrotermal no está limitado a la utilización de agua, también se han realizado síntesis con solventes ya sea polares o no polares, por ello de forma general este método se llama solvotermal.

Las ventajas que ofrece este método son el incremento de la cinética de reacción con ligeros aumentos en la temperatura, formación de productos con fases metaestables, generalmente se obtienen cristales y los materiales obtenidos son de elevada pureza. También presenta desventajas como problemas de corrosión de los recipientes utilizados para llegar a la temperatura y presión adecuadas [5, 17].

#### **1.3.2.2. Coprecipitación**

Técnica utilizada ampliamente para la obtención de cerámicos con una composición homogénea de la microestructura del producto después de ser calcinada [18].

El método consiste en disolver las sales precursoras en agua, para posteriormente adicionar un agente precipitante. La precipitación no necesariamente se lleva a cabo mediante la adición de dicho agente, modificaciones como la eliminación del disolvente o cambios en la temperatura también conllevan a ésta.

Después de la adición del agente precipitante, existe un periodo de inducción antes de que se lleve a cabo la nucleación, en la nucleación se forman pequeños agregados de partículas que constituyen los “núcleos” de los agregados de mayor tamaño que formarán los cristales, una vez que el proceso de nucleación ha concluido, comienza el crecimiento de los cristales y con ello



empieza la precipitación. El producto obtenido es entonces lavado y secado [19].

Dentro de las ventajas que se obtienen a partir del uso de este método se encuentra la producción de polvos cerámicos con elevada pureza y tamaños de partícula muy finos. La desventaja es que se debe realizar el cuidado exhaustivo de múltiples variables como la temperatura, pH, elección del solvente adecuado, presencia de impurezas, entre otras [19].

### **1.3.2.3. Método sol-gel**

El método sol-gel ha recibido mucha atención en los últimos años debido a que se puede sintetizar una amplia variedad de materiales, además de ofrecer el control del tamaño y forma de las partículas obtenidas [19].

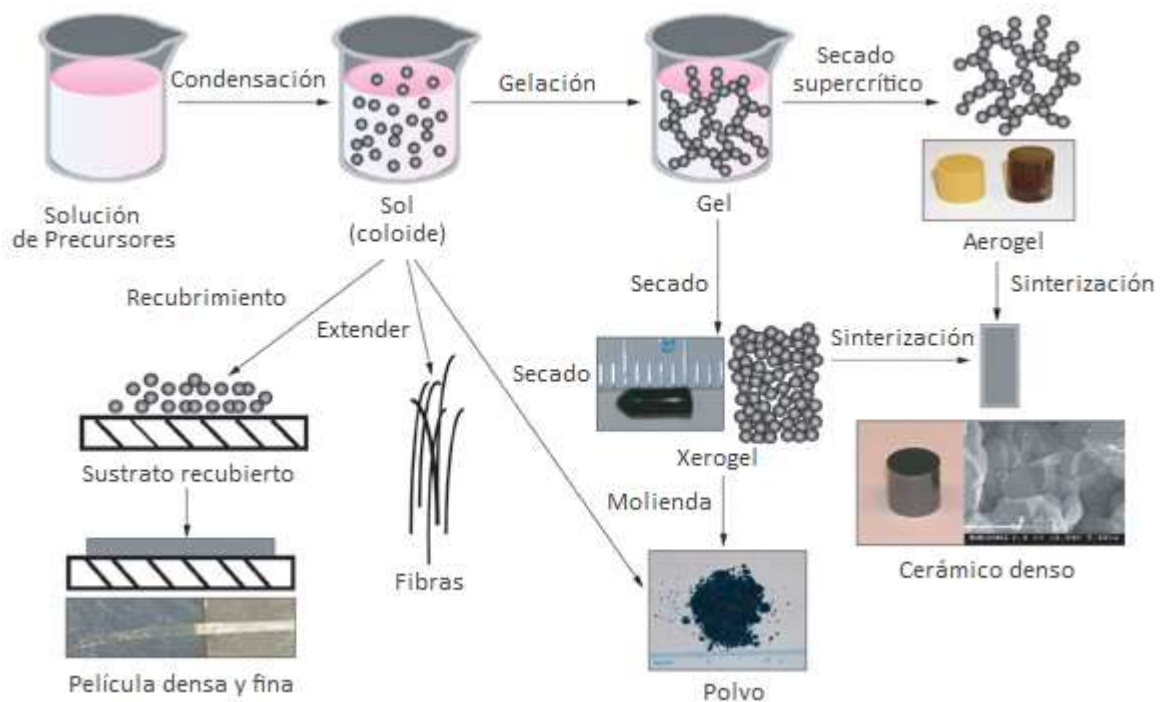
El método sol-gel consiste en los pasos que se enlistan a continuación; en la figura 1.5 se muestra el esquema general del método.

1. Preparación de una disolución coloidal acuosa de sales que contengan el metal de interés, es decir, una suspensión estable de partículas de tamaño menor a 1 mm llamada sol.
2. Gelificación del sol mediante el aumento del pH, cambios en la temperatura o eliminación del disolvente.
3. Secado del gel y posterior calcinación del mismo para obtener el material cerámico deseado.

En años recientes se ha llegado a la conclusión de que la etapa de formación de partículas coloidales no es realmente necesaria, ya que se han sintetizado cerámicos por este método partiendo de una solución [20].

Algunas de las ventajas que presenta este método son: la posibilidad de controlar el tamaño, forma y distribución de los poros, elevada pureza del producto, alta homogeneidad y la disminución de la temperatura del proceso de síntesis.

Una de las principales desventajas que tiene el hacer uso de este método es que al incrementar el número de pasos para llegar a una determinada síntesis, se aumenta el tiempo y el gasto energético utilizado para la misma, elevando con ello los costos de la síntesis [20].



**Figura 1.5.** Esquema general del proceso sol-gel [21].

#### 1.3.2.4. Mecanosíntesis

Técnica introducida por J. S. Benjamín en el año 1970, posteriormente estudiada por C. C. Koch, ambos utilizaron esta técnica para producir súper-aleaciones reforzadas basadas en hierro y níquel, estas aleaciones son ampliamente utilizadas en la industria aeroespacial [19, 23].

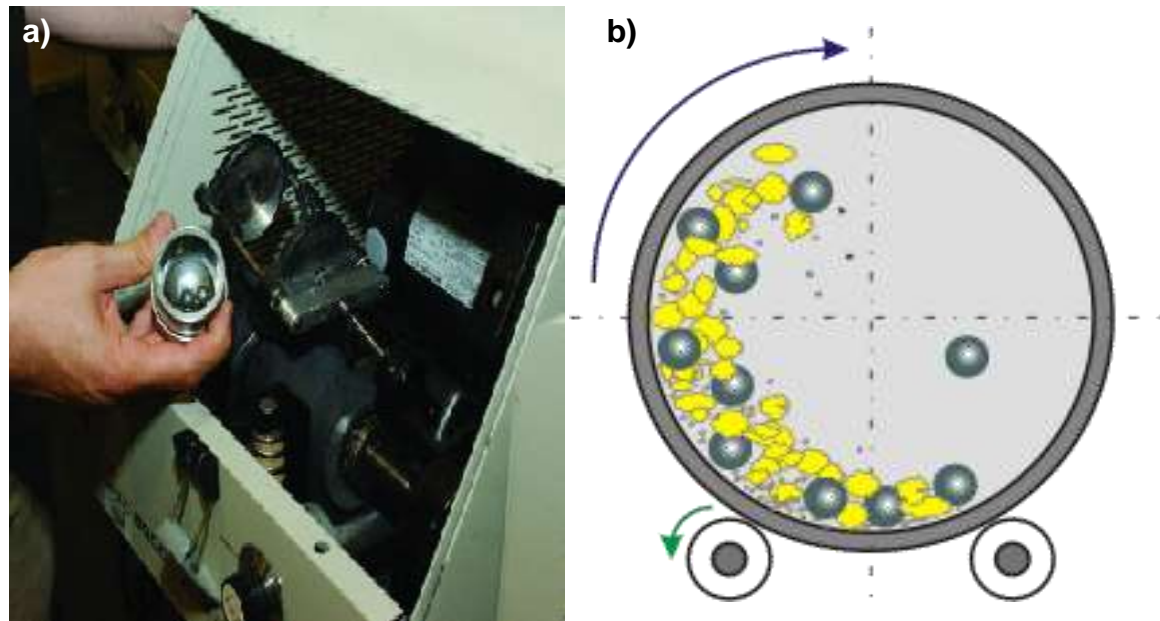
La mecano-síntesis se basa fundamentalmente en reacciones sólido-sólido y durante todo el proceso los reactivos y los productos permanecen en fase sólida.

El proceso consiste en la colocación de los precursores y el material de molienda (bolas o balines de acero endurecido, cerámica, o carburo de tungsteno) en un vial (contenedor) de acero inoxidable o cerámica, este último se coloca en el equipo encargado de hacerlo girar (figura 1.6) para realizar la molienda de alta energía llevando así a la síntesis del material de interés [23].

Este método de síntesis se ha utilizado para producir materiales metálicos en fases fuera del equilibrio termodinámico, como soluciones sólidas extendidas, soluciones sólidas amorfas, fases nanocristalinas, fases nanovítreas, entre otras [23].

Una de las ventajas del uso de este método es que los materiales de partida no se tienen que elevar a temperaturas por encima de sus puntos de fusión, además de lograr una reducción en los tiempos de reacción.

Las desventajas que tiene este método son la escasa capacidad de controlar la morfología del material sintetizado, la variación relativamente amplia del tamaño de partícula obtenido (entre 500 y 1000 nm), además de que el uso de bolas y viales de acero conduce a la contaminación de la muestra con hierro [24].



**Figura 1.6.** a) Equipo SPEX 8000 del tipo Mixer Mill, b) Esquema del corte transversal del vial en rotación [19, 22].

### 1.3.2.5. Reacción en estado sólido

Es una de las primeras y más ampliamente utilizadas rutas de síntesis para la preparación de materiales cerámicos. Este método involucra por lo menos un reactivo en estado sólido, generalmente se requiere de temperatura, presión y tiempos de reacción elevados. Los materiales de partida pueden ser óxidos o carbonatos de los elementos que conformarán el material de interés [6].

El método consiste en moler los materiales precursores, vía seca o húmeda (utiliza agua o disolventes orgánicos), para lograr la homogenización de los polvos; posteriormente los polvos se comprimen hasta formar pastillas que después son sometidas a elevadas temperaturas por tiempos prolongados, logrando así, la obtención del material requerido [19].

Entre las desventajas que se tienen al hacer uso de este método está la baja homogenización de los polvos después de una sola molienda y tratamiento térmico, lo que desencadena reacciones secundarias que lleva a productos sólidos no deseados [9]. Es necesario que el proceso de molienda no implique la contaminación de la muestra, además se obtienen polvos con baja área superficial con forma y tamaños irregulares [25].

#### **1.3.2.6. Método de combustión**

Método descubierto en la ex Unión Soviética en 1971 por Merzhanov, que ha tenido un crecimiento acelerado en los últimos 20 años [25]. Involucra reacciones redox altamente exotérmicas entre un combustible (urea, ácido cítrico, glicina, etc.) y oxidantes (generalmente nitratos metálicos) para obtener sólidos cristalinos [26].

La síntesis por combustión es un método eficaz, fiable, económico y rápido para la obtención de cerámicos, vidrios, cementos, catalizadores, etc., debido a que este método involucra la autogeneración de elevadas temperaturas, tiempos de reacción cortos y rápidas velocidades de calentamiento. Además los productos obtenidos ofrecen pureza superior a los sintetizados por otros métodos; la elevada pureza se ha atribuido a la expulsión de las impurezas volátiles debido a la elevada temperatura alcanzada [25].

Además de las ventajas mencionadas anteriormente, otras ventajas que ofrece la síntesis por combustión son la obtención de fases metaestables, productos relativamente porosos y utilización de equipo simple [25].

La síntesis por medio de combustión se subdivide en dos diferentes tipos, la combustión en estado sólido y la combustión en solución.

### a) Combustión en estado sólido

Aquí los reactivos iniciales, intermediarios y los productos se encuentran en estado sólido. Los reactivos se someten a presión para formar pequeñas pastillas, mismas que posteriormente se encienden por medio de una fuente externa (rollos de tungsteno, láser o microondas) lo que desencadena la reacción exotérmica [11].

Algunos de los materiales sintetizados por combustión en estado sólido se muestran en la tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** Principales usos de materiales obtenidos por combustión en estado sólido [11].

Material	Usos
Aluminuros (AlNi)	Material de turbinas aeroespaciales.
Boruros (TiB <sub>2</sub> ) y carburos (SiC, TiC)	Abrasivos, herramientas de corte.
Nitruros (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	Partes cerámicas del motor.
Calcogenuros (MoS <sub>2</sub> )	Lubricantes a alta temperatura.
La <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>0.84</sub> Sr <sub>0.16</sub> CrO <sub>3</sub> y LaFeO <sub>3</sub> (dopado con Ga y Sr)	Celda de combustibles de óxido sólido.
NiTi	Material de implantes biomédicos.

## b) Combustión en solución

Es uno de los métodos más utilizados para la síntesis de materiales óxidos (alúminas, zirconias, etc.). Consiste en la realización de una solución acuosa de nitratos metálicos y una proporción determinada de combustible, la cual es posteriormente llevada a temperaturas superiores a los 500°C. Durante el proceso de calentamiento, el agua se evapora y una reacción exotérmica de auto propagación se lleva a cabo para formar los materiales deseados.

La elección del combustible adecuado para la síntesis es un paso determinante, ya que los combustibles difieren entre sí por su poder reductor y los gases que liberan, estas dos características a su vez modifican la morfología y con ello las propiedades del sólido obtenido [19].

Dentro de los combustibles más utilizados se encuentran la urea, ácido cítrico carbohidrozida, oxalildihidrazida, glicina, etc., su función es proporcionar el carbono e hidrógeno que formará dióxido de carbono y agua, además de liberar calor y formar complejos con los iones metálicos, lo que facilita la homogeneidad de la mezcla. En la tabla 1.3 se muestran los combustibles específicos para la síntesis de diversos materiales.

Las diferencias estructurales debidas al uso de diversos combustibles han llevado a que en años recientes la investigación se dirija al estudio de los efectos de la variación de la cantidad y tipo de combustible.

Para los fines de esta tesis, se hará uso de la combustión en solución y se analizará el efecto del tipo y cantidad de combustibles, ácido cítrico y urea, en la morfología de la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  con  $X= 0.7, 0.5$  y  $0.3$ .

Tabla 1.3. Materiales sintetizados con combustibles específicos [11].

Material	Combustible	Aplicación
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Urea	Abrasivo y soporte catalítico.
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	Urea	Material estructural.
$\text{Co}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_4$	Urea	Pigmento.
$\text{BaTiO}_3$	Ácido cítrico	Material dieléctrico.
$\text{Eu}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3$	Ácido cítrico	Fósforo rojo.
$\text{ZrO}_2$	Glicina	Sensor de oxígeno.
$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	Glicina	Condensador de almacenaje de oxígeno.
$\text{MAl}_2\text{O}_4$ (M=Mn y Zn)	Carbohidrozina	Soporte catalítico.
$\text{Ce}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_2$	Carbohidrozina	Pigmento rojo.
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	Urea/formaldehido	Cátodo para celdas de combustible de óxido sólido.



## Capítulo II Antecedentes

En este capítulo se da una breve reseña acerca de los trabajos previamente realizados en la obtención de manganitas mediante diversas metodologías. A su vez se mencionan los trabajos realizados en el ámbito de la síntesis por el método de combustión.

### 2.1 Manganitas

A principios de los 50's Jonker y Van Santen describieron la síntesis de estructuras policristalinas de manganitas (La, B)  $MnO_3$  donde B era Ca, Sr o Ba. Además reportaron ferromagnetismo e irregularidades magnéticas cercanas a la **temperatura de Curie** con las variaciones de la cantidad del dopante, desde entonces hasta hoy en día las propiedades presentadas por las manganitas han llevado a la realización de múltiples trabajos de investigación [27]. Años más tarde, Wollan y Koehler [16] realizaron un extenso estudio de difracción de neutrones para obtener experimentalmente, el diagrama de las fases magnéticas del sistema  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , encontrando diversas fases tanto ferromagnéticas como antiferromagnéticas.

### 2.2. Estudios relevantes de la manganita $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

Philip y Kutty [28] realizaron la síntesis de  $La_{0.667}Ca_{0.333}MnO_3$  y  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  por el método de coprecipitación; encontraron una concentración del 40% de iones  $Mn^{4+}$  para la primera y de un 37% para la segunda. El tamaño de partícula de ambas manganitas osciló entre los 100–400 nm. Ellos demostraron que  $La_{0.667}Ca_{0.333}MnO_3$  presenta una transición brusca metal–aislante ( $T_p \sim 250$  K) y que las diferencias de resistividad ( $\Omega$  cm) dependen de la concentración de iones  $Mn^{4+}$  y del contenido de oxígeno.

La evaluación del efecto provocado por la cantidad de oxígeno presente en el sistema  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$  fue realizada por Malavasi *et al* [29], ellos estudiaron la manganita con  $\delta = 0, -0.014$  y  $0.054$ , para los dos primeros valores de  $\delta$  encontraron que en el rango de temperaturas estudiado (120–300 K) los polvos cerámicos presentaron un comportamiento de semiconductor, mientras que para  $\delta = 0.054$  presentó una transición de semiconductor a un régimen metálico cercano a los 210 K. Ellos también estudiaron la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$  y reportaron que a mayor cantidad de oxígeno la temperatura de transición aumenta y la diferencia de resistividad eléctrica de la transición ( $\Omega \text{ cm}$ ) disminuye. Además reportaron que para ambas manganitas la temperatura de Curie ( $T_c$ ) disminuye con la reducción del contenido de oxígeno.

Una ruta de síntesis diferente para preparar manganitas dopadas con lantano y calcio fue reportada por Bolarín *et al* [10], quienes obtuvieron la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  vía mecano-síntesis y reportaron la obtención de la estructura cristalina tipo ortorrómbica a temperatura ambiente y polvos cerámicos de forma cercana a una esfera con diámetros que oscilaron entre los 700 y los 1000 nm y de 500 a 700 nm después de 1 h y 9 h de molienda de alta energía, respectivamente. A su vez reportan la contaminación de las muestras por hierro proveniente de las bolas y los viales utilizados en la molienda, siendo de 0.5 % para 1 h y de ~ 2.2 % después de 9 h de molienda.

