

MECANOSÍNTESIS DE MANGANITAS DE LANTANO: EFECTO DE LA RELACIÓN EN PESO BOLAS:POLVO

I.A Lira-Hernandez, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús*, L. Hernández-Cruz, F. Legorreta-García

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184 Pachuca, Hidalgo, México.

*E-mail: fsanchez@uaeh.edu.mx

Recibido: 30-Mar-2009; Revisado: 29-Ene-2010; Aceptado: 05-May-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

RESUMEN

Estudios previos de los autores han mostrado que la mecanoquímica es una técnica eficaz para la síntesis de manganitas de lantano. La novedad de este trabajo reside en el estudio del efecto de la relación en peso bolas: polvo B: Pl_W , sobre la eficiencia del proceso de mecanosíntesis de este tipo de manganitas. Mezclas estequiométricas de óxidos precursores ($Mn_2O_3+La_2O_3$) se sometieron al proceso de mecanosíntesis modificando la relación B: Pl_W desde 2:1 hasta 20:1. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente en atmósfera oxidante (aire), empleando un molino SPEX8000D, bolas de acero endurecido y viales de acero inoxidable. El análisis de la transformación de fases en función del tiempo de molienda se realizó mediante Difracción de Rayos X, DRX, del mismo modo esta técnica permitió encontrar el tiempo requerido para obtener por completo la manganita de lantano. El análisis de impurezas (contaminación por hierro) se realizó mediante la técnica de plasma acoplado inductivamente, ICP. La distribución de tamaños de partículas de los polvos obtenidos se realizó mediante difracción láser. Los resultados muestran que al incrementar la relación B: Pl_W desde 2:1 hasta 20:1, disminuye el tiempo de molienda necesario para la síntesis, de 6.5 a 2.5 horas respectivamente, pero a su vez incrementa notablemente el grado de impurificación, de 0.27 a 1.7% Fe en peso en estas mismas condiciones, concluyendo que una relación B: Pl_W adecuada, reduce los tiempos de síntesis, obteniéndose materiales con bajos niveles de contaminación producida por los medios de molienda. No obstante para aplicaciones donde las impurezas son críticas deberán seleccionarse medios de molienda con alta resistencia al impacto y dureza para que no contaminen de manera significativa a los materiales producidos.

Palabras Clave: Mecanoquímica, Relación bolas: polvo en peso, Tiempo de molienda, Nivel de contaminación.

ABSTRACT

Previous studies of the authors have shown the mechanochemical processing is an effective technique for the synthesis of lanthanum manganites. The novelty of this work is to study the effect of the ball to powder weight ratio, B: Pl_W , on the process efficiency for this type of manganites. A stoichiometric mixture of precursor ($Mn_2O_3+La_2O_3$) was synthesized by a mechano-chemical processing modifying the ratio B: Pl_W from 2 to 20. The mechano-chemical process was performed at room temperature in a SPEX 8000D mixer/mill, using hardened steel balls and vials, in air atmosphere. X-ray diffraction, XRD, was used to elucidate the phase transformation as function milling time and the time to obtain complete conversion of the manganite. The analysis of impurity (iron) was carried out using Inductively Coupled Plasma, ICP. The particle size distribution of this powder material was measured with laser diffraction. The results show that increasing in the B: Pl_W ratio from 2:1 to 20:1 decreases the milling time necessary for the synthesis, from 6.5 to 2.5 hours, respectively, but it increases notably the contamination degree, from 0.27 to 1.7% Fe in weight under these same conditions. An appropriate B: Pl_W ratio, reduces the time of synthesis and decreases the contamination level.

Key Words: Mechanochemical, Ball to powder weight ratio, Milling time, Level of contamination.