La síntesis por reacción en estado sólido de  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  realizada por Arnache *et al* [30] utilizando como precursores  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  y  $\text{CaCO}_3$ , reportó una concentración del 27 % de iones  $\text{Mn}^{4+}$  y una transición del estado ferromagnético a paramagnético a  $T_c$  cercana a los 251 K. Estudios de resistividad eléctrica realizados por Vivas *et al* [31] sobre películas delgadas de  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  en campos magnéticos entre 0 y 5 T, mostraron que el

máximo del pico, correspondiente a la transición metal–aislante, se hace más pequeño y se desplaza hacia temperaturas más elevadas a medida que el campo magnético aplicado se incrementa.

Las transiciones de fases de las manganitas han sido objeto de amplio estudio, ejemplo de ello es Jung *et al* [32], quienes encontraron para la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  con  $X= 0.18, 0.20$  y  $0.22$ , que la diferencia de resistividad asociada a la transición decrece y la temperatura de la misma aumenta con incrementos en la concentración de calcio.

### 2.3 Síntesis de cerámicos por el método de combustión

Como se mencionó en el capítulo anterior la aparición del método de combustión, con las ventajas que ofrece, ha desencadenado múltiples estudios acerca de los materiales que se pueden sintetizar mediante este método. Ejemplo de ello son Arunadha *et al* [33], quienes reportaron la síntesis de titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) utilizando carbohidrazina, glicina y ácido cítrico como combustible, obtuvieron tamaños de partícula entre los 10–50 nm con carbohidrazina, en sus reportes relativos a ácido cítrico señalaron que el tamaño de poro osciló entre 0.05–2  $\mu\text{m}$  con un área superficial de 14–25  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Otro ejemplo del uso de la síntesis por combustión es la utilización del método para producir los precursores de  $\alpha\text{-Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  realizada por Cordier *et al* [34], ellos utilizaron urea (0.5, 1.0 y 2.0 equivalentes) y ácido cítrico (0.5, 1.0 y 2.0 equivalentes). Reportaron la obtención de polvos muy porosos con el empleo de mayores cantidades de urea, mientras que con ácido cítrico obtuvieron granos tridimensionales no porosos, lo que atribuyeron a una elevada cristalinización.

En el ámbito de las manganitas se ha realizado la síntesis de  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $0.0 \leq X \leq 0.3$ ) por combustión utilizando oxalildihidrazida como combustible, reportada por Nagabhushana *et al* [35] obteniendo una fase cristalina cúbica y

sólidos altamente esponjosos, cuyas áreas superficiales son 12.5, 20.2, 26.0 y 37.8 m<sup>2</sup>/g para X= 0.0, 0.1, 0.2 y 0.3, respectivamente. Además encontraron una concentración de Mn<sup>4+</sup> de 34, 36, 40 y 45 % para X= 0, 0.1, 0.2 y 0.3 observando que ésta disminuía hasta en 5 unidades (X= 0.3) con la calcinación de la muestra durante 6 horas a 900 °C. Ellos también realizaron mediciones de resistividad eléctrica y obtuvieron manganitas con una transición metal–aislante a temperaturas entre 184–122 K y reportaron que el máximo del pico de la transición se desplazó a temperaturas superiores con el aumento del dopaje (X).

Otra manganita que también ha sido sintetizada por el método de combustión es La<sub>0.84</sub>Sr<sub>0.16</sub>MnO<sub>3</sub> reportada por Kakade *et al* [36]; ellos obtuvieron tamaños de partícula con **D50**= 5 µm cuando emplearon ácido cítrico en la síntesis. Por otro lado Prabhakaran *et al* [37] produjeron la manganita La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> con X≤0.2 utilizando un precursor polimérico de urea–formaldehído (1:2) como combustible ellos obtuvieron partículas con D50= 0.19 µm y un área superficial de 27.8 m<sup>2</sup>/g.

Nagabhushana *et al* [38] reportaron la obtención de La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0≤X≤0.5) mediante el método de combustión a baja temperatura (~ 300°C) utilizando oxialilhidrazida en la síntesis, ellos obtuvieron partículas de forma cercana a una esfera con aglomeraciones y reportaron un incremento del área superficial con el aumento de la concentración de calcio. Además concluyeron que la estabilización de la fase cúbica se debió a la sustitución de los iones de calcio en los sitios de La<sup>3+</sup>, como resultado de un alto contenido de Mn<sup>4+</sup> y las mediciones de resistividad eléctrica demostraron que la manganita sufre la transición metal–aislante en el rango 117–235 K.

La revisión bibliográfica realizada arrojó reportes acerca de la síntesis de cerámicos por el método de combustión utilizando ácido cítrico y urea, además de la síntesis de manganitas del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  por diversos métodos, sin encontrar reportes en donde se haya realizado la síntesis de dicha manganita por el método de combustión utilizando ácido cítrico y urea, por lo que se llegó a la conclusión de que es viable la obtención de la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $X= 0.7, 0.5$  y  $0.3$ ) con estructura tipo perovskita mediante el método de combustión utilizando ácido cítrico y urea, en diversas proporciones, como combustibles, brindando con ello las ventajas de utilizar materiales, reactivos y equipos económicos y disponibles.

## Capítulo III Desarrollo Experimental

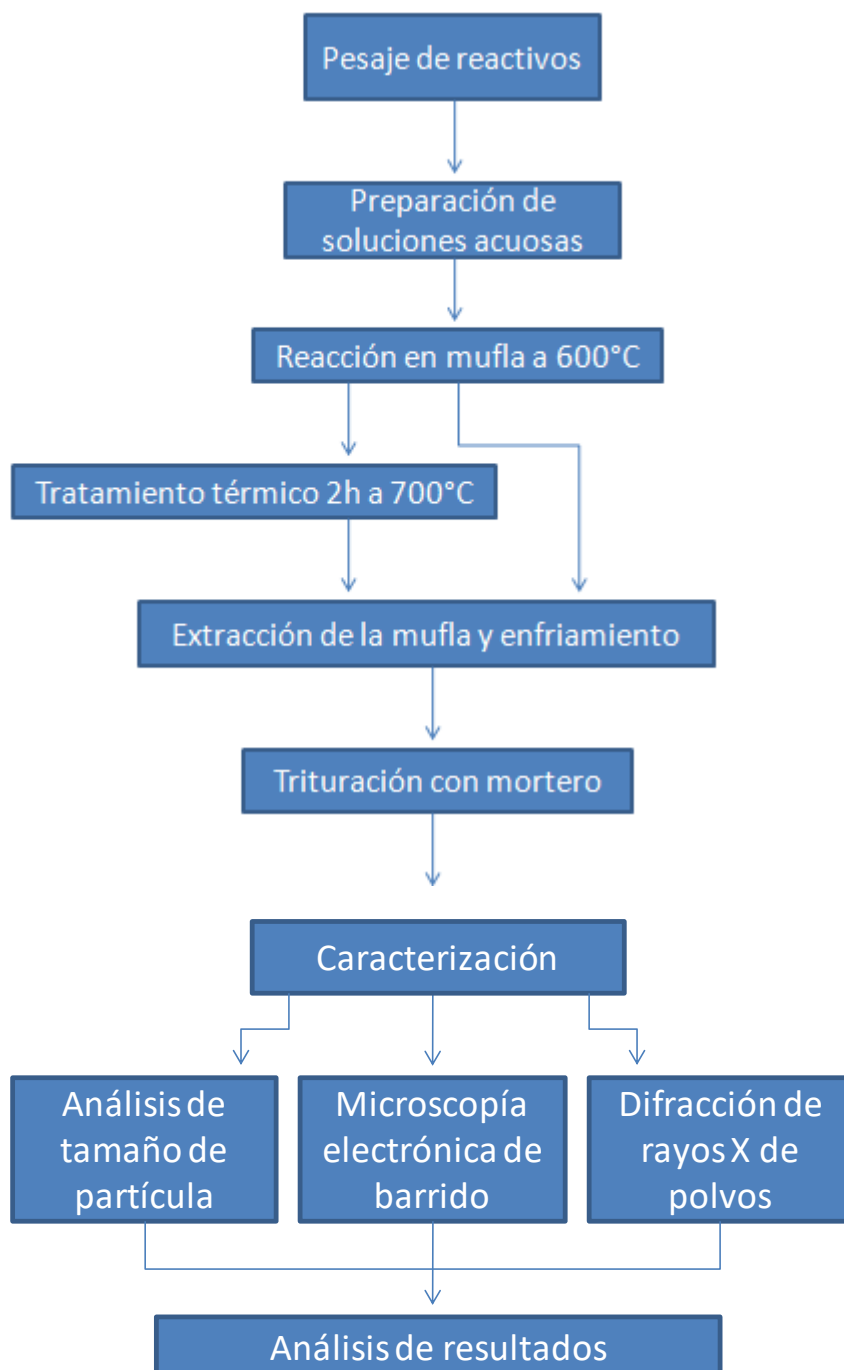
En este apartado se dan a conocer los reactivos y equipos utilizados en la síntesis y caracterización de la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (LCMO) con  $X= 0.7, 0.5$  y  $0.3$  por el método de combustión, además de una descripción detallada de las actividades experimentales.

### 3.1. Metodología general

El Proceso general de la síntesis de los polvos cerámicos obtenidos es la que a continuación se enlista, cabe destacar que la temperatura de síntesis se eligió en base a los trabajos previos realizados por Patil *et al* [11], Cordier, *et al* [34] y por García F. J. [39], mientras que la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico se basó en el trabajo reportado por Santiago M. [19]:

- Pesaje de los reactivos, tanto de los combustibles como de los nitratos.
- Preparación de las soluciones de los reactivos, como disolvente se utilizaron 15 mL de agua desionizada.
- Introducción de la solución acuosa en la mufla a 600 °C.
- Se sustrajo el vaso de precipitados de la mufla, con ayuda de unas pinzas para crisol y se dejó enfriar a temperatura ambiente.
- Trituración de las muestras mediante molienda manual auxiliada con un mortero.
- Tratamiento térmico de muestras durante 2 horas a 700 °C.
- Trituración de las muestras mediante molienda manual auxiliada con un mortero.

En la figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo del desarrollo experimental, así como de la caracterización de los polvos cerámicos obtenidos mediante el método de combustión.



**Figura 3.1.** Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

El dispositivo experimental se observa en la figura 3.2, el vaso de reacción se colocó en la mufla precalentada a 615 °C (para alcanzar 600 °C con la puerta abierta), la introducción de la muestra provocó la disminución de la temperatura registrada por el sensor de la mufla, que generalmente disminuía entre 5 y 10 °C. Las muestras se mantuvieron durante 20 minutos dentro de la mufla, durante este tiempo se registró un aumento de 10–20 °C y hasta 30 °C (para los casos en donde había presencia de llama). Después se procedió a la extracción y enfriamiento del vaso de reacción, una vez que alcanzó la temperatura ambiente se pesó y se continuó con la trituration de los polvos obtenidos con ayuda de un mortero de ágata. Posteriormente se realizó el tratamiento térmico de las muestras a 700 °C durante 2 horas, después del enfriamiento de las muestras nuevamente se procedió a realizar la trituration de las mismas, para continuar con la caracterización de los polvos obtenidos.



**Figura 3.2.** Dispositivo experimental.



### 3.2. Reactivos

Para la realización del desarrollo experimental se hizo uso de los reactivos con las características descritas en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Reactivos utilizados en la síntesis.

Nombre	Fórmula	Pureza	Marca
Nitrato de lantano	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	99.9 %	Aldrich
Nitrato de calcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.0 %	Aldrich
Nitrato de manganeso monohidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98.0 %	Aldrich
Urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	99.0 %	Reasol
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.0 %	Bakers

### 3.3. Equipo

En las siguientes dos secciones se dan a conocer las características de los equipos utilizados en la síntesis y caracterización de los polvos cerámicos obtenidos mediante el método de combustión.

#### 3.3.1. Síntesis

Durante la síntesis de los polvos cerámicos se utilizaron principalmente tres equipos, el primero de ellos, la balanza analítica, fue indispensable para realizar el pesaje de los reactivos (sales precursoras y combustibles) en las cantidades correctas. La mufla se utilizó para eliminar el agua y con ello propiciar el

comienzo de la reacción de combustión. El tercer equipo es la tina de ultrasonido, en donde se realizaron las dispersiones previas a la realización de análisis de tamaño de partícula (ATP) y estudios en el microscopio electrónico de barrido (MEB); las características de los mismos se dan a continuación:

**a) Balanza analítica digital**

El equipo que se utilizó fue una balanza analítica de la marca OHAUS modelo EXPLORER, con un intervalo de carga entre 0 a 110 g y una precisión de 0.1 mg.

**b) Mufla**

La mufla que se utilizó para llevar a cabo las síntesis es de la marca Terlab Modelo TE-M12D; las dimensiones de la cámara interior son 12 cm de ancho, 12 cm de profundidad y 15 cm de alto. Esta mufla cuenta con control de temperatura digital, un sensor termopar tipo K, una precisión de  $\pm 15$  °C y un rango de temperaturas de 50 a 1100 °C.

**c) Equipo de baño ultrasónico**

Al observar que los polvos cerámicos obtenidos presentaban algunos aglomerados, se determinó realizar el estudio del efecto que tiene en el tamaño de partícula al aplicar 5, 10 y 15 min de baño ultrasónico. Después de observar que no existía una diferencia considerable entre los tiempos estudiados se determinó que para análisis subsecuentes se hiciera uso de 5 min de baño ultrasónico. Para la realización del estudio ATP se dispersaron aproximadamente 0.05 g de polvo cerámico en agua desionizada y el recipiente (vaso de precipitados 100 mL) se sumergió en la tina de ultrasonido durante los tiempos requeridos.

El equipo también se utilizó para realizar la dispersión de los polvos y así visualizar partículas individuales en el microscopio electrónico de barrido,

para ello se empleó acetona como agente dispersante y pequeñas cantidades de cerámico para posteriormente aplicar aproximadamente 30 segundos de baño ultrasónico.

Para realizar los procesos anteriormente descritos se utilizó un equipo de baño ultrasónico de la marca Branson modelo 2510.

### **3.3.2. Caracterización**

En el siguiente apartado se describen las características principales de los equipos utilizados en la caracterización de la manganita tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $X=0.7, 0.5$  y  $0.3$  sintetizada por el método de combustión.

#### **a) Analizador de Tamaño de Partícula**

El tamaño de partícula es una de las características más importantes de los polvos cerámicos, ya que la interacción entre las partículas se modifica de acuerdo al tamaño que éstas tengan.

Con ayuda del analizador de tamaño de partículas marca Beckman Coulter, modelo LS 13320, se determinó el tamaño promedio y la distribución de las partículas en un medio líquido (agua desionizada), de acuerdo al principio de dispersión de la luz.

#### **b) Microscopio Electrónico de Barrido**

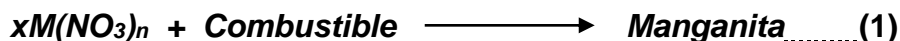
El equipo fue utilizado para observar la morfología y corroborar el tamaño de partícula de los polvos cerámicos seleccionados. Se utilizó el equipo de la marca Jeol, modelo JSM-6300, mismo que funciona en base al bombardeo de electrones sobre la superficie de la cual se desea obtener una imagen ampliada, integrado con una cámara fotográfica y video impresora cuya amplificación es de 300 000X y una resolución de 100 nm.

### c) Equipo de Difracción de Rayos X de Polvos

La identificación estructural fue realizada mediante difracción de rayos X de polvos con la finalidad de conocer las fases presentes en las manganitas sintetizadas, para ello se utilizó un difractómetro de la marca INEL modelo Equinox 2000 con radiación  $K\alpha$  de Cu.

### 3.4. Consideraciones previas

La síntesis adecuada de cerámicos por el método de combustión requiere obtener con anticipación los cálculos de los pesos de las sales precursoras a fin de sintetizar un gramo del cerámico de interés, para su realización se debe considerar la reacción general del proceso (ecuación 1).



Donde:  $x$  es el número de moles

$M$  es el metal precursor

La relación entre la cantidad de nitratos metálicos y la solución sólida (manganita) se describe en la ecuación 2.

$$g \text{ de sal precursora} = \left( \frac{g \text{ de LCMO}}{PM \text{ de LCMO}} \right) * No. \text{ de moles} * PM \text{ de sal precursora} \quad (2)$$

Donde:  $g$  de LCMO son los gramos de la manganita a obtener

$PM$  de LCMO es el peso molecular de la manganita (g/mol)

$No. \text{ de Moles}$  son los moles de la sal precursora, equivalentes molares.

$PM$  de la sal precursora es el peso molecular de la sal precursora (g/mol)

Una vez que se obtienen los pesos de los nitratos correspondientes, es necesario realizar los cálculos requeridos para determinar los gramos de combustible a utilizar en la síntesis, para ello se hace uso de la ecuación 3.

$$g \text{ de combustible} = \left( \frac{g \text{ de LCMO}}{PM \text{ de LCMO}} \right) (PM \text{ del combustible}) \left[ \sum \frac{V_{Ri}}{V_o} * No. Moles i \right] \dots (3)$$

Donde: peso molecular del combustible (g / mol)

$V_o$  valencia total oxidante ( $MNO_3$ ), adimensional

$V_{Ri}$  valencia total reductora (combustible), adimensional

No. de moles  $i$  núm. de moles de  $M$  en la manganita, equivalentes molares.

Los pesos moleculares de las sales precursoras, combustibles y las soluciones sólidas se muestran en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Peso molecular de nitratos, combustibles y soluciones sólidas.

Nombre	Fórmula	Peso molecular
Nitrato de lantano	$La(NO_3)_3$	324.59 g/mol
Nitrato de calcio tetrahidratado	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	231.42 g/mol
Nitrato de manganeso monohidratado	$Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$	196.96 g/mol
Urea	$CO(NH_2)_2$	59.45 g/mol
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	208.04 g/mol
Soluciones Sólidas	$La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$	172.664 g/mol
	$La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	192.43 g/mol
	$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	212.196 g/mol

### 3.4.1. Valencia total

En trabajos previos realizados por Patil *et al* [11], se reportó la existencia de una relación entre los electrones compartidos durante la combustión, misma que varía con la modificación de las sales precursoras y los combustibles utilizados. Así el combustible reducirá a los metales precursoras y los nitratos oxidarán al combustible, generando con ello la solución sólida. Los electrones totales compartidos (en la reacción redox) se les asigna el nombre de valencia total, que para el combustible recibe el nombre de valencia total reductora, mientras en los nitratos se llama valencia total oxidante. Las valencias atómicas requeridas para los cálculos de la valencia total se muestran en la tabla 3.3, en ella se presentan valores basados en aproximaciones, que fueron discutidas por Zhang y Stangle [34], una de estas aproximaciones es que el oxígeno del aire no se toma en cuenta en la reacción de combustión, la otra aproximación concierne al valor del nitrógeno, ya que los autores consideran a los productos ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ) que contienen nitrógeno como sólo  $\text{N}_2$ , por ello se toma como cero la valencia de este elemento.

Para el cálculo de la valencia total de las sales precursoras se hizo uso de la ecuación 4.

$$V_t = |\sum(V_{\text{átomos}})(\text{No. de átomos})| \dots\dots\dots(4)$$

*Donde:  $V_t$  es la valencia total*

*$V_{\text{átomos}}$  es la valencia de los átomos presentes en la sal*

*No. átomos es el número de átomos en la sal*

En la tabla 3.4 de muestran los valores de la valencia total reductora y oxidante de las sales precursoras y combustibles utilizados para la síntesis, los cálculos correspondientes se muestran en el **anexo B**.

**Tabla 3.3.** Valores de  $V_O$  y  $V_{Ri}$  de los átomos involucrados.

Átomo	Valencia
Calcio	2 +
Carbono	4 +
Hidrógeno	1 +
Lantano	3 +
Manganeso	2 +
Nitrógeno	0
Oxígeno	2 -

**Tabla 3.4.** Valencias totales de las sales y combustibles utilizados en la síntesis.

Fórmula	Valencia total
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	15
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	6
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18

Ya que se dieron a conocer los parámetros necesarios para realizar el cálculo de la cantidad adecuada de sales precursoras y de combustibles, en las siguientes secciones se presentan las cantidades ideales para obtener 1 g de la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (LCMO),  $X= 0.7, 0.5$  y  $0.3$ .

### 3.5. Nitratos

En la tabla 3.5 se muestran las cantidades de los nitratos necesarias para obtener 1 g de las soluciones sólidas; los cálculos realizados se describen en el **anexo B**.

**Tabla 3.5.** Cantidad de nitratos para 1 g de Solución sólida.

Solución sólida Nitratos	$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ (g)	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (g)	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (g)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0.5651	0.8451	1.0730
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.9671	0.6198	0.3372
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0576	0.9489	0.8605

### 3.6. Combustibles

Para la evaluación del efecto del tipo de combustible se trabajó con ácido cítrico (AC) y urea (U).

Las variaciones de la cantidad de combustible se realizaron en equivalentes molares, siendo 0.25, 0.75, 1.00, 1.25 y 1.50 equivalentes molares de ácido cítrico y 1.53, 4.59, 5.36, 6.12 y 10.71 equivalentes molares para el caso de la urea, además se evaluaron mezclas al 40 % AC y 60 % U y mezcla 18 % AC y 82 % U, en las tablas 3.6 y 3.7 se muestran, respectivamente, las cantidades en gramos de AC y U para la obtención de 1 g de las soluciones sólidas, los cálculos se describen en el **anexo B**.

Las cantidades de combustible utilizadas en la síntesis de LCMO cuando  $X=0.5$  y  $0.3$  se seleccionaron a partir de los resultados obtenidos con LCMO  $X=0.7$  en los análisis de tamaño de partícula y en el microscopio electrónico de barrido. Lo cual será descrito más ampliamente en el capítulo de resultados y discusión.



Tabla 3.6. Cantidad de ácido cítrico (en g) utilizados en la síntesis.

Equivalentes molares	$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$
0.25	0.3671	-	-
0.75	1.1013	-	-
1.00	1.4684	1.3788	1.3060
1.25	1.8375	-	-
1.50	2.2026	-	-
Mezcla 40 % de AC y 60 % U	0.7342	-	-
Mezcla 18 % de AC y 82 % de U	0.3671	0.3447	0.3265

Tabla 3.7. Cantidad de urea (en g) utilizados en la síntesis.

Equivalentes molares	$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$
1.53	1.8885	-	-
4.59	5.6656	-	-
5.36	6.6099	6.2068	5.8788
6.12	7.5512	-	-
10.71	13.2198	-	-
Mezcla 40 % de AC y 60 % U	0.9443	-	-
Mezcla 18 % de AC y 82 % de U	1.4164	1.3300	1.2597

## Capítulo IV Resultados y discusión

En este capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos de la síntesis de manganitas por el método de combustión, evaluando el efecto del tipo y cantidad de combustible, además de los efectos que tiene en la síntesis la cantidad de dopaje. En primera instancia se presenta una descripción detallada del proceso de combustión de los polvos obtenidos, además de la descripción macroscópica (color, forma y textura aparente) de las manganitas sintetizadas. Posteriormente se dan a conocer los resultados obtenidos del análisis de tamaño de partícula (ATP), para continuar con los resultados del microscopio electrónico de barrido y de difracción de rayos X (DRX) de polvos.

### 4.1. Influencia del tipo y cantidad de combustible en el proceso de combustión

El proceso de combustión fue muy diverso dependiendo de la cantidad y tipo de combustible, por ello se consideró la separación de los procesos en las vertientes principales, ácido cítrico (AC), urea (U) y mezcla, comenzando con el cerámico de  $X=0.7$ , continuando con  $X=0.5$  y culminando con  $X=0.3$ .

La síntesis de LCMO a los dopajes estudiados, mostró la emisión de gases de diferentes coloraciones dependiendo del tipo y cantidad de combustible utilizado, esta emisión de gases es consistente con lo reportado por Cordier *et al* [34]. Ellos reportaron que la emisión de gases se debía a la formación de compuestos de nitrógeno y de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  en la síntesis. Reportaron la observación de una coloración rojiza a marrón (observada con AC y mezclas de AC y U), la cual se puede deber a la formación de  $\text{NO}_x$ , en base a sus observaciones propusieron la formación de  $\text{NH}_3$  en la combustión, ya que percibieron el olor típico del amoníaco (cuando utilizaron U como combustible).

Los gases observados en la síntesis de LCMO presentaban coloraciones oscuras o grisáceas, no se percibió olor ni se distinguió una tonalidad rojiza, sin embargo se propone que estos gases ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ ) pudieron estar presentes en la síntesis LCMO y que las características observadas por Cordier *et al* (coloración rojiza y olor a amoníaco) fueron indistinguibles debido a la pérdida de las partículas de menor tamaño del cerámico durante la emisión de los gases.

Otra característica observada en todas las síntesis de LCMO a los dopajes estudiados fue la formación de un sólido con dos coloraciones: un color beige y un color oscuro, distinguiéndose al terminar la combustión. La diferencia de coloraciones se atribuye a una combustión no homogénea, que conlleva a la obtención de dos fases (ortorrómbica y hexagonal), resultados que se describirán más adelante. La heterogeneidad de las coloraciones y de las fases obtenidas llevó a la búsqueda de alternativas para homogeneizar estos dos aspectos, por lo que se realizó un tratamiento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por dos horas, tiempo después del cual, se observó un color negro uniforme y la obtención de una única fase (ortorrómbica) para LCMO con  $X=0.5$  y  $0.7$ .

#### 4.1.1. $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$

### Ácido cítrico

La descripción del proceso de reacción, para las distintas cantidades de ácido cítrico fue muy similar, observándose la formación de aros de color beige en todas las síntesis, además éstas se acompañaron de la emisión de gases. Para AC, 1.00, 1.25 y 1.5, durante la reacción se presencié una llama de color amarillo, lo que es indicativo de una intensidad de reacción superior a las observadas con 0.25 y 0.75 AC.

**a) 0.25 equivalentes de AC**

La solución de las sales precursoras no presentó coloración antes de su ingreso a la mufla, después de la introducción en la mufla, la ebullición del agua incluyó una sucesión de colores, iniciando con una tonalidad amarillo pálido transparente, ámbar, café semitransparente y finalizó con un color café oscuro.

En la zona inmediata superior a la ebullición se observó la formación de un aro de color beige (figura 4.1) y por encima de este aro se encontró otro de color negro, después del término de la ebullición, el sólido beige ocupó la parte inferior del vaso de reacción, este sólido se fue obscureciendo lentamente hasta la obtención de la solución sólida. La combustión fue acompañada de una intensa emisión de gases de color gris.



**Figura 4.1.** Aro beige observado en la síntesis.

### **b) 0.75 equivalentes de AC**

Previo al ingreso de la solución de las sales precursoras, ésta presentó un color amarillo pálido transparente. Durante la ebullición se observó una intensa emisión de gases y pequeñas partículas incandescentes y la solución presentó la siguiente sucesión de colores: ámbar, café y café oscuro.

Al igual que la combustión descrita anteriormente, se observó la formación de un aro beige por encima de la zona de ebullición y la formación de un aglomerado de la misma tonalidad, que posteriormente se fue obscureciendo; durante todo este evento, se observó una emisión de pequeñas partículas sólidas de color negro, probablemente de material cerámico. Lo anterior significó la pérdida de cantidades significativas del cerámico, llevando así a la obtención de rendimientos globales inferiores a los observados con los cerámicos sin la emisión constante de partículas sólidas o incandescentes.

### **c) 1.00 equivalentes de AC**

La solución de las sales precursoras, previo a su ingreso en la mufla, tenía un color amarillo transparente, después de su colocación en el interior de la mufla se fue obscureciendo hasta obtener una coloración café.

En este caso se observó la formación del aro beige por arriba de la zona de ebullición además, al finalizar la ebullición, se observó la formación de una espuma densa con coloración beige que fue subiendo por el vaso de precipitados (100 mL), después de un corto tiempo comenzó a adquirir la apariencia de un sólido beige y se observó una coloración negra de la parte superior hacia el interior del vaso.

La combustión se acompañó de la intensa emisión de gases grises y de la presencia de una flama amarilla de corta duración, el cerámico obtenido ocupó casi por completo el interior del vaso y sobrepasó la altura del mismo,

alcanzando a tocar el techo de la mufla y ocupando el interior del vaso casi por completo, como puede observarse en la figura 4.2 a).

#### **d) 1.25 equivalentes de AC**

Antes de la introducción a la mufla de la solución sólida, se observó una coloración amarilla pálida transparente que, con la ebullición, fue modificando su coloración hasta llegar a un café oscuro.

Nuevamente se presenció la formación de un aro de color beige por arriba de la zona de ebullición, y la lenta aparición de una espuma densa de color beige que sobrepasó la altura del vaso de precipitados; dicha coloración fue modificándose desde la parte superior hasta el fondo del vaso hasta alcanzar un color negro.

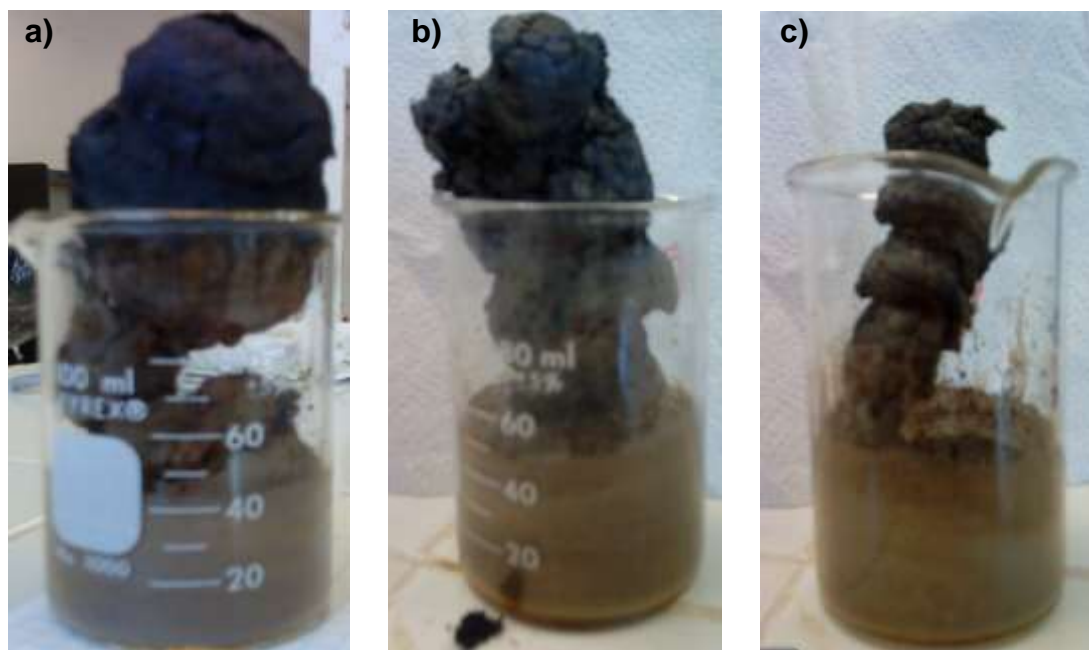
En el proceso de combustión se observó una flama de color amarillo y la emisión de gases con coloración gris, además el cerámico obtenido sobrepasó la altura del vaso de precipitados alcanzando a tocar el techo de la mufla, en este caso el cerámico ocupó casi por completo el interior del vaso, como se puede observar en la figura 4.2 b).

#### **e) 1.50 equivalentes de AC**

La solución sólida no presentó coloración antes de ingresar a la mufla, durante el proceso de ebullición del agua se observó la siguiente sucesión de colores: amarillo pálido transparente, ámbar, café, café oscuro y finalizó en un color negro.

Se observó un aro de color beige por encima de la zona de ebullición, además de la formación de una espuma densa de color beige que fue incrementando su volumen hasta sobrepasar la altura del vaso de reacción, esta espuma se fue oscureciendo de arriba hacia abajo y no alcanzó a ocupar un amplio espacio del interior del vaso, figura 4.2 c).

Al igual que en



**Figura 4.2.** Cerámico  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  sintetizado con a) 1.00 AC, b) 1.25 AC y c) 1.50 AC.

## Urea

El proceso de síntesis utilizando urea como combustible, presentó una característica en común para todas las síntesis, esta característica es la formación de una espuma densa de color beige que se oscurece a tonalidades café oscuro.

### a) 1.53 equivalentes de U

La solución de las sales precursoras presentó una coloración amarilla transparente antes de su ingreso en la mufla, durante la ebullición del agua se observó el oscurecimiento gradual de la misma hasta alcanzar un color café muy oscuro.

Se presenció la formación de una espuma densa de color beige e inmediatamente se observó una llama intensa de color amarillo, posteriormente, la espuma densa alcanzó una tonalidad café oscura.

La reacción incluyó la emisión de gases de color gris.

#### **b) 4.59 equivalentes de U**

Previo a la introducción de la solución de las sales precursoras en la mufla, se observó que tenía un color amarillo pálido transparente que, con la ebullición del agua, fue cambiando hasta un color café oscuro.

Nuevamente, la reacción incluyó la emisión de gases grises y la formación de una espuma densa de color beige que se fue oscureciendo a un negro semibrillante, además se observaron zonas con tonalidades café oscuro.

#### **c) 5.36 equivalentes de U**

Antes de ingresar a la mufla, la solución tenía un color amarillo transparente, que alcanzó un color café oscuro con la ebullición del agua.

Durante la reacción se observó la formación de una espuma densa de color beige que se oscureció en la parte superior, aunque no lo hizo por completo. La reacción emitió constantemente gases oscuros.

#### **d) 6.12 equivalentes de U**

La solución de sales precursoras, previo a su ingreso en la mufla, tenía un color amarillo transparente, la ebullición provocó cambios de color, obteniendo una coloración café oscuro.

La combustión presentó la intensa expulsión de partículas incandescentes, además de la emisión intensa de gases oscuros. Nuevamente se observó la



formación de una espuma densa de color beige que se fue oscureciendo de la parte superior a la inferior del vaso de reacción.

#### **e) 10.71 equivalentes de U**

Se observó una coloración amarilla pálida transparente, durante la ebullición del agua se oscureció hasta un color café.

La reacción de combustión desprendió una gran cantidad de gases con coloración gris, además se observó la formación de una espuma densa de color beige, que se oscureció de la parte superior a la inferior.

### **Mezcla**

La realización de pruebas con mezclas y las proporciones de las mismas se efectuaron en base a los resultados obtenidos por Cordier *et al* [34] y Patil *et al* [9] quienes obtuvieron fases y morfologías diferentes con las mezclas de combustibles, no observadas con los combustibles individuales.

Las síntesis realizadas a partir de mezclas de combustibles, no presentaron características similares, éstas se presentan a continuación para las dos síntesis realizadas.

#### **a) Mezcla 40 % de AC y 60 % U**

La solución de las sales precursoras presentó una coloración amarillo intenso (entre amarillo y anaranjado), que se oscureció hasta un café.

Durante la combustión se observó, en algunas zonas del vaso de reacción, la formación de un sólido de color beige que se oscureció rápidamente, además se presencié la ligera emisión de gases de tonalidades oscuras y una llama intensa de color amarillo. El cerámico obtenido se situó en el fondo del vaso de precipitados.

### **b) Mezcla 18 % de AC y 82 % de U**

Previo al ingreso de la solución en la mufla, se observó una coloración amarilla transparente, que se oscureció con la ebullición hasta un color café.

La combustión emitió una intensa cantidad de gases oscuros, además se observó la formación de una espuma densa con coloración beige, que al paso de los minutos se tornó de color café oscuro. El cerámico obtenido se situó en el fondo del vaso de precipitados.

#### **4.1.2. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$**

La elección de las proporciones de los combustibles se realizó en base a los resultados de análisis de tamaño de partícula obtenidos para LCMO en  $X=0.7$ , puesto que son los que presentaron un menor D50 (parámetro que indica el diámetro promedio de las partículas) con un gasto de combustible inferior, como se verá en las subsecuentes secciones. Además es conocido que a tamaños de partículas inferiores las propiedades del material se modifican.

### **a) 1.0 equivalentes de AC**

La solución presentó un color amarillo pálido antes de ingresar en la mufla, la ebullición provocó el oscurecimiento de la misma hasta un color café.

En la zona superior a la ebullición se observó la presencia de un aro de color beige y posteriormente se formó una espuma densa del mismo color, que se oscureció lentamente.

Se observó una ligera emisión de partículas incandescentes, además de la ligera emisión de gases oscuros.