1. INTRODUCCIÓN

Las manganitas del tipo $M_xER_{1-x}MnO_3$ (donde ER es tierra rara y M es un metal alcalinotérreo) han sido el tema de interés de diversas investigaciones debido a sus amplias posibilidades de aplicación,

tales como sensores, imanes permanentes, catalizadores, pigmentos, etc[1-2]. Recientemente se ha puesto atención en sus propiedades magnéticas y eléctricas, especialmente en la magneto resistencia colosal (GMR) [3-4], y en la posibilidad de usarla como

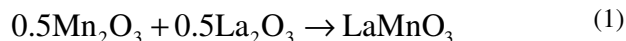
material para la fabricación de cátodos en las celdas de combustible de óxido sólido [5]. La fabricación de cátodos a partir de polvos de manganitas de lantano dopadas con Ca es de suma importancia para el correcto desempeño de éstas celdas, debido a que poseen conductividad mixta, tanto iónica como electrónica con altos valores para esta última. Adicionalmente, si se emplea el método adecuado de conformado (metalurgia de polvos), se puede conseguir un flujo controlable de oxígeno molecular a través del cátodo, en función de su grado de porosidad que depende de las condiciones de compactación y sinterización de los polvos [6].

Estudios anteriores a este trabajo [7-9] muestran que el proceso mecano-químico es un método capaz de sintetizar cerámicos avanzados a partir de mezclas de óxidos precursores, para el caso particular de este estudio, manganita de lantano, LaMnO_3 , LM. A pesar de lo anterior, desde un punto de vista de ingeniería, no es suficiente con demostrar que es posible obtener el producto deseado, sino que es preciso establecer las condiciones óptimas para su obtención, haciendo el proceso lo más eficiente posible y controlable.

Con base en lo anterior, en este apartado se muestran estudios de optimización del proceso de síntesis de LM modificando parámetros de molienda como son: la relación B:Pl_w y el tiempo de molienda, con el objetivo de obtener polvos cuya composición química sea lo más cercana al 100% de LM, con estructura cristalina tipo perovskita, con impurezas de hierro inferiores al 0.2% en peso y con tamaños de partícula inferior a 2 micrómetros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon como precursores polvos de Mn_2O_3 (Sigma-Aldrich, > 99.9%) y La_2O_3 (Sigma-Aldrich, > 99.9%), mezclados estequiométricamente de acuerdo a la reacción:



El proceso se llevó a cabo con 5.0 g de la mezcla de los precursores, junto con bolas de acero endurecido de 12.7 mm de diámetro, todo esto se introdujo en un vial cilíndrico de acero con capacidad de 60 cm³, la molienda se realizó a temperatura ambiente, usando un molino/mezclador SPEX 8000D.

La relación B: Pl_w se modificó, desde 2:1 hasta 20:1, con el fin de evaluar su efecto sobre la eficiencia del proceso de síntesis. Para el análisis de la transformación de fases durante el proceso de

molienda se utilizó la técnica de DRX. Se obtuvieron diagramas de difracción de cada uno de los polvos obtenidos durante diversos tiempos de molienda, a temperatura ambiente con el equipo Philips X-Pert. Estos diagramas fueron elaborados con los datos adquiridos en el intervalo de 20 a 140° (2θ), con incrementos de 0.05° En todos los experimentos se utilizaron radiaciones Cu-Kα (λ=1.5418 Å). Para determinar la estructura cristalina de los polvos se obtuvieron diagramas de difracción de las muestras de los polvos molidos con el seleccionador del área de difracción electrónica (SAED por sus siglas en ingles) del microscopio electrónico de transmisión Jeol 3010, a 120 kilovoltios. Adicionalmente se tomaron micrografías mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM por su siglas en ingles). Se analizó cualitativamente la composición de los polvos mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS) usando MEB. El grado de contaminación (% en peso de hierro en los polvos a partir del medio de molienda) fue determinado mediante un espectrómetro de acoplamiento de plasma inducido (ICP) con un límite de detección de 30 µg/L, marca Perkin Elmer Optima 300 XL.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras. 1 y 2 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de los polvos molidos durante diferentes tiempos para las relaciones B:Pl_w más baja (2:1) y la más alta (20:1), respectivamente.