**b) 5.36 equivalentes de U**

Antes del ingreso de la solución a la mufla, presentó un color amarillo pálido y con la ebullición del agua se oscureció a un color ámbar.

Durante la combustión se observó una ligera emisión de partículas incandescentes y de gases de color negro, además de ello se formó una espuma densa de color beige en el fondo del vaso; el color beige fue desapareciendo del centro a las paredes del vaso, para hacerse de color café oscuro.

**c) Mezcla 18 % de AC y 82 % de U**

La solución de las sales precursoras presentó una coloración amarillo pálido previo a su ingreso a la mufla, con la ebullición se observó el oscurecimiento de la misma alcanzando un color café.

En la parte superior a la zona de ebullición se observó la formación de un aro beige y por encima de éste otro de color negro. Durante la reacción de combustión se emitieron gases de color café oscuro. También se presencié la formación de una espuma densa con coloración beige que alcanzó un color café oscuro después de algunos minutos.

**4.1.3.  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,****a) 1.0 equivalentes de AC**

Antes de ingresar a la mufla, la solución de las sales precursoras presentó una coloración ligeramente verde transparente, alcanzando un color ámbar por la ebullición del agua.

Existió la ligera emisión de gases de color negro y el ligero desprendimiento de partículas incandescentes. Se formó espuma densa de color beige que se oscureció de arriba hacia abajo.

**b) 5.36 equivalentes de U**

Líquido de color amarillo intenso que, con el ingreso a la mufla, alcanzó una coloración café oscuro.

La combustión se acompañó de la intensa emisión de gases de color negro, también se observó la formación de una espuma densa de color beige, con el paso de algunos minutos se oscureció a un color café.

**c) Mezcla 18 % de AC y 82 % de U**

La solución de las sales precursoras no presentó coloración antes de ingresar a la mufla, durante la ebullición se observó la siguiente sucesión de colores: amarillo pálido, ámbar, café, café oscuro y negro.

Durante la combustión se emitieron gases de color negro.

**4.2. Influencia del tipo y cantidad de combustible en las características macroscópicas del cerámico**

En la tabla 4.1 se muestran las características macroscópicas del cerámico  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ .

En el caso de la manganita  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  utilizando urea y ácido cítrico por separado se observó un cerámico laminar de color negro y café oscuro brillantes, de textura suave. Cuando se utilizó la mezcla de combustibles se obtuvo un cerámico compacto de color negro aglomerado en el fondo del vaso de reacción con una textura áspera y presentó resistencia a la trituración.

La manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  presentó dos coloraciones negro y café oscuro semibrillantes, después de la extracción del cerámico se observó una forma laminar y una textura suave; lo anterior ocurrió cuando se utilizaron urea y ácido cítrico por separado. La mezcla de combustibles propició la obtención de un

cerámico compacto de color negro situado en el fondo del vaso, el cual era de textura áspera y dura.

### 4.3. Rendimientos globales

Los cálculos de los rendimientos globales para cada muestra sintetizada se realizaron a partir de la consideración de un rendimiento ideal de 1 g de LCMO y la masa del cerámico sintetizado tras la síntesis y el enfriamiento del mismo. En la tabla 4.2 se muestran los rendimientos de la manganita  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ .

Puede observarse que en casos específicos como 0.75 AC y 6.12 U existió un decaimiento drástico del rendimiento global, lo cual tiene una explicación en la descripción del proceso de combustión, puesto que ambos procesos presentaron una emisión intensa de partículas incandescentes, lo que conllevó a una elevada pérdida del cerámico sintetizado. De forma general se observan rendimientos superiores al 81 %, las diferencias en torno al rendimiento ideal del 100 % se atribuyen a la posible pérdida de material cerámico en la emisión de gases y de partículas incandescentes, además para los casos de 1.00, 1.25 y 1.50 AC la pérdida de cerámico también se dio durante la extracción de la mufla de los vasos de reacción, ya que en estos 3 cerámicos, su elevado volumen propició la ruptura de los mismos por efecto de pequeñas ráfagas de viento en el exterior de la mufla.

En la tabla 4.3 y 4.4 se pueden observar los rendimientos globales de la síntesis de la manganita  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , respectivamente.

**Tabla 4.1.** Características macroscópicas de  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ .

<b>Combustible</b>	<b>Características macroscópicas del cerámico</b>
<b>0.25 AC</b>	Sólido laminar de color negro en el centro y gris oscuro en las orillas, textura ligeramente áspera.
<b>0.75 AC</b>	Polvo de color negro, textura suave.
<b>1.00 AC</b>	Sólido laminar de color negro en la parte superior y café en la inferior, textura suave.
<b>1.25 AC</b>	Sólido laminar de color negro en la zona superior y café oscuro en la inferior, textura suave.
<b>1.50 AC</b>	Sólido laminar de color negro en la parte superior y café oscuro en la inferior, textura suave.
<b>1.53 U</b>	Sólido laminar de color gris oscuro brillante y café oscuro, textura ligeramente áspera.
<b>4.59 U</b>	Sólido laminar de color negro semibrillante y café oscuro, textura suave.
<b>5.36 U</b>	Sólido poroso (semejante a esponja) de color negro semibrillante y café oscuro, textura suave.
<b>6.12 U</b>	Sólido laminar de color negro y café oscuro, de textura suave.
<b>10.71 U</b>	Sólido laminar de color negro y gris oscuro semibrillante, textura suave.
<b>Mezcla 40 % de AC y 60 % U</b>	Sólido laminar de color negro y gris oscuro brillante, textura áspera.
<b>Mezcla 18 % de AC y 82 % U</b>	Sólido de color negro, duro y de textura áspera.

**Tabla 4.2.** Rendimientos globales de síntesis de  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ .

<b>Combustible</b>	<b>Rendimiento</b>
<b>0.25 AC</b>	84.6 %
<b>0.75 AC</b>	23.9 %
<b>1.00 AC</b>	89.4 %
<b>1.25 AC</b>	91.3 %
<b>1.50 AC</b>	89.7 %
<b>1.53 U</b>	81.3 %
<b>4.59 U</b>	86.5 %
<b>5.36 U</b>	92.8 %
<b>6.12 U</b>	46.2 %
<b>10.71 U</b>	92.3 %
<b>Mezcla 40 % de AC y 60 % U</b>	82.8 %
<b>Mezcla 18 % de AC y 82 % U</b>	92.0 %

**Tabla 4.3.** Rendimientos globales de la síntesis de  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

<b>Combustible</b>	<b>Rendimiento</b>
<b>1.0 AC</b>	90.5 %
<b>5.36 U</b>	86.9 %
<b>Mezcla 18 % de AC y 82 % U</b>	81.9 %

**Tabla 4.4.** Rendimientos globales de la síntesis de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

<b>Combustible</b>	<b>Rendimiento</b>
<b>1.0 AC</b>	86.6 %
<b>5.36 U</b>	81.7 %
<b>Mezcla 18 % de AC y 82 % U</b>	84.9 %

Si se realiza una comparación entre las manganitas sintetizadas (con  $X= 0.7$ ,  $0.5$  y  $0.3$ ), se observa que a menor dopaje,  $X$ , los rendimientos globales van decayendo. Comparando LCMO con  $X= 0.5$  y  $0.3$ , se aprecia que el rendimiento mayor se obtiene utilizando  $1.00$  AC, lo que es consistente con la cantidad de gases y partículas emitidas, ya que para estas manganitas, se observó una menor emisión de gases en comparación con los emitidos con  $5.36$  U y con la mezcla de combustibles.

#### **4.4. Resultados de análisis de tamaño de partícula (ATP)**

Al ser una de las características más importantes de un polvo cerámico, se decidió que era conveniente la realización de los estudios correspondientes para determinar el tamaño de partícula de todos los polvos cerámicos sintetizados, con y sin el tratamiento térmico de  $2$  h a  $700$  °C, esto se realizó debido a que los polvos presentaban coloraciones diferentes antes y después del tratamiento térmico.

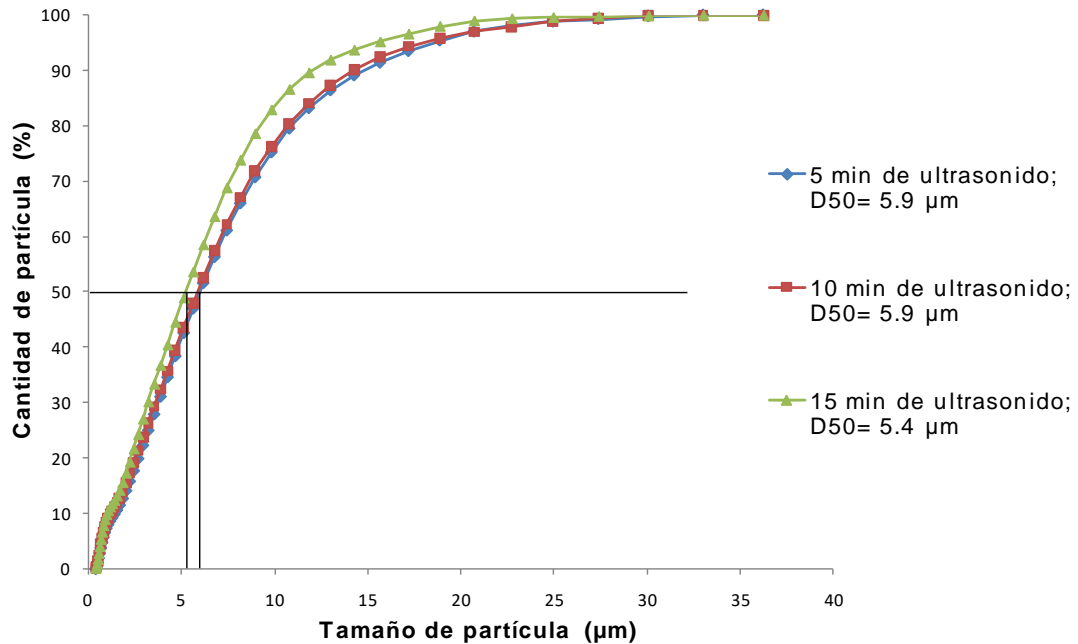
Después de llevar a cabo la trituración de los polvos en el mortero, se observó la formación de aglomeraciones de los mismos, por lo cual se buscó una alternativa, que en este caso es el uso de un baño ultrasónico en las muestras, para poder separar los aglomerados y obtener así mediciones del tamaño de partícula más pequeñas.

##### **4.4.1 Efecto del tiempo de ultrasonido aplicado**

La determinación del tiempo de aplicación de baño ultrasónico adecuado, para posteriores estudios, se realizaron pruebas con  $5$ ,  $10$  y  $15$  min de inmersión. En la figura 4.3 se observa el ensayo  $0.75$  AC para  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  sin tratamiento térmico, para este caso se observó un  $D_{50}$  de  $5.9$   $\mu\text{m}$  tras  $5$  y  $10$  min de baño ultrasónico, mientras que al utilizar  $15$  min se logró una ligera disminución del



D50 a  $5.4 \mu\text{m}$ , por lo que no se obtuvo una disminución considerable del D50 que justificara la utilización de un tiempo superior a los 5 min de baño ultrasónico para análisis posteriores.



**Figura 4.3.** Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ , 0.75 AC sin tratamiento térmico. Efecto de 5, 10 y 15 min de aplicación de baño ultrasónico.

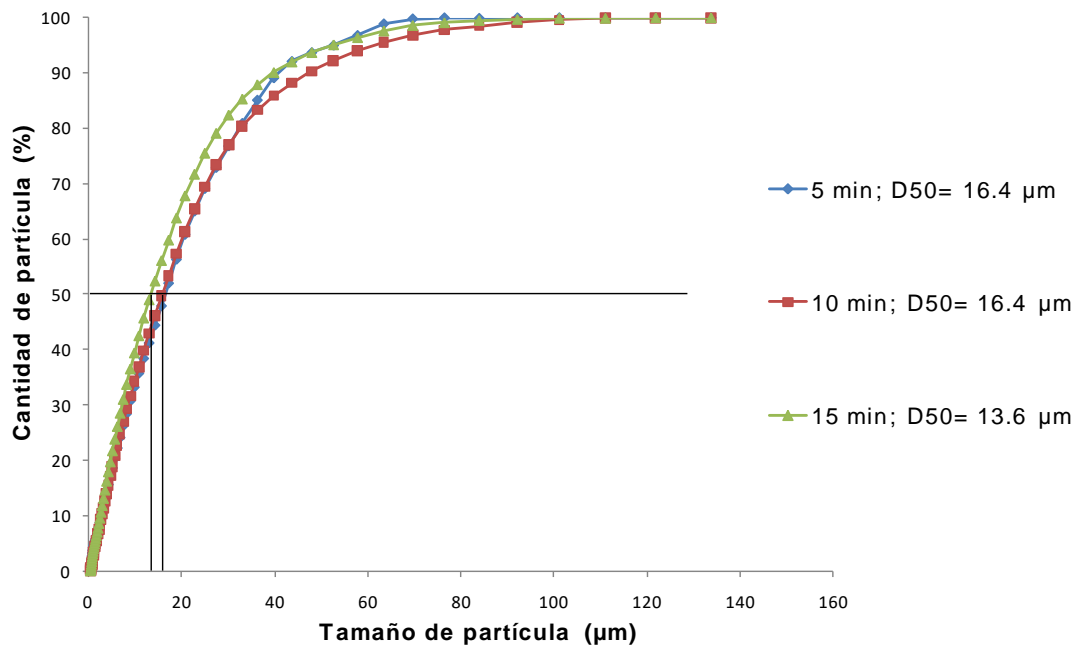
Un comportamiento similar se observó para la muestra sin tratamiento térmico de  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  utilizando la mezcla de combustibles 40 % de AC y 60 % U, figura 4.4, en donde se obtuvo un D50=  $16.4 \mu\text{m}$  para 5 y 10 min de ultrasonido, mientras que el D50 para 15 min fue de  $13.6 \mu\text{m}$ , confirmando que el tiempo a utilizar en posteriores análisis sea de 5 min de ultrasonido.

#### 4.4.2 Efecto de la cantidad y tipo de combustible en el parámetro D50

Una vez que se determinó el uso de 5 min de ultrasonido, se procedió a evaluar el efecto que tiene la cantidad y tipo de combustible en el parámetro D50

##### 4.4.2.1. $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$

En la figura 4.5 se observan los resultados para la utilización de diferentes equivalentes de AC en los polvos sin tratamiento térmico.



**Figura 4.4.** Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ , mezcla de combustibles 40 % AC y 60 % U sin tratamiento térmico. Efecto de 5, 10 y 15 min de aplicación de baño ultrasónico.

En el caso de AC se aprecia una disminución en el D50 cuando se aumentan los equivalentes de AC hasta lograr un mínimo en 1.00 AC donde se obtiene un

D50= 4.9  $\mu\text{m}$  y al utilizar mayores cantidades de AC el tamaño promedio aumenta.

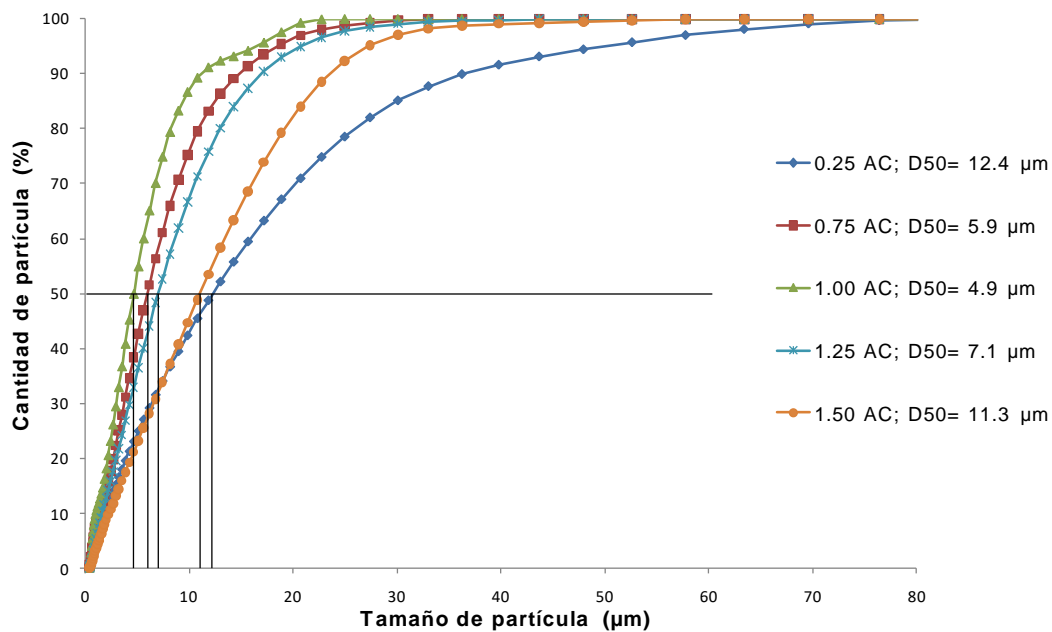
Una posible explicación al comportamiento descrito, se encuentra en la descripción de la manganita obtenida, puesto que con 0.25 AC se observó un sólido laminar situado en el fondo del vaso, lo que llevó a tamaños superiores por la obtención de un cerámico más denso, en comparación a los polvos sintetizados con 0.75 AC y a los sólidos laminares de mayor volumen de 1.00, 1.25 y 1.50 AC.

En lo que corresponde al aumento de tamaño en la utilización de mayores cantidades de AC, nuevamente se puede encontrar una explicación en el volumen del interior del vaso de reacción que ocuparon los cerámicos, puesto que 1.00 AC ocupó casi por completo el interior del vaso, lo que habla de una alta porosidad y por lo tanto de tamaños de partícula inferiores; 1.25 lo hizo en menor proporción y 1.50 AC ocupó una pequeña porción del interior del vaso, obteniendo un cerámico más denso en comparación con 1.00 y 1.25 AC.