Al cabo de 4.5 horas de molienda, se observa, en los diagramas de DRX, la presencia de los picos de los óxidos de partida, más anchos que los de partida, asociado a un proceso de disminución del tamaño pero con menor intensidad, así como un nuevo pico, localizado en 32° de 2θ que corresponde al compuesto LaMnO_3 .

La cantidad de este compuesto, medido como la intensidad de su pico principal, se incrementa con el tiempo de molienda. Por el contrario la cantidad de óxidos precursores disminuye. El diagrama correspondiente a 7 horas de molienda, ya no muestra picos de los óxidos de partida (precursores), infiriéndose que en este momento la reacción descrita en la ecuación 1 se ha completado y por lo tanto, se ha sintetizado el 100% del producto deseado. El diagrama correspondiente a 20 horas de molienda, no muestra diferencias significativas respecto al de 7 horas, pudiendo concluir que ya no se produce ninguna otra reacción de cambio de fase por el proceso de mecano-síntesis.

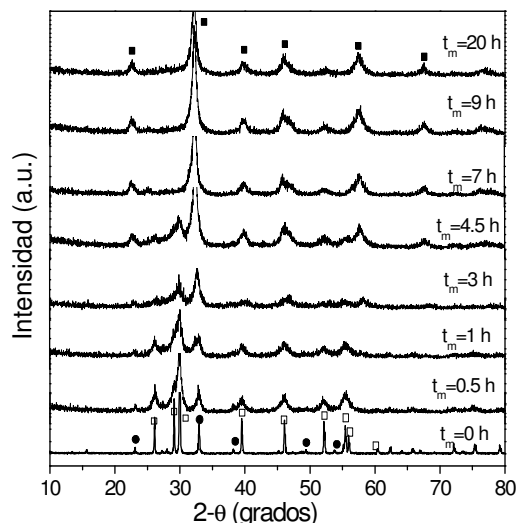


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X de los polvos molidos durante diferentes tiempos con relación B:Pl_W igual a 2:1. Fases: •La₂O₃, □Mn₂O₃, y ■LaMnO₃.

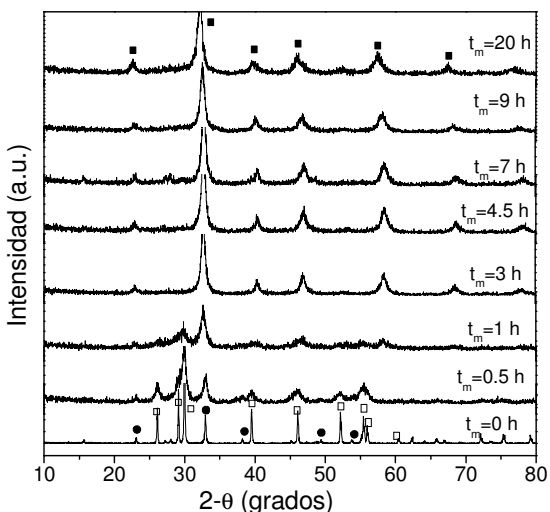


Figura 2. Diagramas de difracción de rayos X de los polvos molidos durante diferentes tiempos con relación B:Pl_W igual a 20:1. Fases: •La₂O₃, □Mn₂O₃, y ■LaMnO₃.

Un comportamiento similar a lo anteriormente descrito es el que presentan todas las mezclas de polvos molidos con relaciones B:Pl_W mayores a 2 (se han omitido los diagramas de DRX para minimizar la extensión del artículo). En la figura 2 se muestran únicamente los resultados correspondientes a la relación B:Pl_W igual a 20:1, que permite corroborar lo anterior. Sin embargo, se puede apreciar que aumenta la rapidez de reacción, es decir disminuye el tiempo que precisa cada sistema para obtener la manganita cuando aumenta la relación B:Pl_W. Para la relación B:Pl_W igual a 20:1, la primera evidencia de síntesis de la manganita se

observa a partir de 1 hora, y queda completada antes de 3 horas, de acuerdo a su diagrama de DRX.

Con el fin de identificar la estructura cristalina de la manganita obtenida, se realizó un análisis de difracción de electrones (SAED) mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) de la mezcla de polvos molida empleando una relación B:Pl_W de 20:1 durante 3 horas. En la Figura 3 se muestran los anillos de difracción obtenidos, los cuales, después de ser tratados matemáticamente permiten obtener las distancias interplanares (*d*-espaciado), mostradas en la tabla 1. Del análisis de los datos se observa que coinciden con las reflexiones de una estructura ortorrómbica teórica, por lo tanto se confirma la obtención de una manganita ortorrómbica, estructura que no es usual obtener mediante métodos de síntesis a temperatura ambiente.

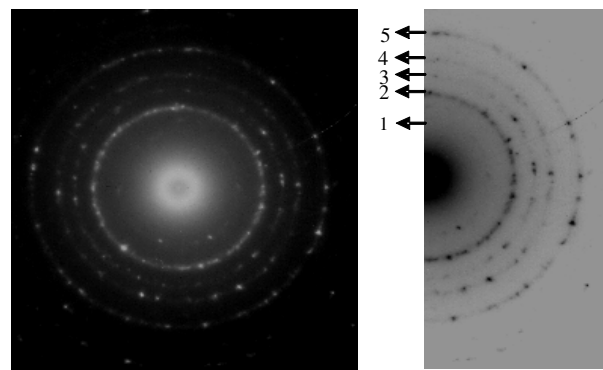


Figura 3. Diagramas de difracción de electrones de mezclas de La₂O₃+Mn₂O₃ obtenidas por MS con una B:Pl_W de 20:1 durante 3 horas.

Tabla 1. Datos de espaciados obtenidos a partir de los anillos de los diagramas de difracción (figura 3).

Familia de planos	<i>d</i> -espaciado (nm)	
	Teórico (ortorrómbica)	Experimental
{020}	0.3871	0.39100
{002}	0.2801	0.27836
{022}	0.2269	0.22609
{040}	0.1935	0.19598
{042}	0.1592	0.16006

Adicionalmente, se determinó mediante análisis por EDS en MEB el porcentaje atómico de cada uno de los elementos en la mezcla molida, obteniendo el espectro mostrado en la figura 4. Los resultados cualitativos muestran que el material sintetizado corresponde a una manganita de lantano con un pequeño exceso en oxígeno, debido a los 0.0156

moles de oxígeno que se encuentran en el interior de los viales durante el proceso mecanoquímico.

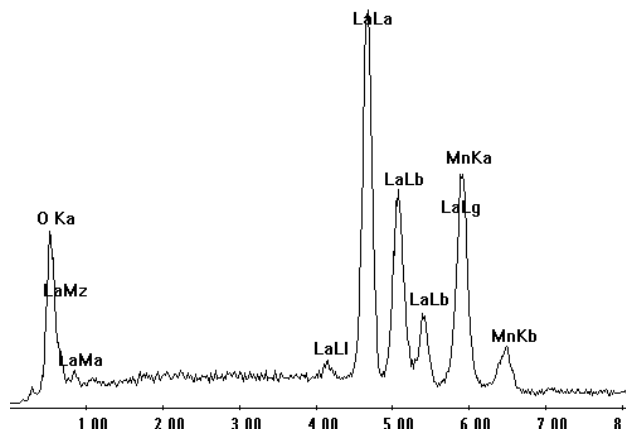


Figura 4. Diagrama obtenido mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) usando MEB de polvos de manganitas sintetizadas usando una relación B:Pl_w de 6:1 durante 7 horas.