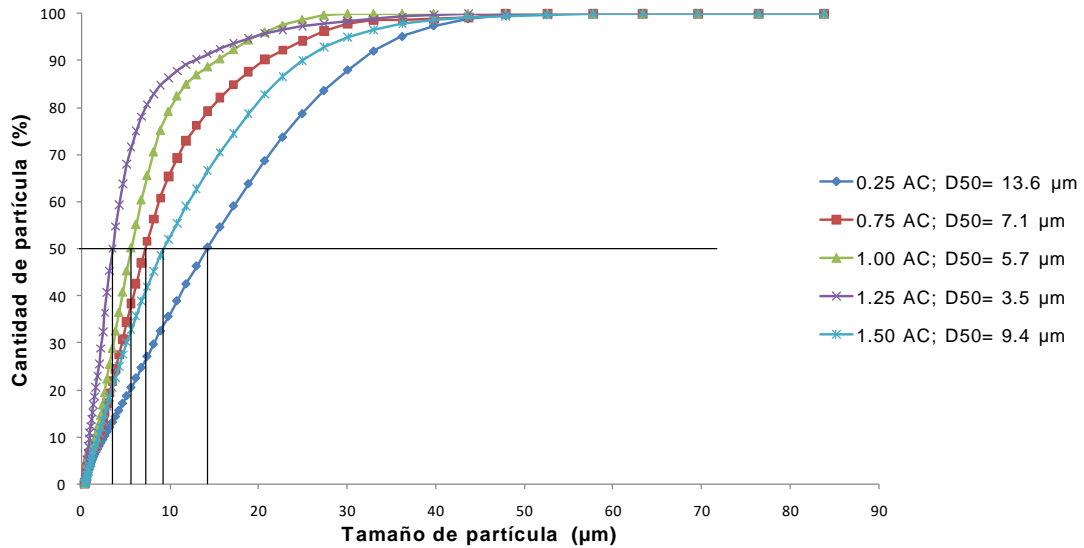
En base a los resultados obtenidos con D50, se determinó que para las síntesis de  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  se utilizaran 1.00 equivalentes de AC.

En la figura 4.6 se presentan los resultados obtenidos del D50 para los cerámicos tratados durante 2 h a 700 °C. Para este caso, se observa nuevamente la tendencia a la disminución del D50 con el aumento de los equivalentes de AC, hasta llegar a un mínimo de 3.5  $\mu\text{m}$  en 1.25 AC, las diferencias encontradas en el parámetro D50, con respecto a las muestras sin tratamiento térmico, se pueden explicar en base a las diferencias en la coloración entre los cerámicos con y sin tratamiento térmico, ya que la coloración café en los cerámicos sin tratamiento térmico sugiere que la reacción no ha culminado y que el cerámico aún puede contener algunas cantidades de combustible sin reaccionar, lo que podría llevar a una mayor compactación

de las partículas, desencadenando en tamaños de partícula superiores. En cambio, las muestras tratadas térmicamente ya no contienen combustible, permitiendo así una mejor separación de las partículas y por ende tamaños de partícula inferiores. Al encontrar D50 menores para los polvos cerámicos con tratamiento térmico se determinó la realización de ATP para los polvos con dicho tratamiento térmico.

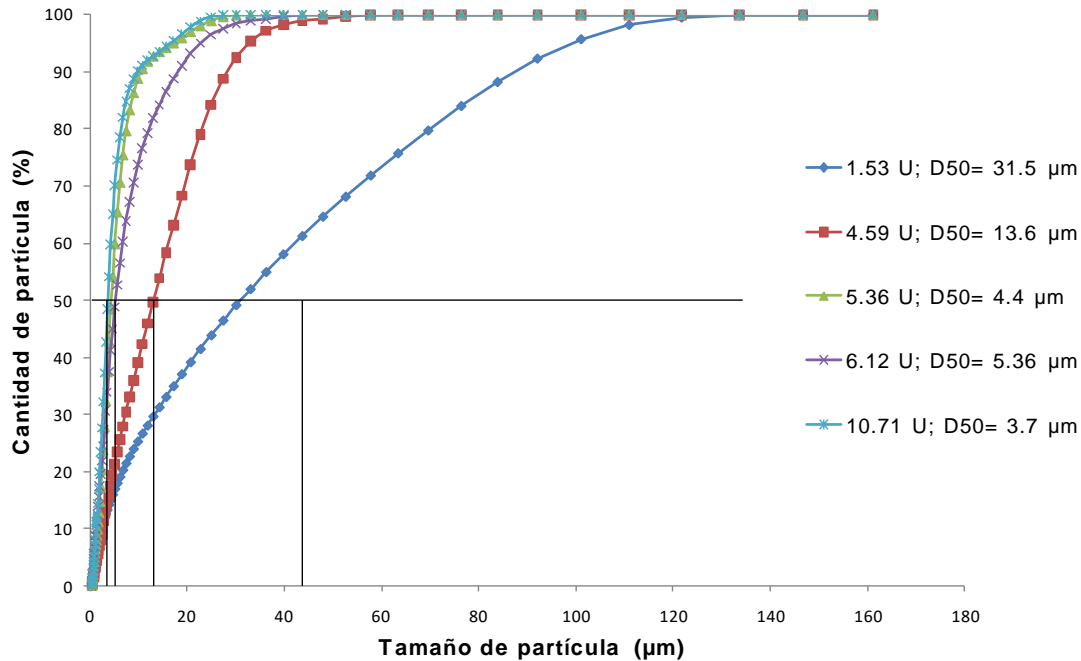


**Figura 4.5.** Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ . Diferentes concentraciones de AC; sin tratamiento térmico.



**Figura 4.6.** Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ . Diferentes concentraciones de AC; con tratamiento térmico.

Los resultados obtenidos para urea con tratamiento térmico se observan en la figura 4.7, en donde se observa que al aumentar la cantidad de urea el D50 disminuye hasta llegar a 5.36 U, en donde se obtuvo un D50 de 4.4 µm, a pesar de obtener un D50= 3.7 µm con 10.71 U, la disminución de 0.7 µm del D50 con el uso de una cantidad mayor de urea, no justifica el empleo de la doble cantidad de este combustible, por lo que se decidió que para la síntesis de  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  se empleara 5.36 equivalentes del mismo.

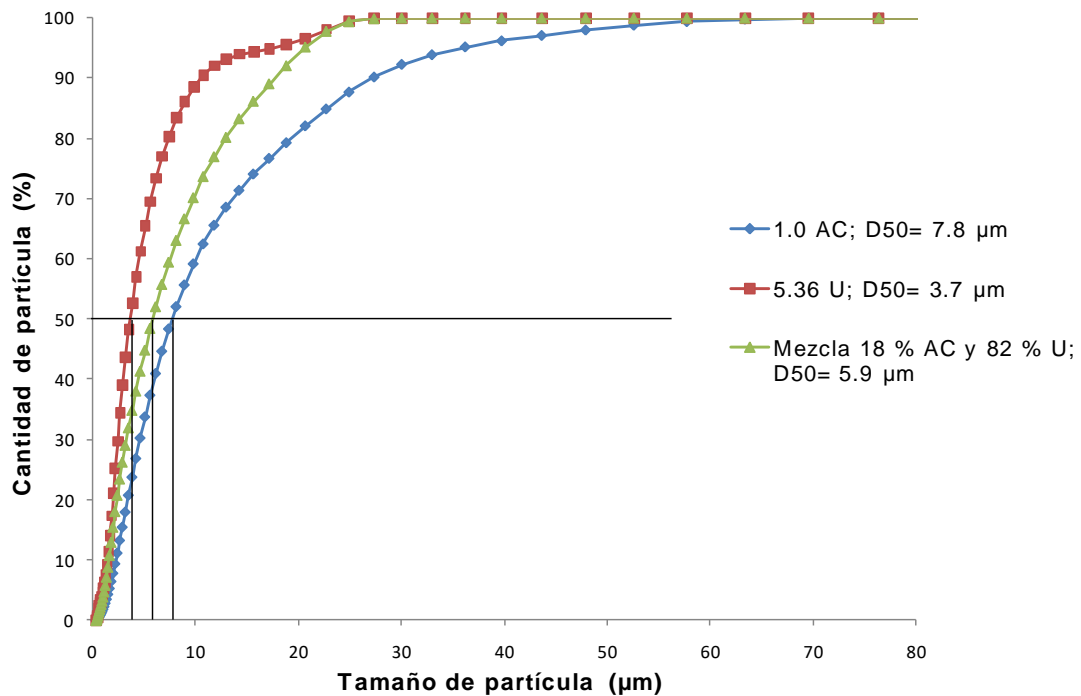


**Figura 4.7.** Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ . Diferentes concentraciones de U; con tratamiento térmico.

Cuando se utilizaron mezclas de combustibles con tratamiento térmico, el D50 para la mezcla al 40 % de AC y 60 % U fue de 16.4 µm y para 18 % AC y 82 % U fue de 5.4 µm. Para la posterior síntesis de  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  se decidió el empleo de la mezcla 18 % AC y 82 % U, ya que fue el menor D50 encontrado. El considerable aumento del D50 para la mezcla al 40 % de AC y 60 % U se atribuye a la compactación de los polvos, ya que estos se situaron en el fondo del vaso de reacción, en cambio, la mezcla 18 % AC y 82 % U, presentó un D50 similar al observado con 1.00 AC, esta similitud se atribuyó a la morfología observada de ambos cerámicos, misma que se aprecia en el apartado de los estudios MEB.

#### 4.4.2.2. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

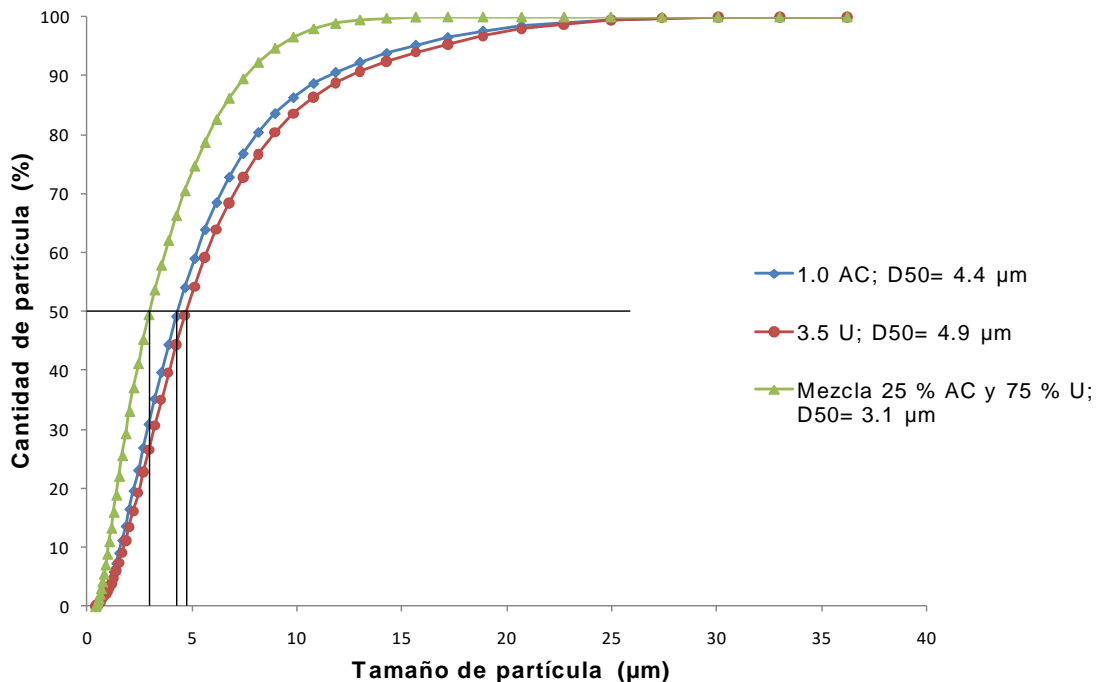
En la figura 4.8 se observa que para esta manganita con tratamiento térmico se obtiene el menor D50 con 5.36 U,  $3.7 \mu\text{m}$ , mientras que los valores de 1.00 AC y la mezcla 18 % AC y 82 % U son, respectivamente, 7.8 y  $5.9 \mu\text{m}$ .



**Figura 4.8.** Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Diferentes combustibles; con tratamiento térmico.

#### 4.4.2.3. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

La figura 4.9 se observa que el valor menor de D50 con tratamiento térmico se obtiene con la mezcla de combustibles,  $3.1 \mu\text{m}$ , la disminución de este valor podría explicarse en el efecto que provocó el baño de ultrasonido, ya que al obtener un cerámico compacto y duro, tanto la trituration como el baño ultrasónico pudieron generar una desintegración mayor del aglomerado cerámico, disminuyendo así el tamaño de partícula.



**Figura 4.9.** Tamaño de partícula vs cantidad de partículas (%), para  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Diferentes combustibles; con tratamiento térmico.



En la tabla 4.5 se observan los valores D50 para LCMO con  $X= 0.7, 0.5$  y  $0.3$ , con la utilización de tratamiento térmico. Realizando un análisis de los valores, en general los tamaños obtenidos son cercanos para las tres manganitas, además se observa que con el empleo de los combustibles descritos se obtendrán tamaños de partícula inferiores a  $10 \mu\text{m}$ .

**Tabla 4.5.** Valores D50 para LCMO con  $X= 0.7, 0.5$  y  $0.3$ , utilizando diferentes combustibles.

	$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$
<b>1.00 AC</b>	5.7 $\mu\text{m}$	7.8 $\mu\text{m}$	4.4 $\mu\text{m}$
<b>5.36 U</b>	4.4 $\mu\text{m}$	3.7 $\mu\text{m}$	4.9 $\mu\text{m}$
<b>Mezcla 18 % AC y 82 % U</b>	5.4 $\mu\text{m}$	5.9 $\mu\text{m}$	3.1 $\mu\text{m}$

#### 4.5. Resultados de MEB

Cabe destacar que en la realización de los estudios con MEB se presentan las imágenes de partículas que mostraban de mejor manera la morfología de los cerámicos, a pesar de que no fueran representativos del tamaño de partícula mayoritario obtenido en ATP. Para cada uno de los estudios realizados, se obtuvieron micrografías a menores aumentos; en ellas se observaban partículas de tamaños inferiores, mismas que eran representativas de los tamaños de partícula obtenidos en ATP.

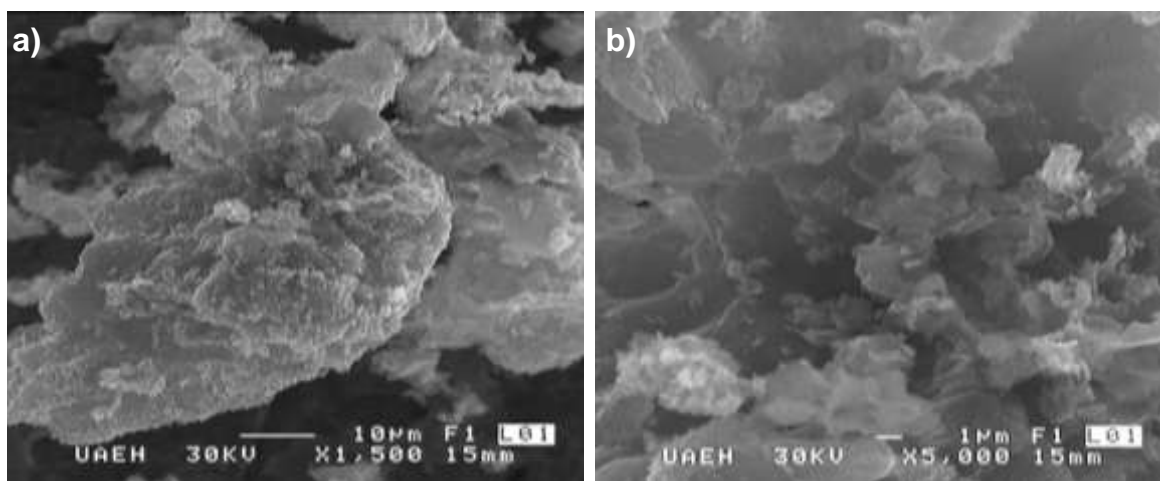
##### 4.5.1. $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$

###### A. Ácido cítrico

Se realizaron estudios MEB para observar la morfología de los polvos obtenidos utilizando 0.25 equivalentes de AC, figura 4.10 a), en donde se observa una

partícula de aproximadamente  $60\ \mu\text{m}$  de ancho (en la parte más ancha), en un ampliación a  $5\ 000\times$ , figura 4.10 b), se observan pequeñas láminas lisas, con algunas pequeñas incrustaciones, con aparentemente la misma forma.

El estudio MEB realizado para 0.75 equivalentes de ácido cítrico, figura 4.11, mostró un cambio en la morfología del cerámico, ya que para este caso se observa la obtención de partículas aglomeradas, zona superior derecha, de forma semiesférica de diámetros variables  $0.2\text{-}0.8\ \mu\text{m}$ , en la parte central se observa una partícula porosa de mayor tamaño, en donde se aprecian tamaños de poro entre  $2\ \text{y}\ 0.1\ \mu\text{m}$ , la superficie de la partícula es lisa y en la parte baja de la partícula se observan pequeñas láminas lisas.



**Figura 4.10.** Micrografías de LCMO  $X=0.7$ , con 0.25 AC, a)  $1\ 500\times$  y b)  $5\ 000\times$ .

Para el caso de 1.00 AC se obtuvieron partículas con morfología altamente porosa, un acercamiento a  $5\ 000\times$  mostró la formación de poros con diámetro entre  $2\ \text{y}\ 0.5\ \mu\text{m}$ , además se observa la obtención de superficies lisas, como se puede apreciar en la figura 4.12. El cambio significativo en la forma del

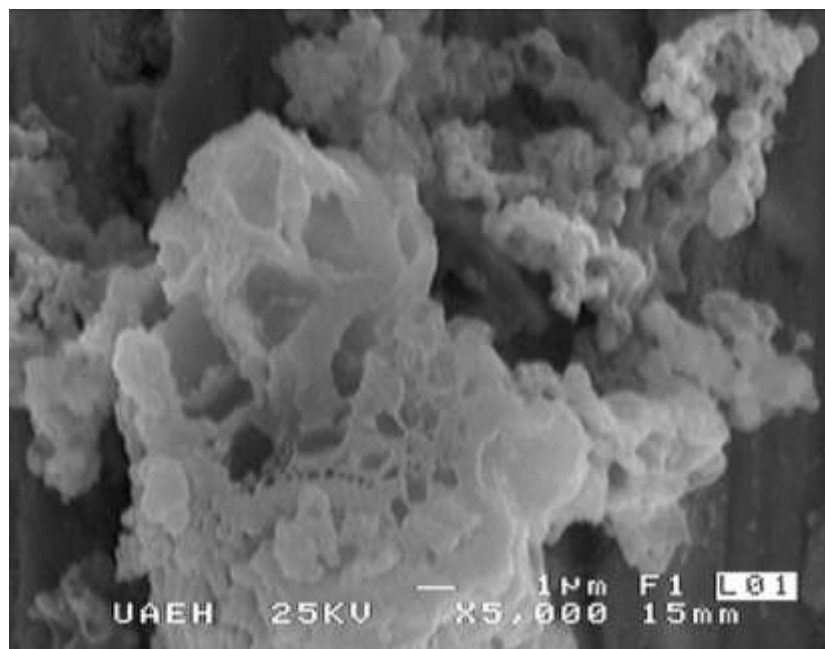
cerámico obtenido, con respecto a 0.25 y 0.75 AC, se puede atribuir a la presencia de la flama, fenómeno que no se observó cuando se utilizaron cantidades inferiores de AC, la aparición de la flama es indicativo de la intensidad de la reacción, dicha intensidad acompañada con la emisión de gases puede llevar a una alta porosidad como la observada en 1.00 AC.

En los tres estudios realizados a LCMO con  $X= 0.7$  utilizando AC como combustible, se aprecian morfologías susceptibles de rupturas ocasionadas por la aplicación de baño ultrasónico. Para el caso de 0.25 AC el aspecto laminar del cerámico es la característica que lo hace propenso a la ruptura, en 0.75 AC la aglomeración de las partículas puede deshacerse con la aplicación de baño de ultrasonido. Por último la elevada porosidad de 1.00 AC es la característica principal que podría conllevar a una mayor ruptura del cerámico con la aplicación de baño ultrasónico, propiciando así tamaños de partícula menores, concordando con los resultados obtenidos en ATP.

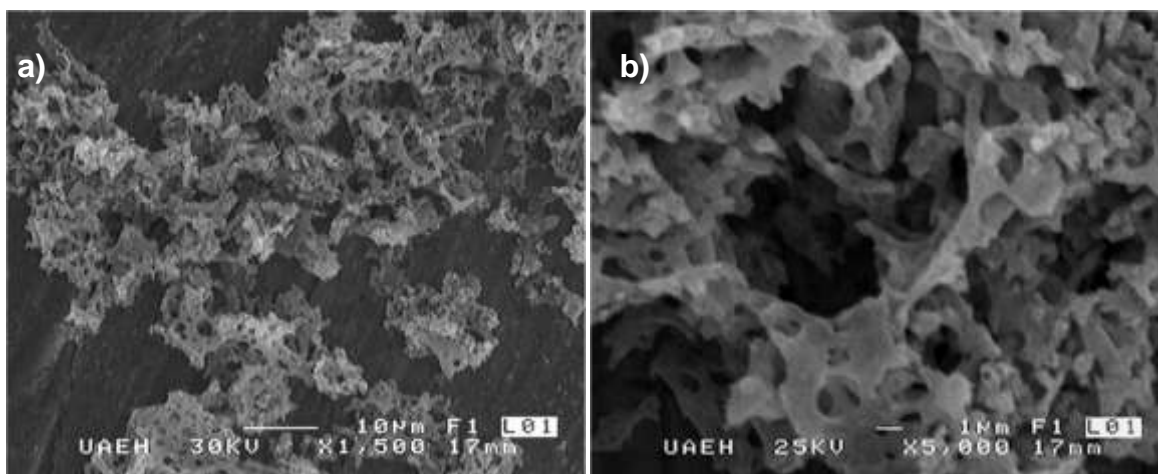
### **B. Urea**

En la figura 4.13 se observa la micrografía de LCMO con  $X= 0.7$  obtenida con 1.53 equivalentes de urea. En ella se aprecia la obtención de un cerámico de superficie rugosa con pequeñas incrustaciones de partículas más pequeñas, además se observa la presencia de poros de diámetro cercano a  $0.2 \mu\text{m}$ .

En la imagen obtenida de MEB para  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  sintetizada con 4.59 U, figura 4.14 a) se observa una partícula de aproximadamente  $45 \mu\text{m}$  de ancho y  $50 \mu\text{m}$  de largo, de forma laminar y superficie plana, en 4.14 b) se observa una superficie plana ligeramente rugosa con pequeñas incrustaciones de cerámico de aparentemente la misma forma, además se aprecia la presencia de poros con diámetros entre  $3$  y  $0.1 \mu\text{m}$ .



**Figura 4.11.** Micrografía de LCMO  $X= 0.7$ , con 0.75 AC.



**Figura 4.12.** Micrografías de LCMO  $X= 0.7$ , con 1.00 AC, a) 1 500x y b) 5 000x.

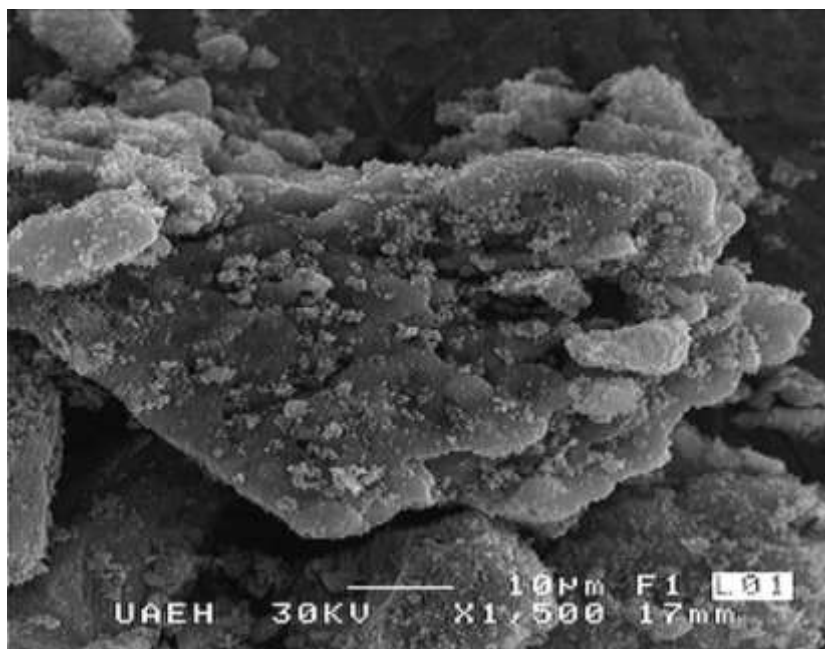


Figura 4.13. Micrografía de LCMO  $X=0.7$ , con 1.53 U.

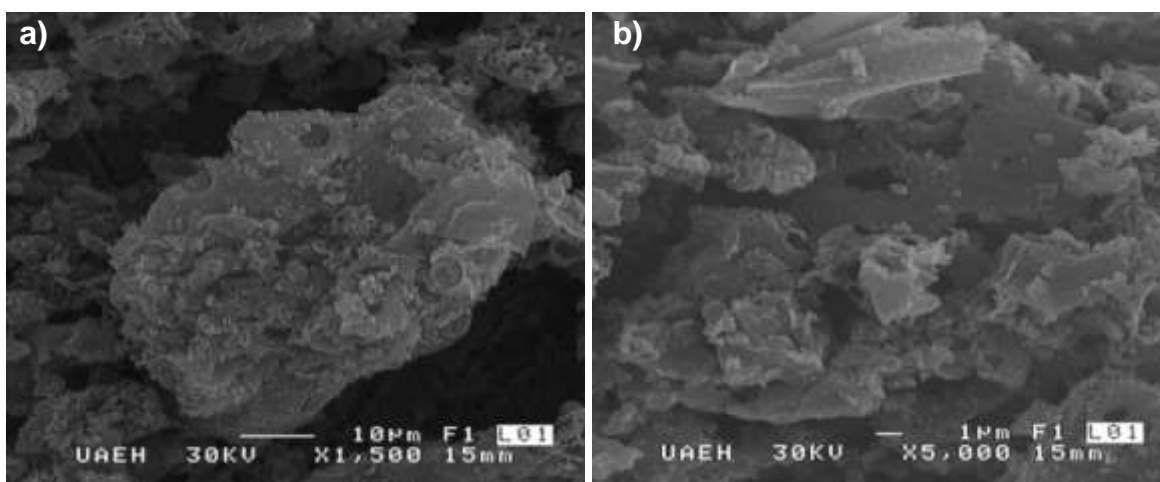
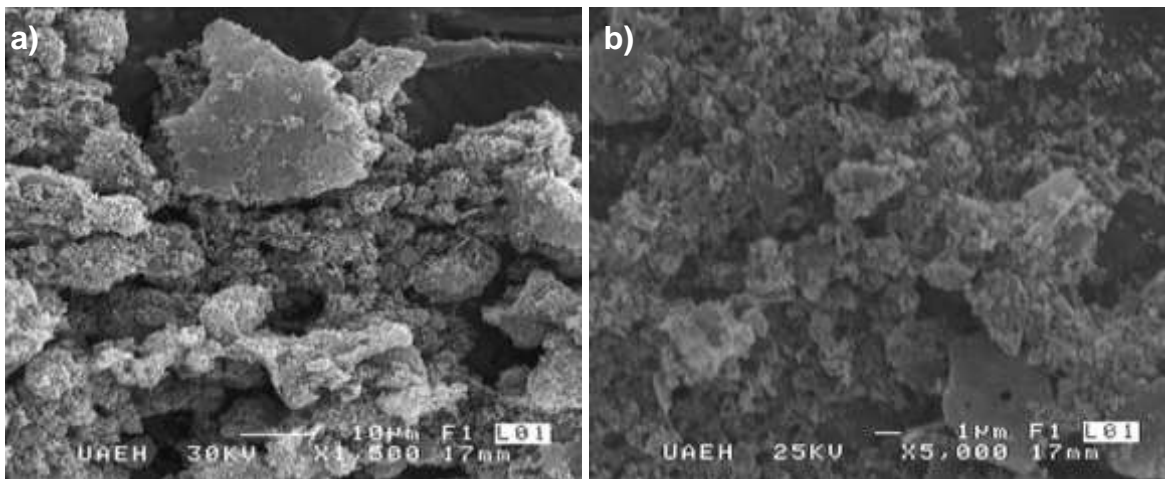


Figura 4.14. Micrografías de LCMO  $X=0.7$ , con 4.59 U, a) 1 500x y b) 5 000x.

El estudio de MEB para  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  utilizando 5.36 U en la imagen 4.15 a) se observan partículas de formas variadas, en donde la partícula de mayor tamaño tiene una forma plana ligeramente rugosa, en un acercamiento a 5 000x, figura 4.15 b), se observa la presencia partículas sin una forma bien definida, además se aprecian algunos poros con diámetros inferiores a  $0.5 \mu\text{m}$ .

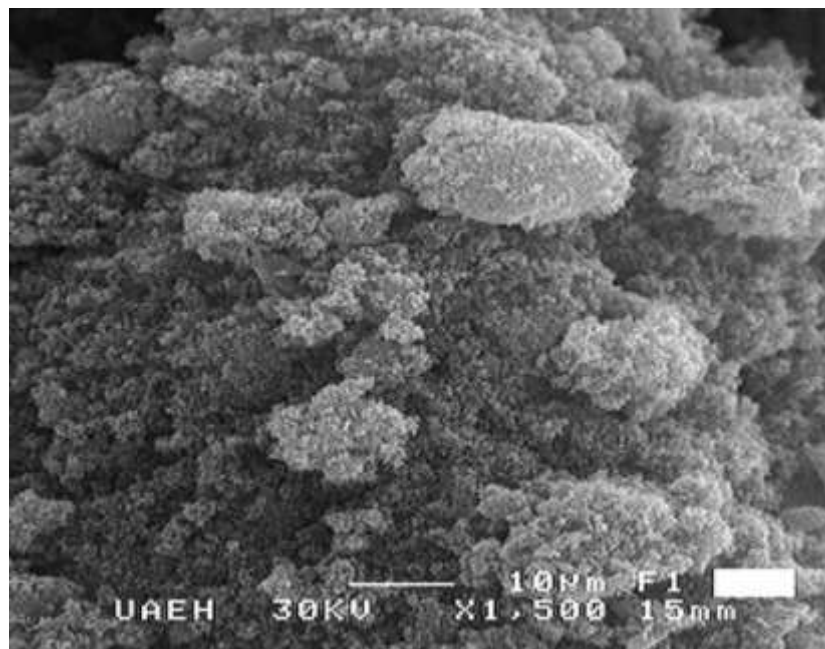


**Figura 4.15.** Micrografías de LCMO X= 0.7, con 5.36 U, a) 1 500x y b) 5 000x.

El estudio MEB para la síntesis con 6.12 U arrojó la obtención de partículas aglomeradas y amorfas en su totalidad, como puede verse en figura 4.16. En base a los resultados de MEB para diferentes concentraciones de urea, se observa una tendencia hacia la obtención de partículas amorfas cuando se aumenta la cantidad de combustible utilizado, esto puede deberse a cómo se lleva a cabo la reacción, puesto que para cantidades de urea bajas, 1.53 y 4.59 U, se observó una emisión de gases menor, en comparación a 5.36 y 6.12 U, en donde la emisión de gases fue intensa. Esta emisión intensa, pudo provocar que el crecimiento del cerámico no se diera en forma ordenada, lo que

conllevaría a formas laminares y lisas, en cambio condujo a crecimientos cortos y desordenados, provocando así la obtención de polvos amorfos.

En los polvos cerámicos sintetizados con diversas cantidades de urea, se observó la obtención de formas susceptibles de la ruptura o separación cuando se someten a baño de ultrasonido, para los casos de 1.53 y 4.59 U la forma laminar es la que confiere la capacidad de romperse, además las partículas incrustadas en las láminas también son propensas a la separación. La carencia de forma y el aglomeramiento observado en 6.12 U son las características que podrían conllevar a la separación y por consecuencia a la obtención de tamaños de partícula inferiores como los observados en ATP. Para el caso específico de 5.36 U la combinación de factores, partículas amorfas aglomeradas y laminares, pudo conducir a una mayor ruptura o separación de las partículas por efecto del baño ultrasónico aplicado, y con ello la obtención de tamaños de partícula inferiores en comparación a los observados con las demás cantidades de urea.



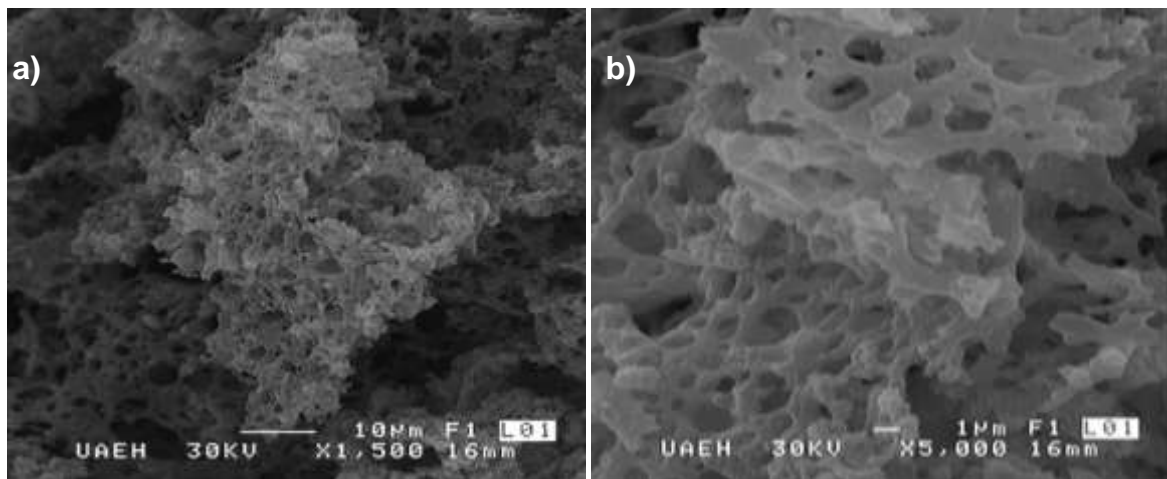
**Figura 4.16.** Micrografía de LCMO X= 0.7, con 6.12 U.

### C. Mezcla

El estudio MEB concerniente a la mezcla de combustibles, 18 % AC y 82 % U, se muestra en la figura 4.17 en donde se observa una partícula altamente porosa de superficie lisa, con diámetros de poro inferiores a  $5\ \mu\text{m}$ . Cabe mencionar que la forma de la partícula es semejante a la observada con la utilización de 1.00 AC, lo que haría suponer la obtención de tamaños de partícula muy similares. Lo anterior se corroboró con ATP, ya que el D50 de la mezcla fue de  $5.4\ \mu\text{m}$  y para 1.00 AC fue de  $5.7\ \mu\text{m}$ .

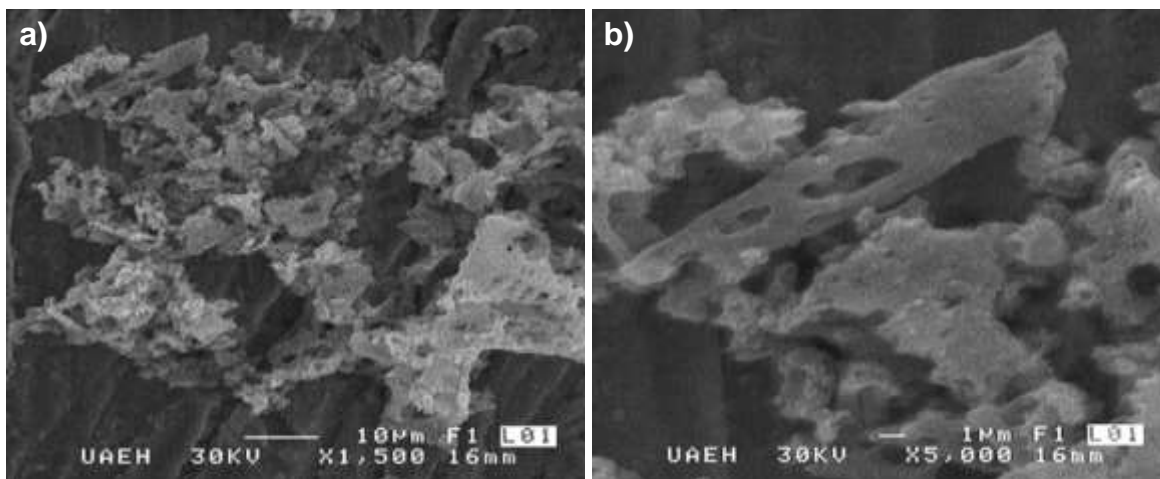
#### 4.5.2. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Las imágenes de MEB obtenidas para la LCMO,  $X=0.5$ , se muestran en la figura 4.18, con 1.00 AC, en donde se observan partículas porosas, algunas de ellas presentan zonas planas con superficies ligeramente rugosas, los diámetros de poro oscilan entre los  $4$  y  $0.5\ \mu\text{m}$ .