Del análisis cuantitativo de los resultados mostrados en las figuras anteriores, se extrajo la correlación que existe entre el tiempo de síntesis, el tiempo mínimo para alcanzar el 100 % de transformación, y la relación B:Pl_w empleada. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.

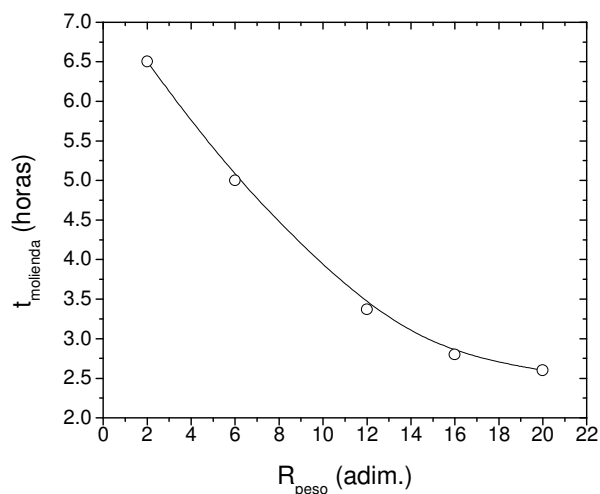


Figura 5. Relación entre el tiempo de síntesis y la relación B:Pl_w extraídos de los diagramas de difracción de las figuras 1 y 2.

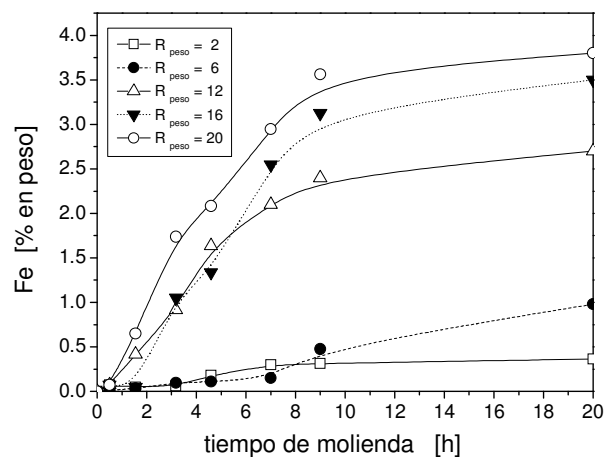


Figura 6. Efecto del tiempo de molienda sobre el grado de contaminación por Fe.

Como es sabido el proceso de mecanosíntesis puede originar impurezas en los productos, debido a los medios de molienda; viales y bolas, que en nuestro caso particular están hechos de acero, la contaminación es un acontecimiento inherente al proceso de molienda [10], y puede afectar a las propiedades magnéticas y eléctricas de los materiales[11]. En la figura 6 se muestra el porcentaje de hierro que se incorporó como contaminante en los polvos en función de la relación de molienda empleada y el tiempo de molienda.

En las curvas mostradas en la figura 6 se observa que para cualquier relación B:Pl_w, al incrementar el tiempo de molienda incrementa el nivel o grado de contaminación por hierro, hasta llegar a porcentajes superiores al 3% en peso para B:Pl_w superiores a 12:1 y tiempos por encima de 7 horas. También se muestra que para relaciones B:Pl_w menores a 6, el grado de contaminación es muy bajo e incrementa sólo ligeramente con el tiempo. Mientras que cuando se trata de relaciones altas, el incremento de la contaminación es muy notable. Lo anterior se atribuye a que mediante el uso de bajas relaciones B:Pl_w, es menor la interacción entre las bolas y el polvo por el contrario al incrementar esta relación y el tiempo de molienda, no sólo incrementa el número de choques entre el polvo y las bolas sino que existe una contribución de energía cinética derivada del aumento en masa por la mayor cantidad de bolas en el sistema, ambos aspectos incrementan el desgaste de las bolas y el arranque de material del contenedor o vial donde se lleva a cabo la molienda.