**Figura 4.17.** Micrografías de LCMO  $X=0.7$ , mezcla 18 % AC y 82 % U, a) 1 500x y b) 5 000x.





**Figura 4.18.** Micrografías de LCMO  $X=0.5$ , con 1.00 AC, a) 1 500x y b) 5 000x.

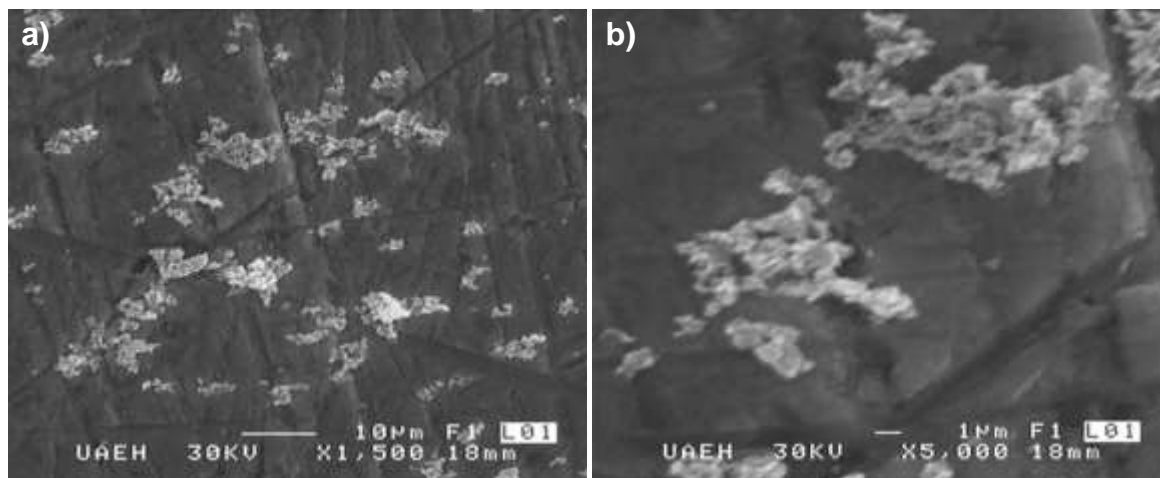
En la figura 4.19 se presenta la imagen MEB de LCMO  $X=0.5$ , sintetizada con 5.36 U, en la micrografía se observa la obtención de partículas con tamaños inferiores a los 10  $\mu\text{m}$ , lo que es consistente con los resultados de ATP, además se aprecia la aglomeración de partículas porosas sin una forma bien definida.

El estudio MEB realizado a la muestra sintetizada con la mezcla de combustibles, 18 % AC y 82 % U, se muestra en la figura 4.20, en donde se observa la obtención de partículas aglomeradas sin una forma bien definida, de superficie aparentemente rugosa.

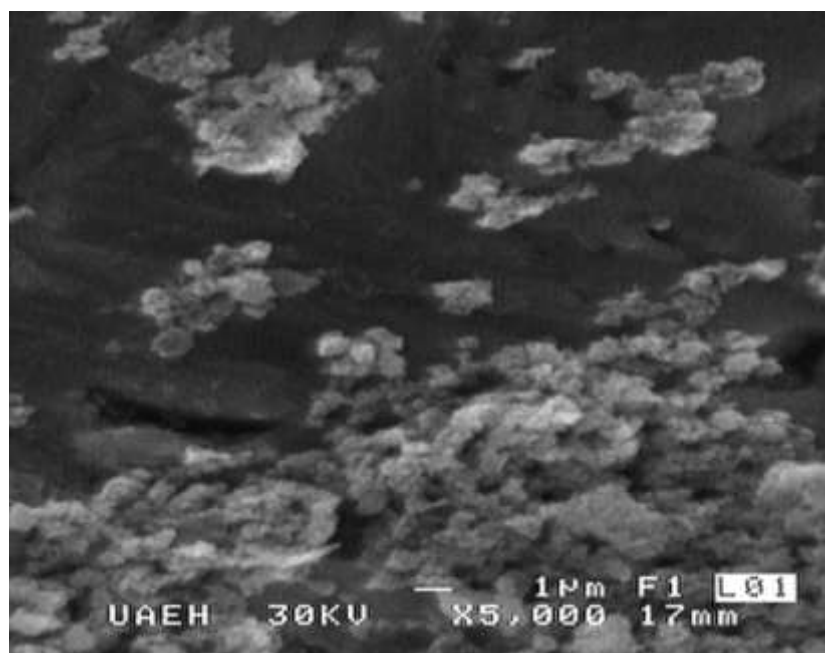
#### 4.5.3. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

Los resultados de MEB para la síntesis de LCMO  $X=0.3$  se presentan en la figura 4.21, en donde se observan dos formas de cerámicos, por una parte en 4.21 a) se muestra la obtención de un cerámico de superficie rugosa, también se observa la presencia de poros con diámetros aproximados a los 3.5 y 0.2  $\mu\text{m}$ , en cambio en 4.21 b) se aprecia la obtención de polvos cerámicos de forma

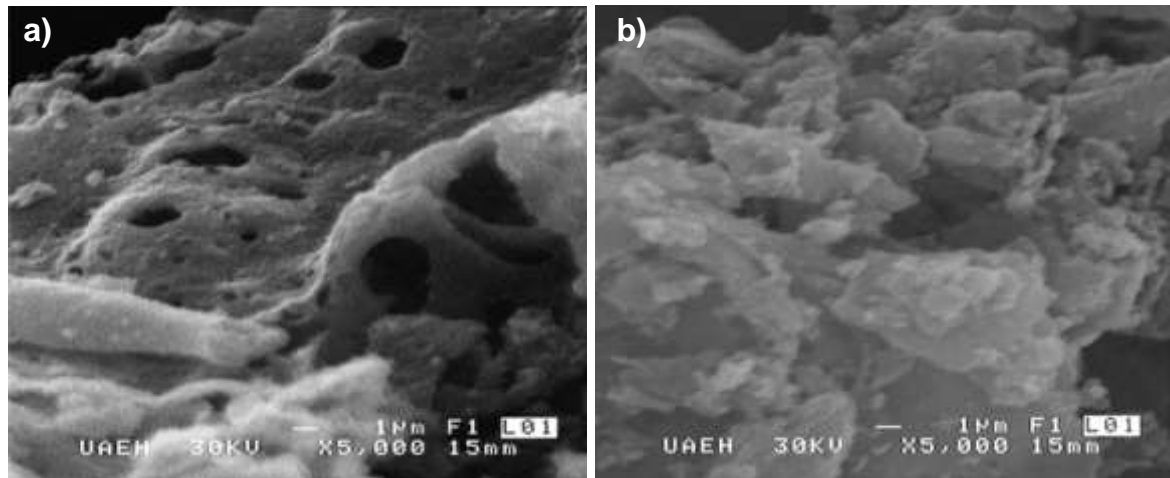
laminar y superficie lisa con pequeñas incrustaciones de cerámico de aparentemente la misma forma.



**Figura 4.19.** Micrografías de LCMO X= 0.5, con 5.36 U, a) 1 500x y b) 5 000x.



**Figura 4.20.** Micrografía de LCMO X= 0.5, mezcla 18 % AC y 82 % U.



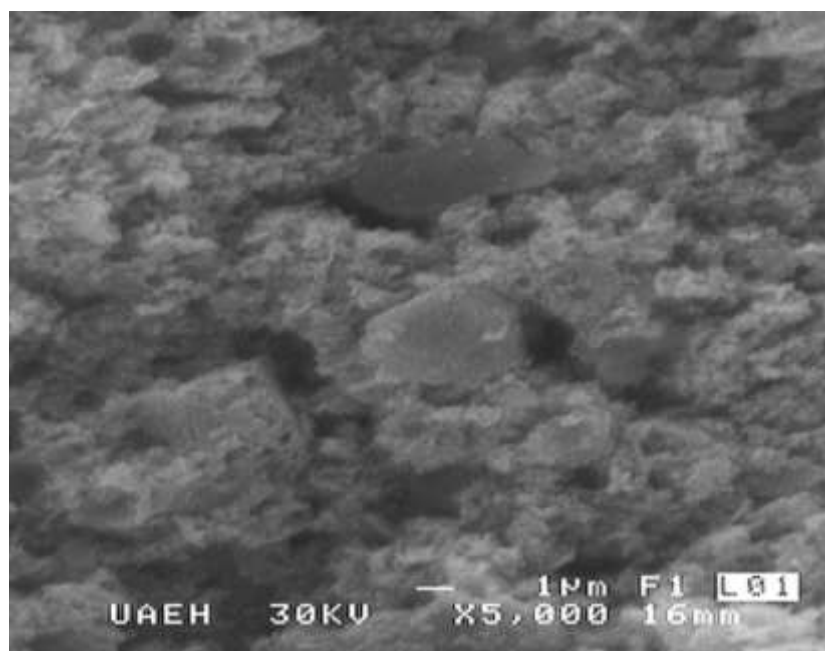
**Figura 4.21.** Micrografías de LCMO  $X=0.3$ , con 1.00 AC.

En el caso de la síntesis con 5.36 U se observan diferencias considerables en la forma de los cerámicos obtenidos, ya que se aprecian polvos porosos con diámetros inferiores a  $1\ \mu\text{m}$ , sin forma bien definida, con pequeñas láminas de superficie plana rugosa, como se aprecia en la figura 4.22.

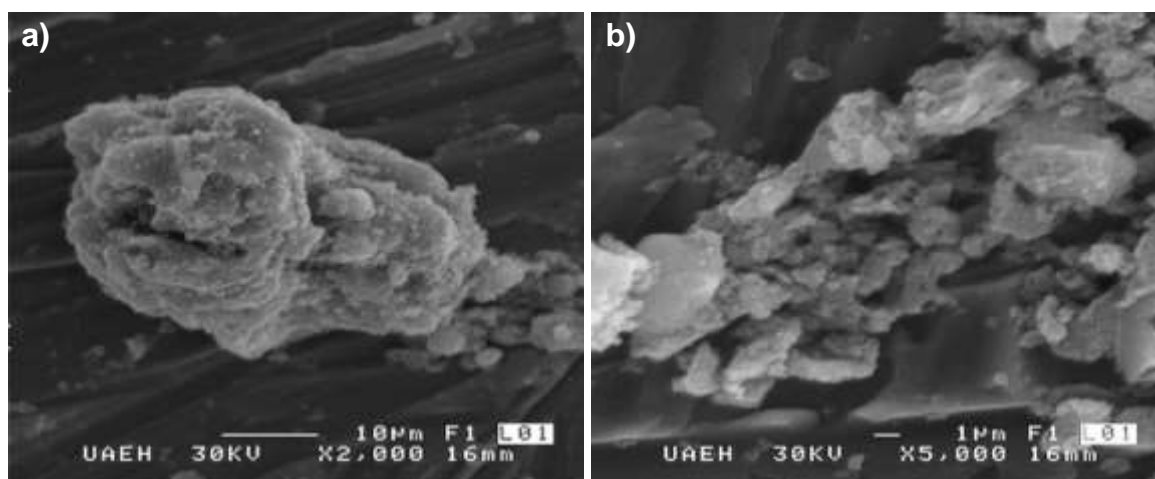
En el caso de la síntesis utilizando mezcla 18 % AC y 82 % U, se obtuvieron polvos cerámicos de forma semilaminar de superficie rugosa con algunas pequeñas incrustaciones de cerámico, como se puede observar en la figura 4.23.

La síntesis de LCMO,  $X=0.7$ ,  $0.5$  y  $0.3$ , con ácido cítrico 1.00 equivalentes, presentó para los tres dopajes, estructuras con ordenamiento superior al mostrado con 5.36 U y la mezcla de combustibles, en donde se obtuvieron partículas amorfas, esto se atribuye a la probable formación de polímeros, como los reportados por Cordier *et al* [34], con citratos durante la reacción de combustión, lo que conllevaría a una unión más efectiva de los metales

precursores y por consecuencia se obtendrían cerámicos más homogéneos y con formas más definidas.



**Figura 4.22.** Micrografía de LCMO X= 0.3, con 5.36 U.



**Figura 4.23.** Micrografías de LCMO X= 0.3, mezcla 18 % AC y 82 % U, a) 2 000x b) 5 000x.

#### 4.6. Resultados de DRX de polvos

En la figura 4.24 se muestran los difractogramas obtenidos para los polvos sin tratamiento térmico, en donde no se aprecian picos con una intensidad significativa que pudiera ayudar para elucidar los compuestos y las fases cristalinas de los cerámicos sintetizados; esto se debe a la baja cristalinidad de las muestras, por lo que se decidió realizar los estudios de difracción para los polvos con tratamiento térmico.

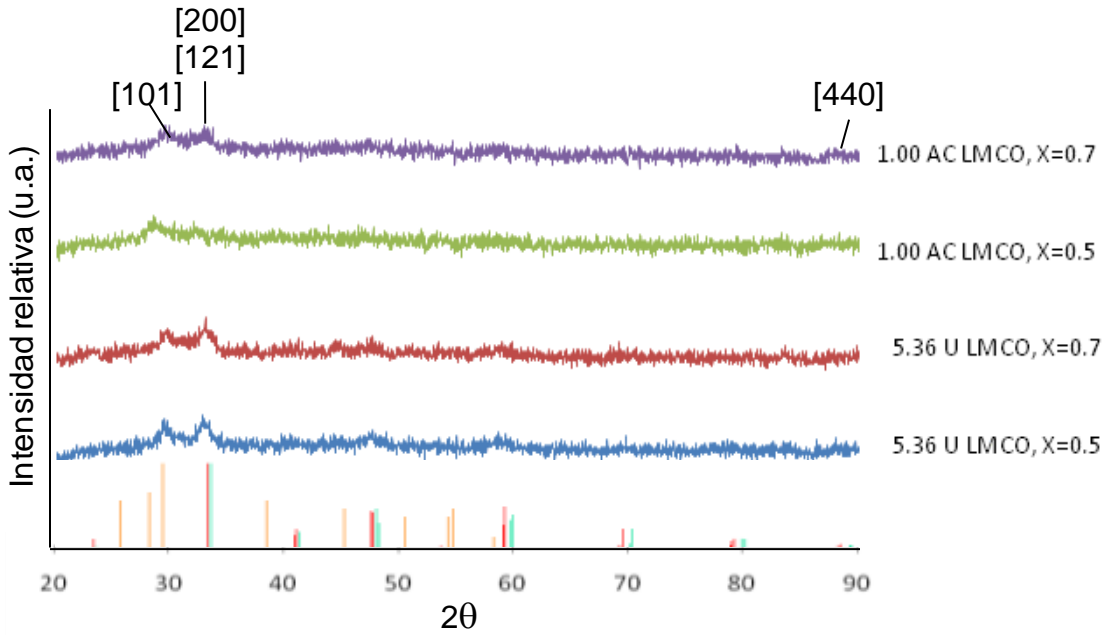
En la figura 4.24 se observa el comienzo de la aparición de los picos que corresponden, por el ángulo  $2\theta$ , a los picos de mayor intensidad observados en los cerámicos con tratamiento térmico. También se aprecia en los cuatro casos un pico cercano a  $28^\circ$ , correspondiente a una fase hexagonal de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ficha 00-024-0554, base de datos PDF-2 15/09/2008) línea naranja en el patrón de difracción; dicha fase desaparece con el tratamiento térmico para los cerámicos sintetizados con 1.00 AC y 5.36 U a  $X= 0.7$  y  $0.5$ , mientras que para  $X= 0.3$  se mantiene, con una intensidad menor.

Se realizó el estudio cristalográfico de los polvos sintetizados con 1.00 AC y 5.36 U para LCMO,  $X= 0.7$ ,  $0.5$  y  $0.3$ , después del tratamiento térmico, figura 4.25, lo que fue de utilidad para comprobar que la síntesis con dos combustibles diferentes lleva a la obtención del mismo cerámico.

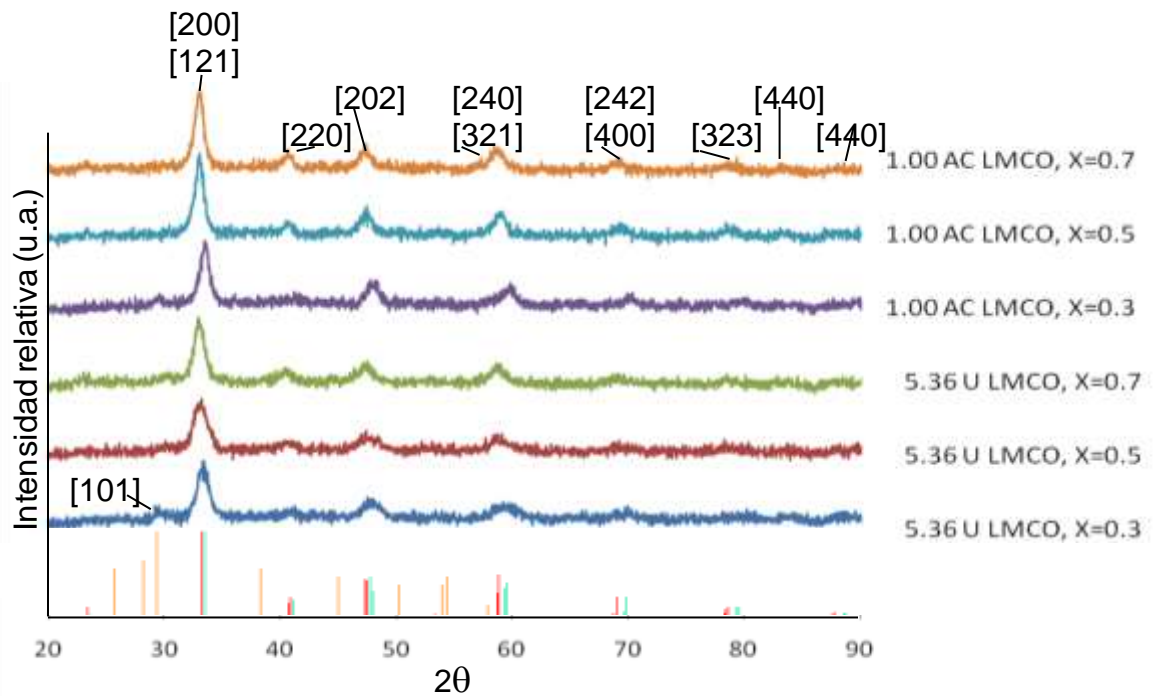
En los casos estudiados de LCMO ( $X= 0.3$ ) se determinó, mediante un análisis exhaustivo de los polvos sintetizados utilizando 1.00 AC y 5.36 U, la obtención de una fase ortorrómbica correspondiente a  $(La_{0.7}Ca_{0.3})(MnO_3)$  ficha [01-089-8080], base de datos PDF-2 15/09/2008 (línea roja en el patrón de difracción), además se observó que la fase hexagonal correspondiente a  $La_2O_3$  se mantuvo, lo que conllevó a un desplazamiento de las señales hacia mayores ángulos  $2\theta$ , en comparación a LCMO con dopajes de 0.5 y 0.7.

El hecho de que la mezcla de fases se mantenga, aún después del tratamiento térmico de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 hrs, se atribuye al exceso de lantano en la solución, lo que provocaría una mayor competencia entre estos iones para ocupar los sitios disponibles en la perovskita, por lo que algunos de ellos no podrán ser insertados en esta estructura, provocando así la mezcla de fases observada únicamente con LCMO  $X= 0.3$ .

Para LCMO,  $X= 0.5$  se obtuvo una fase ortorrómbica que corresponde a  $(La_{0.5}Ca_{0.5})(MnO_3)$ , ficha [01-089-0793], base de datos PDF-2 15/09/2008 (línea aguamarina en los patrones de difracción). En el caso de la manganita LCMO,  $X= 0.7$ , debido a que los picos de los difractogramas obtenidos con dopaje de 0.5 y 0.7, tienen patrones de señales e intensidades muy similares, se determinó que la cantidad de lantano presente en la manganita no afecta, de forma significativa, la estructura cristalográfica de la misma, conllevando a la obtención de una fase ortorrómbica para los dopajes estudiados,  $X= 0.5$  y 0.7.



**Figura 4.24.** Difractograma de polvos cerámicos seleccionados sin tratamiento térmico. Intensidad relativa (u.a.) vs  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ).



**Figura 4.25.** Difractograma de polvos cerámicos seleccionados con tratamiento térmico. Intensidad relativa (u.a.) vs  $2\theta$ .

## Conclusiones

En esta tesis se evaluó la viabilidad de la síntesis de manganitas de calcio dopadas con lantano por el método de combustión. Además se realizó la caracterización de los polvos y la discusión de los resultados obtenidos, con lo que se llegó a las conclusiones que a continuación se presentan.

1. La síntesis de todas las soluciones sólidas, conllevó a la obtención de rendimientos globales superiores al 81 %, a excepción de 0.25 AC y 6.12 U a un dopaje de 0.7, lo que se atribuyó a la emisión constante de partículas de cerámico durante la reacción.
2. En la síntesis de LCMO  $X= 0.7$ , las reacciones de combustión cuando se utiliza ácido cítrico como combustible, aumentan su intensidad a concentraciones mayores, llegando a observar la presencia de una llama de color amarillo.
3. A  $X= 0.7$ , y mayores concentraciones de ácido cítrico, 1.00, 1.25 y 1.50, se obtienen cerámicos de mayor volumen, lo que conlleva a tamaños de partícula inferiores, en comparación a los cerámicos que no presentan un crecimiento voluminoso.
4. La síntesis de las manganitas de calcio dopadas con lantano utilizando AC como combustible, propician la formación de estructuras morfológicamente (MEB) más ordenadas, observando en  $X= 0.7$  la obtención de polvos altamente porosos cuando se utilizan 1.00 equivalentes de AC y mezcla 18 % ácido y 82 % urea.
5. Al finalizar la combustión y antes de la realización del tratamiento térmico la solución sólida presentó dos coloraciones. Esto se atribuyó a un proceso de combustión no homogéneo que se corroboró con DRX de polvos de las muestras donde se obtuvo una mezcla de fases hexagonal ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) y ortorrómbica (manganitas).



6. Con base en las morfologías observadas en MEB, las combustiones realizadas con urea, conducen a la obtención de cerámicos irregulares en cualquiera de las cantidades de dopaje y de combustible analizadas.
7. El análisis por difracción de rayos X posterior al tratamiento térmico reveló que un mayor contenido de lantano en el dopaje ( $X= 0.3$ ) existe un exceso del mismo, lo que conlleva a una mezcla de fases y al desplazamiento de los picos hacia ángulos  $2\theta$  ligeramente superiores, en comparación a  $X= 0.5$  y  $0.7$ , esto se atribuyó a la competencia generada para la inserción de iones de lantano en la estructura tipo perovskita de la manganita sintetizada.

## Perspectivas

Realizar un análisis más amplio del efecto del tiempo y la temperatura utilizada en el tratamiento térmico posterior a la síntesis y, observar si estos factores conllevan a la obtención de manganitas con una sola fase para LCMO  $X=0.3$ .

Realizar el análisis cuantitativo de las proporciones de iones  $Mn^{4+}$  y  $Mn^{3+}$  por titulación iodométrica, ya que son dos factores que modifican las propiedades magnéticas de las manganitas.

Realizar la caracterización magnética de los polvos cerámicos.

Comparar los resultados reportados en esta tesis y en la caracterización magnética, para llegar a la optimización de la metodología, en lo que respecta a tamaño y morfología de las soluciones sólidas obtenidas para obtener las propiedades deseadas de tamaño y morfología.

Caracterizar los polvos en mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución para determinar la morfología de las partículas, la homogeneidad de la fase y los parámetros de red.

## Anexo A

### Glosario

**Magnetorresistencia colosal:** es la propiedad de algunos materiales, principalmente óxidos con estructura de perovskita basados en manganeso, que les permite cambiar considerablemente su resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético.

**Perovskita:** es el nombre de un grupo de cristales que toman la misma estructura cristalina que el titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ).

**Fase metaestable:** estado inestable en un sistema, que evoluciona espontáneamente a la mínima perturbación.

**Sánscrita:** lengua de de la literatura clásica de la India cuyos orígenes se remontan al año 1000 a. C. La palabra sánscrito significa *perfeccionado* y hace referencia a la cualidad de esta lengua altamente formalizada y normalizada.

**Ferroelectricidad:** propiedad de ciertos materiales dieléctricos que presentan una polarización eléctrica espontánea.

**Piezoelectricidad:** propiedad que presentan algunos materiales que generan una tensión eléctrica, voltaje, cuando son golpeados o deformados

**Fluorescencia:** la fluorescencia es la propiedad de una sustancia para emitir luz cuando es expuesta a radiaciones del tipo ultravioleta, rayos catódicos o rayos X.

**Termistores:** es un semiconductor que varía el valor de su resistencia eléctrica en función de la temperatura, su nombre proviene de Thermally sensitive resistor (resistor sensible a la temperatura).

**Xerogel:** sólido formado por la deshidratación de un gel.

**D50:** parámetro que indica el diámetro promedio de las partículas.

**Aerogel:** el aerogel es una sustancia coloidal similar al gel, en el cual el componente líquido es cambiado por un gas, obteniendo como resultado un sólido de muy baja densidad y altamente poroso.

**Coloide:** es un sistema físico-químico formado por dos o más fases, principalmente éstas son: una *continua*, normalmente fluida, y otra *dispersa* en forma de partículas; por lo general sólidas. La fase dispersa es la que se halla en menor proporción.

**Sol:** es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

**Sinterización:** es el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas.

**Temperatura de Curie:** la temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético.

**δ:** indica la deficiencia o exceso de oxígeno en una manganita.

## Anexo B

### B.1. Cálculo de valencias totales

El cálculo de las valencias totales, ya sean de oxidantes o reductores, se lleva a cabo mediante la ecuación que se muestra a continuación.

$$V_t = \left| \sum (V_{\text{átomos}})(\text{No. de átomos}) \right|$$

Tomando en cuenta los valores necesarios para realizar el cálculo de la  $V_t$  de:

a)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  tenemos:

$$V_t = |(+3) + 9(-2)| = 15$$

b)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tenemos:

$$V_t = |(+2) + 6(-2) + 8(+1) + 4(-2)| = 10$$

c)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tenemos:

$$V_t = |(+2) + 6(-2) + 2(+1) - 2| = 10$$

d)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tenemos:

$$V_t = |6(+4) + 10(+1) + 8(-2)| = 18$$

e)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  tenemos:

$$V_t = |(+4) + (-2) + 4(+1)| = 6$$

## B.2. Cálculo de la cantidad de nitratos

La realización de los cálculos para obtener la cantidad de los nitratos a utilizar en la preparación de 1 g de muestra sólida, requiere de la ecuación:

$$g \text{ de sal precursora} = \left( \frac{g \text{ de LCMO}}{PM \text{ de LCMO}} \right) * No. \text{ de moles} * PM \text{ de sal precursora}$$

Para obtener 1 g de  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  donde  $X=0.7$ , la sustitución de la ecuación, utilizando  $La(NO_3)_3$ , queda de la siguiente manera:

$$g \text{ de } La(NO_3)_3 = \left( \frac{1g}{172.664g/mol} \right) * 0.3 * 324.59g/mol = 0.5645g$$

Y tomando en cuenta la pureza de la sal utilizada en la síntesis:

$$g \text{ de } La(NO_3)_3 = 0.5645g \left( \frac{100g}{99.9g} \right) = 0.5651g$$

## B.3. Cálculo de la cantidad de combustibles

La ecuación utilizada para realizar los cálculos de las cantidades de combustibles es la que se muestra a continuación.

$$g \text{ de combustible} = \left( \frac{g \text{ de LCMO}}{PM \text{ de LCMO}} \right) (PM \text{ del combustible}) \left[ \sum \frac{V_{Ri}}{V_O} * No. Moles i \right]$$

La sustitución de la ecuación para obtener 1 g de LMCO X= 0.7, la sustitución de la ecuación, utilizando 1.00 equivalentes de ácido cítrico queda de la siguiente forma:

$$g \text{ de } C_6H_8O_7 \cdot H_2O = \left( \frac{1g}{172.664g/mol} \right) (208.4g/mol) \left[ 0.3 \left( \frac{15}{18} \right) + 0.7 \left( \frac{10}{18} \right) + \left( \frac{10}{18} \right) \right] =$$

$$1.4537g$$

Tomando en cuenta la pureza del 99 % del reactivo utilizado en la síntesis,

$$g \text{ de combustible} = 1.4537g \left( \frac{100g}{99g} \right) = 1.4684g$$

## Referencias

- [1] **Diccionario de la real academia española** URL: [http://buscon.rae.es/draeI/SrvltConsulta?TIPO\\_BUS=3&LEMA=cerámico](http://buscon.rae.es/draeI/SrvltConsulta?TIPO_BUS=3&LEMA=cerámico)  
Consultado: 13 de diciembre 2010.
- [2] **Historia de la cerámica** URL: <http://www.xtec.es/~aromero8/ceramica/historia.htm> Consultado: 13 de diciembre 2010.
- [3] Asimov I. (2006). **Historia y cronología del mundo**. Editorial Ariel. Barcelona, España. pp. 32-33.
- [4] Aguilar G. (2009). **El Hombre y los materiales**. Colección La Ciencia para todos. Vol. 69. Fondo de Cultura económica de EUA. pp. 15-37.
- [5] Morales J. (2005). **Tecnología de los materiales cerámicos**. Ediciones Díaz de Santos. Madrid, España. pp. 187-188,228.
- [6] Segal D. (1991). **Chemical synthesis of advanced ceramics materials**. Chemistry of solid state materials. Vol. 1. Cambridge University Press. Cambridge, Reino Unido. pp. 1-19, 23-25, 114-120.
- [7] Zocco D. (2002). **Diseño, construcción y puesta a punto de una celda de presión uniaxial criogénica**. Reporte final de asignaturas laboratorio 6 y 7. Laboratorio de bajas temperaturas. Departamento de Física. Universidad de Buenos Aires. Buenos Aires, Argentina. pp. 8-9.
- [8] 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



- [9] Niebieskikwiat D. G. (2003). **Separación de fases electrónicas en  $\text{Pr}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{MnO}_{3-\delta}$  y magnetorresistencia túnel en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$** . Tesis de doctorado. Universidad Nacional de Cuyo. Argentina. pp. 9-14, 18-20.
- [10] Briceño S. V., Bolaños G., Rodríguez J. E., (2008).  **$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  Obtenida por el Método Pechini**. X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES del 13 al 17 de octubre 2008. Cartagena de Indias, Colombia.
- [11] Patil K., Aruana S. T., Mimani T. (2002). **Combustion synthesis: an update**. Current Opinion in Solid State and Materials Science. Vol. 6. pp. 507-512.
- [12] Barry C., Grant M. (2007). **Ceramic materials: science and engineering**. Springer. New York, USA. pp. 3-7, 90-99.
- [13] Ohring M. (1995). **Engineering materials science**. Vol. 1. Academic Press. California, USA. pp. 136-176.
- [14] Riedel R., Chen I-W. (2010). **Ceramics science and technology: properties**. Materials and properties. Vol. 2. Ed. Wiley-VCH. Alemania. pp. 257-259.
- [15] Peña M. A., Fierro J. L. G. (2001). **Chemical structure and performance of perovskite oxides**. Journal of American Chemical Society. Vol. 101. pp. 1981-2017.
- [16] Demin R. V., Koroleva L. I., Szymszak R., Szymszak H. (2002). **Experimental evidence for a magnetic two-phase state in manganites**. JETP letters. Vol. 75. pp. 331-335.

- [17] Komarneni S. (2003). **Nanophase materials by hydrothermal, microwavehydrothermal and microwave-solvothermal methods**. Current Science. Vol. 85. pp. 1730-1734.
- [18] Atwood J. D. (1999). **Inorganic reactions and methods**. Zuckerman series. Vol. 18. Wiley-VCH. Canadá. pp. 6-8.
- [19] Santiago M. (2010). **Estudio de la manganita  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  obtenida mediante las técnicas de coprecipitación química y poliol**. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México. pp. 30-36.
- [20] Monrós G., Badenes J. A., García A., Tena M. (2003). **El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica**. Publicaciones de la Universidad de Jaume I., España. Athena series. Vol. 11. pp. 132-135
- [21] **Sol-gel method** URL: <https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>  
Consultado: 16 de enero 2011.
- [22] Vásquez D., Apolinar C. (2005). **Estudio de aleación Cu-Cr producida por mecano-síntesis**. Monografía. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú. pp. 30-36.
- [23] Peña V. A. (1998). **Mecano-síntesis**. Revista de investigación de física. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú. pp. 1-25.
- [24] Flores M. A., Villanueva M., Bazzi R. (2009). **Preparación de nanopartículas y nanoestructuras luminiscentes de  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  usando el método poliol**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. No. 3. pp. 141.146.
- [25] Varma E., Lebrat J. (1992). **Combustion synthesis of advanced materials**. Chemical Engineering Science. Vol. 47. pp. 2179-2194.

- [26] Kumar C. (2009). **Nanostructured oxides**. Nanomaterial for the life science. Vol. 2. Wiley-VCH. Alemania. pp. 253-254.
- [27] Soltan S. (2005). **Interaction of superconductivity and ferromagnetism in YBCO/LCMO heterostructures**. Cuviller Verlag Göttingen. Alemania. pp. 42-50.
- [28] Philip J., Kutty T. R. N. (2000). **Preparation of manganite perovskites by a wet-chemical method involving a redox reaction and their characterization**. Materials Chemistry and Physics. Vol. 63. pp. 218-225.
- [29] Malavasi L., Mozzati M. C., Azzoni C. B., Chiodelli G., Flor G. (2002). **Role of oxygen content on the transport and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  manganites**. Solid State Communications. Vol 123. pp. 321-326.
- [30] Arnache O., Urquijo J., Molina F. J., Pérez M., Mondragón F., Giratá D. (2006). **Síntesis y caracterización de manganita  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$** . Revista Colombiana de Física. Vol. 38. pp. 449-452.
- [31] Vivas P., Baca E., Campillo G. (2002). **CRM y efecto Hall en películas delgadas del sistema  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$** . Revista Colombiana de Física. Vol. 34. pp. 625-629.
- [32] Jung G., Markovich V., Yuzhelevski Y., Indenbom M., Van Der Beek C. J., Mogilyansky D., Mukovskii Ya. M. (2004). **Transport properties and magnetic domain structure in low-doped  $\text{LaCaMnO}$  manganite single crystals**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. pp. 1800-1801.
- [33] Anuradha T. V., Ranganathan S., Mimani T., Patil C. K. (2001). **Combustion synthesis of nanostructured barium titanate**. Scripta Materialia. Vol. 44. pp. 2237-2241.

- [34] Cordier A., Peigney A., De Grave E., Flahaut E., Laurent C. (2006). **Synthesis  $\alpha$ - $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  solid solution from precursors prepared by combustion.** Journal of the European Ceramic Society. Vol. 26. pp. 3099-3111.
- [35] Nagabhushana B. M., Chandrappa G. T., Sreekanth R. P., Ramesh K. P., Shivakumara C. (2005). **Synthesis structural and transport properties of nanocrystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) powders.** Solid State Communications Vol. 136. pp. 427-432.
- [36] Kakade M. B., Ramanathan S., De P. K. (2003). **Combustion synthesis, powder treatment, dispersion and tape casting of lanthanum, strontium manganite.** British Ceramics Transactions. Vol. 102. pp. 211-215.
- [37] Prabhakaran K., Joseph J., Madhusudan N., Sharma S. C., Lal R. (2006). **Synthesis of nanocrystalline lanthanum strontium manganite powder by urea-formaldehyde polymer gel combustion route.** Journal of American Ceramic Society. Vol. 89. pp. 2335-2337.
- [38] Nagabhushana B. M., Chakradhar R. P., Ramesh K. P., Shivakumara C., Chandrappa G. T. (2007). **Combustion synthesis, characterization and metal-insulator transition studies of nanocrystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ).** Materials Chemistry and Physics. Vol. 102. pp. 47-52.
- [39] García F. J. (2008). **Síntesis y caracterización de manganitas de calcio dopadas con europio mediante el método de combustión: Efecto de la urea, ácido cítrico y glicina.** Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México. pp. 17-22.