En la figura 7 se muestra la morfología que presentan algunas partículas de polvos sometidos a molienda; cuando se emplea una relación B:Pl_w

intermedia, 6:1, molidos durante tiempos de 4.5 a 9 horas, debido a que esta relación promueve la síntesis en un tiempo razonable (5 horas) y la contaminación por hierro es muy baja a pesar de incrementar el tiempo de molienda ($<0.5\%$ en peso). Se puede observar la apariencia de las partículas, siendo la gran mayoría del tipo irregular asociado al proceso de síntesis mecánica. En las micrografías se aprecia que al incrementar el tiempo de molienda se incrementa cualitativamente el tamaño de partícula. Este comportamiento es inherente al proceso, donde en ciertos momentos partículas pequeñas se sueldan en frío, originando aglomerados de mayor tamaño y posteriormente se fracturan o se separan reduciéndose el tamaño [10].

También se muestra un caso, figura 7.d, correspondiente a partículas encontradas en polvos molidos durante 9 horas, donde es posible observar que las partículas de precursores no han sufrido modificación alguna, atribuyéndose a que este polvo quedó adherido en los extremos del contenedor cilíndrico, es decir donde la superficie curva del contenedor forma un ángulo recto con la superficie plana de las tapas y debido al radio de curvatura de las bolas no se logró impactar y moler al polvo ubicado en esa zona. Este aspecto negativo se puede solventar fabricando contenedores con un radio de curvatura apropiado en sus extremos.

Adicionalmente se obtuvieron imágenes de alta resolución en MET de mezclas de polvos molidas con una relación B:Pl_w de 6:1 durante 9 h, se muestra la micrografía en la figura 8. En esta micrografía se observa la presencia de cristalitas de tamaños de aproximadamente 5 y 15 nm mientras que algunos tamaños de partícula observados en la figura 7 son inferiores a 500 nm.

4. CONCLUSIONES

Al incrementar la relación de molienda, disminuye el tiempo de síntesis e incrementa la cantidad de hierro como contaminante, proveniente del medio de molienda. La relación B:Pl_w no modifica el mecanismo de reacción, la estructura cristalina de la manganita sintetizada ni tampoco la morfología de las partículas obtenidas, sólo afecta su cinética. Finalmente con base en los resultados obtenidos, se puede afirmar que la relación B:Pl_w 6:1 es la más adecuada para sintetizar LaMnO₃, mediante molienda mecánica de alta energía ya que el tiempo requerido para la síntesis no es muy prolongado y los niveles

de contaminación son aceptables de acuerdo a las referencias bibliográficas consultadas.

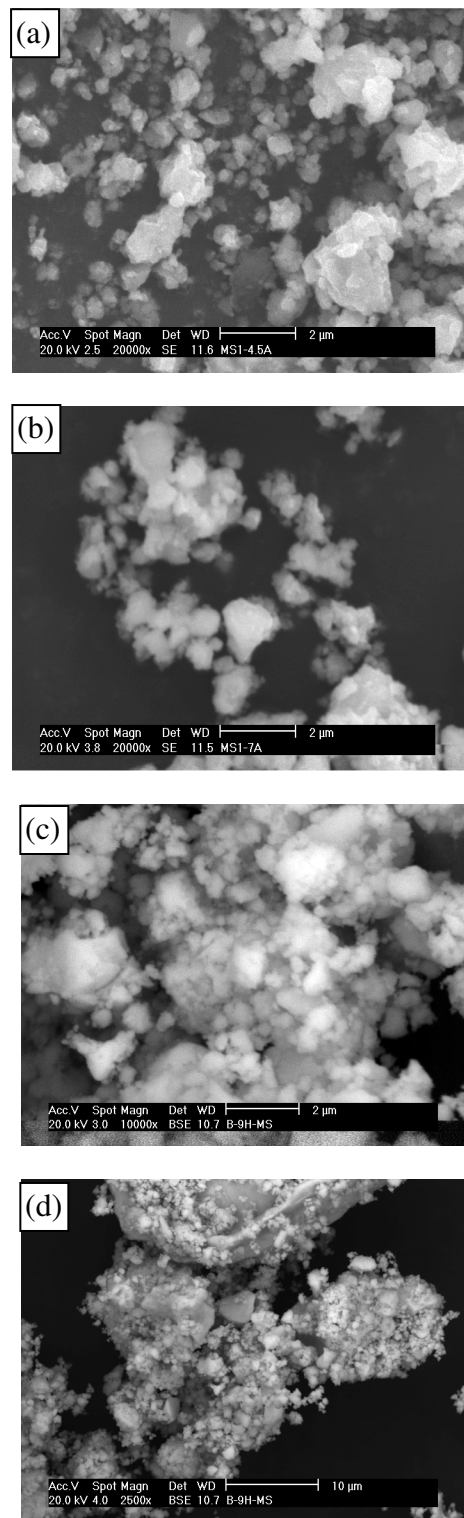


Figura 7. Micrografías de polvos de manganitas obtenidos mediante mecanosíntesis con una relación B:Pl_w de 6:1, molidas durante: (a) 4.5 horas, (b) 7 horas, (c) 9 horas y (d) detalle de mezclas molidas durante 9 horas.

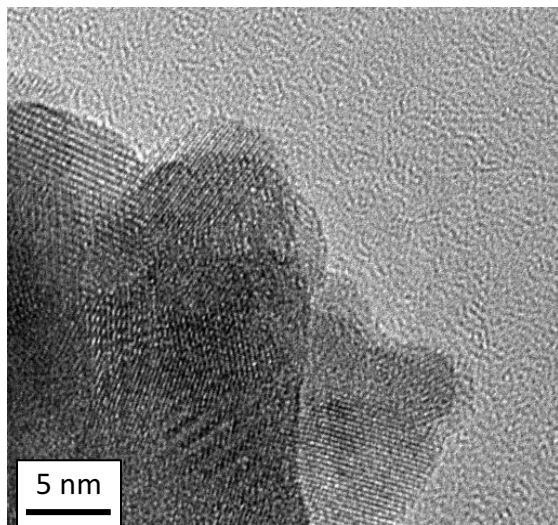


Figura 8. Imagen de alta resolución de partículas de mezclas molidas durante 9 horas (relación B:Pl_w de 6:1.

- [10] Muroi M, Street R, McCormick PG. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000; **152** (2):503-510.
- [11] Muroi M, McCormick PG, Street R. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2003; **5**: 76-81.
- [12] Bolarin AM, Sánchez F, Ponce A, Martínez EE. *Materials Science and Engineering A*. 2007; **454-455**: 69-74.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de Promep de la Secretaría de Educación Pública de México, a través de la Red Temática de Materiales.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Voorhoeve RJH, Johnson DW, Remeika JP, Gallagher PK. *Science*. 1977; **195**: 827-833.
- [2] Zhang Q, Saito F. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000; **297**: 99-103.
- [3] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asamitsu A, Kido G, Tokura Y. *Physical Review B*. 1995; **51** (20): 14103-14109.
- [4] Coey JMD, Viret M, von Molnár S. *Advanced in Physics*. 1999; **48** (2): 167-293.
- [5] Kindermann L, Das D, Nickel H, Hilpert K,
- [6] Appel CC, Poulson FW. *J. Electrochem. Soc.* 1997; **144** (2): 717-720.
- [7] Cortés Escobedo CA, Sánchez-De Jesús F, Bolarín Miró AM, Muñoz-Saldaña. *J. Physica Status Solidi(c)*. 2007; **4** (11): 4054-4063.
- [8] Bolarín AM, Sánchez F, Palomares S, Aguilar JA, Torres-Villaseñor G. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007; **436**: 335-340.
- [9] Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*. 2001; **46**: 1-184.